

УДК 691.3

**ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК НА СУЛЬФАТОСТІЙКІСТЬ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ**

Д-р техн. наук В. І. Гоц, канд. техн. наук О. Ю. Ковальчук, асп. Я. О. Говдун

**INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES ON SULFATE STABILITY OF PORTLAND
CEMENT**

D. Sc. (Tech.) V. I. Gots, PhD (Tech.) O. Yu. Kovalchuk, postgraduate student Y. O. Hovdun

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.183.2019.169660>

Розглянуто ефективність підвищення сульфатостійкості цементів при використанні активних мінеральних добавок різного виду. Виявлено, що максимальний ефект підвищення сульфатостійкості спостерігається при використанні комбінації доменного гранульованого шлаку та золи-винесення в складі портландцементних систем, що супроводжується зростанням сульфатостійкості у 2 рази порівняно з контрольним складом. Отримано портландцементні системи з активними мінеральними добавками, сульфатостійкість яких не поступається традиційному сульфатостійкому шлакопортландцементу.

Ключові слова: бетон, цемент, сульфатостійкість, активні мінеральні добавки.

The problem of sulfate resistance of concretes structures became one of the top hidden problems of the construction sphere. Ground water could contain extra quantities of sulfates and thus concretes are losing their properties rapidly. Traditionally building companies paid no attention on possible aggressive environment of the ground water.

It was shown that introduction of active mineral admixtures leads to the increasing of sulfate resistance. The optimal blast furnace slag content (40% by mass) provides increasing of sulfate resistance up to 1.8 times comparing to the control composition.

Use of fly ash is less effective from the cement grade point of view, but it provides 1.5 times better sulfate resistance comparing to Portland cement. Fly ash behavior separates on two directs – as a filler and as an aggregate. In general – as higher fly ash content, as higher sulfate resistance.

The efficiency of increasing the sulfate resistance of cements with the use of active mineral additives of different types is considered. It was found that the maximum effect of increase of sulfate stability is observed with the use of combination of granular slag and fly ash in the composition of Portland cement systems, which is accompanied by an increase in sulfate stability of 2 times compared with the control composition. Portland cement systems with active mineral additives have been obtained, their sulfate stability is not inferior to traditional sulfate-resistant slag-portland cement. According to the test results it is shown possibility to obtain high sulfate corrosive resistance materials on Portland cement basis using blast furnace slag and fly ash admixtures. Service properties are meeting requirements of Ukrainian standards for common constructions.

Keywords: concrete, cement, sulphate-resistance, active mineral fillers.

Вступ. Різноманітні будівлі, споруди та конструкції піддаються впливу різного

виду природних вод (морських, річкових, ґрунтових і т. д.), хімічний склад яких

переважно містить сполуки та речовини, здатні негативно впливати на властивості бетонних конструкцій, тим самим руйнуючи їх [1]. Водночас зростає потреба дослідження впливу цих вод на різних етапах тверднення цементів загальнобудівельного призначення, модифікованих мінеральними добавками для забезпечення регламентованої сульфатостійкості матеріалу. Таким чином, актуальним є дослідження впливу активних мінеральних добавок на підвищення сульфатостійкості цементних систем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Про негативний вплив сульфатів на бетон відомо з 1877 року. Перші систематичні дослідження руйнування цементного каменю внаслідок реакцій, що протікають при впливі сульфатів, проведено Candlot і Michaelis [2]. Ці дослідження показали, що пошкодження структури цементного каменю пов'язано з утворенням еtringіту.

У Німеччині перше велике руйнування, обумовлене впливом сульфатів, було виявлено у 1890 році в Магдебурзі. Новий міст через Ельбу почав руйнуватися через кілька років після завершення будівництва. Причина полягала у впливі на бетон води з високим вмістом сульфатів [3]. Цей випадок руйнування змусив провідних вчених того часу посилено шукати шляхи підвищення стабільності бетону до дії сульфатів, у результаті чого було запропоновано відповідні технологічні заходи, які частково застосовуються і зараз [4–5].

Руйнування розчинів і бетонів під впливом природних вод відбувається в основному з двох причин: внаслідок розчинення з'єднань, що складають затверділий цементний камінь, або продуктів, які утворюються в результаті взаємодії цих з'єднань з природними водами, і внаслідок утворення під впливом агресивних природних вод нових з'єднань, що мають більший об'єм, ніж сума об'ємів вихідних речовин. Ці новоутворення

спочатку заповнюють капіляри і пори цементного каменю, ущільнюють його і навіть підвищують його міцність, але при подальшому своєму зростанні викликають загальне збільшення об'єму і появу негативних внутрішніх напружень, що супроводжується утворенням тріщин і руйнуванням матеріалу [6–8].

В основному сульфатостійкість в'язучої речовини залежить від мінералу клінкеру C_3A та від продуктів гідратації, включаючи $Ca(OH)_2$ [9–10]. Сульфатостійкість портландцементу із середнім і високим вмістом C_3A може бути підвищено шляхом введення різних активних мінеральних добавок [11–12].

Визначення мети та задачі дослідження. *Метою статті* є дослідження впливу мінеральних добавок на сульфатостійкість традиційних портландцементних систем залежно від виду агресивного середовища.

Задачами дослідження є встановлення механізму впливу активних мінеральних добавок різного походження (золи ТЕС, доменного гранульованого шлаку) на показники сульфатостійкості систем шляхом вивчення лінійного видовження зразків та показників відносної міцності систем після витримування у розчинах Na_2SO_4 та $MgSO_4$ різної концентрації.

Основна частина досліджень. При проведенні досліджень використано традиційний портландцемент загальнобудівельного призначення ПЦ II/A-III-400-Н відповідно до ДСТУ Б В.2.7-46:2010 та сульфатостійкий портландцемент ССПЦ II/A-III-400 відповідно до ДСТУ Б В.2.7-85-99.

Як мінеральні добавки використано доменний гранульований шлак виробництва Дніпродзержинського металургійного комбінату, золу-винесення Ладизинської ТЕС та цеоліт компанії ТОВ «ЦЕОЛІТ-БІО».

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведено в табл. 1.

Хімічний склад сировинних матеріалів

Складові	Вміст оксидів, мас., %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	в.п.п
ПЦ II/A-III-400	24,30	5,29	5,62	-	1,20	60,90	0,30	0,96	0,12
ССПЦ II/A-III-400	24,6	1,49	4,93	-	1,14	66,2	0,35	0,98	0,35
Зола	55,26	24,23	6,26	1,05	2,23	2,86	3,92	0,91	1,15
Шлак	39,00	5,90	0,30	-	5,82	47,30	-	1,54	-
Цеоліт	72,5	13,1	0,9	0,2	1,07	2,1	5,03	-	-

Водоцементне співвідношення систем прийнято 0,5. Діапазон вмісту мінеральних добавок у цементних системах прийнято у кількості 5...40 %. Умови тверднення зразків (1×1×6 см) нормальні: температура $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, вологість $W = 95 \pm 5\%$. Зразки після 28 діб тверднення в нормальних умовах занурювались в агресивні середовища. Випробування зразків відбувалось у терміни 14, 28, 56 та 84 діб. Як агресивне середовище використовувались 5 %-й Na₂SO₄ та 2 %-й розчини MgSO₄. Зразки контрольних цементних систем містились у дистильованій воді впродовж всього терміну випробування.

За результатами досліджень показано, що лінійне видовження зразків цементних

систем змінюється залежно від витрати мінеральної добавки в їх складі та зміни агресивного середовища (рис. 1, рис. 2).

Показано (рис. 1), що збільшення вмісту золи-винесення з 10 % до 40 % у складі цементних систем супроводжується зменшенням лінійного видовження цементного каменю в агресивному середовищі в порівнянні з портландцементом без наповнювача. Це може бути пов'язано з двома процесами: першим – взаємодією компонентів портландцементу із золою як активною мінеральною добавкою, другим – ущільненням портландцементної системи мінеральною добавкою у вигляді золи-винесення.

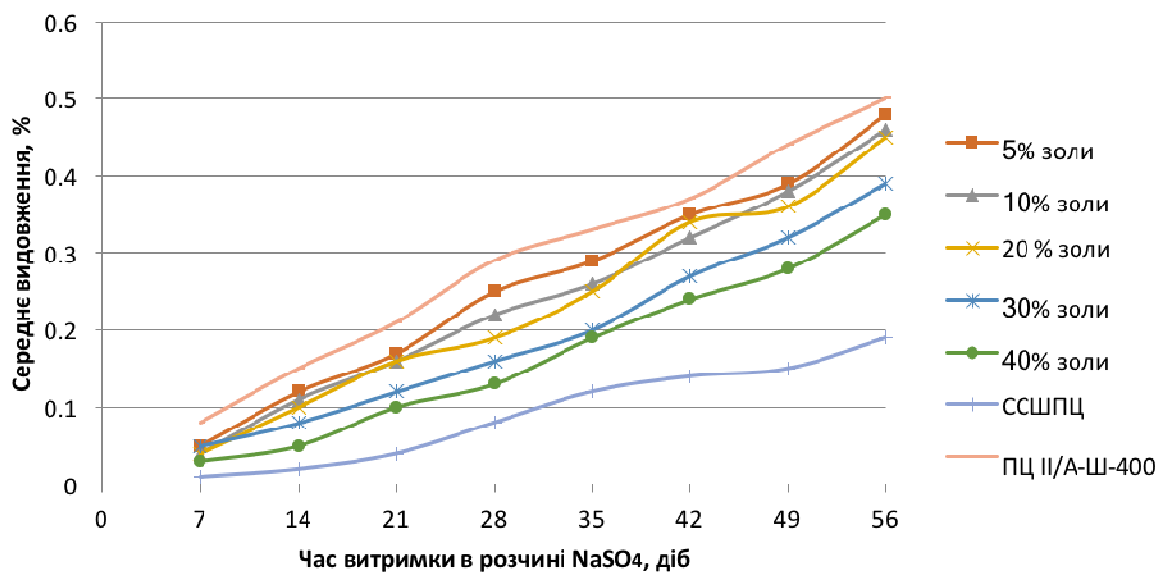


Рис. 1. Лінійне видовження зразків цементних систем при витримуванні їх у розчині Na₂SO₄

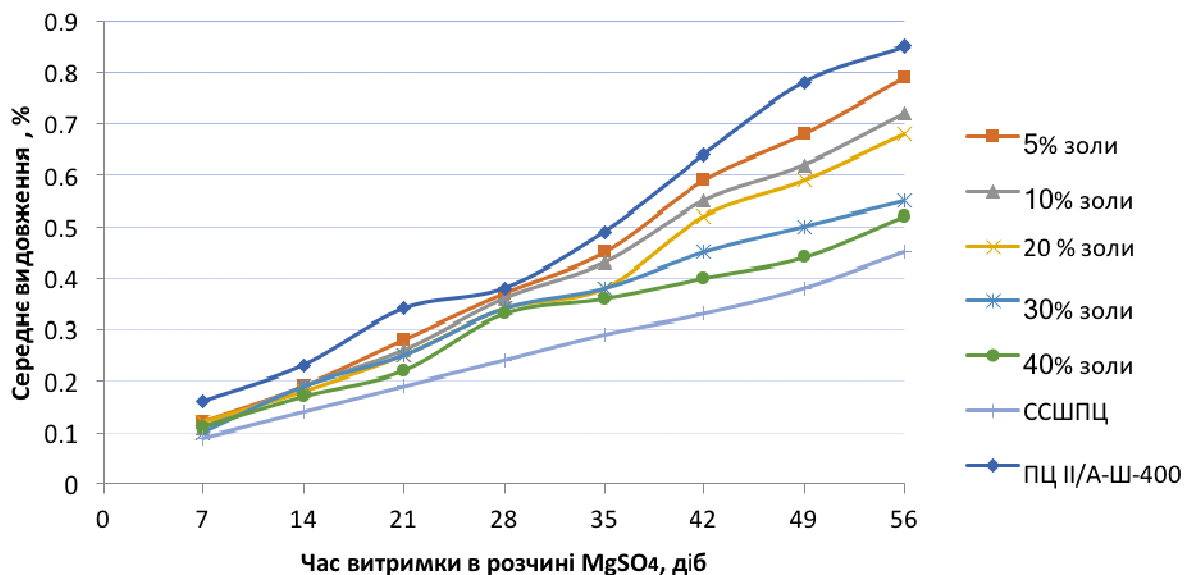


Рис. 2. Лінійне видовження зразків при витримуванні в розчині $MgSO_4$

Слід також зазначити, що при зміні середовища з натрієвого на магнієве, процеси корозії зразків досліджуваних цементних систем пришвидшуються (рис. 2).

При використанні мінеральної добавки у вигляді шлаку доменного гранульованого в діапазоні вмісту 10...20 %

(рис. 3, 4) сульфатостійкість цементних систем зростає порівняно із системами з використанням золи-винесення. Максимальною сульфатостійкістю характеризуються цементні системи, що містять у своєму складі доменний гранульований шлак у кількості 40 %.

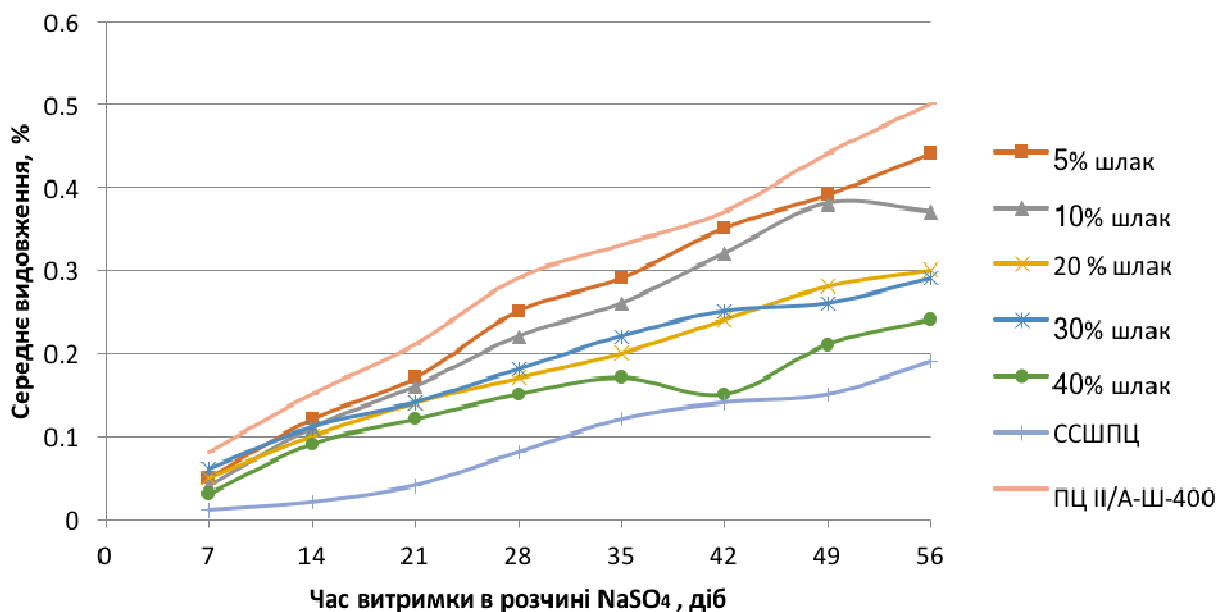


Рис. 3. Лінійне видовження зразків при витримуванні в розчині Na_2SO_4

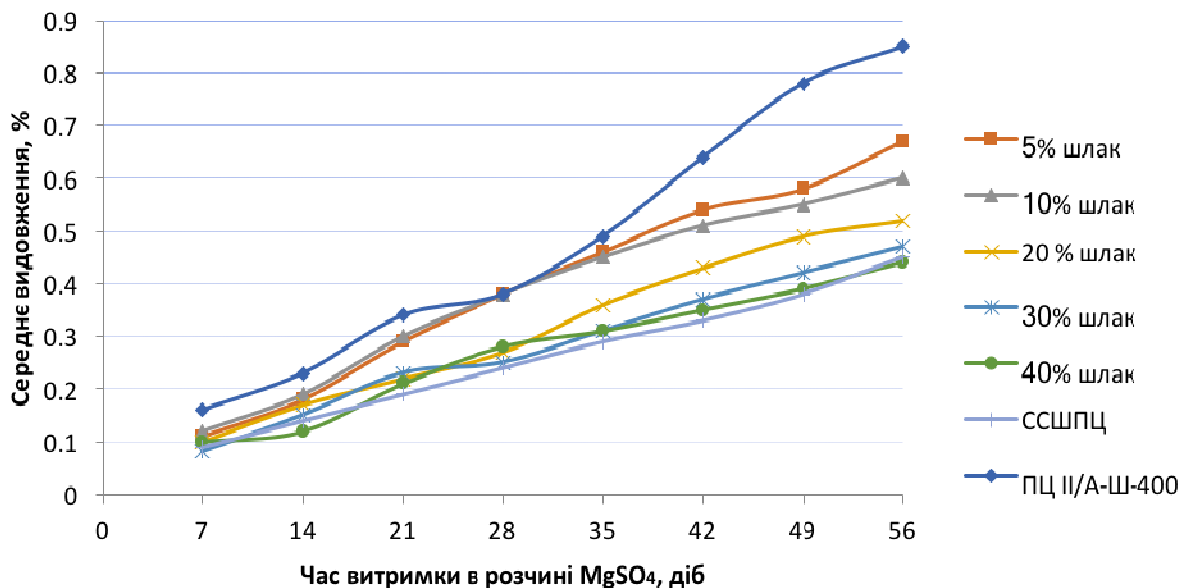


Рис. 4. Лінійне видовження зразків при витримуванні в розчині $MgSO_4$

Результати досліджень використання цеоліту для підвищення сульфатостійкості цементних систем зображено на рис. 5, 6. Показано, що використання вказаної добавки підвищує сульфатостійкість систем недостатньо, порівняно з вищевказаними мінеральними добавками.

Також проведено дослідження сульфатостійкості цементних систем

шляхом порівняння відносної міцності в'язучих композицій при витримуванні їх у сульфатному розчині з міцністю сульфатостійких цементів (рис. 7–12). Такий спосіб дає можливість більш реально оцінити процеси проходження корозії систем за рахунок зміни кінетики приросту та втрати міцності зразків у різні періоди проходження корозії.

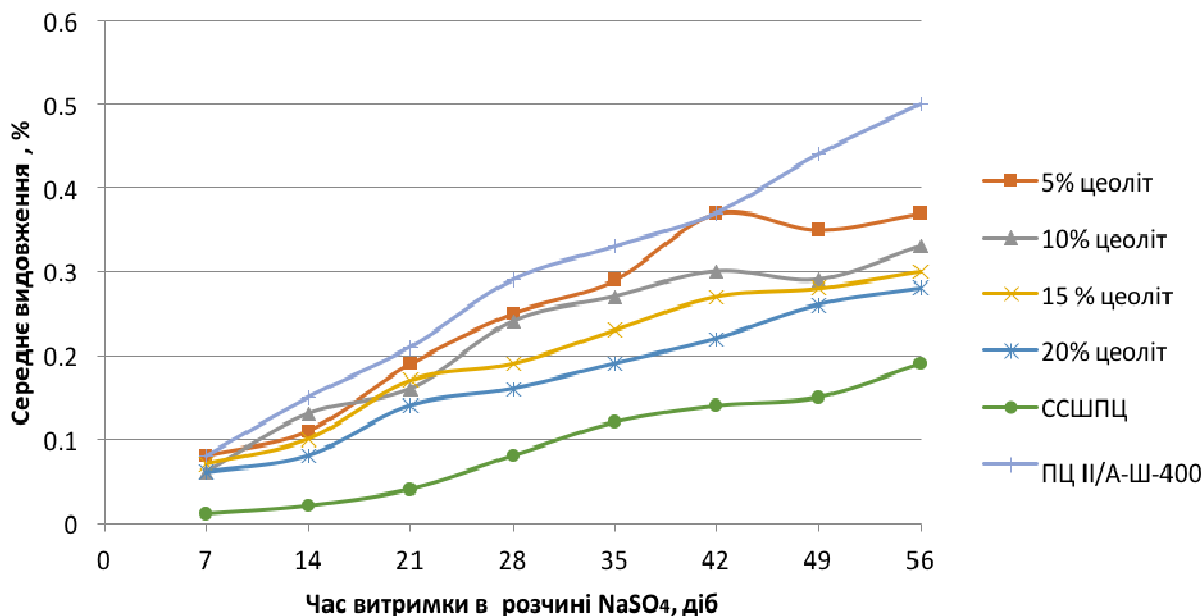


Рис. 5. Лінійне видовження зразків при витримуванні в розчині Na_2SO_4

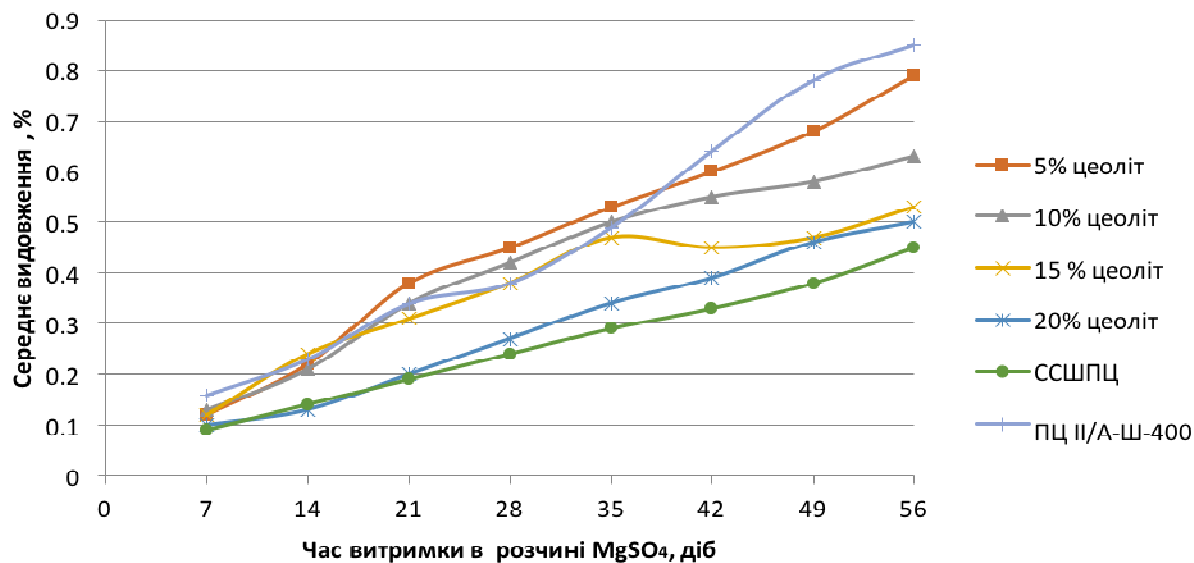


Рис. 6. Лінійне видовження зразків при витримуванні в розчині $MgSO_4$

Показано, що при введенні золи-винесення до складу цементних систем спостерігається значне збільшення відносної міцності зразків за рахунок комплексної взаємодії золи як наповнювача та активної мінеральної добавки (рис. 7, 8). Зі збільшенням вмісту золи до 40 % сульфатостійкість цементних систем зростає.

При введенні доменного гранульованого шлаку до складу цементних систем спостерігається подібний ефект підвищення сульфатостійкості (рис. 9, 10). Зі збільшенням витрати шлаку сульфатостійкість систем зростає. Максимальний вміст шлаку (40 %) сприяє підвищенню сульфатостійкості цементних систем до рівня контрольного складу (СС ПЦ II/A-Ш-400).

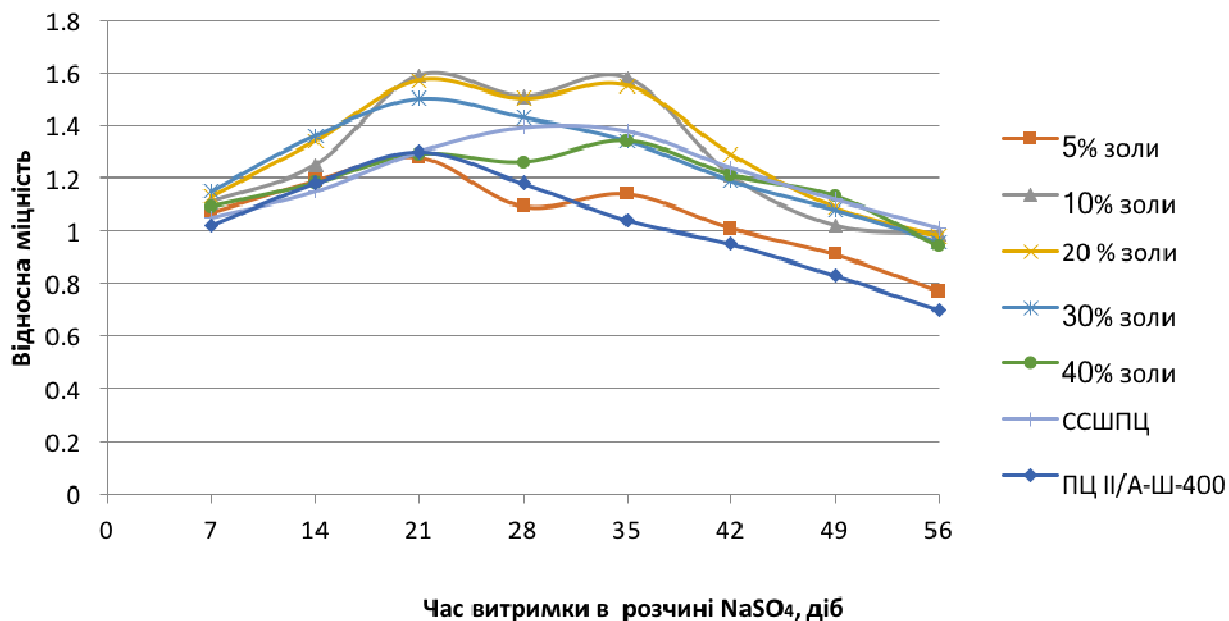


Рис. 7. Відносна міцність зразків при витримуванні в розчині Na_2SO_4

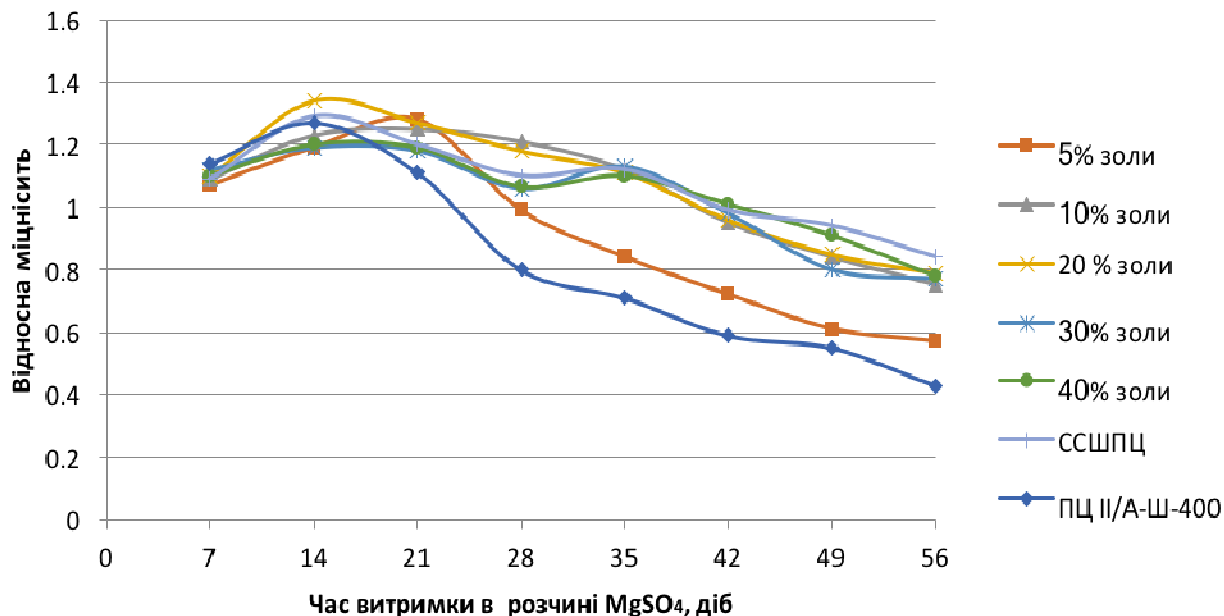


Рис. 8. Відносна міцність зразків при витримуванні в розчині $MgSO_4$

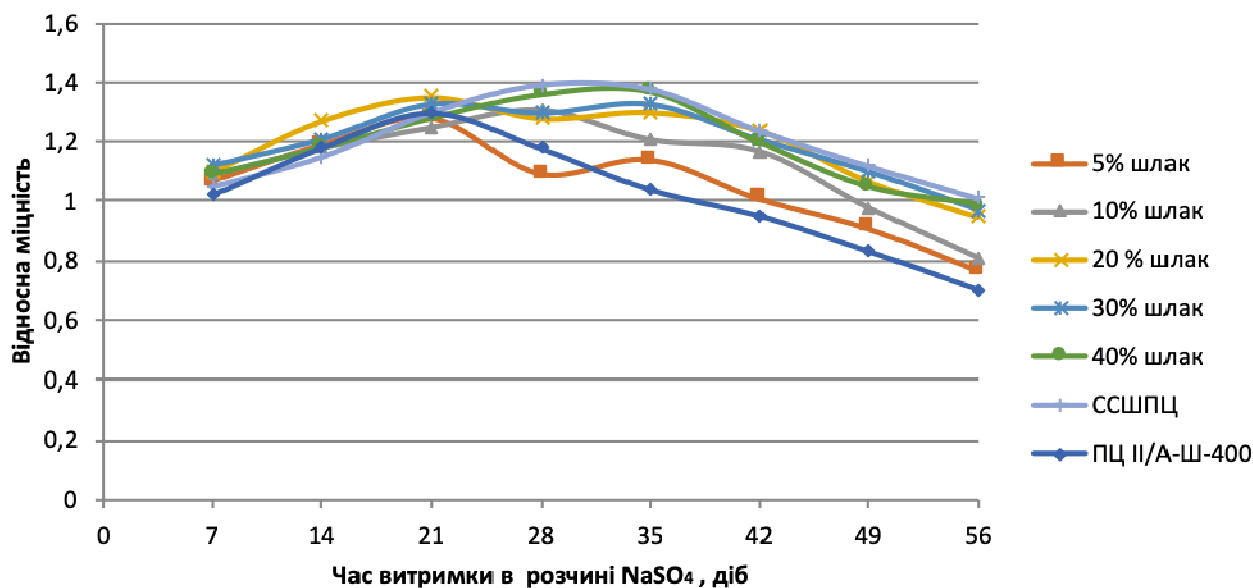


Рис. 9. Відносна міцність зразків при витримуванні в розчині Na_2SO_4

Слід зазначити, що використання цеоліту для підвищення сульфатостійкості цементних систем є найменш ефективним (рис. 11, 12). При максимальному вмісті цеоліту як мінеральної добавки збільшення сульфатостійкості в порівнянні із системою на портландцементі другого типу досягає

40%. Враховуючи критерій оцінки сульфатостійкості, показник відносної міцності дорівнює 0,8. Такі результати є найнижчими в порівнянні з іншими вищевказаними активними мінеральними добавками.

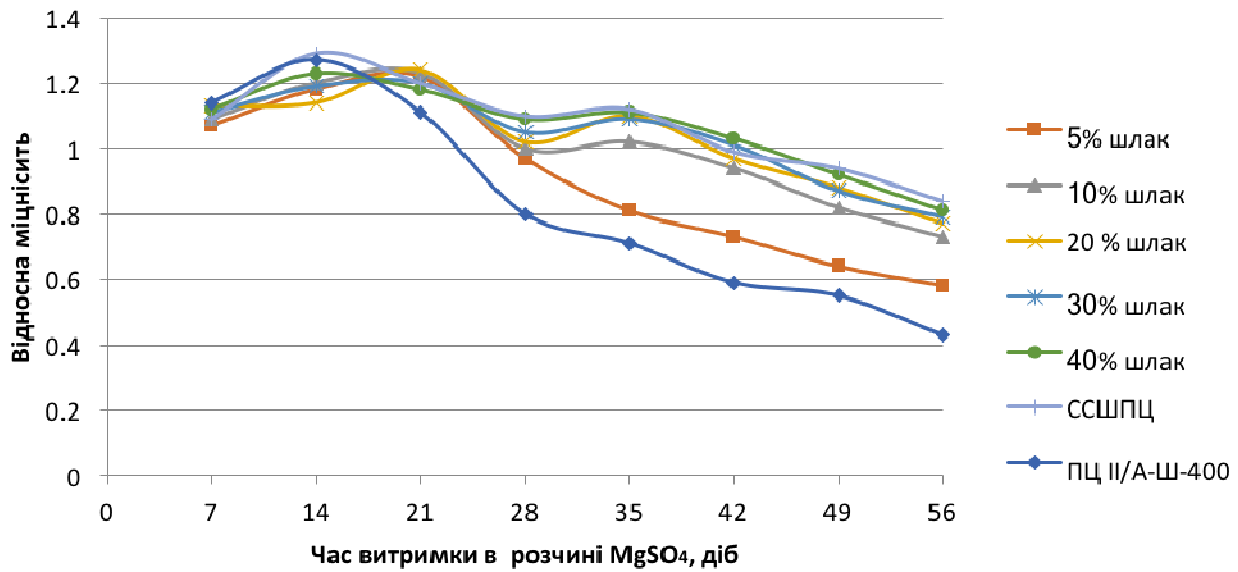


Рис. 10. Відносна міцність зразків при витримуванні в розчині MgSO₄

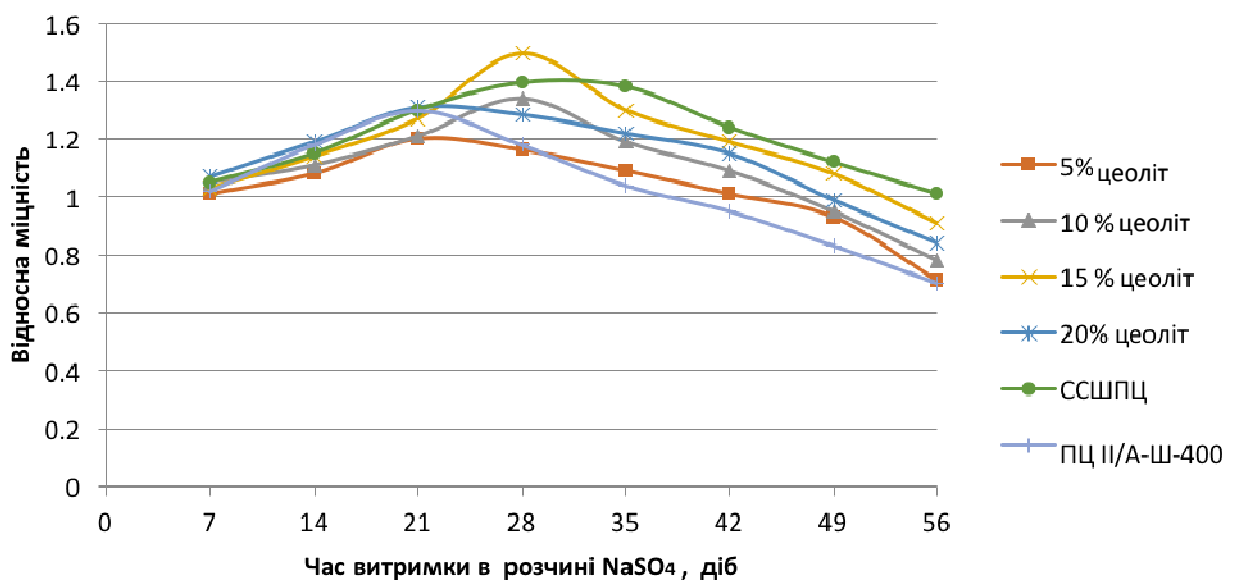
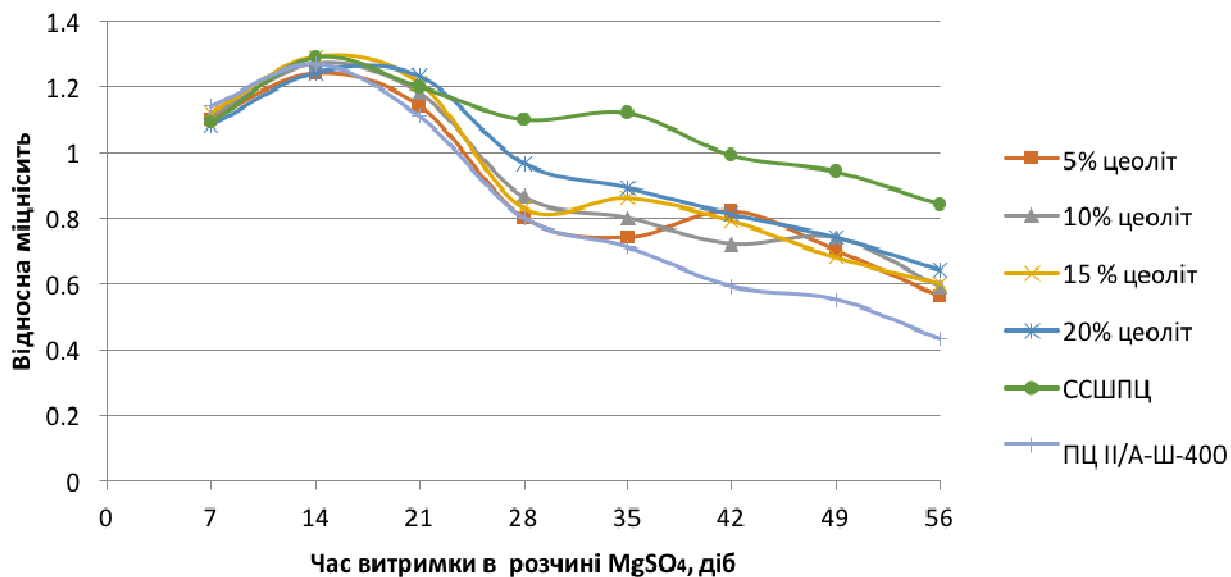


Рис. 11. Відносна міцність зразків при витримуванні в розчині Na₂SO₄

Висновки. За результатами досліджень показано, що введення активних мінеральних добавок супроводжується підвищенням сульфатостійкості систем. Найкращі результати отримано при використанні доменного гранульованого шлаку у кількості 40 %, що сприяє підвищенню сульфатостійкості в 1,8 разу, порівняно з контрольним складом.

Використання золи-винесення виявляє меншу активність, ніж шлак, але дає можливість збільшити сульфатостійкість у 1,5 разу, порівняно з портландцементом. Слід зазначити, що зола-винесення проявляє себе в першу чергу як наповнювач, а у другу – як активна мінеральна добавка, на відміну від шлаку.

Рис. 12. Відносна міцність зразків при витриманні в розчині MgSO₄

Максимальний ефект підвищення сульфатостійкості спостерігається при використанні комбінації доменного гранульованого шлаку та золи-винесення в складі портландцементних систем, що супроводжується зростанням сульфатостійкості у 2 рази, порівняно з контрольним складом.

Результати досліджень показують можливість підвищення сульфатостійкості бетонів на портландцементях другого типу. Перспективою дослідження цих систем є вплив середовища тверднення на забезпечення сульфатостійкості бетонів монолітного будівництва нижче рівня землі в середовищі ґрунтових агресивних вод.

Список використаних джерел

1. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов. Москва: Высш. шк., 1973. 504 с.
2. Штарк Й., Вихт Б. Довговічність бетону: пер. з нім. А. Тулаганова; за ред. П. Кривенко. Київ: Оранта, 2004. 293 с.
3. Москвин, В. М. Коррозия бетонов. Москва: Стройиздат, 1952. 342 с.
4. Штарк Й. Лугова корозія бетону: пер. з нім. А. Тулаганова; за ред. П. Кривенко. Київ, 2010. 144 с.
5. Anstett F. Methods of testing cement to sulphate. *Rev. Mat. Concr.* 1923. 162 с.
6. Miller D. Specimens of concrete expansion by sulphate solution. Univ. Minnesota. 1996. 625 с.
7. Miller D. Impact of enlargement on the strength of the specimens. ASTM Rep. 1993.
8. Jhorvaldson Y., Larmor R. Value as a measure of the expansion patterns of aggression sulphate environments. *Journal of Engineering.* 1997. № 3. С. 17.
9. William G. Hime and Bernard Erlin. Alkali-silica reaction causes and solutions. Concrete construction. Concrete Construction. 2013. URL: http://www.concreteconstruction.net/how-to/repair/alkali-silica-reaction-causes-and-solutions_o.

10. Mukhopadhyay A. K. An effective approach to utilize recycled aggregates (RAs) from alkali-silica reaction (ASR) affected Portland cement concrete. *Journal of Recycled Concrete and Demolition Waste*. 2013: стат. зб. A volume in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. 2007. P. 555-568.

11. Krivenko P., Drochytka R., Gelevera A., Kavalerova E. Mechanizm of preventing the alkali-aggregate reaction in the alkali activated cement concretes. *Cement and Concrete Composites*. 2014. № 45. С. 157-165.

12. Krivenko P. V., Kovalchuk O. Yu., Kyrychok V. I., Guziy S. G. Sulfate resistance of alkali activated cements. 2016: стат. зб. Materials science forum. Vol. 865. P. 95-106. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.865.95.

Гоц Володимир Іванович, д-р техн. наук, завідувач кафедри ТБКВ Київського національного університету будівництва і архітектури. Тел. (044) 248-30-16. E-mail: V.Gots@gmail.com.

Ковальчук Олександр Юрійович, канд. техн. наук, старш. наук. співроб., заст. директора НДІВМ Київського національного університету будівництва і архітектури. Тел.: (067) 233-46-49. E-mail: kovalchuk.oyu@gmail.com.

Говдун Ярослав Олександрович, аспірант кафедри ТБКВ Київського національного університету будівництва і архітектури. Тел.: (096) 620-53-70. E-mail: Slavik.govdun23@gmail.com.

Gots Volodymyr Ivanovych, D. Sc. (Tech.), Head of Department TBKV, Kyiv National University of Construction and Architecture. Tel. (044) 248-30-16. E-mail: V.Gots@gmail.com.

Kovalchuk Oleksandr Yuriyovych, PhD (Tech.), Senior researcher, Vice-director SRIBM, Kyiv National University of Construction and Architecture. Tel.: (067) 233-46-49. E-mail: kovalchuk.oyu@gmail.com.

Hovdun Yaroslav Oleksandrovych, postgraduate student, Department TBKV, Kyiv National University of Construction and Architecture. Tel.: (096) 620-53-70. E-mail: Slavik.govdun23@gmail.com.

Статтю прийнято 21.02.2019 р.