

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЦЕМЕНТНОШЛАКОЗОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ****FEATURES HYDRATION AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE BINDER
TSEMENTNOSHLAKOZOLNYH**

Композициялык күл, шлак, цемент чапташтыргыч заттарынын гидратациясы жана касиетин изилдөө, синтездин өзгөчөлүктөрү келдирилген.

Ачык сөздөр: техногендик сырьё, жылуулуку шлактары, күлшлак аралашма, суудан алынган күл, майдалоого жарамдуу, толтургучтар, пирогендик калдыктар, пластификатор, композициялык күлцемент чапташтыргыч.

Приведены особенности синтеза, исследование свойств и гидратации композиционных цементношлакозольных вяжущих веществ

Ключевые слова: техногенное сырьё, топливные шлаки, золошлаковая смесь, зола гидроудаления, размалываемая способность, наполнители, пирогенные отходы; пластификация, композиционные цементнозольные вяжущие.

Peculiarities of synthesis and study of the properties of composite hydration tsementnoshlakozolnyh binders

Keywords: technogenic raw materials, fuel slags, ash and slag mixture ash hydroremoval grind ability, fillers, pyrogenic waste; lamination, composite binders tsementnozolnye.

Критерием прогрессивности технологии считают степень решения экологических проблем. Это предусматривает минимизацию расхода природного сырья и максимальное вовлечение в производство техногенных продуктов. Использование промышленных отходов для производства композиционных вяжущих является весьма актуальной проблемой.

Работа посвящена вопросу получения и исследованию свойств композиционных цементношлакозольных вяжущих.

Для проведения исследований использовался цемент М400 Д20 ГОСТ 10178-85 и золошлаковая смесь, получаемая на предприятиях г. Бишкек.

Физико – химические исследования смеси показали, что она представлена смесью зольной составляющей (40 %), шлаком фр 5-20 мм (50 %) и пылевидной золой до 10 %. В отличие от золы гидроудаления в золошлаковой смеси доминирующей крупной фр. 5-20 мм является стеклофаза, образованная в системе CaO-Fe₂O₅-SiO₂, которая обуславливает активность смеси. Можно предположить, что повышенное содержание ее способствует повышению активности смеси.

Зольная часть содержит помимо стеклофазы кристаллические образования (кварц, муллит, кальцит, магнетит, C₂S, CA).

Золошлаковая смесь характеризуется истинной плотностью -2,39 г/см³; насыпной плотностью -692 кг/м³; водопоглощением -23,3 %.

Химический состав золошлаковой смеси представлен содержанием, в (%): SiO₂ – 52,09; Al₂O₃ – 20,0; Fe₂O₃ – 2,23; CaO – 5,74 и н.ч.

Для получения композиционных цементно – шлакозольных вяжущих золошлаковую смесь перемешивали и измельчали совместно с цементом в шаровой мельнице в течение 1 часа и испытывали свойства полученного вяжущего.

Механоактивация золошлаковой смеси при совместном помоле с цементом (10–50 %) снижает водопотребность композиционных вяжущих,

так как с повышением дисперсности зольной составляющей в цементе повышается ее пластифицирующее воздействие (табл. 1). Нормальная густота композиционных вяжущих изменяется незначительно даже при содержании добавки до 50% (29,0%). Тонкость помола композиционных вяжущих изменяется незначительно. С повышением количества добавки удлиняется начало схватывания до 2ч. 50 мин., но конец схватывания ускоряется.

Прочностные характеристики при добавке золошлаковой смеси до 10% несколько повышаются. А при содержании добавки до 50% снижаются незначительно, что характеризует активирующее действие золошлаковой смеси. Образцы после ТВО достигают прочности 65-70 % от прочности образцов, твердевших в нормальных условиях.

Механическая активация низкокальциевой золошлаковой смеси при добавке (10–50 %) к портландцементу способствует получению цементнозольных композиционных вяжущих, которые могут быть альтернативой дорогостоящему портландцементу в некоторых видах строительных конструкций.

В результате механоактивации золы, содержащееся в ней активное стекло, аморфизированные оксиды кремния, алюминия и железа способны взаимодействовать с гидроксидом кальция, который выделяется в процессе гидратации трехкальциевого силиката клинкера, то есть проявляется эффект пуццоланизации тонкодисперсной золы.

Таблица 1– Влияние золошлаковой смеси на свойства портландцемента при совместноизмельчении

№ состава	Соотношение компонентов Ц:З, %	Норм. густота, %	Тонк. помола, % прошло ч/з сито 008	Сроки схватывания час, мин.		Предел прочности, МПа			
						После ТВО		В 28 сут. при твердении в НУ	
				начало	конец	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
1	100:0	24	87	1ч.36 мин	7ч.27 мин	4,12	19,3	6,88	33,46
2	90:10	26,8	87,6	2ч.25 мин	4ч.40 мин	4,4	20,1	6,4	34,44
3	70:30	29	89	2ч.25 мин	5ч.20 мин	5,08	19,8	5,95	28,86
4	50:50	29	89,3	2ч.50 мин	5ч.30 мин	4,8	18,4	5,9	28,16

Механоактивация зольной составляющей активизирует полиминеральные частицы золы, которые вследствие высокой дисперсности противодействуют коагуляции зерен цемента и адсорбируясь на поверхности частиц цемента, вступают в реакцию взаимодействия с СаО, тем самым увеличивая количество центров кристаллизации и способствуя образованию мелкокристаллической структуры цементного камня. Протекание процесса гидратации в условиях повышенного количества жидкой фазы (НГ=26–28 %) способствует образованию гидросиликатов тоберморитовой группы CSH(V), обладающих повышенной прочностью.

Гидравлическая активность зол в значительной степени характеризуется наличием свободных кремнекислоты и глинозема. Известно, что количество растворимой SiO₂ в золах изменяется в пределах 1,5–6,0 %, а содержание свободного глинозема составляет 0,2–2,7 %.

Тепловлажностная обработка (ТВО) образцов без золы осуществлялась в лабораторной пропарочной камере по режиму: 3+8+3ч при 85–90 °С, а образцов с золой – по режиму: 3+10+3 ч при 95–100 °С.

Для выявления особенностей процесса гидратации композиционных цементно-шлакозольных вяжущих были изготовлены образцы, которые твердели в возрасте 1; 3; 7; 28 и 150 сут. Пробы для всех видов анализов отбирались из центральной части образцов.

Степень гидратации цементного камня показывает полноту гидратации вяжущего. Химический анализ степени гидратации цемента состоял в определении количества химически связанной (гидратной) воды и свободной извести в пробах затвердевшего камня (табл. 2).

Таблица 2– Степень гидратации цементного и цементно–шлакозольного камня

Сутки	Цементный камень		Цементно – шлакозольный камень	
	Содержание в образцах, %			
	гидратная вода	свободная известь	гидратная вода	свободная известь
1	12,81	11,48	10,27	0,48
3	13,53	5,40	10,89	0,38
7	13,46	5,34	10,94	0,31
28	14,83	5,26	11,08	0,31
150	15,07	5,18	12,05	0,30

Из данных табл. 2 видно, что введение золошлаковой смеси в цементное тесто взамен части цемента увеличивает степень его гидратации (в пересчете на его количественное содержание) за счет связывания свободной извести.

Установлено, что цементный камень состоит из гелеобразной гидратированной массы, в которой видны остаточные клинкерные зерна и поры. Со временем структура камня уплотняется за счет увеличения гидратных новообразований и уменьшения клинкерных зерен.

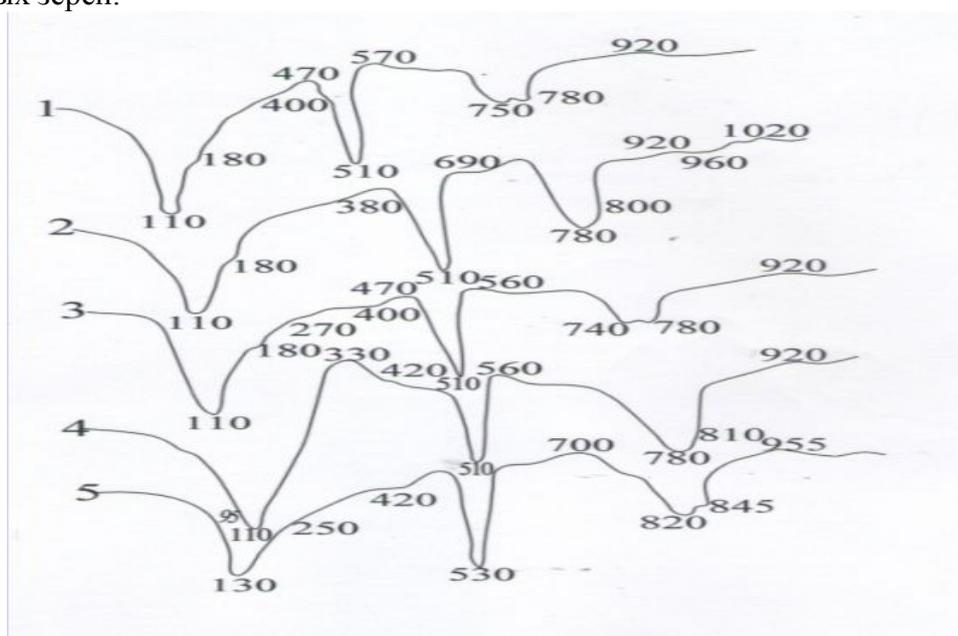


Рис. 1. Термограммы цементного камня: 1; 2; 3; 4 и 5 – возраст образцов, соответствующий 1; 3; 7; 28, 150 сут.

Кривые ДТА цементного и цементно-шлакозольного камней приведены на рис. 1. и 2.

Анализ термограмм показывает, что цементно–шлакозольный камень отличается от цементного наличием на кривых резко выраженного экзотермического подъема в интервале температуры 420–700 °С, который почти полностью покрывает эндотермический эффект $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для кривых ДТА цементно–шлакозольного камня характерен очень глубокий эндотермический эффект при 105–130 °С, свидетельствующий о выделении значительного

количества адсорбированной воды и, вероятно, об обезвоживании гипса. С увеличением срока твердения образцов величина этого эффекта постепенно уменьшается.

На термограммах цементно–шлакозольного камня более четко выражены экзотермические эффекты при 905–930 и 980–990 °С, указывающие на более интенсивные реакции перекристаллизации гидросиликатов кальция и на образование новых фаз.

Общий характер кривых ДТА этого камня свидетельствует о значительной скорости гидратации силикатов кальция.

Дифрактограммы цементно–шлакозольного и цементного камней также подтверждают более высокую степень гидратации цемента с добавкой шлакозольной смеси.

Электронная микроскопия камня показала, что зола состоит в основном из шарообразных частиц (глобул), которые образованы мельчайшими частицами размером в десятые и сотые доли микрона. Это подтверждается микрофотографиями реплик с цементно–шлакозольного камня и тем, что на глобулах видны сплавленные или слипшиеся частицы. На микрофотографии реплик заметен рост волокнистых кристаллов гидросиликата кальция (преимущественно C_3S), носящий радиально–лучистый характер. Изредка встречаются скопления кристаллов $Ca(OH)_2$ и C_3A .

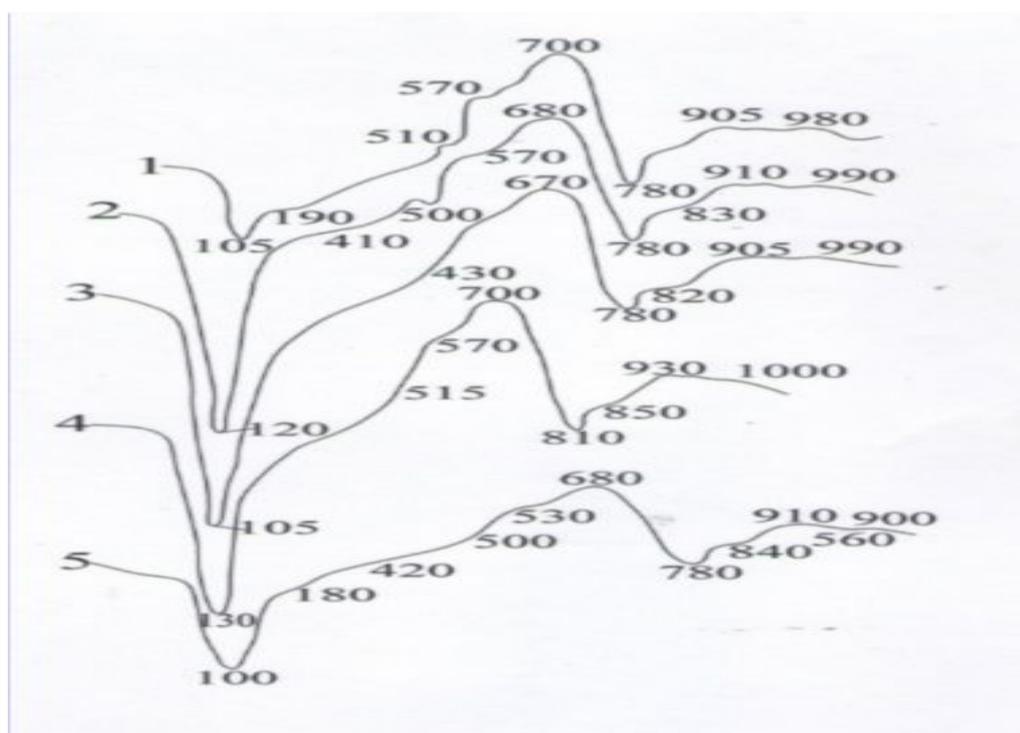


Рис. 2. Термограммы цементно–шлакозольного камня: 1; 2; 3; 4 и 5 – возраст образцов соответствующий 1; 3; 7; 28, 150 сут.

Цементно–шлакозольный камень в возрасте 1 сут характеризуется относительно однородной, слабо раскристаллизованной структурой с участками круглых агрегированных частиц золы и отдельных крупных кристаллов C_2SH_2 . Процесс гидратации камня во времени происходит за счет роста двух видов кристаллических зон: зоны радиально–лучистых волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция и зоны точечных зародышей кристаллов. Зольные глобулы, в которых имеется большое количество кремния, являются инициаторами роста гидросиликатов. В камне, имеющем возраст 150 сут, наблюдаются относительно крупные единичные кристаллы гидросиликатов кальция и других новообразований, встречаются включения стекловидных сферических тел размером от 1 до 6 мкм, внесенных в цементный камень золой.

Электронно–микроскопические исследования свидетельствуют об активности шлакозольной смеси в процессе гидратации цемента и о создании более плотной микроструктуры растворной части бетона.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что золошлаковая смесь от сжигания каменных углей проявляет активность в процессе гидратации портландцемента увеличивая степень его гидратации и улучшая структуру цементного камня.

Список литературы

1. Волженский А.В. Исследование процессов твердения вяжущих на основе гранулированных топливных шлаков [Текст] / А.В. Волженский, Б.Н. Виноградов, К.В. Гладких // Строительные материалы. – 1960. - №6.

2. Волженский А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / А.В. Волженский, И.А. Иванова, Б.Н. Виноградов. -М.: Стройиздат, 1984.–255с.