

Мясникова А.А., Иванов И.М., Крамар Л.Я.

ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БЕТОНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДОМЕННЫМ ГРАНУЛИРОВАННЫМ ШЛАКОМ

Работа посвящена актуальной проблеме расширения сортимента современных материалов, за счет применения отходов производства.

Данной тематике на сегодняшний день посвящено достаточно обширное количество исследований как российских, так и иностранных ученых. Поскольку утилизация отходов и снижение выбросов углекислого газа в атмосферу является важной стратегической задачей современной экологии.

Однако существуют проблемы, связанные с ухудшением качества модифицированного доменным гранулированным шлаком (ДГШ) цемента, связанные прежде всего, с изменением свойств бетонной смеси, а также структуры и фазообразования бетона.

Таким образом, целью данной работы стало исследование модифицированного ДГШ цементного камня и бетона на фазообразование, формирование структуры и свойств камня.

В соответствии с поставленной целью было проведено изучение состояния вопроса и выявлены актуальные проблемы. В работе исследован фазовый состав ДГШ Челябинского металлургического комбината. Исследован фазовый состав формируемого бетона. Предложен метод активации твердения установленных фаз. На основе метода активации и модификации фазообразования разработан бетон на шлакопортландцементе (ШПЦ) с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками. Изучен фазовый состав модифицированного ДГШ бетона, его структура и основные свойства.

Установлено, что ДГШ, помимо безводных минералов содержит уже гидратированные соединения типа C_2SH (C) и CSH (I). Выявлено, что при обеспечении стеснённых условий указанные минералы шлака в составе ШПЦ способны быстро твердеть в нормальных условиях, набирать высокую прочность и формировать структуру цементного камня бетона с низкой открытой пористостью. Установлено, что структура цементного камня полученного бетона формируется преимущественно из γ -гидрата C_2S ($C_2SH(C)$), низкоосновных аморфизированных гидросиликатов кальция типа $CSH-I$ и $Ca(OH)_2$. Кроме того, было проведено исследование изменений фазового состава при циклическом замораживании и оттаивании (ЦЗО). Исследование бетона при ЦЗО выявило, что основная C_2SH (C) фаза является более стабильной к термоциклированию по сравнению с остальными.

Ключевые слова: *высокофункциональный бетон, гранулированный доменный шлак, шлакопортландцемент, морозостойкость, структура цементного камня, низкоосновные гидросиликаты кальция, аморфизированная структура.*

Myasnikova A.A., Ivanov I.M., Kramar L.Ya.

HIGH PERFORMANCE CONCRETE MODIFIED BLAST FURNACE SLAG

The work is devoted to the urgent problem of expanding the range of modern materials through the use of production waste.

To date, a fairly extensive number of studies by both Russian and foreign scientists have been devoted to this topic. Since the disposal of waste and the reduction of carbon dioxide emissions into the atmosphere is an important strategic task of modern ecology.

But, there are problems associated with the deterioration of the quality of the modified granular blast furnace slag (BFS) cement, associated primarily with a change in the properties of the concrete mixture, as well as the structure and phase formation of concrete.

Thus, the purpose of this work was to study the modified BFS cement stone and concrete for phase formation, of the structure and properties of the stone.

In accordance with the set goal, a study of the state of the issue was carried out and actual problems were identified. The phase composition of the slag of the Chelyabinsk Metallurgical Combine is investigated in this work. The phase composition of the formed concrete is investigated. A method for activating the hardening of the established phases is proposed. On the basis of the method of activation and modification of phase formation, a concrete based on slag Portland cement with high technological and operational characteristics has been developed. The phase composition of the modified BFS concrete, its structure and basic properties have been studied.

It was found that DGS, in addition to anhydrous minerals, contains already hydrated compounds of the C2SH (C) and CSH (I) type. It has been revealed that, provided that cramped conditions are provided, these slag minerals in the composition of cement are able to quickly harden under normal conditions, gain high strength and form the structure of a cement stone of concrete with low open porosity. It was found that the structure of the cement stone of the obtained concrete is formed mainly from the γ -hydrate C2S (C2SH (C)), low-basic amorphized calcium hydrosilicates of the CSH-I and Ca (OH)₂ types. In addition, a study of changes in the phase composition during cyclic freezing and thawing was carried out. Investigation of concrete with cyclic freezing and thawing revealed that the main C2SH (C) phase is more stable to thermal cycling compared to the others.

Keywords: *high performance concrete, granular blast-furnace slag, slag-portland cement, frost resistance, structure of cement stone, low-base hydrosilicates of calcium, amorphous structure.*

Современная тенденция ускорения темпа жизни и соответственно производства диктует направление развития строительных материалов, связанного с получением долговечных материалов и изделий, обладающих высокими физико-механическими показателями и пониженными энергозатратами. Снижение энергозатрат возможно добиться за счет применения в строительстве побочных продуктов производства. Поскольку актуальным материалом на сегодняшний день остается бетон, то применение в качестве вяжущего шлакопортландцемента (ШПЦ) позволит комплексно решить экологические и экономические проблемы производства и обеспечит повышенные рабочие характеристики материала.

Высокофункциональные бетоны должны обладать определенными показателями: класс по прочности В50 и более, ускоренный ее набор, водонепроницаемость не ниже W12, высокую морозостойкость, коррозионную стойкость и т.д. [1-4]. Такие бетоны

имеют повышенные эксплуатационные характеристики и расширенную область применения. Долговечность бетонов чаще всего определяется их морозостойкостью, которая во многом зависит от параметров пористой структуры.

Известно [5-14, 19], что гранулированный доменный шлак (ГДШ) в составе ШПЦ способен эффективно твердеть только при высокотемпературной тепловой обработке, однако она не позволяет на всех бетонах на основе ШПЦ к проектному возрасту иметь высокую прочность и морозостойкость.

Для повышения эксплуатационных характеристик бетона на основе ШПЦ предложено сократить водоцементное отношение.

Цель работы: получение на основе ШПЦ бетона нормального твердения с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками, исследование его структуры и свойств.

Испытание бетона проводили стандартными методами в соответствии с норматив-

ными требованиями. Изучение фазового состава проводили с применением рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и синхронного термического анализа (СТА) [15-17, 20, 21].

В качестве крупного заполнителя применяли щебень гранодиоритовый фракции 3-10, Др 1200, Новосмолинского карьера, соответствующий ГОСТ 8267-93. Мелкий заполнитель - крупный песок (Мкр=2,73) месторождения Хлебороб (Челябинская обл.), ГОСТ 8736-2014. Цемент (шлакопортландцемент) изготавливали из смеси 40% портландцемента и 60% молотого гранулированного доменного шлака. В работе использовали портландцемент класса ЦЕМ I 42,5Н по ГОСТ 31108-2016 производства ООО «Дюккерхофф Коркино Цемент». Молотый гранулированный доменный шлак производства ООО «Мечел-Материалы», соответствующий ТУ 0799-001-99126491-2013. Суперпластификатор MasterPolyheed 3045, производства ООО «BASF Строительные системы», Россия, г. Москва.

Исследование фазового состава ДГШ с помощью РФА позволило установить (рис. 1) присутствие кремнезёма, геленита, окерманита, мервинита, мелилита и шеннонита. Помимо указанных безводных минералов, на рентгенограмме шлака (рис. 1) дополнительно определены низкоосновные гидратные фазы и гидрат двух кальциевого силиката.

Самые интенсивные отражения на рент-

генограмме (рис. 1) совпадают с главными межплоскостными расстояниями γ -гидрата C_2S [16,17, 22-25], из чего следует что ДГШ содержит большое количество γ -гидрата двух кальциевого силиката (C_2SH (C)). Инфракрасная спектроскопия (рис. 2) подтверждает результаты РФА. В целом спектр поглощения ДГШ включает полосы поглощения CSH (I) и C_2SH (C) фаз. Наличие кристаллогидратов в шлаке также подтверждает полоса поглощения при 3300...3600 см⁻¹ (2.8...3.0 мкм), соответствующая валентным колебаниям групп OH^- .

Синхронный термический анализ (рис. 3) подтвердил присутствие выявленных гидратов в шлаке и позволил оценить их количество. В соответствии со справочными данными [15-17], CSH -I фаза равномерно теряет воду от 100 до 600 °С и проявляет экзоэффект при температуре около 900 °С, присутствующий на кривых ТГ и ДСК соответственно (рис. 3).

Основные потери химически связанной воды и эндоэффект в интервале от 694 до 803 °С (рис. 3) подтверждают присутствие в шлаке C_2SH (C) фазы. Химический состав C_2SH (C) фазы соответствует формуле $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,35H_2O$, что подтверждается рентгеновской дифракцией (рис. 1).

Из полученных результатов следует, что ДГШ содержит около 8% гидросиликатов кальция типа CSH (I) и примерно 67% гидросиликатов кальция типа C_2SH (C).

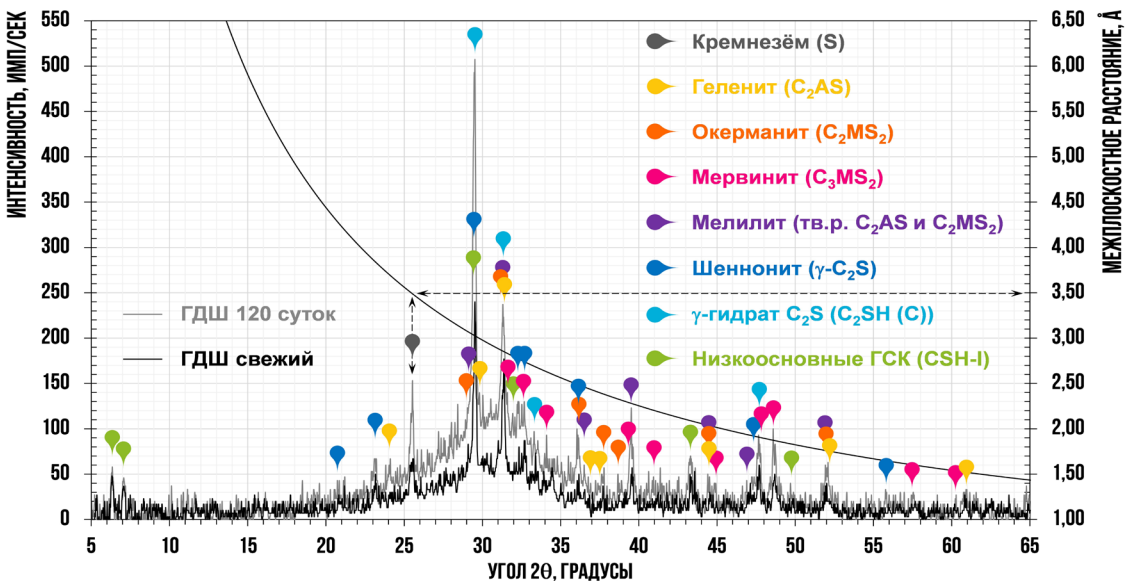


Рис. 1. Рентгенограмма молотого ДГШ

Учитывая, что фазы ГДШ по большей части прогидратированы, можно предположить, что скорость гидратации и твердения ШПЦ будет существенно зависеть от расстоя-

ния между его частицами. Уменьшить это расстояние можно только снижением В/Ц за счет применения суперпластификаторов.

Изменение предела прочности бетона на

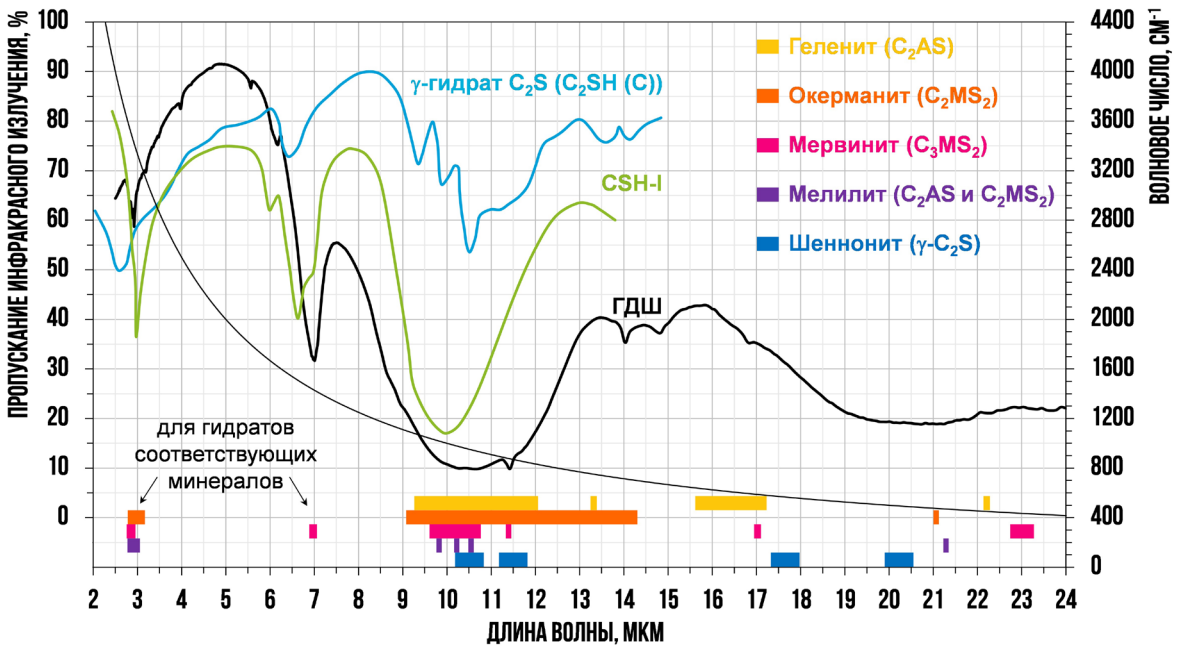


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения ГДШ

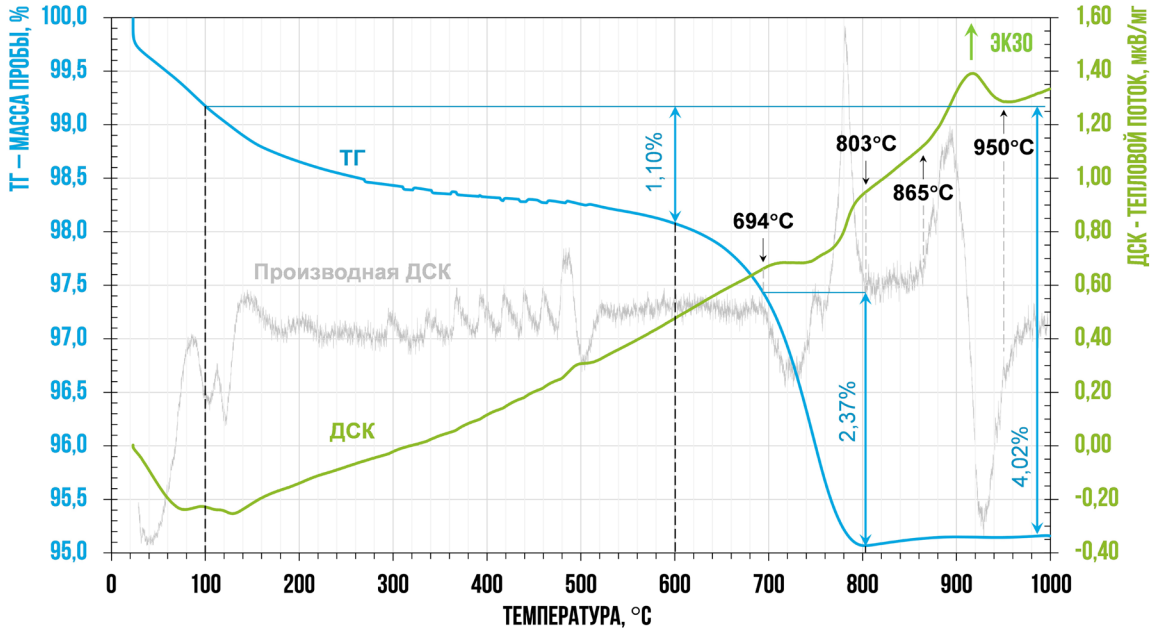


Рис. 3. Синхронный термический анализ (СТА)

сжатие в зависимости от сроков твердения указаны на графике (рис. 4).

К 28 суткам нормального твердения бетон имеет прочность 73,4 МПа, что соответствует классу бетона по прочности на сжатие B55 (рис. 4). Испытание полученного бетона на стойкость к истиранию выявило его соответствие марке G1. Прочность бетона на растяжение при изгибе составила 8,5 МПа, при раскалывании 5,6 МПа. С учётом коэффициента требуемой прочности 1,305 ($V_m=13,5\%$), класс бетона по прочности на растяжение при изгибе соответствует Btb 6.5, на растяжение при раскалывании Btt 4.2.

К проектному возрасту водопоглощение бетона составило всего 2,6%, что указывает на его низкую открытую пористость. В соответствии с таблицами D2 [1] и E1 [2] в стандартах по защите от коррозии, бетоны, имеющие водопоглощение по массе меньше 3,0% и В/Ц меньше 0,3 имеют особо низкие показатели проницаемости, и, как следствие, высокую марку бетона по водонепроницаемости – W16 - W20.

Испытание образцов бетона на термодетерминацию позволило установить зависимость отраженную на рис. 5.

В процессе нормального твердения в це-

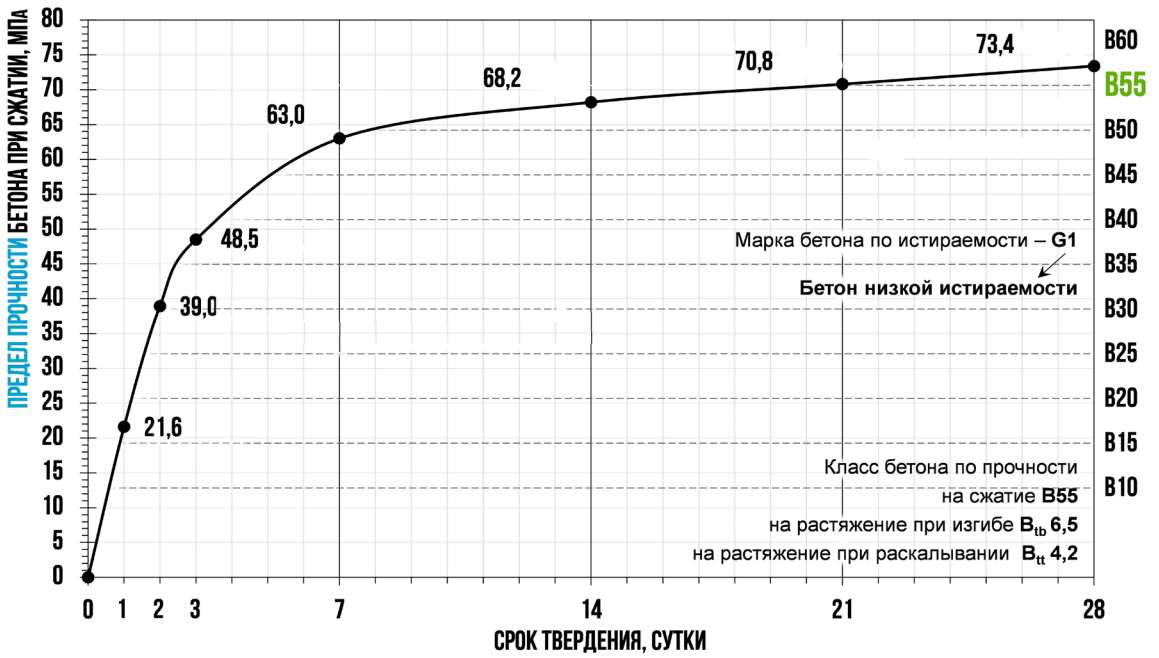


Рис. 4. Прочность бетона при сжатии

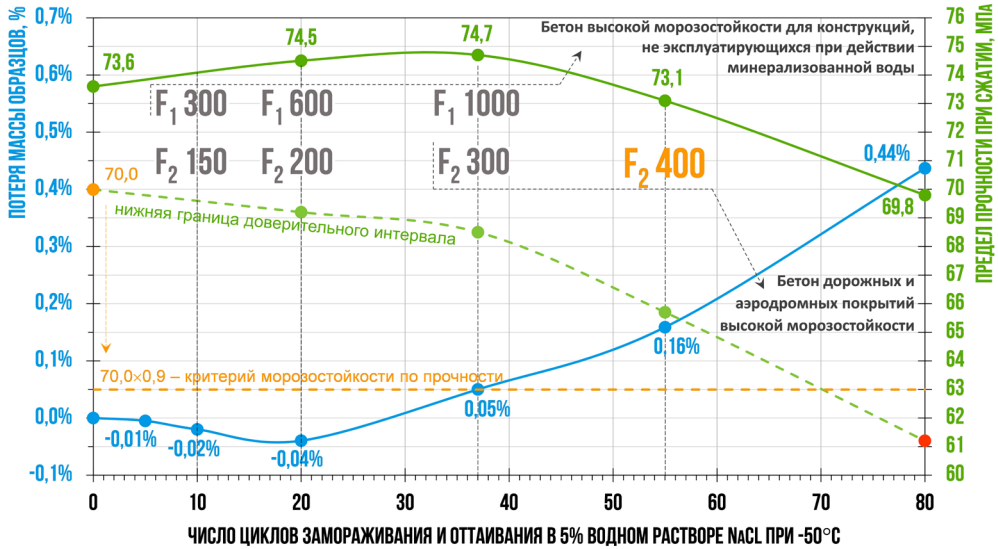


Рис. 5. Средние потери массы образцов и предел прочности бетона при сжатии в зависимости от числа ЦЗО

ментном камне бетона увеличивается количество химически связанной воды, содержание гидроксида кальция, CSH (I) и C2SH (C) фаз. Гидроксид кальция выделяется при гидратации минералов ПЦ, который затем вступает в пуццолановую реакцию с кремнезёмом и другими кислыми фазами шлака, формируя преимущественно гидросиликаты кальция пониженной основности или CSH (I) фазу. Существенный прирост содержания γ -гидрата C2S связан с гидратацией минерала шлака γ -C2S (шеннонита), которая активизировалась присутствующим $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Изменения фазового состава цементного камня бетона оценивали также в зависимости от числа ЦЗО, по краю и в центре образцов.

До 37 циклов (F_2300) в цементном камне значительно увеличилось количество всех гидратов, что вероятно связано с активацией цемента при ЦЗО, что подтверждается увеличением прочности до 37 циклов включительно (рис. 5). Однако, дальнейшее испытание до 80 циклов привело к существенному уменьшению количества гидратных фаз (рис. 5). Из изменения содержания гидратных фаз следует что разрушение бетона при морозной агрессии связано не только с открытой пористостью бетона, но и со стабильностью и стойкостью гидратных фаз цементного камня.

Рентгенофазовый анализ подтверждает присутствие в цементном камне бетона рассмотренных ранее гидратных фаз.

Заключение

На основе шлакопортландцемен Изменен предел прочности бетона на сжатие в зависимости от сроков твердения указаны на графике (рис. 4).

та получен быстротвердеющий высокопрочный водонепроницаемый морозостойкий твердеющий в нормальных условиях бетон, имеющий класс по прочности на сжатие B55, на растяжение при изгибе Btb 6.5, марку по истираемости G1, водонепроницаемости W16, морозостойкости F2400. Марка бетонной смеси по подвижности – П2, сохраняемость 70 минут.

Установлено, что гранулированный доменный шлак ЧМК содержит около 75% фаз

по массе, которые являются готовыми продуктами гидратации, из которых 8% ГСК типа CSH (I) и 67% ГСК типа C2SH (C).

Выявлено, что при обеспечении стеснённых условий ($V/C=0,27$) высокоэффективным суперпластификатором, указанными минералами шлака в составе ШПЦ способны быстро твердеть в нормальных условиях, набирать высокую прочность и формировать структуру цементного камня бетона с низкой открытой пористостью, что повышает прочность и морозостойкость бетона.

Показано, что основными гидратными фазами цементного камня разработанного бетона являются C2SH (C) и CSH (I) фазы.

Литература

1. ГОСТ 31384-2017. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии [Текст]. М.: Стандартинформ. – 2018. – 50 с.
2. СП 28.13330.2017. Защита строительных конструкций от коррозии. Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85 [Текст]. М.: Стандартинформ. – 2017. – 110 с.
3. ГОСТ 26633-2015. Бетоны тяжёлые и мелкозернистые. Технические условия [Текст]. М.: Стандартинформ. – 2017. – 12 с.
4. ГОСТ 13015-2012. Изделия бетонные и железобетонные для строительства. Общие технические требования. Правила приемки, маркировки, транспортирования и хранения [Текст]. М.: Стандартинформ. – 2014. – 41 с.
5. Титов М.М., Применение пластифицирующих добавок на основе эфиров поликарбоксилатов совместно с тепловой обработкой бетона [Текст] / М.М. Титов, Д.В. Шульгин / Актуальные вопросы строительства. Материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции. Новосибирск: издательство новосибирского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – С. 351-353.
6. Панфилов М.И. и др. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии [Текст]. М.: Металлургия. – 1987. – 238 с.
7. Сатарин В.И., Шлакопортландцемент. Основной доклад. VI Международный конгресс по химии цемента [Текст]. М.: б.и.–1974. – 32 с.
8. Сатарин В.И., Быстротвердеющий шлакопортландцемент [Текст] / В.И. Сатарин, Я.М. Сыркин, М.Б. Френкель / М.: Стройиздат. – 1970. – 152 с.
9. Сыркин Я.М., Химия и технология шлакопортландцемента [Текст] / Я.М. Сыркин, М.Б. Френкель / Киев: Госстройиздат УССР. – 1962. – 179 с.
10. Рояк С.М., Специальные цементы [Текст] / С.М. Рояк, Г.С. Рояк / М.: Стройиздат. – 1983. – 279 с.
11. Дмитриев А.М., Теоретические и экономические основы технологии многокомпонентных цементов [Текст] / А.М. Дмитриев, В.В. Тимашев / Цемент. – 1981. №10. – С.1-4.
12. Кузнецова Т.В. и др. Активные минеральные добавки и их применение [Текст] // Цемент. – 1981. №10. – С. 6-8.
13. Сыркин Я.М. и др. Минеральный состав и свойства добавки эффективного интенсификатора твердения шлакопортландцемента [Текст] // Журнал прикладной химии. 1979. – Т.52, №11. – С. 1680-1687.
14. Майков В.П., О роли добавок в твердении шлакопортландцемента и шлаковых минералов [Текст] / В.П. Майков, Б.В. Гусев, В.Б. Ратинов / Журнал прикладной химии. – 1976. Т.49, № 3. – С. 470-475.
15. Трофимов Б.Я., Регулирование морозостойкости бетона на шлакопортландцементных [Текст] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2007. №14(86). – С. 18-21.

16. Горшков В.С., Термография строительных материалов [Текст]. – М.: Стройиздат. – 1968.
17. Горшков В.С, Методы физико-механического анализа вяжущих веществ [Текст] / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев / Учеб. Пособие. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
18. Рамачандран В.С., Добавки в бетон. Справочное пособие [Текст] / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М.И. Колепарди и др. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
19. Кривобородов Ю.Р. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров [Текст] / Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Аналитический обзор ВНИИЭСМ. – М.: 1991. – Серия 1. Цементная промышленность. – 55 с.
20. Рамачандран, В. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение [Текст] / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
21. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 383с.
22. Косухин, М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами [Текст] / М.М. Косухин. – Белгород: Изд-во БГТУ им В.Г. Шухова, 2005. – 194 с.
23. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов [Текст] / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 343 с.
24. Швите, Г.Е. Гидроалюминаты и гидроферриты кальция [Текст] / Г.Е. Швите, У. Людвиг // Пятый международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 139-152.
25. Михайлов Н.В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем [Текст] // Коллоидный журнал, 1955. – Т.17. – С.107

References

1. GOST 31384-2017. Protection of concrete and reinforced concrete structures from corrosion [Text]. М. : Standartinform. – 2018. – 50 p.
2. SP 28.13330.2017. Corrosion protection of building structures. Updated edition of SNiP 2.03.11-85 [Text]. М. : Standard-form. – 2017. – 110 p.
3. GOST 26633-2015. Concrete is heavy and fine-grained. Specifications [Text]. М. : Standartinform. – 2017. – 12 p.
4. GOST 13015-2012. Concrete and reinforced concrete products for construction. General technical requirements. Rules for acceptance, labeling, transportation and storage [Text]. М. : Standartinform. – 2014. – 41 p.
5. Titov MM, Application of plasticizing additives based on ethers of polycarboxylates together with heat treatment of concrete [Text] / MM. Titov, D.V. Shulgin / Topical issues of construction. Materials of the VIII All-Russian Scientific and Technical Conference. Novosibirsk: publishing house of the Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering. – 2015. – P. 351-353.
6. Panfilov M.I. and other Processing of slags and waste-free technology in metallurgy [Text]. М. : Metallurgy. – 1987. – 238 p.
7. Satarin V.I., Slag Portland Cement. Keynote address. VI International Congress of Cement Chemistry [Text]. Moscow: b.i. – 1974. – 32 p.
8. Satarin V.I., Rapid-hardening slag portland cement [Text] / V.I. Satarin, Ya.M. Syrkin, M.B. Frenkel / М. : Stroyizdat. – 1970. – 152 p.
9. Syrkin Ya.M., Chemistry and technology of slag portland cement [Text] / Ya.M. Syrkin, M.B. Frenkel / Kiev: Gosstroyizdat of the Ukrainian SSR. – 1962. – 179 p.
10. Royak S.M., Special cements [Text] / S.M. Royak, G.S. Royak / М. : Stroyizdat. – 1983. – 279 p.
11. Dmitriev AM, Theoretical and economic foundations of the technology of multicomponent cements [Text] / A.M. Dmitriev, V.V. Timashev / Cement. – 1981. N. 10. – P.1-4.
12. T.V. Kuznetsova and other Active mineral additives and their application [Text] // Cement. – 1981. No. 10. – P. 6-8.
13. Syrkin Ya.M. and other Mineral composition and properties of the addition of

- an effective hardening intensifier of slag Portland cement [Text] // Journal of Applied Chemistry. 1979. – Т.52, №11. – P. 1680-1687.
14. Maikov VP, On the role of additives in the hardening of slag Portland cement and slag minerals [Text] / V.P. Maikov, B.V. Gusev, V.B. Ratinov / Journal of Applied Chemistry. – 1976.Т.49, N. 3. – P. 470-475.
 15. Trofimov B.Ya., Regulation of frost resistance of concrete on slag-Portland cements [Text] // Bulletin of SUSU. Series “Construction and architecture”. – 2007. N. 14 (86). – P. 18-21.
 16. Gorshkov VS, Thermography of building materials [Text]. – М.: Stroyizdat. – 1968.
 17. Gorshkov V.S., Methods of physical and mechanical analysis of binders [Text] / V.S. Gorshkov, V.V. Timashev, V.G. Savelyev / Textbook. Benefit. – М.: Higher. school, 1981. – 335 p.
 18. Ramachandran V.S., Additives to concrete. Reference manual [Text] / V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, M.I. Colepari et al. – М.: Stroyizdat, 1988. – 575 p.
 19. Krivoborodov Yu.R. Physicochemical properties of sulfated clinkers [Text] / Yu.R. Krivoborodov, S.V. Samchenko // Analytical review of VNIIESM. – М.: 1991. - Series 1. Cement industry. – 55 p.
 20. Ramachandran, V. Science of concrete: Physical and chemical concrete science [Text] / V. Ramachandran, R. Feldman, J. Baudouin. – М.: Stroyizdat, 1986. – 278 p.
 21. Kuznetsova, T.V. Physical chemistry of binders [Text] / T.V. Kuznetsova, I.V. Kudryashov, V.V. Timashev. – М.: Higher school, 1989. – 383p.
 22. Kosukhin, M.M. Regulation of the properties of concrete mixtures and concretes with complex additives with different hydrophilic groups [Text] / M.M. Kosukhin. – Belgorod: Publishing house of BSTU named after V.G. Shukhova, 2005. – 194 p.
 23. Sheikin, A.E. Structure and properties of cement concrete [Text] / A.E. Sheikin, Yu.V. Chekhovskiy, M.I. Brusser. – М.: Stroyizdat, 1979. – 343 p.
 24. Shvite, G.E. Hydroaluminates and calcium hydroferrites [Text] / G.Ye. Schwite, U. Ludwig // Fifth International Congress of Cement Chemistry. – М.: Stroyizdat, 1973. – P. 139-152.
 25. Mikhailov NV, Rebinder PA On the structural and mechanical properties of dispersed and high-molecular systems [Text] // Colloid journal, 1955. – Vol. 17. – p.107

Мясникова А.А.,

к.т.н., доцент кафедры «Архитектура», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия. E-mail: aakirsanova@susu.ru

Иванов И.М.,

аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия. E-mail: ivanov.im@bk.ru

Крамар Л.Я.,

д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия. E-mail: kramar-l@mail.ru

Myasnikova A.A.,

Ph.D., as. professor of the Department of Architecture, South Urals State University, c. Chelyabinsk, Russia. E-mail: aakirsanova@susu.ru

Ivanov I.M.,

postgraduate student of the Department of Building Materials and Products, South Ural State University, c. Chelyabinsk, Russia. E-mail: ivanov.im@bk.ru

Kramar L. Ya.

doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Building Materials and Products, South Ural State University, c. Chelyabinsk, Russia. E-mail: kramar-l@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2021