

Мечай Александр Анатольевич, кандидат технических наук, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета
Барановская Екатерина Ивановна, младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АВТОКЛАВНЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

MODIFIED AERATED CONCRETE BASED ON THE ELECTRIC FURNACE SLAG

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по использованию в качестве сырьевого компонента ячеистобетонной смеси очищенного от металлических включений тонкомолотого электросталеплавильного шлака с сульфалоюмоферритной добавкой в качестве активатора его твердения, что позволило обеспечить формирование хорошо закристаллизованной структуры продуктов гидросиликатного твердения, представленных алюминий- и железозамещенными гидросиликатами кальция различной основности и этtringитоподобными соединениями. Указанные изменения состава и структуры бетона явились предпосылкой для повышения прочности, морозостойкости, снижения гигроскопичности, усадочных деформаций, теплопроводности.

ABSTRACT

This article is about the results of the researches dedicated to the using as a raw material component electric furnace slag refined of metal inclusions with sulpheralumoferrite additives as an activator of hardening of the aerated concrete mix. This made it possible to form well - crystallized structure of the hydrasilicate hardening products which are aluminium- and ironsubstituted hydrasilicates of calcium with the different basicity and ettringitelike compounds. Indicated changes of the composition and structure of the concrete became the background of the considerable increase of hardness, frost resistance and decrease of water absorption, shrink deformation, heat conduction.

ВВЕДЕНИЕ

Ячеистый бетон автоклавного твердения в настоящее время является одним из наиболее востребованных стеновых строительных материалов в Республике Беларусь. Однако, несмотря на свои многочисленные достоинства, он имеет ряд таких существенных недостатков как гигроскопичность, усадка, недостаточное по современным строительным нормам термосопротивление материала с маркой по плотности D500, а также невысокие прочностные показатели бетона с марками по плотности D300–D400. Кроме того, традиционные сырьевые смеси для его производства содержат такие дорогостоящие и энергоемкие сырьевые компоненты, как цемент и известь. В то же время мировая техническая политика направлена на максимально полное их замещение техногенным сырьем. В связи с этим важной задачей является максимальное вовлечение в производство данного материала отходов промышленности при одновременном улучшении его физико-механических и теплофизических свойств.

Из доступных альтернативных сырьевых материалов для получения ячеистого бетона с улучшенными физико-механическими характеристиками в работе был использован электросталеплавильный шлак Белорусского металлургического завода (БМЗ, г. Жлобин), подвергнутый предварительной переработке. В отвалах БМЗ накопилось около 10 млн. т шлака, оказывающего серьезную нагрузку на экологию региона. Ежегодный прирост данного отхода составляет 200-250 тыс.т. В результате переработки шлака на предприятии путем дробления образуется 40-50 % щебня, который используется в дорожном строительстве, а оставшиеся 50-60 % представляют собой фракцию 0-5 мм и накапливаются в отвалах. В странах Евросоюза электросталеплавильный шлак используется частично для дорожного строительства и получения каменной шлаковаты, а значительная часть (свыше 50 %) подвергается захоронению в отработанных шахтах и карьерах. Главным препятствием в использовании данного отхода в производстве строительных материалов является наличие в частицах шлака тонкодисперсных стальных включений («корольков»), которые не поддаются магнитной сепарации и значительно затрудняют помол материала, а при твердении вяжущей системы вызывают ее разупрочнение. Кроме того, за счет неполной гидратации белитовой фазы в последующем

(через 1-1,5 года) происходит силикатный распад (модификационный переход $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), сопровождающийся увеличением объема и разрушением материала.

Решение указанных проблем позволит осуществить эффективное использование шлака в ячеистобетонной смеси при условии его дополнительной химической активации и получить материал с высокими прочностными показателями, физико-механическими и теплофизическими свойствами. Кроме того, при частичной замене цемента на шлак можно добиться значительно меньшего содержания воды в исходной смеси вследствие ее меньшей водопотребности, что позволит снизить энергозатраты при автоклавной обработке, а также влажность готовых изделий, влияющую на основные эксплуатационные свойства. Актуальность исследований в данном направлении связана также с возможностью крупнотоннажной утилизации такого отхода, как электросталеплавильный шлак, и с обеспечением новых требований к нормативному сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций, заложенных в изм. № 1 к ТКП 45-2.04-43-2006 «Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования», – не менее $3,2 \text{ м}^2\cdot\text{°C}/\text{Вт}$. Для получения требуемых теплофизических характеристик необходим материал со средней плотностью $300\text{-}400 \text{ кг}/\text{м}^3$, обладающий классом по прочности на сжатие не менее В1.

На основании результатов предыдущих исследований [1-2] была синтезирована добавка – сульфоалюмоферритный аналог сульфоалюминатного модификатора РСАМ, который производится в Республике Беларусь в соответствии с СТБ 2092-2010 «Добавка РСАМ для бетонов и строительных растворов» (далее по тексту – сульфоалюмоферритная добавка САФД), оказывающая влияние на процессы твердения и формирования прочной гидросиликатной матрицы бетона, а также выступающая в роли активатора шлака, позволяющего наиболее полно использовать его вяжущий потенциал.

Таким образом, целью работы являлась разработка составов и изучение основных физико-механических и теплофизических свойств ячеистого бетона автоклавного твердения с использованием очищенного от металлических включений тонкомолотого электросталеплавильного шлака в условиях его химической активации.

ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА В ПРОИЗВОДСТВЕ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

Принципиальным отличием в использовании данного шлака от известных исследований является его предварительная очистка от металлических включений («корольков») по технологиям, разработанным УП «НПО «Центр» и ИП «Ордтех групп», которые предусматривают помол шлака с последующей воздушной сепарацией [3], а также автоклавная обработка бетона в условиях химической активации, обеспечивающая необходимую полноту гидратации белитовой фазы шлака. Это предотвращает в последующем силикатный распад за счет отсутствия в структуре бетона негидратированного β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, а также способствует гидратации других фаз шлака, являющихся инертными либо малоактивными в обычных условиях твердения. Стоимость очищенного от металла тонкомолотого шлака по предварительным оценкам составит 5-8 у.е. за 1 тонну в зависимости от аппаратурного оформления процесса помола.

Предпосылкой для выбора шлака в качестве одного из компонентов сырьевой смеси автоклавного ячеистого бетона являлся анализ его усредненного химического состава (мас. %): CaO —48,04; SiO_2 —23,34; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ —12,13; Al_2O_3 —9,00; MgO —4,52; MnO —2,98), который позволил предположить присутствие в нем минералов, обладающих вяжущими свойствами. Рентгенофазовый анализ показал, что минералогический состав используемого в работе шлака характеризуется наличием β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, мервинита $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, монтичеллита $\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ранкинита $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, а также железосодержащих фаз — $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ и магнетита Fe_3O_4 . Из указанных минералов наибольшей вяжущей способностью обладает β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, однако при гидротермальной обработке в условиях химической активации возможно проявление вяжущего потенциала в различной степени и остальными соединениями.

Известно, что гидратационная активность металлургических шлаков в значительной степени определяется содержанием в них стеклофазы, которая вследствие своей неупорядоченной структуры является термодинамически неустойчивой и обладает

повышенным запасом внутренней химической энергии. Медленное естественное охлаждение шлака в производственных условиях не позволяет обеспечить преобладание стеклофазы и обуславливает возможное колебание ее содержания внутри и на поверхности шлакового расплава. Исходя из результатов рентгенофазового анализа невозможно установить количественное соотношение между стекловидной и кристаллической фазами в исследуемом шлаке, которое во многом определяет стабильный характер его вяжущей способности. На основании этого с указанных участков охлажденного расплава были отобраны пробы шлака, из которых изготавливались шлифы. Шлифы изучались при помощи просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1). На основании анализа электронно-микроскопических снимков с помощью «точечного» метода производилась оценка объемных долей стекловидной и кристаллической фаз в исследуемых образцах. Указанный метод заключается в том, что на исследуемую структуру накладывается условная сетка, подсчитывается число точек, лежащих в сечении микрочастиц исследуемой фазы, и далее определяется ее объемная доля как отношение числа точек, попавших на частицы фазы к общему числу точек в сетке. Установлено, что объемная доля стеклофазы в шлаке на поверхности и внутри расплава колеблется в пределах 0,20-0,25, кристаллической фазы – 0,75-0,80.

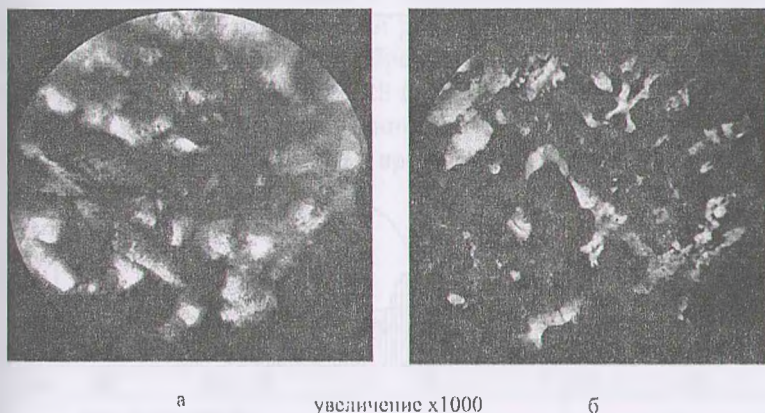


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок шлифов шлака: а – с поверхности шлакового расплава; б – изнутри шлакового расплава

Незначительные колебания объемных долей стекловидной и кристаллической фаз имеют место из-за невысокой вязкости расплава, что обусловлено химическим составом шлака и, в частности, пониженным содержанием SiO_2 и существенным содержанием MgO и оксидов железа. Поэтому при медленном охлаждении происходит достаточно быстрая и равномерная кристаллизация по всему объему массива.

Высокое содержание кристаллической фазы в шлаке предопределяет его пониженную гидратационную активность в обычных условиях твердения. В то же время автоклавная обработка с одновременной химической активацией может обеспечить максимально полную гидратацию не только стеклофазы, но и кристаллических минералов, которые в обычных условиях твердения проявляют слабую вяжущую способность либо являются инертными.

Очищенный от металла молотый шлак характеризовался отсутствием остатка на сите № 008 и удельной поверхностью 450-500 $\text{м}^2/\text{кг}$. Фракционный состав определяли на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22» (рис. 2). Распределения частиц в указанных диапазонах (мкм) было следующим, мас. %: 0-1 – 1,76; 1-5 – 14,08; 5-10 – 21,13; 10-35 – 47,53; 35-70 – 15,50.

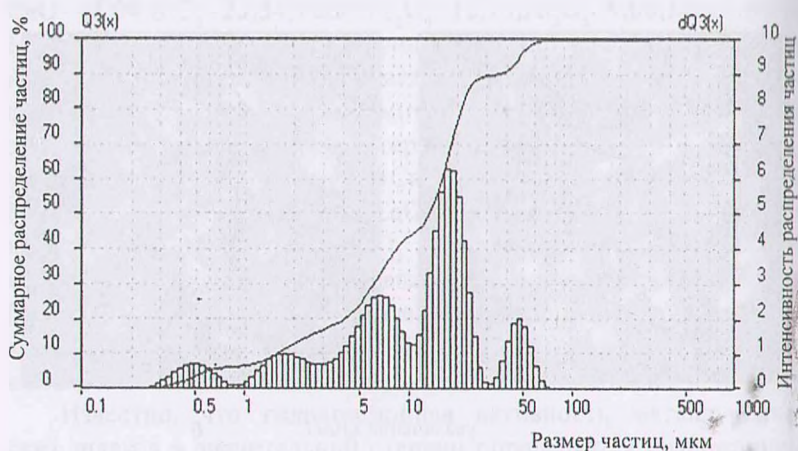


Рис. 2. Фракционный состав шлака

С целью изучения целесообразности использования шлака в исследуемой системе были использованы модельные смеси, включающие подготовленный шлак и активизаторы его твердения – известь, присутствующую в ячеистобетонной смеси, и добавку САФД, вводимую дополнительно. Указанная добавка была получена путем обжига при 1000 °С смеси отвального фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод», мела месторождения «Колядичи» и железистого кека (отход ООО «Николаевский глиноземный завод», Украина), который в настоящее время используется на белорусских цементных заводах (мас. %: Fe_2O_3 – 55,81; Al_2O_3 – 11,94; SiO_2 – 7,44; CaO – 6,32; Na_2O – 4,65; TiO_2 – 3,68; SO_3 – 0,91; пп – 9,25), с последующим помолом спека до удельной поверхности 450-500 м²/кг. Добавка САФД была предназначена для интенсификации гидросиликатного твердения, гидратации шлаковой составляющей и кристаллизационных процессов при формировании структуры ячеистого бетона [4]. Производство добавки осваивается в ЗАО «Парад» (г. Минск).

Составы модельных смесей для изготовления образцов приведены в таблице 1.

Образцы готовились из пластичного теста при водовяжущем отношении 0,4, что позволило обеспечить наиболее полное протекание реакций гидратации и гидролиза стекло- и кристаллической фаз шлака. При помощи рентгенофазового анализа были изучены продукты твердения образцов, хранившихся в воздушно-влажностных условиях в течение 28 сут., и после автоклавной обработки при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 179 °С и времени изотермической выдержки 6 ч.

Таблица 1/
Составы модельных смесей

| Номер состава | Содержание компонентов, мас. % | | |
|---------------|--------------------------------|---------|------|
| | шлак БМЗ | известь | САФД |
| 1 | 100 | – | – |
| 2 | 95,0 | 5,0 | – |
| 3 | 98,0 | – | 2,0 |
| 4 | 93,0 | 5,0 | 2,0 |

Рентгенофазовый анализ образцов показал значительное изменение состава продуктов твердения в присутствии извести и добавки САФД. Шлаковые образцы состава 1 характеризовались наличием γ - и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, гидросиликатов магния $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также гидросиликата кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. По значительному снижению интенсивности дифракционных отражений ларнита β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, повышению интенсивности рефлексов гидросиликата кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, а также дополнительному появлению низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(I) установлено, что автоклавная обработка способствует более полной гидратации основных фаз шлака.

Введение в сырьевую смесь в качестве активатора твердения извести обусловило щелочную активацию процесса гидратации шлаковых минералов по сравнению с составом 1, о чем свидетельствовало значительное увеличение интенсивности дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита. На рентгенограммах указанных образцов после автоклавной обработки также фиксируются рефлексы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который в реальной ячеистобетонной смеси будет вступать во взаимодействие с SiO_2 с образованием гидросиликатов кальция различной основности. Шлаковые образцы с добавкой САФД (состав 3) также характеризовались снижением интенсивности дифракционных отражений ларнита по сравнению с составом 1 и повышением интенсивности максимумов гидросиликатов кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, CSH(I). На основании анализа состава продуктов твердения модельных смесей установлено, что использование комплексного активатора приводит к синергетическому эффекту, который заключается в значительном повышении степени закристаллизованности продуктов твердения и отсутствии негидратированного белита после автоклавной обработки, по сравнению с составами 1-3.

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность комплексного подхода к использованию электросталеплавильного шлака в составе ячеистобетонных смесей, а именно необходимость его предварительной очистки от металлических включений и автоклавной обработки с одновременной химической активацией.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

В качестве основных сырьевых компонентов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения с маркой по плотности D400 использовались портландцемент марки М500 без активных минеральных добавок, известь негашеная кальциевая 3-го сорта с содержанием активных СаО и MgO 72-73 % (ОАО «Красносельскстройматериалы»), песок кварцевый с содержанием общего SiO₂ не менее 85 %, алюминиевая пудра марки ПАП-1 (в соответствии с СТБ 1570-2005). Образцы ячеистого бетона подвергались гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа по режиму: подъем температуры и давления – 1 ч 30 мин, изотермическая выдержка – 6 ч, снижение давления и температуры, выпуск пара – 40 мин.

Для определения оптимального состава ячеистобетонной смеси на основе шлака с добавкой САФД в качестве активатора твердения (1,5 % от массы сухих компонентов) были приготовлены образцы с различным соотношением компонентов. Шлак вводили взамен 30-70 мас. % известково-песчаного вяжущего, 10-50 мас. % портландцемента и 20-90 мас. % кварцевого песка в песчаном шламе по сравнению с традиционными составами. Составы сырьевых смесей для получения бетона с маркой по плотности D400, а также его основные физико-механические характеристики представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что максимальным приростом прочности по сравнению с контрольными обладают образцы ячеистого бетона составов 32-33 (в 2,1 раза), 40-42 (в 1,9-2,0 раза).

Аналогичная тенденция повышения прочностных показателей наблюдается и для других марок по плотности (D200-D300, D500). Основные физико-механические свойства бетона оптимальных составов с указанными марками приведены в таблице 3.

Таким образом, установлена возможность получения ячеистого бетона с марками по плотности D200-D500 на основе электросталеплавильного шлака в условиях его химической активации сульфоалюмоферритной добавкой с улучшенными физико-механическими свойствами.

Таблица 2. Физико-механические свойства ячеистого бетона с маркой по плотности D400 в зависимости от состава сырьевой смеси

| № состав | Процент замены кварцевого песка в песчаном шламе, мас. % | Процент замены известково-песчаного вяжущего, мас. % | Процент замены цемента, мас. % | Средняя плотность бетона, кг/м ³ | Предел прочности при сжатии, МПа | Коэффициент конструктивного качества [5] |
|----------|--|--|--------------------------------|---|----------------------------------|--|
| 1 | 90 | 30 | 10 | 390,2 | 0,80 | 52,5 |
| 2 | | 50 | 10 | 387,4 | 0,83 | 55,3 |
| 3 | | 70 | 10 | 383,3 | 0,86 | 58,5 |
| 4 | | 30 | 30 | 400,1 | 0,89 | 55,6 |
| 5 | | 50 | 30 | 391,2 | 0,86 | 56,2 |
| 6 | | 70 | 30 | 399,1 | 0,85 | 53,4 |
| 7 | | 30 | 50 | 401,7 | 0,87 | 53,9 |
| 8 | | 50 | 50 | 400,2 | 0,80 | 50,0 |
| 9 | | 70 | 50 | 389,9 | 0,81 | 53,3 |
| 10 | 80 | 30 | 10 | 396,5 | 0,79 | 50,3 |
| 11 | | 50 | 10 | 393,2 | 0,83 | 53,7 |
| 12 | | 70 | 10 | 397,8 | 0,82 | 51,8 |
| 13 | | 30 | 30 | 401,2 | 0,87 | 54,1 |
| 14 | | 50 | 30 | 400,1 | 0,89 | 55,6 |
| 15 | | 70 | 30 | 374,4 | 0,87 | 62,1 |
| 16 | | 30 | 50 | 399,1 | 0,88 | 55,2 |
| 17 | | 50 | 50 | 390,3 | 0,83 | 54,5 |
| 18 | | 70 | 50 | 392,6 | 0,80 | 51,9 |
| 19 | 70 | 30 | 10 | 399,9 | 0,89 | 55,7 |
| 20 | | 50 | 10 | 402,2 | 0,92 | 56,9 |
| 21 | | 70 | 10 | 400,9 | 0,90 | 56,0 |
| 22 | | 30 | 30 | 382,6 | 0,94 | 64,2 |
| 23 | | 50 | 30 | 387,5 | 0,94 | 62,6 |
| 24 | | 70 | 30 | 380,5 | 0,95 | 65,6 |
| 25 | | 30 | 50 | 385,3 | 0,93 | 62,6 |
| 26 | | 50 | 50 | 387,8 | 0,88 | 58,5 |
| 27 | | 70 | 50 | 390,0 | 0,87 | 57,2 |
| 28 | 50 | 30 | 10 | 380,9 | 1,40 | 96,5 |
| 29 | | 50 | 10 | 391,3 | 1,49 | 97,3 |
| 30 | | 70 | 10 | 397,4 | 1,58 | 100,0 |
| 31 | | 30 | 30 | 370,8 | 1,60 | 116,4 |
| 32 | | 50 | 30 | 377,7 | 1,63 | 114,3 |
| 33 | | 70 | 30 | 372,3 | 1,62 | 116,9 |
| 34 | | 30 | 50 | 383,5 | 1,60 | 108,8 |
| 35 | | 50 | 50 | 391,0 | 1,58 | 103,3 |
| 36 | | 70 | 50 | 390,7 | 1,47 | 96,3 |
| 37 | 30 | 30 | 10 | 400,1 | 1,41 | 88,1 |
| 38 | | 50 | 10 | 402,6 | 1,50 | 92,5 |
| 39 | | 70 | 10 | 393,6 | 1,53 | 98,8 |
| 40 | | 30 | 30 | 388,8 | 1,60 | 105,8 |
| 41 | | 50 | 30 | 394,2 | 1,62 | 104,3 |
| 42 | | 70 | 30 | 386,2 | 1,54 | 103,3 |

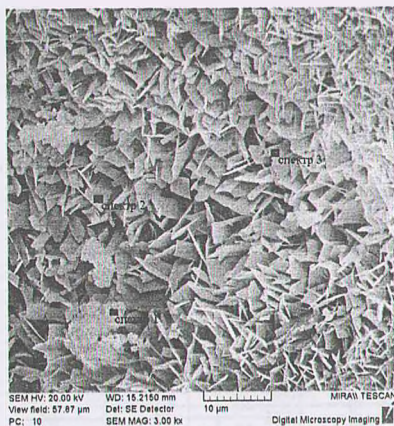
| № состава | Процент замены кварцевого песка в песчаном шлаке, мас. % | Процент замены известково-песчаного вяжущего, мас. % | Процент замены цемента, мас. % | Средняя плотность бетона, кг/м ³ | Предел прочности при сжатии, МПа | Коэффициент конструктивного качества [5] | |
|--|--|--|--------------------------------|---|----------------------------------|--|--|
| 43 | 20 | 30 | 50 | 380,7 | 1,50 | 103,5 | |
| 44 | | 50 | 50 | 385,5 | 1,48 | 99,6 | |
| 45 | | 70 | 50 | 398,4 | 1,48 | 93,2 | |
| 46 | | 30 | 10 | 392,2 | 1,33 | 86,5 | |
| 47 | | 50 | 10 | 390,3 | 1,38 | 90,6 | |
| 48 | | 70 | 10 | 400,0 | 1,40 | 87,5 | |
| 49 | | 30 | 30 | 390,3 | 1,41 | 92,6 | |
| 50 | | 50 | 30 | 381,9 | 1,44 | 98,7 | |
| 51 | | 70 | 30 | 390,5 | 1,45 | 95,1 | |
| 52 | | 30 | 50 | 387,7 | 1,40 | 93,1 | |
| 53 | | 50 | 50 | 390,7 | 1,39 | 91,1 | |
| 54 | | 70 | 50 | 386,9 | 1,35 | 90,2 | |
| Контрольный образец | | | | 390,2 | 0,78 | 51,2 | |
| Контрольный образец (состав 33 без САФД) | | | | 389,3 | 0,97 | 64,0 | |

Таблица 3. Физико-механические свойства ячеистого бетона на основе шлака с марками по плотности D200-D300, D500

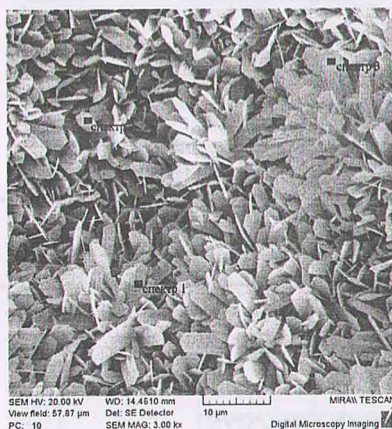
| Марка по плотности | Предел прочности при сжатии, МПа | ККК |
|--------------------|----------------------------------|-------|
| D200 | 0,77 | 192,5 |
| D300 | 0,93 | 103,3 |
| D500 | 3,85 | 154,0 |

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

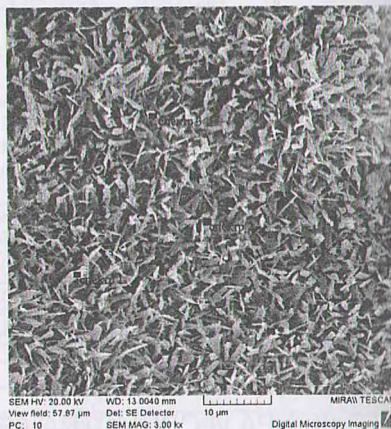
Результаты электронной микроскопии поверхности скола бетона показали, что при модифицировании САФД традиционной смеси и сырьевой смеси, включающей шлак, существенно изменяется состав продуктов твердения по сравнению с контрольным образцом (рис. 3, таблица 4). Это связано с формированием алюминий- и железозамещенного тоберморита, при этом с увеличением содержания алюминия и железа в составе кристаллов происходит видимое изменение их формы и размеров. В контрольном образце при содержании алюминия 0,18 мас. %



а



б



в

Рис.3. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона:
а – контрольный образец; б – образец с добавкой САФД;
в – образец со шлаком и добавкой САФД

и отсутствии железа в составе тоберморита формируются кристаллы длиной до 4-6 мкм в виде тонких удлиненных пластинок и узких табличек, а также отмечается наличие гелеобразных скоплений тоберморитовой фазы того же элементного состава. Образец, модифицированный САФД, отличается повышенным по сравнению с контрольным содержанием в составе тоберморита алюминия (2,38 мас. %) и железа (0,85 мас. %), что приводит

Таблица 4. Элементный состав кристаллов тоберморита ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

| Наименование элемента | Содержание, мас. % | | | Расчетное значение |
|-----------------------|--|-------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| | Найденное значение (среднее по спектрам 1-3) | | | |
| | Контрольный образец | Образец с добавкой САФД | Образец со шлаком БМЗ и добавкой САФД | |
| Ca | 29,40 | 29,90 | 30,63 | 27,80 |
| Si | 25,08 | 24,33 | 21,91 | 23,30 |
| Al | 0,18 | 2,38 | 2,55 | — |
| Fe | — | 0,85 | 2,28 | — |
| Mg | — | — | 0,41 | — |
| O | 45,16 | 42,54 | 42,21 | 48,90 |

к увеличению длины кристаллов (5-10 мкм) и их количества, а также к большей степени закристаллизованности. В образце на основе шлака и САФД формируются кристаллы алюминий- и железозамещенного тоберморита (содержание алюминия 2,55 мас. %, железа 2,28 мас. %) преимущественно в виде пластин длиной 5-8 мкм и 0,4-0,9 мкм в поперечнике, обеспечивающие дополнительное микроармирование бетона. Изменение морфологии кристаллов тоберморита от иголок к пластинкам может быть также связано с внедрением в его структуру ионов магния (0,41 мас. %), который вносится в систему со шлаком. Образование алюминийзамещенных гидросиликатов кальция происходит за счет того, что часть гидроксида алюминия, образовавшегося при гидролизе твердых растворов на основе сульфоалюмината кальция, в щелочной среде может переходить в жидкую фазу в виде аниона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и участвовать в реакциях поликонденсации с силикат-анионами. Это приводит к образованию алюминийсодержащей CSH-фазы, которая в условиях автоклавной обработки переходит в алюминийзамещенный тоберморит. Наличие Al^{3+} в CSH-фазе ускоряет образование тоберморита и повышает его стабильность в условиях автоклавной обработки, что приводит к увеличению прочности продуктов твердения модифицированной вяжущей системы [6]. По-видимому, аналогичный механизм лежит в основе формирования железозамещенного тоберморита при появлении в щелочной среде аниона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ за счет образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при гидролизе сульфоалюмоферрита кальция. Предположительно

железозамещенные тобермориты, в структуре которых присутствует некоторая доля алюминия, будут обладать лучшими прочностными показателями и устойчивостью к воздействию различных видов коррозии в силу большей прочности химической связи – Al–O–Fe– по сравнению с – Al–O–Al–.

С увеличением степени замещения в структуре тоберморита наблюдается также повышение степени закристаллизованности, что обеспечивает формирование прочной структуры межпоровых перегородок. Аналогичная тенденция обнаружена и при формировании алюминий- и железозамещенных высокоосновных гидросиликатов кальция, в частности α -гидрата двухкальциевого силиката.

Второй особенностью структуры модифицированного бетона является наличие этtringитоподобных соединений. Установлено, что их фактический элементный состав (рис. 4, таблица 5) близок к этtringиту $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и гидросульфферриту кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и соответствует твердому раствору переменного состава на основе этtringита, в котором часть ионов Al^{3+} замещена ионами Fe^{3+} . Наличие в составе указанных соединений кремния и повышенное по сравнению с расчетным содержание кальция объясняется влиянием общего фона образца, а именно гелеобразных гидросиликатов кальция, адгезия которых обусловлена формированием и ростом игольчатых кристаллов



Рис. 4. Микроструктура этtringитоподобных соединений

Таблица 5. Элементный состав этtringитоподобных соединений в модифицированном бетоне на основе шлака и САФД

| Наименование элемента | Содержание, мас. % | | |
|-----------------------|--|---|---|
| | найденное значение (среднее по спектрам 1–3) | расчетное значение | |
| | | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ | $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ |
| Ca | 24,04 | 20,17 | 19,23 |
| Si | 3,34 | – | – |
| Al | 2,27 | 4,03 | – |
| Fe | 4,78 | – | 8,97 |
| S | 6,90 | 8,06 | 7,70 |
| O | 58,67 | 67,74 | 64,10 |

этtringитоподобных соединений в среде цементирующего вещества. Указанные соединения отсутствуют в контрольном образце и обеспечивают дополнительное химическое армирование структуры модифицированного бетона. При этом можно предположить, что замещение ионов Al^{3+} ионами Fe^{3+} приводит к повышению их устойчивости в условиях автоклавной обработки.

Модифицирование структуры ячеистого бетона привело к значительному улучшению его основных свойств, представленных в таблице 6. Для определения морозостойкости были изготовлены образцы-кубы размером $100 \times 100 \times 100$ мм в индивидуальных формах, испытания проводились в соответствии с ГОСТ 31359-2007. Коэффициент теплопроводности определялся в соответствии с СТБ 1618-2006 в условиях стационарного теплового режима.

Таблица 6. Физико-механические свойства ячеистого бетона

| Образец | Марка по плотности | Предел прочности при сжатии, МПа | Коэффициент конструктивного качества | Морозостойкость, циклов, не менее | Коэффициент теплопроводности, Вт/м ² ·°С |
|---------------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---|
| Контрольный | D300 | 0,52 | 57,8 | F15 | 0,090 |
| | D400 | 0,78 | 48,8 | F15 | 0,101 |
| | D500 | 2,02 | 80,8 | F25 | 0,125 |
| Образец с добавкой САФД | D300 | 1,37 | 152,2 | F15 | 0,078 |
| | D400 | 1,46 | 91,3 | F25 | 0,090 |
| | D500 | 4,02 | 160,8 | F35 | 0,112 |
| Образец со шлаком БМЗ и добавкой САФД | D300 | 0,93 | 103,3 | F25 | 0,072 |
| | D400 | 1,62 | 101,3 | F35 | 0,085 |
| | D500 | 3,85 | 154,0 | F50 | 0,107 |

Из таблицы видно, что прочность модифицированного бетона повышается по сравнению с контрольными образцами в 1,8-2,6 раза в зависимости от состава для марки по плотности D300, в 1,9-2,1 раза для марки D400 и в 1,9-2,0 раза для марки D500.

Высокую морозостойкость модифицированного ячеистого бетона на основе шлака обеспечивают наличие в его структуре повышенного по сравнению с контрольным образцом содержания кристаллических ксонотлита и α -гидрата двухкальциевого силиката, а также плотные межпоровые перегородки с меньшей степенью дефектности, содержащие замкнутые (резервные) поры.

Оптимальная микро- и макроструктура модифицированных образцов обуславливает значительное снижение влажности после автоклавной обработки, значение которой для контрольных образцов с марками по плотности D300-D500 составляет 23-24 %, образцов, модифицированных САФД – 19-20 %, образцов на основе шлака с добавкой САФД – 15-16 %. Кроме того, использование указанных добавок позволяет снизить гигроскопичность (сорбционную влажность), которая является важным свойством бетона, оказывающим влияние на его теплофизические свойства (рис. 5).

При среднегодовой относительной влажности воздуха в Беларуси 79 % сорбционная влажность контрольного образца бетона



Рис. 5. Зависимость сорбционной влажности бетона от относительной влажности воздуха:
 а – контрольный образец;
 б – образец с добавкой САФД;
 в – образец со шлаком и добавкой САФД

составила 7 %, модифицированного САФД – 5,8 %, на основе шлака и САФД – 5,0 %. Модифицирование структуры ячеистого бетона приводит к снижению этого показателя за счет формирования структуры межпоровых перегородок с невысоким содержанием гелевой фазы и повышенной по сравнению с бездобавочным бетоном степенью закристаллизованности гидросиликатов кальция различной основности.

Снижение коэффициента теплопроводности для модифицированного бетона составило 10-30 % для марки по плотности D300, 10–20 % – для марки D400, 10-30 % – для марки D500 в зависимости от его состава. Снижение теплопроводности достигается за счет изменения состава продуктов твердения бетона, а именно меньшего содержания гелевой фазы, включающей межслоевую физико-химическую воду.

В ячеистобетонных изделиях в процессе эксплуатации наблюдаются усадочные деформации, которые могут вызывать различные негативные явления. Усадка бетона при высыхании определялась по СТБ 1570-2005 на образцах размером 40 × 40 × 140 мм при изменении его влажности с 35 % до 5 % по массе. На рис. 6 представлены зависимости усадки бетона с маркой по плотности D400 от влажности.

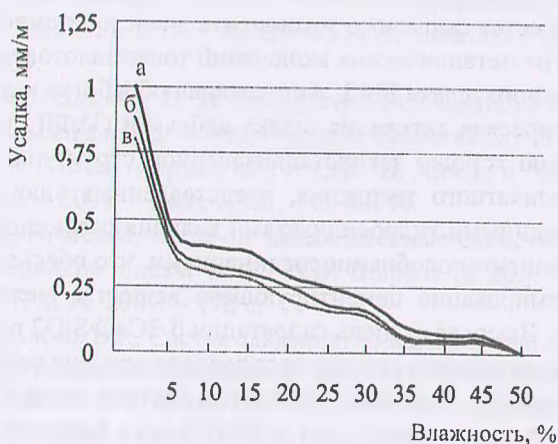


Рис. 6. Усадка образцов бетона при высыхании:
 а – контрольный образец;
 б – образец с добавкой САФД;
 в – образец со шлаком и добавкой САФД

Усадка модифицированных образцов снизилась по сравнению с контрольным на 8-10 % и составила для образца, модифицированного САФД, – 0,34 мм/м, для состава на основе шлака и САФД – 0,33 мм/м. Влажностная усадка обуславливается, как известно, действием капиллярных сил и десорбцией воды из межкристаллических слоев при ее испарении в процессе сушки материала и зависит от содержания, состава и структуры гидросиликатов кальция. Снижение влажностной усадки по сравнению с контрольным образцом вызвано тем, что цементирующее вещество модифицированного бетона представлено в основном хорошо закристаллизованными алюминий- и железозамещенными гидросиликатами кальция различной основности, а также этрингитоподобными соединениями.

На основании приведенных результатов можно утверждать, что целенаправленное воздействие на состав и структуру продуктов автоклавного твердения ячеистого бетона позволило существенно улучшить его физико-механические и теплофизические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе данные показали возможность использования в качестве сырьевого компонента ячеистобетонной смеси очищенного от металлических включений тонкомолотого электроплавильного шлака БМЗ. Автоклавная обработка и дополнительная химическая активация шлака добавкой САФД привели к формированию хорошо закристаллизованной структуры продуктов гидросиликатного твердения, представленных алюминий- и железозамещенными гидросиликатами кальция различной основности и этрингитоподобными соединениями, что обеспечило химическое армирование цементирующего вещества межпоровых перегородок. Высокая степень гидратации $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ позволили исключить возможность силикатного распада при дальнейшей эксплуатации изделий. Указанные изменения состава и структуры бетона являются предпосылкой для значительного повышения прочности, морозостойкости, снижения гигроскопичности, усадочных деформаций, теплопроводности. Предварительные исследования разработанных составов ячеистобетонных смесей, проведенные

в лаборатории ОАО «Гродненский комбинат строительных материалов», подтвердили полученные результаты эксперимента и обнаруженные закономерности. Таким образом, на основании результатов исследования можно прогнозировать реальные перспективы выпуска ячеистого бетона с марками по плотности D300-D400 с высокими физико-механическими и теплофизическими характеристиками. Кроме того, замена извести и цемента на электроплавильный шлак позволит значительно снизить стоимость данного строительного материала.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Протько, Н. С. Расширяющий сульфоалюминатный модификатор для компенсации усадочных деформаций бетонов и растворов / Н.С. Протько, А.А. Мечай // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. трудов Междунар. симпозиума/ РУП «Институт БелНИИС»: в 2 т. – Минск, 2007. – т. 2. – С. 255-271.

2. Мечай А.А. Формирование состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии сульфоминеральных добавок / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // Цемент и его применение. – 2010. – № 5. – С. 128-133.

3. Пат. 2358027 Россия. Способ переработки отвального шлака / Ласанкин С.В. – № 2007133458; заявл.06.09.2007; опубл. 10.06.2009.

4. Барановская, Е. И. Получение автоклавного газобетона с улучшенными физико-механическими свойствами / Е. И. Барановская, А. А. Мечай // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 40–44.

5. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: справочник / В.В. Шарков [и др.]. – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – 192 с.

6. Козлова, В.К. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, А.М. Маноха. – Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2008. – 302 с.