

УДК 666.97

КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ЗОЛОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ З ДОБАВКАМИ МОДИФІКАТОРІВ

Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.В. Гарніцький, І.М. Риженко, І.І. Балабанська

Вступ

Одними з найбільш масових розчинів, які застосовуються у будівництві, є мурувальні. Сьогодні найбільш індустріальним є мурування бетонними каменями з важкого, легкого чи ніздрюватого бетону, ефективної кераміки. Звичайні вапняно-цементні розчини не дозволяють забезпечити тонкий клейовий шов при кладці із застосуванням стінових каменів та блоків. Таким чином актуальною є задача отримання сухих будівельних сумішей (СБС) для мурувальних розчинів з нормованими технологічними та експлуатаційними властивостями, які могли б використовуватись для тонкошарової кладки. Такі суміші, очевидно, повинні мати підвищену марочну та адгезійну міцність, а отже і підвищену витрату цементу. Тому варто розглянути також можливість пошуку шляхів зниження витрати цементу у таких сумішах.

Застосування золи-виносу в будівельних розчинах

Ефективним напрямком зниження витрати в'язучих і регулювання будівельно-технічних властивостей розчинів є введення активних мінеральних добавок і наповнювачів. Однією з таких ефективних мінеральних добавок, як показали підтверджені практичним досвідом численні дослідження, є зола-виносу [1, 2]. Завдяки пуцолановій активності, введення золи-виносу в цементно-водні системи не тільки збільшує обсяг гідратних новоутворень, але й прискорює процес гідролізу, збільшує ступінь гідратації цементу, що, у кінцевому рахунку, позитивно позначається на міцності цементного каменю. Особливо цей ефект повинен бути істотним для систем з підвищеною витратою цементу і відповідним вмістом гідролізованого вапна, до яких можна віднести і мурувальні розчини. Введення золи сприяє зменшенню водовідділення розчинової суміші. Пластифікуюча та водоутримуюча здатність золи також обумовлюють перспективність її застосування в мурувальних розчинах.

Ефективність добавки золи-виносу в цементних розчинах і бетонах суттєво збільшується при введенні добавок ПАР та полімерів. Введення добавок-модифікаторів може розглядатись як один із способів активації зольного наповнювача в розчинах і бетонах. Модифікуючи властивості затверділих бетонів і розчинів добавки істотно позначаються на реологічних і технологічних властивостях цементних сумішей, дозволяють забезпечити весь комплекс нормованих показників якості розчинів і бетонів, в тому числі і їх високу корозійну стійкість, що досить важливо при застосуванні тонкошарової кладки. Таким чином, отримання СБС для тонкошарової кладки з пониженою витратою цементу можливе при застосуванні композиції золи-виносу та модифікуючих хімічних добавок.

Дослідження корозійної стійкості модифікованих золовмісних розчинів

Довговічність кам'яної кладки значною мірою визначається корозійною стійкістю розчинів, стійкістю їх до змінного зволоження та висихання, замерзання та відтавання. Капілярне всмоктування розчинів, яке суттєво впливає на згадані властивості, характеризується водопоглинанням та водонепроникністю розчинів.

У даній роботі наведені деякі результати досліджень модифікованих цементно-зольних СБС для мурувальних будівельних розчинів. Розглядалися цементно-зольні сухі суміші та розчини на їх основі, які містять поліфункціональні модифікатори двох типів:

- ПФМ₁ на основі композиції суперпластифікатора "Поліпласт СП-3" та сухої повітровтягуювальної добавки (ПД) "Міх-ДН";
- ПФМ₂ на основі композиції суперпластифікатора СП-3 та водоутримуючої добавки – ефірів целюлози (ЕЦ) "Tilose";

Для приготування СБС використовували портландцемент ПЦ-І-500 виробництва ВАТ "Волинь-цемент", золу Бурштинської ТЕС, пісок дрібний з $M_{кр}=1,6$

Водопоглинання розчинів характеризує їх капілярну пористість, яка, в свою чергу, визначальним чином впливає на їх довговічність. Вплив добавок-модификаторів та золоцементного відношення на водопоглинання вивчали на зразках – призмах $40 \times 40 \times 160$ мм у віці 28 діб. Результати дослідів наведені на рис. 1. Вони показують, що для всіх досліджених розчинів збільшенням З/Ц до 0,4 не приводить до суттєвого збільшення водопоглинання, при подальшому підвищенні З/Ц водопоглинання помітно зростає. При цьому із збільшенням пластифікуючого ефекту ПФМ інтенсивність зростання водопоглинання при $З/Ц > 0,6$ стає меншою, несприятливий вплив високих З/Ц загладжується. Отримані дані досить добре узгоджуються зі зміною водопотреби бетонних сумішей залежно від золоцементного відношення, що, очевидно, в кінцевому рахунку визначає обсяг відкритих, доступних для насичення водою пор бетону. Зміна водопоглинання розчинів з добавками ПФМ корелює з міцністю на стиск, що, звичайно, пояснюється близькою залежністю обох властивостей від відкритої пористості бетону.

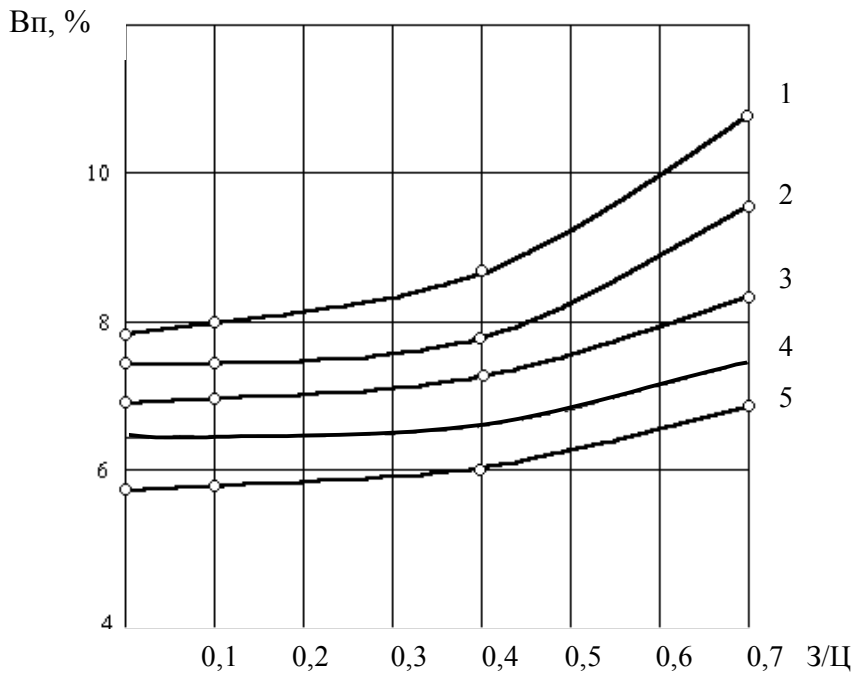


Рис. 1. Вплив золоцементного відношення на водопоглинання розчинів ($В/Ц=0,6$):
 1 – розчин без добавок ПФМ; 2 – СП-3=0,3%; 3 – ПФМ₂ (СП-3=0,7%; ЕЦ=0,25%);
 4 – ПФМ₁ (СП-3=0,7%; ПД=0,03%); 5 – ПФМ₁ (СП-3=0,7%; ПД=0,05%)

Для забезпечення високої довговічності будівельних розчинів в кладці певне значення має їх стійкість до корозії вилугування та сульфатостійкість. Стійкість до вилугування важлива також для попередження утворення білого нальоту на кладці, сульфатостійкість розчинів забезпечує їх довговічність при агресивній дії навколишнього середовища в зоні промислових підприємств та вихлопних газів автотранспорту.

Підвищена стійкість бетонів і розчинів з активними мінеральними добавками в м'яких і мінералізованих водах добре відома. Вона обумовлена зв'язуванням вільного гідроксиду кальцію, який виділяється при гідролізі C_3S , активним кремнеземом, зниженням основності гідросилікатів і зменшенням кількості утвореного еtringіту, утворенням більш щільного цементного каменю.

Значна кількість експериментів на різних цементах і золах [1] показала, що зола будь-якого типу істотно підвищує сульфатостійкість цементних систем пропорційно її вмісту у в'язучому. Результати десятилітніх випробувань [2] показали, що бетон, який містить добавку золи, більш стійкий до впливу морської води навіть порівняно з бетоном на шлакопортландцементі.

Корозійна стійкість розчинів пов'язана як з особливостями складу цементів і наповнювачів, так і не меншим чином зі складом розчинових сумішей. Сумарний вплив як якісних особливостей компонентів розчинових сумішей, так і їхнього кількісного співвідношення на корозійну стійкість значною мірою проявляється на водонепроникності розчину.

Водонепроникність розчинів визначали за “мочною плямою” на розчинових дисках

відповідно до вимог ГОСТ 12730.5-84.

Результати вимірювань водонепроникності досліджених розчинів у часі наведені в табл. 1. Вони в цілому узгоджуються з наведеними раніше даними з водопоглинання і параметрами пористості розчинів.

Таблиця 1

Водонепроникність та сульфатостійкість модифікованих розчинів

№ з/п	Водо-цементне відношення	Золоце-ментне відношення	Вміст ПД або ЕЦ, % маси в'язучого	Вміст СП-3, % маси в'язучого	Водонепроникність, МПа, через, діб			Міцність на згин в 5%-вому розчині Na ₂ SO ₄ у віці 180 діб, % від початкової
					28	180	360	
Цементно-зольний розчин з ПФМ₁ (СП-3+ПД)								
1	0,7	-	-	-	0,3 (100%)	0,7 (233%)	0,9 (300%)	0,78
2	0,7	-	-	0,7	0,5 (100%)	0,9 (180%)	1,2 (240%)	0,92
3	0,7	0,4	-	-	0,4 (100%)	0,9 (225%)	1,3 (325%)	0,96
4	0,7	0,4	0,03	0,7	0,6 (100%)	1,2 (200%)	1,5 (250%)	1,02
Цементно-зольний розчин з ПФМ₂ (СП-3+ЕЦ)								
5	0,7	0,4	0,1	0,7	0,6 (100%)	1,3 (217%)	1,8 (300%)	1,04
6	0,7	0,4	0,4	0,7	0,7 (100%)	1,4 (200%)	1,9 (271%)	1,05

Як відомо, водонепроникність бетонів і розчинів особливо знижують пори седиментаційного характеру, які є шляхами фільтрації води. Седиментаційні процеси в розчиновій суміші і викликане ними водовідділення досить чутливі до вмісту дисперсного наповнювача, у т.ч. золи.

Багатьма дослідженнями показано, що водонепроникність набагато більше, ніж міцність, підвищується з віком розчину за умови запобігання висушування при твердінні. Цей ефект "самоущільнення" пов'язаний із заповненням у міру гідратації частини пор гелем, об'єм якого в 21 раз більший об'єму негідратованого цементу. За даними В.Б.Судакова [3] коефіцієнт підвищення водонепроникності бетонів у віці 90 і 360 діб на портландцементі дорівнює відповідно 2...3 і 3...4, на пуцолановому портландцементі 3...4 і 5...6. Для модифікованих розчинів, за нашими даними, ці коефіцієнти виявилися нижчими, хоча і досить значними (табл. 1).

Для оцінки сульфатостійкості наповнених розчинів визначали зміну міцності на розтяг при розколюванні ($R_{p,p}$) у 5%-вому розчині Na₂SO₄. Як показано В.М. Москвіним, зміна цього міцнісного показника відображає стійкість бетону при усіх видах корозії. Оцінка корозійної стійкості бетону за зміною міцності на стиск, будучи прийнятною при дослідженні корозії першого і другого виду, небажана як критерій при корозії третього виду. Це пов'язане з тим, що в першій стадії цієї корозії міцність на стиск може навіть трохи зростати за рахунок ущільнення розчину продуктами корозії.

Відповідно до відомої класифікації, середовище вважається сильноагресивним, якщо при експлуатації конструкцій у ньому протягом року зниження міцності досягає більше 20%, середньогресивним – 5...20%, слабоагресивним – менше 5% і неагресивним – 0%. З даних, наведених у табл. 1, видно, що 5%-вий водний розчин Na₂SO₄ виявився сильноагресивним середовищем для розчину без наповнювача. Для розчинів, наповнених лише золою, воно виявилось слабоагресивним, а для модифікованих розчинів - неагресивним. Для них відзначається не зниження міцності в 5%-вому розчині Na₂SO₄, а навіть її деяке зростання.

Морозостійкість модифікованих мурувальних розчинів

Морозостійкість розчину, як і бетону, не меншою мірою ніж міцність визначається

характером його порової структури. Капілярні макропори є основним дефектом будови ущільненого бетону, який знижує його морозостійкість. За даними Г.І. Горчакова [4] морозостійким виявляється бетон із вмістом капілярних пор не більше 5...7 %. Ним запропоноване емпіричне рівняння, яке пов'язує морозостійкість F з капілярною пористістю P_k ступеневою залежністю

$$F = (14 - P_k).$$

На морозостійкість істотний вплив чинять також розміри пор – знижують морозостійкість бетону пори з розміром більшим 10-5 см, заповнені в звичайних умовах водою.

Крім об'єму і розміру пор, найважливішим параметром, який визначає морозостійкість, є співвідношення об'ємів умовно-замкнених пор, утворених у результаті контракції і повітровтягування, і відкритих пор, які насичуються замерзаючою водою. Це співвідношення в тій чи іншій формі може служити критерієм морозостійкості [5].

Для дослідження морозостійкості модифікованих розчинів були виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до плану В4. Умови планування наведені у табл. 2. У результаті статистичної обробки отриманих експериментальних даних були отримані поліноміальні моделі морозостійкості модифікованих розчинів (табл. 3).

Таблиця 2

Умови планування експерименту при дослідженні морозостійкості модифікованих розчинів

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
В/Ц	X_1	0,6	0,8	1,0	0,2
З/Ц	X_2	0	0,35	0,7	0,35
Вміст суперпластифікатора СП-3, % маси в'язучого	X_3	0	0,35	0,7	0,35
Вміст повітровтягувальної добавки (ПД), % маси в'язучого	$X_{4(I)}$	0	0,025	0,05	0,025
Вміст водоутримуючої добавки (ЕЦ), % маси в'язучого	$X_{4(II)}$	0	0,25	0,5	0,25

Таблиця 3

Математичні моделі морозостійкості модифікованих розчинів

Вид ПФМ	Математичні моделі морозостійкості
СП-3 + ПД	$F = 149,9 - 67,1X_1 - 4,46X_2 + 11,6X_3 + 28,7X_{4(I)} - 36,6X_1^2 - 2,95X_2^2 + 1,95X_3^2 + 3,95X_{4(I)}^2 + 1,125X_1X_2 - 11,6X_1X_{4(I)} - 2,37X_2X_{4(I)} + 2,75X_3X_{4(I)}$ (2)
СП-3 + ЕЦ	$F = 135,8 - 60,4X_1 - 2,30X_2 + 10,7X_3 + 7,93X_{4(II)} - 33,4X_1^2 + 2,06X_2^2 + 2,06X_3^2 + 2,06X_{4(II)}^2 - 0,688X_1X_2 - 0,688X_1X_3 - 5,44X_1X_{4(II)} + 0,688X_3X_{4(II)}$ (3)

Кінетику зміни міцності бетону у міру циклічного заморожування і відтавання визначали випробуванням контрольних та основних зразків з визначенням коефіцієнта морозостійкості. Випробування проводили через кожні 25 циклів заморожування і відтавання. Результати випробувань наведені на рис. 2...4.

Аналіз отриманих даних показує, що марка за морозостійкістю досліджених розчинів ($K_{мрз} \geq 0,95$) коливається в діапазоні F25...F250. Найвищу морозостійкість мають розчини, які містять повітровтягувальну добавку. Темп спаду міцності таких розчинів у міру заморожування і відтавання виявився також більш низьким, ніж для бетонів без добавки. Позитивно впливають на морозостійкість розчинів, хоча і меншою мірою, добавки СП-3 та ефіру целюлози. Для наповнених розчинів з мінімальним вмістом органічних добавок та низькою витратою цементу (В/Ц=1,0) морозостійкість виявилась в межах 25...75. Нижчу морозостійкість мають розчини з найвищим співвідношенням зола : цемент.

Морозостійкість розчинів вирішальним чином залежить від їх повітровтягування. Для пояснення впливу усіх досліджених добавок на морозостійкість розчинів визначили компресійним мето-

дом для характерних складів об'єм втягнутого повітря. Результати вимірювань наведені в табл. 4.

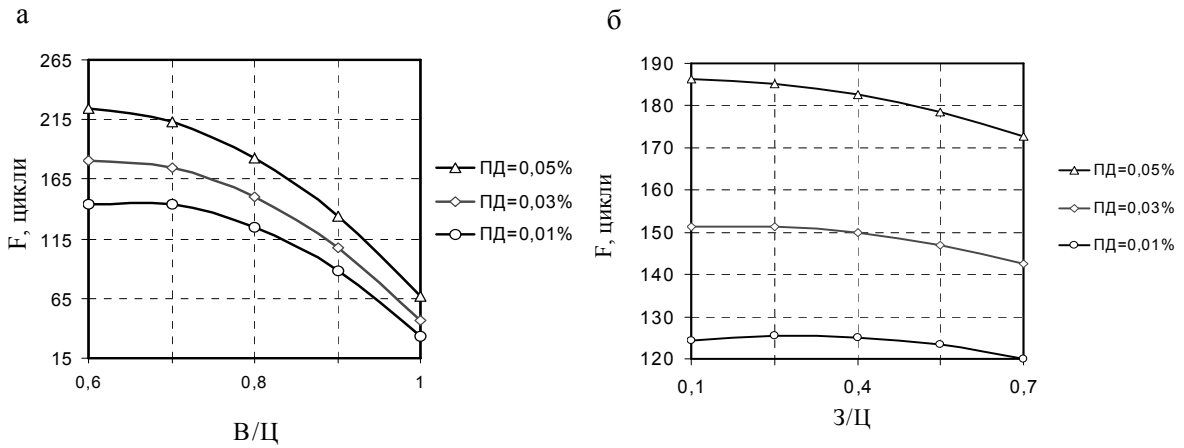


Рис. 2. Залежність морозостійкості розчинів, модифікованих ПФМ₁ від: а – водоцементного відношення; б – зоолоцементного відношення

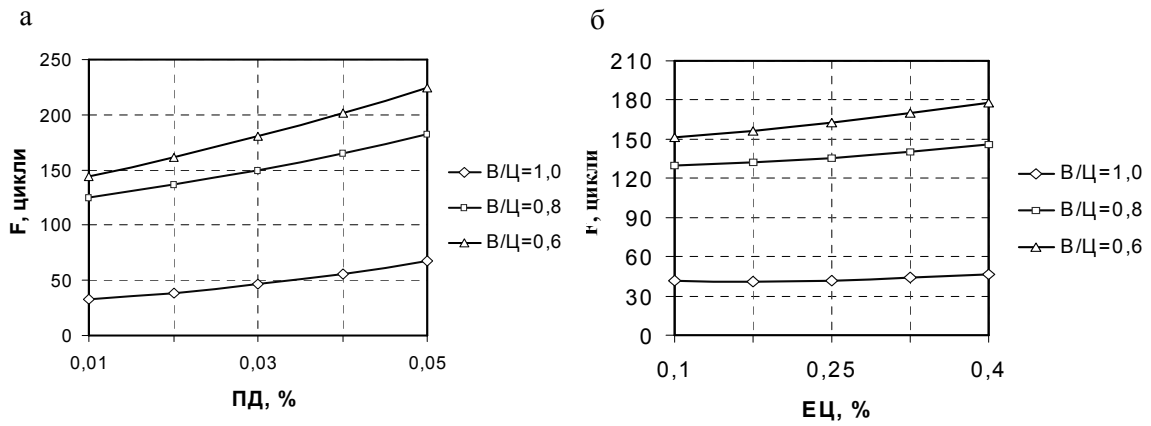


Рис. 3. Залежність морозостійкості модифікованих розчинів від вмісту: а – повітровтягуючої добавки; б – ефіру целюлози

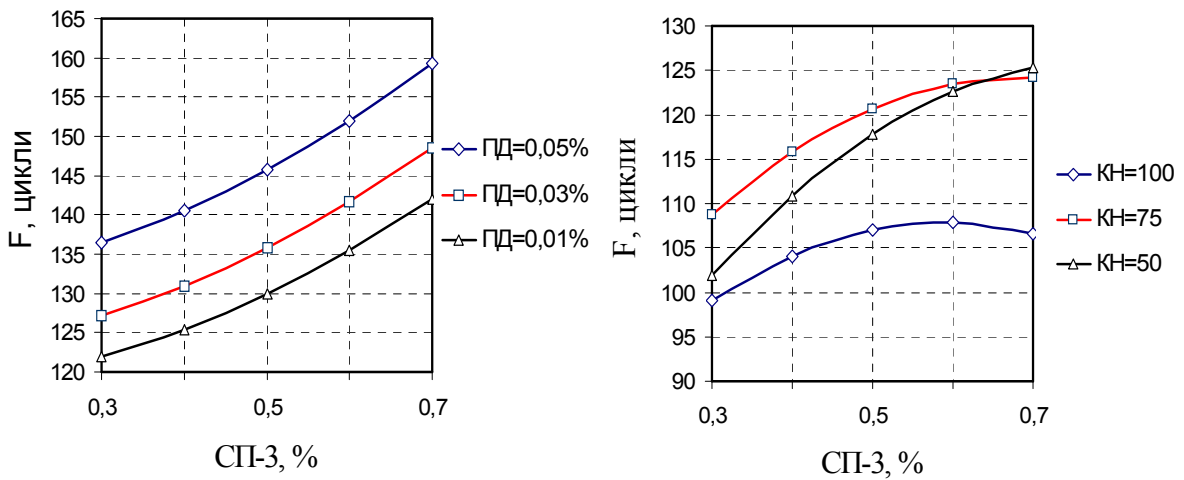


Рис. 4. Залежність морозостійкості модифікованих розчинів від вмісту суперпластифікатора СП-3

Таблиця 4

Вміст втягнутого повітря в модифікованих розчинах характерних складів

Склад розчинної суміші					Об'єм втягнутого повітря, %
В/Ц	З/Ц	Вміст добавок			
		СП-3, % (Ц+3)	ПД, % (Ц+3)	ЕЦ, % (Ц+3)	
1,0	0,4	0,3	0,01	-	0,7
1,0	0,7	0,3	0,01	-	0,6
1,0	0,4	0,7	0,05	-	3,8
1,0	0,4	0,7	-	0,4	2,1
0,6	0,4	0,3	0,01	-	1,4
0,6	0,4	0,7	0,05	-	5,3
0,6	0,4	0,7	-	0,4	2,0

Відомо [6], що у типових сумішах із суперпластифікаторами на основі нафталісульфокислоти залишається 1...3% повітря. Найменша кількість втягнутого повітря характерна для сумішей з максимальним вмістом золи-виносу. Понижене повітровтягування у сумішах з високим вмістом дисперсних матеріалів (золи-виносу) відповідає відомим теоретичним уявленням [7]. Відповідно до них на змочуваність висодисперсних матеріалів необхідна значна кількість води, яка внаслідок цього уже не може виконувати повітровтягувальні та повітроутримувальні функції. Щоб компенсувати суттєве зниження вмісту повітря рекомендується вводити у розчинну суміш додаткову кількість повітровтягувальних добавок.

Висновки

- Введення у мурувальні розчини для тонкошарової кладки золи-виносу та поліфункціональних модифікаторів позитивно позначається на корозійній стійкості таких розчинів. Вони, зокрема, мають підвищену сульфатостійкість. 5%-вий водний розчин Na₂SO₄ виявився сильноагресивним середовищем для цементних розчинів, слабоагресивним для цементно-зольних і неагресивним для модифікованих цементно-зольних розчинів.
- Морозостійкість розчинів з модифікуючими добавками лежить в межах F25...F250 і підвищується в першу чергу залежно від їх повітровтягувальної здатності. Цементно-зольні розчини особливо з підвищеним З/Ц потребують більшого вмісту повітровтягувальних добавок.

Список літератури

1. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский; под ред. Л.И. Дворкина. – К.: Будивельник, 1991. – 136 с.
2. Кокубу И.М. Цементы с добавкой золы / Кокубу И.М., Ямада Д. // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976, Т.3. – с. 83-94.
3. Судаков В.Б. Рациональное использование бетона в гидротехнических сооружениях / Судаков В.Б. – М.: Энергия, 1976. – 240 с.
4. Горчаков Г.И. Структура и морозостойкость гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС / Горчаков Г.И., Набоков А.Б., Притула С.Ф. // Материалы конф. и совещаний по гидротехнике. – Л.: Энергия. 1978. – вып. 118. – С. 80-85.
5. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-зольные бетоны / Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. – Ровно. – 1998. – 195 с.
6. Ramachandran V.S. Adsorption and hydration behavior of tricalcium aluminate-water and tricalcium aluminate – gypsum-water systems in the presence of superplasticizers / Ramachandran V.S. // J.Am Concr. Inst. – 1983. – p. 235-241.
7. Добавки в бетон / Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др.; под ред. В.С. Рамачандрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

Дворкін Леонід Йосипович – д.т.н., професор, зав. кафедрою технології будівельних виробів і матеріалознавства Національного університету водного господарства та природокористування.

Дворкін Олег Леонідович - д.т.н., професор кафедри ТБВіМ, НУВГП.

Гарніцький Юрій Васильович – к.т.н., доцент кафедри ТБВіМ, НУВГП.

Риженко Ігор Миколайович – к.т.н., асистент кафедри ОПБЖД, НУВГП.

Балабанська Ірина Ігорівна – інженер НУВГП.