



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57861

(13) C2

(51) 7 C04B7/153,7/19

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) В'ЯЖУЧЕ

1

2

(21) 2001042651

(22) 19 04 2001

(24) 15 07 2003

(46) 15 07 2003, Бюл. №7, 2003 р

(72) Кривенко Павло Васильович, Харченко Ігор Якович, DE, Рунова Раїса Федорівна, Кочевих Марина Олександрівна, Руденко Ігор Ігорович

(73) ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ПРИ КИІВСЬКОМУ НАЦІОНАЛЬНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ МІНОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

(56) UA 36858, A, 16 04 2001

SU 214370, 20 03 1968

US 4451295, A, 29 05 1984

(57) В'яжуче, що включає цементний пил і доменний гранульований шлак, яке відрізняється тим, що додатково містить портландцемент і трикальцієвий гідроалюмінат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

при такому співвідношенні компонентів, мас. %	
цементний пил	26,0-34,0
портландцемент	1,0-40,0
трикальцієвий гідроалюмінат у перерахунку на $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,1-3,2
доменний гранульований шлак	решта

Вінахід відноситься до промисловості будівельних матеріалів і може бути використане для виготовлення монолітних, збірних бетонних і залізобетонних конструкцій промислових і цивільних будинків і споруджень.

Відомий склад в'яжучого [1], що включає наступні компоненти, мас. %: основний доменний гранульований шлак - 87-94, сульфат-сульфат натрію - 5-10, кремнієфтористий натрій - 1-5. Недоліком такого в'яжучого є низька міцність у ранній термін тверднення.

Відомо в'яжуче, до складу якого входить доменний гранульований шлак і солі лужних металів і сильних кислот, що характеризуються високою міцністю в початковий термін тверднення [2]. Недоліком цього в'яжучого є корозія арматури при підвищеному вмісті хлору в складі солей.

Відомо в'яжуче, що вміщує цементний пил [3]. Проблема одержання такого в'яжучого пов'язана з можливою лужною корозією бетону, оскільки цементний пил містить солі лужних металів і сильних кислот (виду R_2SO_4 , RCl), водняні витяжки пилу характеризуються високими значеннями водневого показника $\text{pH}=13-14$.

Відомо також, що вільні іони хлору в поровому розчині в'яжучого ініціюють корозію арматури бетону [4]. З огляду на високий вміст хлоридів і сульфатів лужних металів у складі цементного пилу, його застосування як компонента в'яжучого пов'я-

зане з можливою корозією арматури.

Найбільш близьким по технічній сутності є рішення [5], що обране як прототип винаходу, що заявляється.

Склад в'яжучого по прототипу включає доменний гранульований шлак і солі лужних металів (Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , NaCH_3COO), які дають у водяних розчинах лужну реакцію, що відрізняється тим, що з метою поліпшення його властивостей, в його склад введений в кількості від 10 до 30% по масі цементний пил з вмістом солей сильних кислот від 5 до 40 мас. %.

Недоліками даного рішення є низька міцність у ранній термін тверднення (2 і 7 сут.), недостатній ступінь зв'язування хлору, що міститься в цементному пилу (мольне співвідношення іонів у поровому розчині в'яжучого $\text{Cl}/\text{OH} > 0,6$ на 7 сут. твердіння).

В основу представленого винаходу поставлена задача одержання в'яжучого, що містить цементний пил та характеризується підвищеними міцністю в ранній термін тверднення і ступенем хімічного зв'язування вільного хлору в поровому розчині в'яжучого. Вирішення задачі досягається за рахунок того, що в'яжуче, яке містить цементний пил, включає доменний гранульований шлак і відрізняється тим, що додатково містить портландцемент і трикальцієвий гідроалюмінат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при наступному співвідношенні ком-

(13) C2

(11) 57861

(19) UA

понентів, мас % портландцемент - 26 0-34 0, цементний пил - 1 0-40 0, трикальцевий гідроалюмінат у перерахунку на $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3 - 0 1-3 2, доменний гранульований шлак - інше

Нижні границі складу обумовлені зниженням міцності штучного каменю, а верхні - підвищенням концентрації іонів вільного хлору в поровому розчині в'язучого, що викликає корозію арматури, і збільшенням вмісту оксидів лужних металів, що викликає лужну корозію бетону

Поставлена задача вирішується при забезпеченні складу в'язучого в процесі його підrataції і твердіння. Так, цементний пил переважно представлений солями лужних металів і сильних кислот (виду R_2SO_4 , RCI , де R - лужні метали Na, K) і характеризується високими значеннями водневого показника $\text{pH}=13-14$. При введенні цементного пилу до складу в'язучого відбувається комплексна (лужна, кальцева, сульфатна) активізація шлаку, у результаті якої інтенсифікується формування гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію, що визначає підвищення міцності в початковий термін підrataції. При цьому вміст цементного пилу в складі в'язучого не повинен перевищувати 40 0 мас %, що пов'язано з забезпеченням співвідношення між вмістом оксидів лужних металів у складі цементного пилу до вмісту оксиду алюмінію в шлаку $((\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3)$ не більш 1. Однак, присутність розчинних хлоридів у складі цементного пилу визначає наявність вільних іонів хлору в поровому розчині в'язучого, котрі ініціюють корозію арматури бетону. Відомо [5], що схоронність металевої арматури забезпечується при значенні мольного відношення Cl/OH у поровому розчині, яке не перевищує 0,6. У зв'язку з цим, вміст цементного пилу як компонента в'язучого для армованих бетонів додатково обмежується. Введення портландцементу визначає додаткову кальцеву активізацію шлаку, а також забезпечує взаємодію між іонами Ca^{2+} добавки й іонами Al^{3+} алюмосилікатної складової шлаку з метою зв'язування іонів хлору в малорозчинну сіль Фріделя ($3\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Введення трикальцевого гідроалюмінату забезпечує спрямоване формування солі Фріделя на початковому етапі структуроутворення в'язучого, що визначає значення мольного співвідношення іонів $\text{Cl}/\text{OH} \leq 0,6$ на 2 і 7 сут. твердіння. При використанні в'язучого для армованих бетонів мольне співвідношення між алюмінієм у складі трикальцевого гідроалюмінату і хлором у складі цементного пилу повинне бути рівним 1, що визначається стехіометрією солі Фріделя.

Як сировинні компоненти в'язучих використовували доменний гранульований шлак складу, мас % CaO - 35-49, SiO_2 - 35-39, Al_2O_3 - 6-16, MgO - 4-12, Fe_2O_3 - 0,1-3, SO_3 - 0,2-2,6, MnO - 0,3-1, цементний пил складу, мас % SiO_2 - 8-16, Al_2O_3 - 2-6, Fe_2O_3 - 1-4, CaO - 26-50, SO_3 - 4-18, K_2O - 3-25, Na_2O - 0-18, Cl - 0-15, CaO вільний - 1-10, портландцемент складу, мас % CaO - 60-67, SiO_2 - 17-25, Al_2O_3 - 3-8, MgO - 1,1-1,4, Fe_2O_3 - 0,2-6, SO_3 - 0-3,5, трикальцевий гідроалюмінат виду $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Технологічний процес одержання в'язучого включає помел доменного гранульованого шлаку до питомої поверхні не менш $300\text{ м}^2/\text{кг}$ і ретельне

його перемішування з портландцементом, цементним пилом, трикальцевим гідроалюмінатом.

Визначення міцності цементу при стиску здійснювали відповідно до ГОСТ 310 4-81 після 2 і 7 діб твердіння. Визначення значень мольного відношення іонів Cl/OH здійснювали хімічним аналізом порової рідини проби в'язучого.

З метою демонстрації переваг запропонованого в'язучого над відомим виготовляли в'язуче по прототипу і запропонованого складу. Як компоненти в'язучих використовували типовий для країн Європи по мінералогічному і хімічному складу цементний пил №1 (Рудессдорф, Німеччина) і №2 (Миколаївський цементний завод, Україна), доменний гранульований шлак №1 (Дортмунд, Німеччина) і №2 (Маріупольський комбінат «Азовсталь», Україна). Мінералогічний склад цементного пилу представлений вільним оксидом кальцію (CaO), солями лужних металів і сильних кислот (соляною і сірчаною) у виді хлориду калію (KCl), сульфату калію (K_2SO_4 і комплексною сполукою сульфатів лужних металів $(\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2)$. Хімічний склад використаних зразків цементного пилу і доменних гранульованих шлаків приведений у таблиці 1.

Використовували портландцемент ПЦ І-400-Н (таблиця 2) і трикальцевий гідроалюмінат (таблиця 3).

Запропоноване в'язуче виготовляли в такий спосіб.

Доменний гранульований шлак піддавали помелу до питомої поверхні $S_{\text{пит}}=386\text{ м}^2/\text{кг}$, після чого його змішували в обертовому барабані з цементним пилом, портландцементом і трикальцевим гідроалюмінатом до одержання гомогенної суміші. На основі отриманого продукту виготовляли зразки-балочки ($4 \times 4 \times 16\text{ см}$) за ГОСТ 310 4-81. Суміш замішували з водою при $\text{В}/\text{Ц}=0,4$. Суміш поміщали у форми, ущільнювали відповідно до ГОСТ 310 4-81, потім закривали кришками, витримували при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 24±1 год у ванні з проточним затвором при відносній вологості не менше 90%, після чого зразки розпалублювали й укладали у ванну з питною водою. Після закінчення терміну зберігання визначали межу міцності при стиску зразків. Аналогічно випробували зразки відомих складів, виготовлених на тому ж шлаку і цементному пилу. За результатами випробувань оцінювали міцніші властивості зразків.

Для визначення значень мольного співвідношення іонів Cl/OH готували проби цементного тіста при значенні $\text{В}/\text{Ц}=0,5$, заповнювали тістом пластикові циліндри, що герметично закривали і зберігали при 20°C протягом необхідного періоду. Максимальний тиск при випресовці порового розчину складав 375 МПа . Поровий розчин відбирали протягом пресування в пластикові колби, що потім герметично закривали. Хімічний аналіз порових розчинів виконували у відповідності зі стандартними методиками OH^- - титруванням HCl з використанням фенолфталейну, Cl^- - титруванням AgNO_3 .

Склади в'язучих, що випробовувалися, і результати випробувань наведені в таблиці 4.

Результати експериментів, наведені в таблиці 4, свідчать про те, що в'язуче, що заявляється, в

порівнянні з прототипом характеризується підвищеною міцністю після 2 і 7 сут твердіння і ступе-

нем зв'язування вільного хлору, достатнім для його використання в армованих бетонах

Таблиця 1

Хімічний склад цементного пилу і доменного гранульованого шлаку

	Вміст оксидів, мас %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _{молн}	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	TiO ₂
Цементний пил №1	9 06	2 82	1 70	27 10	10 10	0 86	12 01	17 66	24 92	14 28	-
Цементний пил №2	15 18	5 53	3 17	36 20	12 3	0 17	17 24	2 05	8 16	-	-
Доменний гранульований шлак №1	36 40	12 00	1 05	39 90	-	7 30	0 40	0 34	0 59	0 01	0 47
Доменний гранульований шлак №2	38 20	7 49	0 12	45 92	-	5 01	2 09	-	-	-	-

Таблиця 2

Склад портландцементу

Хімічний склад, мас %												Розрахунковий мінералогічний склад, %			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _{св}	MgO	MnO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	TiO ₂	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21.1	4.9	2.5	63.1	2.1	1.5	0.03	3.2	0.21	1.21	0.058	0.19	42.3	28.6	8.8	7.0

Таблиця 3

Хімічний склад трикальцевого гідроалюмінату

Назва	Склад оксидів, мас %				Розрахунковий вміст 3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O в складі продукту
	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl	
Триоксальцевий гідроалюмінат	23.2	44.4	0.1	0.007	86.07

Таблиця 4

№ пп	Склад в'язучого, мас %				Вид затворювача	Гранична міцність при стиску, МПа, при t + дратаци протягом, дб		Мольне співвідношення Cl/OH
	Цементний пил	Трикальцевий г. гідроалюмінат, в перерахунку на 3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	Портландцемент	Шлак доменний гранульований		2	7	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4.2	3.2	26	66.6	Вода	11.8	28.4	0.53
	Цементний пил №1			Шлак №1				
2	2.6	2.0	26	69.4	— H —	11.3	29.0	0.40
	Цементний пил №1			Шлак №2				
3	1.0	0.8	26	72.2	— H —	10.8	30.4	0.21
	Цементний пил №1			Шлак №1				
4	4.2	3.2	30	62.6	— H —	13.1	28.5	0.44
	Цементний пил №1			Шлак №1				
5	2.6	2.0	30	65.4	— H —	12.2	30.0	0.39
	Цементний пил №1			Шлак №2				
6	1.0	0.8	30	68.2	— H —	11.8	32.1	0.16
	Цементний пил №1			Шлак №2				
7	4.2	3.2	34	58.6	— H —	14.2	30.2	0.39
	Цементний пил №1			Шлак №1				
8	2.6	2.0	34	61.4	— H —	15.7	35.6	0.28
	Цементний пил №1			Шлак №2				

Продовження таблиці 4								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	10 Цементний пил №1	0 8	34	64 2 Шлак №1	— II —	12 2	34 1	0 10
10	20 Цементний пил №2	0 1	30	49 9 Шлак №2	— II —	12 1	28 5	0 07
11	40 Цементний пил №2	0 1	26	33 9 Шлак №1	— II —	11 0	25 8	0 05
12	40 Цементний пил №1	3 2	26	30 8 Шлак №1	— II —	10 2	25 0	23 75
Поза межні значення								
12	6 0 Цементний пил №3	4 6	22	67 4 Шлак №2	— II —	14 0	28 3	3 52
13	6 0 Цементний пил №1	4 6	38	51 4 Шлак №1	— II —	15 1	32 0	0 73
14	45 Цементний пил №2	0 1	24	30 9 Шлак №2	— II —	4 3	16 0	0 04
15	10 0 Цементний пил №1	-	-	Прототип 90 Шлак №1	Водяний розчин Na_2CO_3 щільністю 1 18 г/см ³ Те саме	4 6	8 2	15 18
16	30 0 Цементний пил №1	-	-	70 Шлак №2	Те саме	2 8	6 5	25 62
Продовження таблиці 4								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	10 0 Цементний пил №2	-	-	90 Шлак №1	Те саме	4 8	9 1	0 09
18	30 0 Цементний пил №2	-	-	70 Шлак №2	Те саме	3 0	7 2	0 08

Примітки 1 Хімічний склад і кількість цементного пилу у в'язучому в прикладах 1-11 визначені можливістю його застосування в армованих бетонах
2 Склади в'язучих для армованих бетонів (приклади 1-9) приймали таким чином, щоб забезпечити певне співвідношення між вмістом алюмінію у складі трикальцевого гідроксиду і хлору у складі цементного пилу рівним 1

ЛІТЕРАТУРА

- 1 Авторське свідоцтво СРСР №632666, кл. C04B7/14, 1976
- 2 United States Patent, 4,306,912 12/1981 Bengt Forss 106/117
- 3 Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ /А.А. Пашенко, Е.А. Мясникова, Ю.Р. Евсютин и др., Под ред. А.А. Пашенко - К. Выща шк., 1990
- 4 DA Hausmann, Steel corrosion in concrete. How does it occur? J. Mater. Prot. (1967) pp. 19-23
- 5 Авторське свідоцтво СРСР №214370, кл. C04B7/14, 1986 (прототип)