

УДК 691.32:666.943.4

**Л. Ф. Казанская, Ю. И. Макаров**Петербургский государственный университет путей сообщения  
Императора Александра I**Д. С. Григорьев**

Санкт-Петербургский Государственный архитектурно-строительный университет

**ПРОЧНОСТЬ И СТОЙКОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ  
ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

Проанализирована возможность использования техногенных образований в составах многокомпонентных вяжущих и приведены результаты исследований пористости камня подобных вяжущих как параметра, определяющего структуру и прочностные характеристики формирующегося при гидратации цементного камня.

При определении объемной доли пор использовались методы малоугловой рентгеновской дифракции (МРД), парамагнитного резонанса (ПМР) и секущей. Проведенные исследования позволили дать количественный анализ дисперсно-пористой структуры сульфатно-шлаковых композиций и отметить их повышенную сульфатостойкость при формировании бездефектной структуры камня по сравнению с классическими вяжущими, что свидетельствует о перспективном использовании комплексного подхода к изучению структуры многокомпонентных вяжущих и свойств бетонов на их основе.

многокомпонентные вяжущие, известесодержащие и сульфатосодержащие отходы, пористость, фазовый состав новообразований.

**Введение**

В последнее время использование многокомпонентных вяжущих на основе техногенного сырья при создании эффективных компонентов представляется весьма актуальным. Одной из разновидностей таких вяжущих являются сульфатно-шлаковые (СШВ), характеризующиеся более высокой водопотребностью, чем портландцемент, а также повышенной по сравнению с ним удобоукладываемостью. Они имеют более низкую экзотермию, более высокую стойкость в некоторых агрессивных средах и пониженные значения показателей морозостойкости. Вместе с тем представляет интерес детальное изучение пористой структуры и фазового состава новообразований СШВ и бетонов на их основе с учетом применения в качестве активаторов твердения шлака отходов производства химической промышленности.

**1 Анализ возможности использования техногенных образований в составах многокомпонентных вяжущих**

В качестве исходных материалов при изучении структурообразования сульфатно-шлаковых вяжущих были использованы металлургический шлак (слабокислый по модулю основности,  $M_o = 0,91$ ), известе- и сульфатосодержащие отходы (табл.).

Экспериментальные данные по апробации в составах СШВ в качестве активаторов твердения названных известе- и сульфатосодержащих отходов представлены на рис. 1 [1]. Опытные составы вяжущего готовились методом отдельного помола шлака, домола продуктов-активаторов приблизительно до дисперсности шлака.

Рентгенофазовый анализ показал, что данные составы имеют оптимальное соотношение между  $Al_2O_3$  и  $CaSO_4$ , способствующее

ТАБЛИЦА. Усредненный химический состав шлака, известе- и сульфатосодержащих отходов, масс. %

Отходы	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	Актив- ных СаО+ MgO	Cl	R <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Пока- затель затель рН
Металлургический шлак	35,7	40,1	5,5	14,4	0,9	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-	-
Известесодержащий отход № 1 (ИК № 1)	5-12	40-50	1,8-2,6	2,8-4,7	1-3	-	1-5	0,2-1,0	5-12	3-12	-	-	-	-
Известесодержащий отход № 2 (ИК № 2)	2-4,5	58-62	1,0-2,5	2,0	1,3-4,0	-	2-3	0,15-0,25	22-35	0,3-0,5	-	-	-	-
Известесодержащий отход № 3 (ИК № 3)	13-15	42-45	2-3	3-6	2,5-4,0	-	0,7	1,0-1,5	6-7	0,3-0,5	-	-	-	-
Сульфатосодержащий отход	45	31,5	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	0,4	1,4	94,3	2

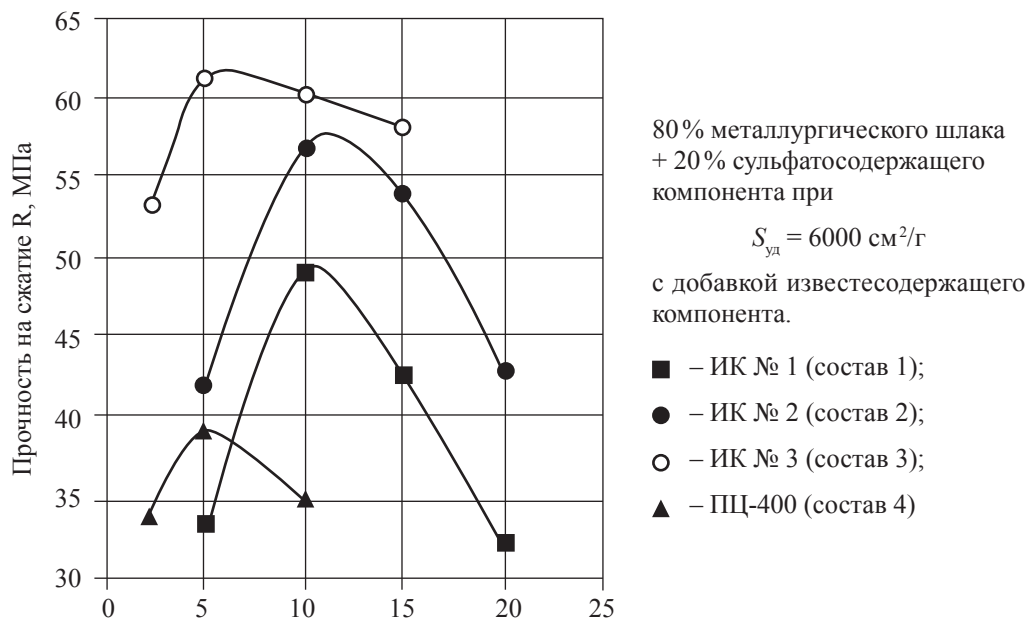


Рис. 1. Прочностные характеристики СШВ в зависимости от концентрации известсодержащего компонента нормально-влажностных условий твердения составов

одностадийному формированию высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция-эттрингита ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ), выполняющего армирующую роль в структуре цементного камня без проявления расширения, деструкции и увеличения в объеме [2], [3]. Критерием, обеспечивающим оптимальную скорость растворения фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является содержание в жидкой фазе раствора оксида кальция в количестве 0,6–0,8 г/л, что соответствует содержанию в составах СШВ извести или ее заменителей в количестве 1–1,2% (по  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ ). В этих условиях имеет место соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4 \approx 1/(3 \dots 5)$ , благоприятное для формирования и устойчивости эттрингита от перекристаллизации в моносульфат [1], [4]. Химическое связывание извести с глиноземом и сульфатом с образованием эттрингита при названных условиях вызывает растворение этих оксидов и обеспечивает поддержание оптимального режима растворения и гидратации. Наряду с эттрингитом (0,973; 0,388; 0,277; 0,256; 0,222 нм) основными продуктами гидратации представленного вяжущего являются тоберморитоподобные силикаты кальция (0,307; 0,280; 0,183; 0,167 нм), гидрогранаты (0,272; 0,280 нм), гидроалюминаты кальция (0,336; 0,280;

0,230; 0,204 нм), за счет которых происходит нарастание прочности вяжущего после полного связывания гипса.

## 2 Пористость и методы определения ее параметров

Структуру и прочностные характеристики цементного камня определяют не только продукты гидратации, но и система пор широкого по размерам спектра [2], [5], [6], в которой различают поры геля размером менее 0,1 нм, промежуточные (0,1–1 нм), капиллярные (1–10 нм) и макропоры (более 10 нм). Соответственно, общая пористость определяется суммой относительных объемов пор: гелевых  $\Pi_g$ , промежуточных  $\Pi_{пр}$ , капиллярных  $\Pi_k$  и макропор  $\Pi_m$  ( $\Pi_o = \Pi_g + \Pi_{пр} + \Pi_k + \Pi_m$ ). Размеры, концентрация и форма пор, задаваемые технологией изготовления цементного камня, оказывают существенное влияние на его свойства. Существует много методов определения размеров пор в твердых телах, из которых нами для количественного исследования распределения пор по размерам в образцах цементного камня СШВ были применены: ртутная по-

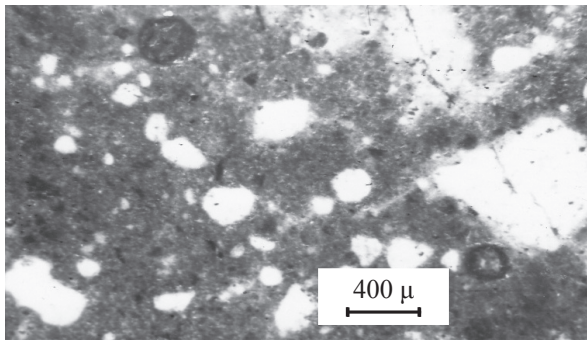
рометрия, малоугловая рентгеновская дифракция (МРД), электронная сканирующая и оптическая микроскопия, парамагнитный резонанс (ПМР).

Характерные фотографии пор представлены на рис. 2. При анализе структуры камня СШВ с добавкой ИК № 1 в количестве 10% от суммы шлака и сульфатосодержащего компонента (рис. 2а) можно отметить ярко выраженную гетерогенность и рельефность структуры, наличие различных фаз новообразований. На поверхности видны субмикропоры и субмикротрещины в количестве более 1%, которые мы рассматриваем как активные центры гидратации и полноправные элементы кристаллической структуры, нежели как ее случайные нарушения. Дефектность такого рода обусловлена тем, что накопления на поверхности до определенной концентрации приводят к уменьшению свободной энергии системы. Это очень важно с

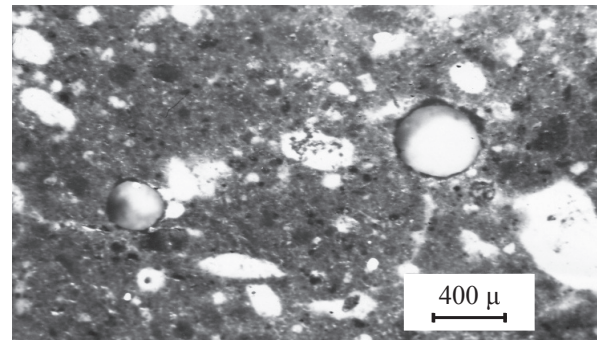
точки зрения образования твердых растворов.

Рассматривая структуру камня СШВ с добавкой 5% ИК № 2 (рис. 2б), можно увидеть выделяющиеся одноранговые замкнутые поры с шероховатой внутренней поверхностью и размерами менее 50 мкм, а также частицы новообразований и включения на поверхности субмикропор. На границе зоны контакта четко прослеживается реакционная (гидратационная) зона поверхностных новообразований. Дефектов же по сплошности зоны контактов не наблюдается. Можно зафиксировать и очень мелкие капиллярные поры, а также, в отличие от рисунка 2а, более равномерное моносферное распределение фаз новообразований.

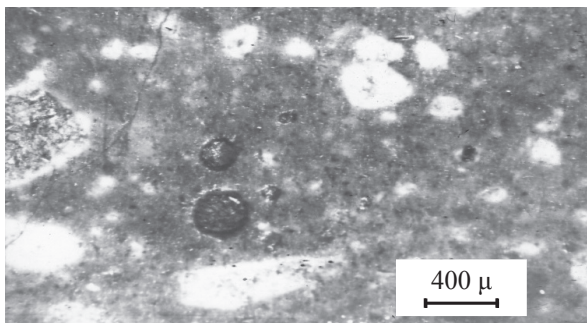
При использовании 10% ИК № 3 (рис. 2в) структура матрицы представляется менее пористой, чем в предыдущих случаях, с более равномерным распределением фаз ново-



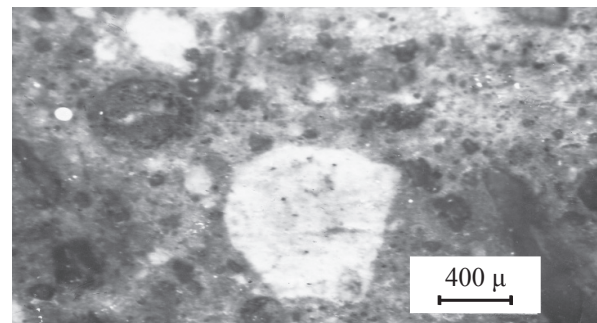
а



б



в



г

Рис. 2. Поровая структура цементного камня СШВ (составы 1–4, рис. 1), определенная методом оптической микроскопии шлифов

образований и локальным распределением замкнутых сферических пор. Наблюдается образование микротрещин как концентраторов напряжений гриффитского размера. В зафиксированном на границе контакта фазы новообразований (слева вверху) геле С-S-H отмечается войлокообразность форм.

В случае использования в виде щелочного активатора стандартного ПЦ-400 (рис. 2г) структура камня характеризуется как более рыхлая, многопористая, дефектная, с неоднородной плотностью.

Таким образом, можно констатировать, что с точки зрения структуры порового пространства использование в составах СШВ в качестве щелочных активаторов известе-содержащих отходов химической промышленности вместо стандартного ПЦ-400 представляется весьма эффективным.

С целью получения более надежной информации о поровой структуре материала нами были использованы два метода обработки данных. Определялись длины отрезков, приходящихся на поры вдоль выбранных секущих [7]. Как правило, на образце проводилось несколько десятков секущих (через весь образец) с целью набора достаточно большой статистики. В результате для каждого образца определялась полная длина секущих (сумма длин всех секущих) и некоторое множество отрезков секущих, приходящихся на поры. С учетом анализа разброса и обеспечения необходимой точности измерений для всех образцов было выбрано одинаковое число пересечений секущей с порами ( $\approx 200$ ). При этом полная длина секущей для разных образцов, естественно, была различной, что связано с разной их пористостью. Как показали наблюдения, форма пор (их сечение плоскостью), как правило, была близка к сферической (см. рис. 2).

Полученные значения количественного распределения пор альтернативными методами МРД и ПМР дали хорошие совпадения, что подтверждает справедливость допущения о сферичности пор в камне СШВ.

Обработка экспериментальных данных велась двумя способами. Первый способ (метод секущей) является стандартным и по-

зволяет с достаточной точностью определять объемную долю пор.

При этом величина объемной доли равна:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\sum I_i}{\sum L_i},$$

где  $\frac{\Delta V}{V}$  – объемная доля пор;  $\sum I_i$  – полная длина отрезков секущей, приходящейся на поры;  $\sum L_i$  – полная длина секущей.

Обработка вторым способом была направлена на то, чтобы получить реальное значение концентраций пор разных размеров, т. е. их распределение по размерам. Эта проблема является одной из сложнейших в стереологии, что обусловлено рядом обстоятельств. Два первых обстоятельства связаны с тем, что на шлифе наблюдается не диаметр поры, а некоторая длина секущей. Необходимо учитывать, что шлиф сечет пору случайным образом в одной плоскости, а сама секущая – в другой. Помимо этого, концентрация пор на шлифе зависит не только от их истинной объемной концентрации, но и от их размера. Учет этих обстоятельств даже для сферической поры является очень сложным. Для построения истинного распределения пор по размерам нами было использовано сочетание строгого стереологического подхода с математическим расчетом наиболее вероятного размера пор, исходя из набора длин секущих. Была рассчитана связь среднего значения длины секущей сферы (точнее, двух секущих в разных плоскостях) с ее диаметром, концентрацию же пор в некотором диапазоне диаметров определяли по стандартной методике.

Таким образом, в работе для всех образцов определялось значение объемной концентрации ( $1/\text{см}^3$ ) пор в нескольких диапазонах истинных диаметров пор (мкм). Разбивка по диапазонам шла через 30 000–50 000 нм. Такой довольно большой шаг разбивки объясняется тем, что концентрация мелких макропор (1000–30 000 нм) и их объемная доля оказались весьма малы, а при больших размерах наблюдается монотонный спад как концентрации  $N$ , так и величины объемной

доли. Сама величина объемной доли определялась для каждой фракции пор как:

$$\frac{\Delta V_i}{V} = N_i \cdot V_i,$$

где  $N_i$  – концентрация пор в соответствующем диапазоне размеров;  $V_i$  – средний объем пор в этом диапазоне.

Полная величина объемной доли будет при этом равна:

$$\frac{\Delta V}{V} = \sum \frac{N_i}{V_i}.$$

При этом суммирование проводится по всем фракциям размеров.

Критерием правильности такого подхода является равенство величин объемных долей суммарной пористости, определяемых двумя способами: методом секущей и методом суммирования фракционных объемов. Для всех образцов наблюдается хорошее совпадение этих величин, что свидетельствует о справедливости сделанных допущений и, соответственно, о правильности полученных кривых распределения концентрации  $N$  и фракционных объемных долей  $\frac{\Delta V_i}{V}$  по размерам.

### 3 Количественный анализ дисперсно-пористой структуры сульфатно-шлаковых композиций

Важным фактором, определяющим свойства бетона, является соотношение между порами вышеназванных четырех размеров. На основе результатов экспериментальных исследований можно дать следующее распределение пор по размерам (рис. 3) и констатировать следующее. Прочностные характеристики камня СШВ не уступают аналогичным параметрам стандартного вяжущего в виде ПЦ-400, общий показатель пористости которого выше, чем у СШВ. Однако во всех образцах СШВ сумма условно-замкнутых пор больше, чем у ПЦ-400, что отразилось на показателях морозостойкости, которые оказались ниже у всех образцов СШВ, чем у ПЦ-400. Известно, что увеличение составляющей С-S-H цементного камня повышает показатели морозостойкости бетона, в том числе и при низких температурах замораживания. Капиллярные поры, наоборот, представляют собой основные дефекты плотной структуры уложенного бетона, поскольку они благоприятствуют миграции воды, которая может замерзнуть в них при обычных условиях охлаждения, и выступают как микротрещины гриффитского размера [6].

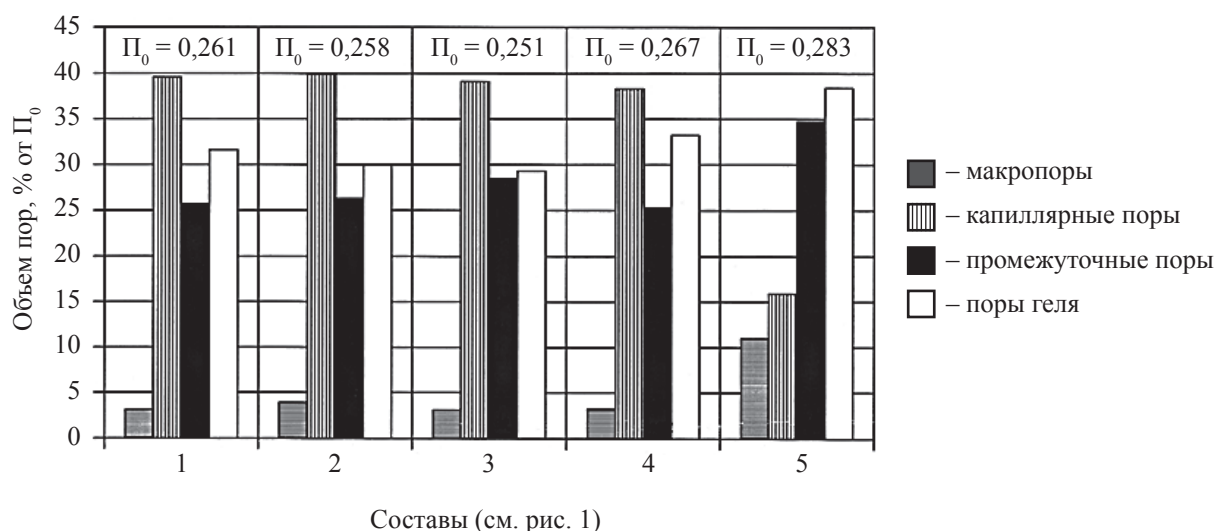


Рис. 3. Распределение пор по размерам в СШВ (составы 1–4) и ПЦ-400 (состав 5)

Общеизвестным фактором является то, что в СШВ стабильность и устранение сульфатной агрессии определяется природой продуктов гидратации. И к тому же при сульфатной коррозии капиллярные поры и микропоры не участвуют в размещении осадка новообразований, большая часть которого отлагается в промежуточных порах. Из рис. 3 видно, что по полученным данным в СШВ суммарный объем этих пор значительно ниже, чем у ПЦ, что, наряду с особенностями продуктов гидратации, обуславливает повышенную сульфатостойкость СШВ при формировании более бездефектной структуры камня.

## Заключение

Представленные в статье данные позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Прочностные характеристики рассмотренных СШВ не уступают стандартному ПЦ-400. Данный факт мы объясняем тем, что в СШВ при оптимальном соотношении извести и гипса [2] происходит одностадийное формирование кристаллов этtringита как армирующих упругих волокон в пластичной матрице цементного камня с высоким модулем упругости ( $E = 75 \cdot 10^3$  МПа) по сравнению с низкоосновным С-С-Н ( $E = 5-6 \cdot 10^3$  МПа).

2. Из-за высокого содержания капиллярных пор в составах СШВ морозостойкость названных вяжущих (45–55 циклов) уступает ПЦ-400 (115 циклов), однако по абсолютным величинам соответствует действующим нормам.

3. Повышенная сульфатостойкость СШВ объясняется не только химическим и минералогическим составом компонентов вяжущего, своеобразным характером процессов и природой продуктов твердения, но и отличительными признаками порового пространства. Предполагая, что наибольшее количество осадка новообразований при сульфатной агрессии размещается в промежуточных порах (в СШВ – 25–28%, в ПЦ – 400–35%),

можно отметить, что при оценке сульфатостойкости СШВ следует учитывать главным образом эту группу пор, относительный объем которых и будет определять коррозионную устойчивость цементного камня, раствора, бетона.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективном использовании комплексного подхода к изучению структуры СШВ и свойств бетонов на их основе.

## Библиографический список

1. Сульфатно-шлаковые вяжущие и бетоны на их основе : дис. ... докт. техн. наук / Л. Ф. Ямалтдинова. – Санкт-Петербург, 2000. – 326 с.
2. Vulkov, V., Delchev, N., Nikonova, N. (1992). Chemical capturing of metallurgical slag in the conditions of granulating. *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, 3, 115–119.
3. Методологические аспекты получения многокомпонентного минерального вяжущего на основе техногенных отходов промышленности / Г. В. Бондаренко, В. С. Грызлов, А. Г. Каптюшина // *Строительные материалы*. – 2012. – № 3. – С. 26–29.
4. Активированные шлаковые вяжущие на основе промышленных отходов предприятий Урало-Башкирского региона / В. В. Бабков, П. Г. Комохов, А. А. Шатов, Р. Н. Мирсаев, А. А. Оратовская, И. В. Недосеко, А. Е. Чуйкин, Л. Ф. Ямалтдинова // *Цемент*. – 1998. – № 2. – С. 37–40.
5. Объемные изменения в реакциях гидратации и перекристаллизации минеральных вяжущих веществ / В. В. Бабков, П. Г. Комохов, Р. Н. Мирсаев, А. Е. Чуйкин и др. // *Цемент*. – 1998. – № 4. – С. 16–19.
6. Структурная механика и теплофизика легкого бетона / П. Г. Комохов, В. С. Грызлов. – Вологда : Изд-во Вологодского НЦ, 1992. – С. 13.
7. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемской. – Москва : Энергоиздат, 1985. – С. 67–70.