

ВЛИЯНИЕ ТОНКОМОЛОТОГО ШЛАКА НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Козлова И.В., Нечаев К.В.

Рассматривается способ введения в состав цемента тонкомолотого доменного гранулированного шлака (ДГШ) в результате сухого смешивания материала с добавкой. Тонкомолотый шлак был получен в вихревой струйной мельнице с ограничением верхних границ измельчения до 1 и 20 мкм (шлак 1, шлак 2, соответственно). Определен гранулометрический состав шлаков 1 и 2. Установлено, что преобладающий размер в шлаке 1 составляет 0,5 – 1 мкм; в шлаке 2 – 1 – 7 мкм. Тонкомолотый шлак (шлак 1, шлак 2) вводился в цемент, содержащий в своем составе в качестве активной минеральной добавки 15 % ДГШ (размер частиц – 40-60 мкм), в количестве 1, 3, 5% от содержания цемента. Целью исследования являлось изучение влияния добавки тонкомолотого шлака на строительно-технические, физико-механические, структурные характеристики цемента с минеральными добавками. Изучены сроки схватывания, определена нормальная плотность цементного теста с добавкой тонкомолотого шлака. Построены зависимости прочности и пористости цементного камня от времени гидратации образцов. Прочность цементов определяли по национальному стандарту ГОСТ 30744-2001. Пористость цементного камня определялась методом насыщения образцов инертной жидкостью. Установлено, что введение 3 – 5% шлака 1 и 1 – 3% шлака 2 обеспечивают повышение прочности цементного камня за первые сутки твердения в среднем на 37 – 44%; в марочном возрасте на 26 – 30 %, снижение пористости – на 17 – 28%. Показано, что введение тонкомолотой добавки шлака уплотняет и упрочняет структуру цементного камня. Установлено, что измельчение ДГШ до размера 1 мкм (шлак 1) проводить нецелесообразно, т.к. полученные результаты исследований сопоставимы с результатами при введении в состав цемента шлака 2.

Ключевые слова: тонкомолотый шлак, гранулометрический состав, цементный камень, прочность, пористость, степень гидратации

Введение. Разработка современных строительных материалов с заданными функциональными свойствами сопровождается в ряде случаев введением в состав вяжущего материала добавок природного и техногенного происхождения, способных к участию в структурообразовании твердеющей системы в качестве армокомпонента.

В настоящее время с нарастающим темпом развиваются нанотехнологии в строительном материаловедении, благодаря которым разрабатываются новые добавки, применяется современное оборудование для их получения и исследования, что позволяет управлять процессами структурообразования твердеющей системы на нануровне.

Перспективным направлением в развитии строительного материаловедения является получение тонкомолотого техногенного сырья и применение его в составе вяжущих композиций, что позволяет решить сразу две задачи: утилизировать техногенные отходы и

получать материалы с повышенными эксплуатационными свойствами.

Обзор литературы. При производстве металлургической продукции в больших количествах образуются шлаки, которые занимают значительные земельные площади и загрязняют токсичными соединениями природные ресурсы страны. Для улучшения экологической обстановки отходы производства перерабатываются и утилизируются. Одним из способов переработки металлургических шлаков является использование в производстве строительных материалов в качестве вторичных сырьевых ресурсов. Советскими учеными еще в конце XIX века были проведены исследования доменного шлака и организовано производство известково-шлакового цемента и шлакопортландцемента в нашей стране [1-4].

Несмотря на ряд преимуществ (низкая экзотермия, повышенная коррозионная и жароустойчивость и т.д.)

шлаковые цементы не получили массового распространения в гражданском строительстве, что связано с медленным набором прочности в начальные сроки твердения. Уже в начале 80-х годов XX столетия возникла проблема экономии энергии и природных ресурсов в стройиндустрии, которая в настоящее время еще больше возросла, что привело к переоценке и пересмотру отношения к использованию шлаков в производстве строительных материалов. Учеными были проведены исследования по разработке путей совершенствования шлаковых цементов, цементных и иных вяжущих композиций, содержащих в своем составе шлак [5-17].

Одним из способов, обеспечивающих повышение активности шлака, является термоактивация, которая заключается в сочетании резкого нагрева исходного материала с относительно короткой изотермической выдержкой, завершающейся резким охлаждением шлака [5]. Авторами [6] установлено, что применение двухстадийного измельчения шлако-портландцемента (ШПЦ) обеспечивает повышение прочности бетона во все сроки твердения. В работе [7] отмечено, что применение тепловлажностной обработки при твердении бетонов на шлако-портландцементе позволяет повысить прочность бетона на осевое растяжение и изгиб до 50% и в два раза повысить морозостойкость бетона. Еще одним способом решения проблемы медленного набора прочности ШПЦ является применение ускорителей твердения, комплексных добавок и супер-пластификаторов [8,9].

Для производства бетонов различного функционального назначения и композиционных материалов в последнее время стали использоваться сталеплавильные шлаки [10,11]. Для производства специальных видов цемента и бетонов на их основе применяются глиноземистые шлаки. Авторами [12-15] установлено, что применение минерализаторов, выбор режима охлаждения, оптимизация дисперсности шлака способствуют управлению его свойствами и получению цементов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

В работах [6,9,13-17] отмечено положительное влияние тонины шлака на свойства исследуемых цементов, что позволяет рассматривать его в качестве армокомпонента цементной матрицы. В связи с чем, были сформулированы цели и задачи исследования, которые заключаются в получении тонкомолотого шлака разной дисперсности и исследование его влияния на свойства портландцемента с минеральными добавками. Исследования влияния данного шлака на свойства бездобавочного портландцемента и ШПЦ были проведены ранее и представлены в работах [16,17].

Материалы и методы.

В настоящей работе в качестве объекта исследования использовались доменный гранулированный шлак, подверженный измельчению в лабораторной струйной мельнице LHL-1 с ограничением верхних границ измельчения до размеров частиц 1- и 20 мкм (шлак 1 и шлак 2, соответственно) и портландцемент с минеральными добавками. Портландцемент получали совместным помолем в лабораторной шаровой мельнице 85% клинкера, 15% ДГШ (размер частиц – 40-60 мкм) и 5% природного гипса до остатка на сите R008 = 6%. Характеристика доменного гранулированного шлака, включая химический и фазовый составы, коэффициент качества шлака и модуль основности, приведены в табл.1. Гранулометрический состав тонкомолотого шлака (ТМШ) представлен в табл. 2, 3, из которых следует, что преобладающие размеры шлаков 1 и 2 составляют 0,5 – 1 мкм и 1 – 7 мкм, соответственно. Химический и минералогический состав клинкера представлен в табл. 4.

Тонкомолотый шлак вводился в портландцемент с минеральными добавками путем сухого перемешивания добавки с цементом в количествах 1%, 3%, 5% от содержания цемента. Цементные образцы для исследований готовились затворением полученных смесей водой. Определение строительно-технических и физико-механических характеристик образцов проводилось по национальному стандарту ГОСТ 30744-2001. Пористость цементного камня определялась методом насыщения образцов инертной жидкостью.

Таблица 1 - Характеристика доменного гранулированного шлака

Химический состав шлака, %						Фазовый состав шлака, %		Коеф-фициент качества шлака Кк	Модуль основности Мо
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃ + FeO	Прочие	стекло	Кристаллическая фаза		
45,40	38,20	8,10	3,20	0,80	4,30	93,20	6,80	1,45	1,1

Таблица 2 – Гранулометрический состав шлака 1

Размер частиц, мкм	0-0,5	0,5-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0	4,0-5,0
Содержание фракций, масс.%	8,21	30,44	23,35	17,20	11,77	5,89	3,14

Таблица 3- Гранулометрический состав шлака 2

Размер частиц, мкм	0-1	1-5	5-7	7-10	10-15	15-20	20-30
Содержание фракций, масс.%	9	37	17	14	10	8	5

Таблица 4- Химический и минералогический состав клинкера

Химический состав клинкера (%)		Минералогический состав клинкера (%)	
CaO	62,75	Алит	60
SiO ₂	20,10		
Al ₂ O ₃	4,56	Белит	12
Fe ₂ O ₃	8,72		
MgO	1,99	Трехкальциевый алюминат	3
SO ₃	0,57	Алюмоферрит кальция	21
R ₂ O	1,58		

Результаты исследования

Для установления влияния тонкомолотых шлаков (шлака 1, шлака 2) на свойства портландцемента с минеральными добавками были проведены исследования нормальной густоты и сроков схватывания

цементного теста, испытания прочности на сжатие, определение степени гидратации и пористости образцов. Строительно-технические свойства образцов представлены в табл.5.

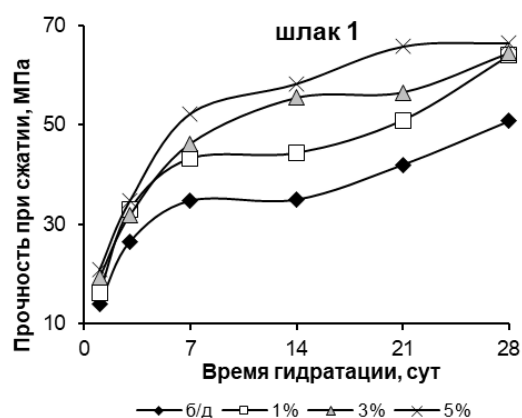
Таблица 5 – Строительно-технические свойства цементного теста

Вид добавки	Содержание добавки, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания цементного теста, ч-мин		Замедление процесса схватывания цементного теста, %	
			Начало	Конец	Начало	Конец
б/д	-	25,00	2-40	4-20	-	-
шлак 1	1	25,00	3-05	4-35	16	6
	3	25,00	3-15	4-45	22	10
	5	25,00	3-35	4-55	34	13
шлак 2	1	25,50	3-10	4-40	19	8
	3	25,50	3-20	4-55	25	13
	5	26,00	3-40	5-25	38	25

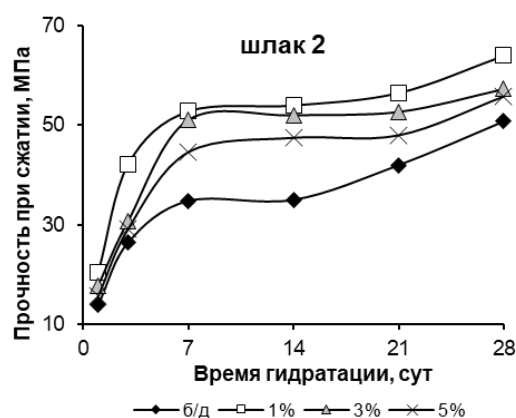
Результаты исследования водоцементного отношения образцов показали, что введение шлака 1 в цемент не повлияло на водопотребность цементного теста, введение шлака 2 привело к увеличению его водопотребности до 4%. Анализ сроков схватывания цементного теста показал, что введение в цемент тонкомолотых шлаков приводит к замедлению сроков

схватывания. Более медленное схватывание образцов наблюдается в начальный период схватывания. Также отмечено, что процесс схватывания замедляется с увеличением дисперсности и количества введенной добавки.

Влияние тонкомолотых шлаков на прочность цементного камня показана на рис. 1.



а



б

Рисунок 1 – Влияние тонкомолотых шлаков на прочность образцов на основе портландцемента с минеральными добавками: а) шлак 1; б) шлак 2.

Установлено, что введение тонкомолотых шлаков увеличивает прочность образцов во все сроки твердения. Наибольший прирост образцов обеспечивает введение 3 - 5% шлака 1 и 1 - 3 % шлака 2. За первые сутки твердения прочность образцов, содержащих 3 - 5%

шлака 1, увеличилась в среднем на 44 %; 1 - 3% шлака 2 - на 37%. В марочном возрасте отмечается увеличение прочности образцов в указанных выше пределах на 30 и 26%, соответственно.

Положительная роль тонкомолотого шлака отмечена в формировании структуры цементного камня, о чем свидетельствует снижение пористости образцов при а)

увеличении степени гидратации цементного камня (рис.2).

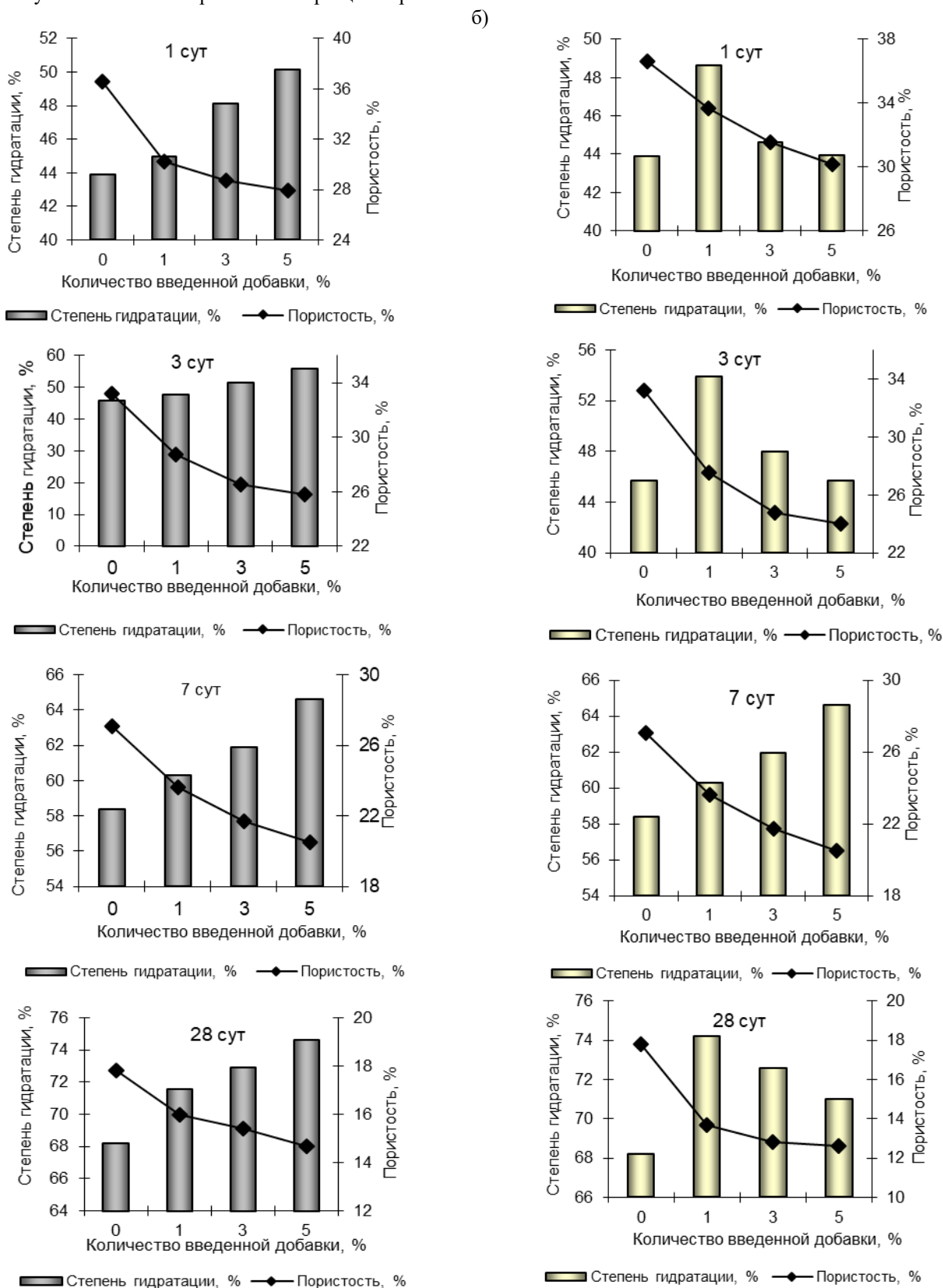


Рисунок 2 – Степень гидратации и пористость образцов в 1, 3, 7, 28 сут. твердения: а) шлак 1; б) шлак 2

Отмечается в образцах повышение степени гидратации и снижение пористости в структуре цементного камня уже с первых суток твердения. Для образцов, содержащих шлак 1 в количествах 3 – 5%, степень гидратации за первые сутки твердения увеличилась в среднем на 9 – 14%; для образцов, содержащих шлак 2 в количествах 1 – 3%, - на 2 – 9%. При этом пористость снизилась на 17 – 24 и 8 – 18%, соответственно. Наиболее интенсивно процесс гидратации протекает в образцах со шлаком 1. В образцах, содержащих 3 – 5% шлака 2, процесс гидратации протекает менее интенсивно, что связано с недостатком образования гидроксида кальция, необходимого для активации шлаковых зерен. Таким образом, шлак 2 в указанных пределах разбавляет исходную цементную систему.

В последующие сроки твердения также отмечается увеличение степени гидратации и снижение пористости в структуре цементного камня. В 28 суток твердения степень гидратации в образцах со шлаками 1 и 2 составляет 6 – 9%; пористость цементного камня снизилась на 10 – 18% и 23 – 29%, соответственно.

Результаты исследований позволили заключить, что тонкомолотый шлак в цементной матрице распределяется в качестве центров направленной кристаллизации, способствуя армированию твердеющей системе. Образуются новые кристаллогидратные образования, обеспечивающие уплотнение цементного каркаса и упрочнение твердеющей системы в целом. При этом отмечено, что шлак 2 способствует формированию более плотной структуры цементного камня.

Состав шлака 2 полифракционный (табл.3), вследствие чего более тонкие фракции обеспечивают образование большого количества центров кристаллизации; более «крупные» фракции, заполняя пространство между гидратирующимися частицами цемента, обеспечивают хорошее сцепление между ними и уплотнение структуры цементного камня, что согласуется с результатами работы [26]. Также установлено, что по остальным характеристикам образцы со шлаком 2 незначительно уступают образцам со шлаком 1. Это позволяет отказаться от применения шлака 1 в составе портландцемента с минеральными добавками, тем самым, исключить дополнительные затраты энергии на его сверхтонкое измельчение.

Литература:

1. Хигерович М.И. Работы русских ученых по технологии строительных вяжущих / Под ред. Б.Г. Скрамтаева. М: МИСИ, 1948. 36 с.
2. Федоров П.А., Абдуллин М.М., Потапова О.Г., Степанова М.Ю., Решетнев Г.В., Андриянова С.О. Изучение физико - механических свойств и долговечности бетона и железобетона. Вклад Н.А. Белелюбского в отечественное бетоноведение // История науки и техники. 2017. №6. С.66-74.
3. Бенин А.В. Профессор Н.А. Белелюбский и «Золотой век» механической лаборатории // Цемент и его применение. 2015. №3. С.140-141.

Выводы

1. При измельчении ДГШ в лабораторной струйной мельнице получены тонкомолотые шлаки (шлак 1 и шлак 2). Исследование гранулометрического состава шлаков показало, что в шлаке 1 преобладают частицы с размерами 0,5 – 1 мкм; в шлаке 2 – частицы с размерами 1 – 7 мкм.

2. При определении строительно-технических свойств цементов с тонкомолотыми шлаками установлено, что введение шлаков в состав цемента приводит к замедлению сроков схватывания, особенно в начальный период, при этом процесс схватывания замедляется с увеличением дисперсности и количества введенной добавки. Также установлено, что введение шлака 1 не влияет на водопотребность цементного теста, введение шлака 2 увеличивает его водопотребность до 4%.

3. При исследовании физико-механических свойств цементов с тонкомолотыми шлаками установлено, что введение шлаков увеличивает прочность образцов во все сроки твердения. Наибольший прирост прочности образцов обеспечивает введение 3 - 5% шлака 1 и 1 – 3 % шлака 2. За первые сутки твердения прочность образцов в среднем увеличилась на 37 - 44, в марочном возрасте на 26 – 30 %.

4. При исследовании структурных характеристик цементного камня с добавкой тонкомолотых шлаков отмечается снижение пористости образцов во все сроки твердения. В марочном возрасте в среднем пористость уменьшилась на 17 – 28 %.

5. Исследования характеристик образцов со шлаками показали, что тонкомолотый шлак в цементной матрице распределяется в качестве центров направленной кристаллизации, образуя новообразования, способствующие формированию более плотной и прочной структуры цементного камня.

6. Установлено, что результаты исследований образцов с добавками шлака 1 и 2 сопоставимы, что позволяет отказаться от применения шлака 1 в составе портландцемента с минеральными добавками, тем самым, исключить дополнительные затраты энергии на его сверхтонкое измельчение. Рекомендуемое количество добавки шлака 2 в составе портландцемента с минеральными добавками составляет 1 – 3% от содержания цемента.

References:

1. Khigerovich M.I. Works of Russian scientists on the technology of building binders / Ed. B.G. Skramtaeva. M: IISS, 1948. 36 p (in Russian).
2. Fedorov PA, Abdullin MM, Potapova OG, Stepanova M.Yu., Reshetnev G.V., Andrianova S.O. The study of physical and mechanical properties and durability of concrete and reinforced concrete. Contribution N.A. Beleyubsky into Russian concrete science. *History of science and technology*. 2017. №6. pp. 66-74 (in Russian).
3. Benin A.V. Professor N.A. Beleyubsky and the "Golden Age" of the mechanical laboratory. *Cement and its application*. 2015. №3. pp.140-141.

4. Ципурский И.Л., Коконова А.А., Данилова Е.Д., Ковченко И.В., Руденко М.И. Доменные гранулированные шлаки при производстве многокомпонентных цементных систем: технология производства и особенности применения // Транспортные сооружения. 2018. Т. 5. № 1. С. 1-8. DOI: 10.15862/18SATS118.
5. Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л. Термоактивация вяжущих свойств минеральных расплавов // Технологии бетонов. 2014. № 1 (90). С. 19-21.
6. Гусев Б.В., Ин И.Л.С., Кривобородов Ю.Р. Активация твердения шлакопортландцемента // Технологии бетонов. 2012. № 7-8 (72-73). С. 21-24.
7. Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я., Шульдяков К.В. Влияние количества шлака в цементе на морозостойкость тяжелого бетона // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 96-101.
8. Киль П.Н., Кирсанова А.А., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Добровольский И.П. Добавки-ускорители полифункционального действия для шлакопортландцементов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2014. Т. 14. № 2. С. 27-32.
9. Петрова Т.М., Смирнова О.М., Фролов С.Т. Свойства пластифицированных композиций портландцемент-доменный шлак с учетом электроповерхностных явлений // Вестник гражданских инженеров. 2011. № 2 (27). С. 118-123.
10. Загороднюк Л.Х. Сталеплавильный шлак - малоэнергоёмкий наполнитель композиционных материалов // Сухие строительные смеси. 2012. № 1. С. 14-15.
11. Уфимцев В.М., Коробейников Л.А. Шлаки в составе бетона: новые возможности // Технологии бетонов. 2014. № 6 (95). С. 50-53.
12. Самченко С.В., Дудолодова Т.Г. Влияние характера кристаллизации глиноземистого шлака на свойства глиноземистого цемента // Техника и технология силикатов. 2004. Т. 11. № 1-2. С. 24.
13. Самченко С.В., Лютикова Т.А., Кузнецова Т.В., Дудолодова Т.Г. Совершенствование свойств глинозёмистого цемента и его применение // Цемент и его применение. 2006. № 3. С. 46-48.
14. Самченко С.В., Зорин Д.А., Борисенкова И.В. Влияние дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня // Техника и технология силикатов. 2011. Т. 18. № 2. С. 12-14.
15. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов // Техника и технология силикатов. 2006. Т. 13. № 2. С. 2-7.
16. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента // Техника и технология силикатов. 2016. Т. 23. № 2. С. 19-23.
17. Козлова И.В. Влияние ультрадисперсной шлаковой составляющей на свойства и структуру цементного камня // Успехи современной науки. 2017. Т. 5. № 4. С. 7-11.
4. Tsipursky I.L., Kokonova A.A., Danilova E.D., Kovchenko I.V., Rudenko M.I. Domain granulated slags in the production of multicomponent cement systems: production technology and application features. *Transport facilities*. 2018. Vol. 5. No. 1. pp. 1-8. DOI: 10.15862 / 18SATS118.
5. Ufimtsev V.M., Kapustin F.L. Thermal activation of the binding properties of mineral melts. *Concrete Technologies*. 2014. № 1 (90). pp. 19-21.
6. Gusev B.V., In I.L.S., Krivoborodov Yu.R. *Activation of hardening of slag Portland cement* // Concrete Technologies. 2012. № 7-8 (72-73). pp. 21-24.
7. Trofimov B.Ya., Kramar L.Ya., Shuldyakov K.V. The influence of the amount of slag in cement on the frost resistance of heavy concrete. *Construction materials*. 2013. № 9. pp. 96-101.
8. Kiel P.N., Kirsanova A.A., Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Dobrovolsky I.P. Additives-accelerators of polyfunctional action for slag Portland cement. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Building and Architecture*. 2014. V. 14. № 2. pp. 27-32.
9. Petrova, TM, Smirnova, OM, Frolov, S.T. Properties of plasticized compositions of Portland cement-blast furnace slag taking into account electro-surface phenomena. *Bulletin of Civil Engineers*. 2011. № 2 (27). pp. 118-123.
10. Zagorodnyuk L.Kh. Steel slag - low-power filler of composite materials. *Dry building mixes*. 2012. № 1. pp. 14-15.
11. Ufimtsev V.M., Korobeinikov L.A. Slags in the composition of concrete: new opportunities. *Concrete Technologies*. 2014. № 6 (95). pp. 50-53.
12. Samchenko S.V., Dudoladova T.G. Influence of the nature of crystallization of alumina slag on the properties of alumina cement. *Technique and technology of silicates*. 2004. V. 11. No. 1-2. P. 24.
13. Samchenko S.V., Lyutikova T.A., Kuznetsova T.V., Dudoladova T.G. Improving the properties of alumina cement and its application // Cement and its application. 2006. № 3. pp. 46-48.
14. Samchenko S.V., Zorin D.A., Borisenkova I.V. The influence of the dispersion of alumina slag and sulfoaluminate clinker on the formation of the structure of cement stone. *Technique and technology of silicates*. 2011. V. 18. No. 2. pp. 12-14.
15. Samchenko S.V., Zorin D.A. The effect of the dispersion of the expanding component on the properties of cements. *Technique and technology of silicates*. 2006. T. 13. No. 2. pp. 2-7.
16. Samchenko S.V., Zemskova OV, Kozlova I.V. The effect of the dispersion of the slag component on the properties of slag Portland cement. *Technique and technology of silicates*. 2016. Vol. 23. No. 2. pp. 19-23.
17. Kozlova I.V. The influence of ultrafine slag component on the properties and structure of cement stone. *Successes of modern science*. 2017. V. 5. No. 4. pp. 7-11.