

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДРІБНОМЕЛЕННОГО СКЛА І СИНТЕТИЧНОГО НАНОКРЕМНЕЗЕМУ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

© Коцай Г., Кужнецкий М., Піларчик С., 2013

Досліджено пуцоланову активність комплексного додатку з дрібномеленого скла і нанокремнезему. Встановлено оптимальний вміст і співвідношення дрібномелене “скло – нанокремнезем” у цементних розчинах з метою покращення його властивостей.

**Ключові слова:** нано-кремнезем, дрібномелене скло, міцність на стиск, пуцоланова активність.

**In the work was studies of pozzolanic activity complex additives with waste glass powder and nano-silica. The estimate option value and weight ratio of waste glass powder and nano-silica in cement mortars for destination of improving his property.**

**Key words:** nano-silica, waste glass powder, compressive strength, pozzolanic activity.

### Вступ

Швидкий розвиток будівництва потребує пошуку нових технологій і матеріалів з кращими властивостями. Останнім часом з'явилося багато науково-дослідних праць, присвячених можливості використання відпадів дрібномеленого скла як добавки до цементу, висновки в яких не є однозначні. В одних працях пропонують використати скло як активну пуцоланову добавку з вмістом від 10 до 50 % [1 – 3], в інших працях [4, 5] дрібномелене скло як добавку вважають ефективним лише в малих кількостях, оскільки великі кількості в результаті лужно-силікатних реакцій призводять до утворення тріщин і, відповідно, до зменшення міцності. Згідно з [6] пуцоланова активність дрібномеленого скла є в 10 разів меншою ніж мікрокремнезему і в 5 разів меншою ніж золи винесення. Тому метою праці було створення комплексної добавки на основі дрібномеленого скла з більшою пуцолановою активністю і визначення його оптимального вмісту в цементі. Для того, щоб збільшити пуцоланову активність використано високоактивний синтетичний нанокремнезем, отриманий осадженням аморфної кремнекислоти із розчинів рідкого скла. Важливим питанням є встановлення оптимального вмісту і співвідношення дрібномеленого скла і нанокремнезему в цементних розчинах з метою покращення його властивостей.

### Експериментальна частина

У дослідженнях використано механічно роздрібнене до мікророзміру відпадове зелене скло, синтетичний нанокремнезем, портландцемент СЕМ І 32,5 R за європейським стандартом PN-EN 197-1. Фізико-хімічні властивості добавок наведено в табл. 1.

Досліджено пуцоланову активність добавок за поглинанням СаО з насиченого розчину Са(ОН)<sub>2</sub> згідно з [8], випробовувано міцність модифікованих портландцементів згідно з європейським стандартом EN 196-1. Враховуючи високе водопоглинання синтетичного кремнезему, до цементних розчинів було додано пластифікатор на основі поліконденсату меламін-формальдегіду в кількості 1 % від маси цементу. Добавки впроваджено у вигляді водних суспензій з метою якісного змішування цементно-піщаних розчинів. Оцінка міцності представлена як індекс активної міцності (ІАМ) – відношення міцності на стискання цементного розчину з комплексною добавкою до контрольного цементного розчину. Для вивчення змін фазового складу цементного каменя виконано рентгенофазовий аналіз.

## Фізико-хімічні властивості дрібномеленого скла і синтетичного нанокремнезему

Добавки	Хімічний склад, в мас. %							Розмір зерен	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Густина, г/см <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Дрібномелене скло (ДС)	71,8	1,80	11,0	1,00	13,4	0,8	-	~10 мкм	0,23*	2,5
Нано-кремнезем(НК) [7]	93,5	-	-	-	-	-	0,7	< 20 нм	173	1,24

\*Питома поверхня визначена методом Blaine'a, згідно з нормою EN 196-6.

В праці використано два способи планування експерименту: центральний композиційний і для сумішей. Опрацьовано результати за допомогою програми STATISTICA [9].

## Результати і дискусія

Активність пуцоланових добавок, які використовують в портландцементі, залежить не лише від вмісту аморфного SiO<sub>2</sub> і домішок, але і від поверхневої енергії кремнезему, яка залежить від способу отримання, питомої поверхні і ступеня закристалізованості. Наприклад, гранульований мікрокремнезем, який отриманий окисненням з газової фази SiO, має пуцоланову активність 220 мг CaO/1 г добавки, тоді як синтетичний нанокремнезем, який отриманий осадженням аморфної кремнекислоти із розчинів рідкого скла, становить 413 мг CaO/1 г добавки. Здатність дрібномеленого скла реагувати з гідроксидом кальцію є в 18 разів меншою порівняно з нанокремнеземом, тому з додаванням активного кремнезему збільшується активність суміші (табл. 3). Так, заміна 1 % скла нанокремнеземом, згідно із результатами статистичного аналізу, збільшує пуцоланову активність суміші на 9,8 мг CaO/г добавки (рис. 1), тоді як мікрокремнезем збільшує активність на 1,8 мг CaO/г добавки [6].

Таблиця 2

## Пуцоланова активність добавок та їх композитів

№ з/п	Вміст добавки в композиті, %		Пуцоланова активність мг CaO/г добавки
	НК	ДС	
1	100	0	413,5
2	75	25	403,9
3	50	50	383,0
4	25	75	260,2
5	0	100	23,5

Для визначення оптимального вмісту дрібномеленого скла і нанокремнезему в цементних розчинах проведено планування центрально ротального композиційного експерименту з вмістом добавок ДС (3 – 23 %) і НК (0,1 – 2,3 %) (табл. 3). За результатами статичного аналізу отриманих рівнянь регресії математичної моделі (1) (табл. 4), за коефіцієнтом детермінації пояснюють 94 % і 85 % залежності ІАМ від вмісту досліджуваних добавок відповідно за 2 і 28 доби. Однак зміна ІАМ на стиск за 2 дні не залежить від вмісту нанокремнезему, про що свідчить значення рівня істотності, вище від 0,05, а залежить від вмісту дрібномеленого скла; крім того, введення скла більше 3 % зменшує міцність цементного розчину. Зміна ІАМ після 28 днів згідно з моделлю (1) за рівнем істотності не залежить від вмісту введених додатків із запропонованою кількістю. Отже, незалежно від збільшення пуцоланової активності комплексної добавки, вміст дрібномеленого скла понад 3 % негативно впливає на міцність цементного розчину.

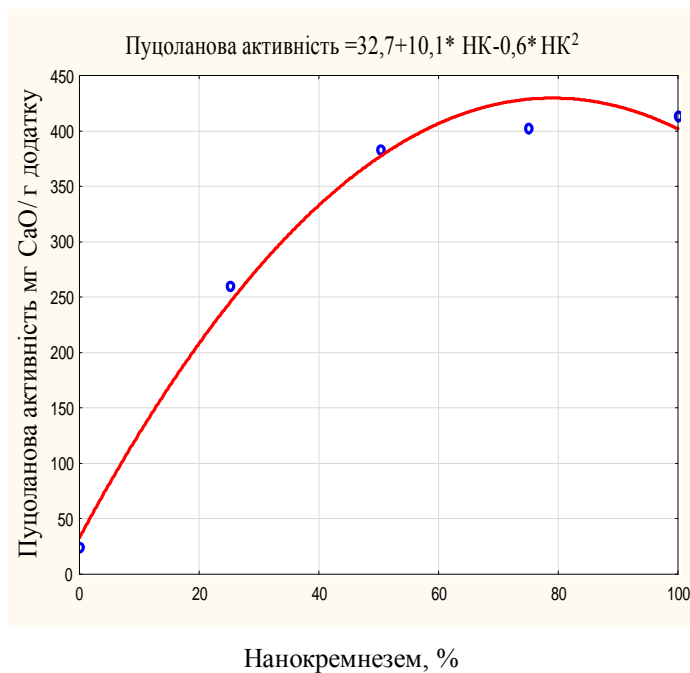


Рис. 1. Пуцоланова активність залежно від вмісту нанокремнезему в композиті

Таблиця 3

**Склад і ІАМ на стиск цементних розчинів з комплексною добавкою**

План центральний композиційний ротальний					План для сумішей				
№ з/п	НК, %	ДС, %	ІАМ на стиск, % у віці, діб		№ з/п	НК, %	ДС, %	ІАМ на стиск, % у віці, діб	
			2	28				2	28
1	0,5	6	1,14	1,06	1	2	0	1,44	0,78
2	0,5	20	0,77	0,78					
3	2	6	1,04	1	2	1,5	0,5	1,58	1,07
4	2	20	0,67	0,82					
5	1,2	13	0,77	0,91	3	1	1	1,61	1,24
6	0,1	13	0,7	0,87					
7	2,3	13	0,74	0,85	4	0,5	1,5	1,4	1,05
8	1,2	3	1,51	0,93					
9	1,2	23	0,61	0,57	5	0	2	1,15	1,13
10	1,2	13	0,77	0,91					

Оскільки згідно із [4, 5] дрібномелене скло як добавка є ефективний лише в малих кількостях, а максимальна кількість нанокремнезему без зміни консистенції не перевищує 2 %, тому для визначення оптимального співвідношення ДС і НК проведено планування експерименту для сумішей з вмістом добавок до 2 % (табл. 3). Статистичний аналіз проведено за математичною залежністю (2) (табл. 4).

Рівняння регресії математичної моделі (2) згідно з коефіцієнтом детермінації пояснюють 98 % зміну ІАМ від вмісту нанокремнезему в суміші за 2 дні, і лише 78 % за 28 днів. За рівнем істотності заміна дрібномеленого скла нанокремнеземом є істотною для ранньої міцності і дає можливість збільшити міцність на стиск до 60 % при співвідношенні НК/ДС від 0,7 до 1,5, що сприяє збільшенню стандартної міцності до 20 %.

**Результати рівнянь регресій  
і статистичний аналіз для ІАМ на стиск**

План центральний композиційний						План для сумішей							
Коефіцієнти	Математична модель (1) ІАМ= b0+ b1*НК+ b2*ДС+ b3*НК <sup>2</sup> + + b4*ДС+ b4*НК*ДС					Математична модель (2) ІАМ= b0+ b1*НК+ b2*НК <sup>2</sup>							
	2 дні			28 дні			2 дні			28 дні			
	Параметри	p*	Аналіз статистична	Параметри	p	Аналіз статистична	Параметри	p	Аналіз статистична	Параметри	p	Аналіз статистична	
b0	1,7	0,00	R <sup>2</sup> =0,94 S <sub>ост</sub> <sup>2</sup> =0,01	1,03	0,01	R <sup>2</sup> =0,85 S <sub>ост</sub> <sup>2</sup> =0,005	b0	1,14	0,001	R <sup>2</sup> =0,98 S <sub>ост</sub> <sup>2</sup> =0,002	1,08	0,01	R <sup>2</sup> =0,78 S <sub>ост</sub> <sup>2</sup> =0,026
b1	0,07	0,8		-0,06	0,7		b2	0,7	0,01		0,31	0,35	
b2	-0,1	0,02		0,006	0,8		b3	-0,3	0,01		-0,22	0,21	
b3	-0,05	0,64		-0,002	1,0								
b4	0,003	0,04		-0,001	0,2								
b5	0,0008	0,9		0,005	0,5								

\*p – рівень істотності, R<sup>2</sup> – коефіцієнт детермінації, S<sub>ост</sub><sup>2</sup> – дисперсія.

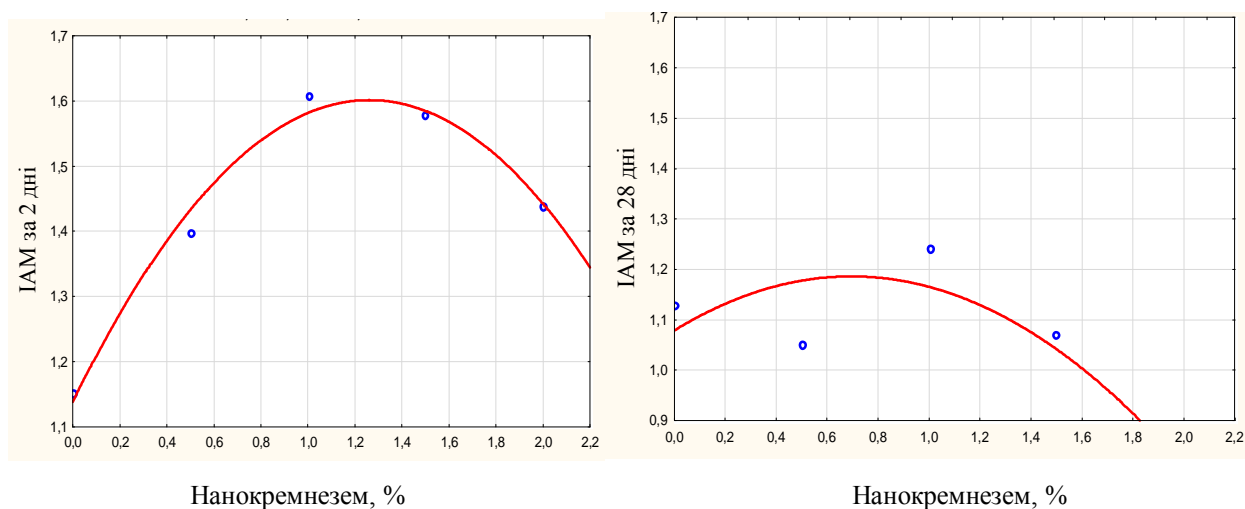


Рис. 2. Моделі рівнянь регресії зміни ІАМ  
на стиск за 2 і 28 днів

За даними рентгенофазового аналізу збільшення міцності цементного каменю з комплексним додатком і нанокремнеземом у початковий період твердження підтверджено збільшенням інтенсивності ліній еtringіту (9,73; 5,61 Å) і зменшенням інтенсивності ліній алітової і белітової фаз (2,77; 2,60; 2,18 Å) (рис. 4). Введення 2 % нанокремнезему до цементу збільшило утворення Ca(OH)<sub>2</sub> (4,93; 2,63 Å), що впливає на активацію процесів гідратації цементу. Тоді як на дифрактограмі цементного каменю з 2 % дрібномеленого скла порівняно з контрольним, фазовий склад залишився без змін.

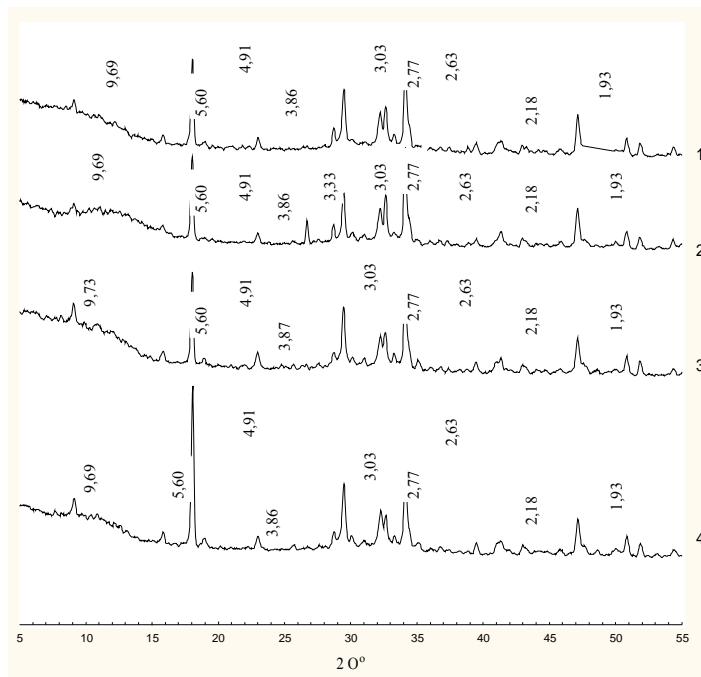


Рис. 3. Дифрактограми цементного каменю, гідратованого протягом 2 діб:  
 1 – контрольний, 2 – з додатком 2 % дрібномеленого скла, 3 – з добавкою суміші  
 1,2 % нанокремнезему і 0,8 % дрібномеленого скла; 4 – з добавкою  
 2 % нанокремнезему

### Висновки

Досліджено пуцоланову активність комплексної добавки з дрібномеленого скла і синтетичного нанокремнезему. Заміна 1 % скла на нанокремнезем збільшує реактивність на 9,8 мг СаО/г добавки, що є в 5 раз більше порівняно з мікрокремнеземом. Експериментально підтверджено ефективний вплив комплексної добавки для отримання цементних композитів.

1. Shi C. Wu Y., Reifler C., Wang H. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – V. 35. – P. 987–993. 2. Shayan A., Xu A. Performance of glass powder as a pozzolanic material a field trial on concrete slabs // *Cement and Concrete Research*. 2006. – V. 36(2). – P. 457–468. 3. Deja J., Golek L., Kołodziej Ł Zastosowanie stłuczki szklanej w produkcji spoiw // *Cement Wapno Beton*. – 2011. – № 6. – S. 349–354. 4. Шевченко В.В. ASR-ефект в стеклах, используемых в качестве добавок к портландцементу // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38. – №5. – С. 634–641. 5. Лотов В: Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // *Известия Томского политехнического университета*. – 2007. – Т. 311. – № 3 – P. 84–88. 6. Kocaj G., Szewczenko W. Kompleksowe dodatki do cementu portlandzkiego z udziałem drobnomielonego szkła odpadowego // *Płockie Forum Budowlane. Naukowo –techniczne problemy budownictwa*. – 2012. – S. 129–134. 7. Certificate of quality silica WL-160, Lot no. 20111128. 8. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 9. www. StatSoft.pl