**Марків Тарас Євгенович. Золомісні композиційні цементи, модифіковані поліфункціональними додатками: дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2004**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Марків Т.Є. Золомісні композиційні цементи, модифіковані поліфункціональними додатками. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2004.  Дисертаційна робота присвячена питанням розробки теоретичних основ одержання модифікованих золомісних композиційних цементів шляхом раціонального добору мінеральних додатків різної природи активності та поліфункціональних хімічних додатків на основі ПАР та натрію сульфату. Встановлено, що при поєднанні доменного гранульованого шлаку та високоалюмінатної золи-виносу із збільшенням вмісту мінеральних складових у композиційних в’яжучих відбувається приріст гідравлічної активності, тобто проявляється синергічний характер їх взаємодії, а зміна їх співвідношення дозволяє регулювати хімічний склад композиційного цементу та відкриває можливості направленого формування фазового складу продуктів гідратації. Встановлені оптимальні склади золомісних композиційних цементів, модифікованих поліфункціональними додатками. Досліджено, що підсилення сульфатно-лужної активації мінеральних додатків композиційного цементу комплексними модифікаторами та утворення додаткової кількості етрингіту, а також низькоосновних гідросилікатів типу СSH(B) та лужно-лужноземельних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів у мінеральній неклінкерній частині цементу є додатковим резервом зростання міцності цементного каменю. Розроблений пластифікований композиційний цемент характеризуються покращеними будівельно-технічними властивостями, в тому числі в умовах дії агресивних середовищ. | |
| |  | | --- | | 1. На основі розгляду літературних джерел встановлено, що одним із основних способів створення малоенергомісних цементів, які відповідають сучасним вимогам довкілля: раціональному використанню природної сировини, палива, електричної енергії з утилізацією вторинних матеріалів при мінімальних викидах парникових газів є розробка композиційних цементів, модифікованих поліфункціональними додатками. В роботі з метою покращення будівельно-технічних властивостей одержаних модифікованих композиційних цементів запропоновано введення мінеральних додатків різної природи активності - доменного гранульованого шлаку (гідравлічного типу) та золи-виносу ТЕС (пуцоланічної дії) та необхідність їх сульфатно-лужної активації комплексними хімічними додатками на основі ПАР та натрію сульфату, які забезпечують направлену кінетику структуроутворення та додаткову кількість гідратних фаз у мінеральній частині змішаних в’яжучих.   2. Встановлено, що при поєднанні доменного гранульованого шлаку та високоалюмінатної золи-виносу із збільшенням вмісту мінеральних складових у композиційних в’яжучих відбувається приріст гідравлічної активності, тобто проявляється синергічний характер їх взаємодії. Так, для портландцементів ІІ типу при вмісті клінкерної складової 82-65 мас.% гідравлічна активність композиційних портландцементів у віці 28 діб на 0,3-0,4 МПа вища, ніж портландцементів з добавкою шлаку; при переході до композиційних цементів (КЦ V) порівняно з шлакопортландцементами (ШПЦ ІІІ) спостерігається приріст міцності на 28 добу тверднення на 4,7-6,2 МПа.   1. Гідравлічна активність золомісних композиційних цементів в значній мірі залежить від реакційної здатності золи-виносу. Так, домелювання золи-виносу з питомою поверхнею 490 м2/кг до 870-1040 м2/кг призводить до збільшення міцності цементно-піщаного розчину (Ц:П=1:2) на основі ПЦ ІІ/Б-К з 16,9 МПа до 32,7-34,2 МПа. При цьому зростає коефіцієнт її пуцоланової активності з 59 до 119%. Згідно даних растрової електронної мікроскопії, реакційна здатність підвищується внаслідок часткового руйнування зовнішньої скловидної плівки частинок і оголення їх глибинних шарів, що забезпечує підвищення ступеня закріплення частинок обробленої золи в масі гідратів цементного каменю. 2. Методами математичного планування експерименту встановлено оптимальне співвідношення мінеральних додатків (доменний гранульований шлак = 35,0, зола-виносу = 15,0 мас.%). Критерієм оптимізації є міцність при стиску після 28 діб тверднення в нормальних умовах. Проведено аналіз речовинного складу цементів та вмісту основних компонентів (перехід до “брутто-оксидних” складів) та показано, що зміна співвідношення доменний гранульований шлак : зола-виносу дозволяє регулювати хімічний склад композиційного цементу та відкриває можливості направленого формування фазового складу продуктів гідратації. Встановлено, що використання доменного гранульованого шлаку в комплексі з високоалюмінатною золою-виносу в композиційному цементі разом з прискоренням пуцоланової реакції призводить до утворення на ранніх стадіях більшої кількості AFt-фаз, а відповідно і приросту ранньої міцності цементного каменю на 22% порівняно з шлакопортландцементом ШПЦ ІІІ/А. 3. Досліджено процеси взаємодії при гідратації в модельних системах на основі кальцію гідроксиду, мінеральних додатків різної природи активності та натрію сульфату і показано, що в модельній системі з доменним гранульованим шлаком та високоалюмінатною золою-виносу зростає дія натрію сульфату як лужного активатора внаслідок утворення натрію гідроксиду в результаті проходження обмінної реакції між Са(ОН)2 та Na2SO4 за рахунок зміщення іонної рівноваги в бік утворення важкорозчинного гідросульфоалюмінату кальцію – етрингіту, а також прискорення пуцоланової реакції з формуванням низькоосновних гідросилікатів та аморфізованих лужно-лужноземельних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів. На 28 добу тверднення міцність зразків на основі такої модельної золошлакомісної системи становить 9,7 МПа, що на 38-67 % перевищує міцність зразків на основі інших модельних систем. 4. Проведено оптимізацію складів золомісних композиційних цементів, модифікованих додатками ЛСТ та натрію сульфату. Внаслідок синергізму комплексні модифікатори забезпечують зростання рухливості цементно-піщаного розчину (РК = 135-190 мм). При випробуванні модифікованих золомісних композиційних цементів згідно ГОСТ 310.1-4 встановлено, що розроблений цемент відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46-96 щодо пластифікованих цементів і відноситься до типу КЦ V/A-500-ПЛ, а згідно EN 197 - класу СЕМ V/A 32,5. Максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами одержаного цементу знаходиться в межах ефективних діаметрів 3-30 мкм (вміст зерен D50, D90 і D97 – 3,5; 19,2 і 38,5 мкм). При калориметричному вивченні гідратації модифікованих золомісних композиційних цементів визначено, що вони характеризуються пониженим тепловиділенням. 5. Встановлено особливості структуроутворення модифікованих золомісних композиційних цементів. Показано, що підсилення сульфатно-лужної активації мінеральних додатків композиційного цементу поліфункціональними модифікаторами та утворення додаткової кількості етрингіту, а також заміна частини кальцію гідроксиду та гідроалюмінатів кальцію типу С4АН13-19 на низькоосновні гідросилікати CSH(B), гідрогеленіт С2АSН8 та лужно-лужноземельні цеолітоподібні гідроалюмосилікати в мінеральній неклінкерній частині цементу є додатковим резервом зростання міцності цементного каменю та забезпечення його довговічності. 6. Дослідженями будівельно-технічних властивостей показано, що розроблений цемент КЦ V/A-500-ПЛ характеризується підвищеною рухливістю та марочною міцністю, меншими значеннями тепловиділення та деформацій набухання. Завдяки підвищеній стійкості в агресивному середовищі (КС6=0,93) даний цемент можна віднести до сульфатостійких (ССКЦ 500-Д60-ПЛ ДСТУ Б В.2.7-85-99). Бетони на основі модифікованого золомісного композиційного цементу класу міцності В35 порівняно з бетонами на золомісному композиційному цементі КЦ V/A та портландцементі з добавкою шлаку ПЦ ІІ/А-Ш на 28 добу тверднення характеризуються більшою міцністю відповідно на 18 та 33%, а також підвищеною щільністю (Wм < 2 мас.%) та морозостійкістю (вище F300). 7. На основі прогресивних моделей раціонального використання природної сировини, палива, електричної енергії з утилізацією вторинних матеріалів при мінімальних викидах парникових газів розроблена технологічна схема виробництва модифікованих золомісних композиційних цементів і встановлені раціональні області їх використання в технології бетонів із зниженням енерго- та ресурсоємності. Здійснено промисловий випуск композиційних цементів на ВАТ “Івано-Франківськцемент”, ВАТ “Миколаївцемент” та ПБО “Львівміськбуд”. В умовах ВАТ “Івано-Франківськцемент” виробнича собівартість однієї тонни цементу марки 500 типу КЦ V/А-ПЛ порівняно з портландцементом ПЦ І зменшується на 48,19 грн. | |