

УДК 691

**ЦЕМЕНТНЫЕ ПАСТЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ
ВОДНО ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫМИ РАСТВОРАМИ**

Романенко И.И.,*к. т.н., доцент**Пензенский государственный университет архитектуры и строительства**Россия, г. Пенза***Петровнина И.Н.,***к. т.н., доцент**Пензенский государственный университет архитектуры и строительства**Россия, г. Пенза***Фаттеев А.А.,***студент**Пензенский государственный университет архитектуры и строительства**Россия, г. Пенза***Аннотация**

Исследованием было установлено влияние частичной замены каменной мукой молотого доменного граншлака в шлакощелочном вяжущем на время схватывания цементного теста. В качестве активатора твердения системы применяли комплекс состоящий из натриевой щелочи (NaOH) и силиката натрия (Ж.С.) при соотношении NaOH/ЖС = 0,5; 1,0. Количество каменной муки в вяжущем составляла 10, 20, 30 и 40 %. Удельная поверхность тонкоизмельченных материалов соответствовала 2800 см²/г. Результаты исследования показали, что увеличение содержания каменной муки в вяжущем продлевает время начального схватывания, но не влияет на время конца схватывания. Сильное растрескивание связующей матрицы наблюдалось

только в смесях без каменной муки, активированных раствором силиката натрия при более высоком щелочном модуле. Установлено, что оптимальная дозировка щелочного активатора твердения для бетонов составляет 8% относительно вяжущего при равных соотношениях щелочи и жидкого стекла.

Ключевые слова: вяжущее, шлак, каменная мука, активатор, щелочь, сроки схватывания, усадка.

CEMENT PASTES ACTIVATED BY WATER-ALKALINE-SILICATE SOLUTIONS

Romanenko I.I.,

Ph.D., Associate Professor

Penza State University of Architecture and Civil Engineering

Russia, Penza

Petrovnina I.N.,

Ph.D., Associate Professor

Penza State University of Architecture and Civil Engineering

Russia, Penza

Fattoev A.,

Student

Penza State University of Architecture and Civil Engineering

Russia, Penza

Abstract

The study established the effect of partial replacement of ground blast furnace granulated slag in slag-alkaline binder with stone flour on the setting time of cement paste. A complex consisting of sodium alkali (NaOH) and sodium silicate (Si) was used as a hardening activator for the system at a ratio of NaOH/Si = 0.5; 1.0. The amount of stone flour in the binder was 10, 20, 30 and 40 %. The specific surface

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ Эл № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

area of the finely ground materials was 2800 cm²/g. The results of the study showed that an increase in the content of stone flour in the binder prolongs the initial setting time, but does not affect the final setting time. Severe cracking of the binder matrix was observed only in mixtures without stone flour, activated with a sodium silicate solution at a higher alkali modulus. It was found that the optimal dosage of the alkaline hardening activator for concrete is 8 % relative to the binder at equal ratios of alkali and liquid glass.

Key words: binder, slag, stone flour, activator, alkali, setting time, shrinkage.

Шлакощелочное вяжущее (ШЩВ) получали на основе алюмосиликатных побочных продуктов промышленных и природных ресурсов, таких как доменные шлаки черной металлургии, электротермофосфорных шлаков химической промышленности, зол ТЭЦ, метаксаолина, активированные щелочными стоками различных производств. Свойства бетонов, изготовленных с использованием ШЩВ, зависят от типа, количества и концентрации щелочного раствора, используемого для их активации, температуры отверждения [1]. Химическим активатором обычно являются щелочные растворы растворимых гидроксидов, силикатов или карбонатов щелочных металлов. Относительно высокое содержание кальция часто связано с образованием замещенного алюминием геля C-S-H (C-(A)-S-H) [2, 5]. В целом структура C-(N)-A-S-H фазы аналогична C-S-H фазе, образующейся в системе на основе портландцемента, но с более низким содержанием кальция [9]. Основным продуктом реакции щелочно-активированной летучей золы является N-A-S-H гель (Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O) с трёхмерным (Q4) каркасом из тетраэдрических SiO₄ и AlO₄, соединённых общими атомами кислорода [1, 7] и с низким содержанием связанной воды.

Производство ШЩВ, активируемых щелочью на основе комбинации доменных шлаков с метаксаолином или мицелиями, было популярным у исследователей, так как это обеспечивало регулирование ряда свойств

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ Эл № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

вяжущего: время схватывания, усадку, способ отверждения ШЩВ, медленный набор прочности [3,7].

В случае композиционных систем состоящих из доменного шлака и мицелий от производства лекарственных средств скорость реакции обычно увеличивается при большем количестве шлака и при большем количестве активатора, но это в тоже время приводит к ухудшению удобоукладываемости, за счет быстрой потери подвижности [8, 10].

Введение в ШЩВ золы ТЭЦ замедляло схватывание, снижало прочность при сжатии, модуль упругости и коэффициент Пуассона и в тоже время позволяло получать высокую пластичность смеси [1, 9]. Применение суперпластификатора на основе нафталинсульфокислоты, практически не повлияло на начальное и конечное время схватывания, в то время как суперпластификатор на основе поликарбоксилата показал ускоряющий эффект [4].

Исследователями выявлено, что основным продуктом реакции системы доменным шлаком и золой ТЭЦ является смесь геля C–A–S–H и геля N–A–S–H [1, 3, 8], что позволяет получить матрицу, которая является более плотной и менее пористой, чем у чистых связующих на основе шлака или золы ТЭЦ из-за повышенной реакционной способности смешанных предшественников и образование гелей типа C-A-S-H и N-A-S-H [3, 5, 6]

Шлаки доменных производств, распространены в отвалах по всей территории России, но недостаточно широко изучены в контексте щелочной активации и получении на их основе изделий строительного назначения. На площадках временного хранения промышленных отходов накоплено очень много каменной пыли и отсевов гранитного производства (фракция 0-3 мм) которые мало находят повторного применения.

При щелочной активации металлургических шлаков, например, с помощью силиката натрия, в качестве основной связующей фазы образуется

гель типа C-A-S-H, а вторичные продукты выступают в качестве материалов, формирующих матрицу цементного камня, что позволяет регулировать усадку, трещинообразование, сроки схватывания вяжущего.

Данное исследование посвящено изучению свойств свежеприготовленным пастам на основе ШЩВ из композиций доменного молотого граншлака и каменной муки (гранитные породы) активированных щелочным раствором. Оценивается связь состава, вяжущего с образованием микротрещин в цементной матрице во время твердения и кинетика набора прочности.

Использовались в исследованиях молотый гранулированный доменный шлак (МГШ) с удельной поверхностью $S_{уд} = 2800 \text{ см}^2/\text{г}$ и каменная мука из гранитных пород (КМГ) прочностью $800 \text{ кг}/\text{см}^2$ с удельной поверхностью $S_{уд} = 2800 \text{ см}^2/\text{г}$.

Отсевы от дробления гранита смешивались с доменным граншлаком в пропорциях 10-90 %; 20-80 %; 30-70 %; 40-60 % и измельчались в шаровой мельнице с керамическими шарами до заданной удельной поверхности. Тонкость помола контролировалась на приборе ПСХ-9. Химический состав доменного граншлака приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав доменного граншлака

Окислы	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
мас. %	36,4	40,0	14,3	0,3	16,0	0,7	0,5	1,9	0,5	-

В качестве активатора щелочного применяли водный раствор натриевой щелочи (NaOH) с сухим остатком $CO = 30 \text{ г}/100 \text{ мл}$. Жидкий силикат натрия (ЖС) имел силикатный модуль $M_c = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$; $CO = 49,98\%$; $\text{SiO}_2 = 34,37\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 15,7 \%$.

Пропорции смесей для получения цементных паст и бетонов приведены в таблицах 2, 3 соответственно. Все смеси содержат $450 \text{ кг}/\text{м}^3$ вяжущего, а

ЭЛЕКТРОННЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ «ДНЕВНИК НАУКИ»

растворвяжущее отношение (P/B) составляет 0,45 для бетонов и 0,365 для паст. Дозировка щелочного активатора составляла 5, 8 и 10 % от количества вяжущего в пересчёте на сухое вещество. Содержание крупного и мелкого заполнителей составляло 1660 кг/м³.

В качестве мелкого заполнителя применяли Сурский речной песок с модулем крупности $M_{кр} = 1,8$. Крупный заполнитель – доломитовый щебень фракции 5-10 мм с прочностью по дробимости М 800.

Для испытания на прочность из паст формировались кубики размером 70×70×70 мм, бетонов 100×100×100 мм. Образцы уплотнялись на лабораторной виброплощадке 20 сек., а затем твердели в камере нормального твердения ($T = 20 \pm 5$ °С; $W = 90 \pm 3$ %).

Таблица 2 – Составы цементных паст и их физико-механические свойства

Индекс	КМГ:МГШ, %	Дозировка активатора щелочного, %	Растворо вяжущее отношение P/B	Время схватывания, мин		Прочность на сжатие, МПа в возрасте 28 суток Камера нормального твердения
				начало	конец	
1.1	10-90	5	0,365	38	136	19,5
1.2		8	0,365	25	134	42,3
1.3		10	0,365	15	128	48,1
2.1	20-80	5	0,365	42	138	22,6
2.2		8	0,365	37	134	54,8
2.3		10	0,365	20	130	60,5
3.1	30-70	5	0,365	54	135	24,7
3.2		8	0,365	43	133	68,4
3.3		10	0,365	35	133	74,6
4.1	40-60	5	0,365	63	142	18,7
4.2		8	0,365	55	136	55,9
4.4		10	0,365	45	134	63,2

Таблица 3 – Составы и свойства бетонов на основе композиционного вяжущего

Ингредиенты, свойства	Составы, расход материалов кг/м ³									
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3	O-O

ЭЛЕКТРОННЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ «ДНЕВНИК НАУКИ»

Шлак	-	-	-	-	-	-	-	-	-	450
Каменная мука+ шлак	450; 10:90	450; 20:80	450; 30:70	450; 10:90	450; 20:80	450; 30:70	450; 10:90	450; 20:80	450; 30:70	-
Щебень фракции 5-10мм	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
Песок, $M_{кр} = 1,8$	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060
NaOH	6%	6%	6%	5%	5%	5%	4%	4%	4%	4%
ЖС	2%	2%	2%	3%	3%	3%	4%	4%	4%	4%
P/B	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Прочность на сжатие, МПа при твердении в камере нормального твердения в возрасте										
7 суток	8,9	8,8	9,4	12,0	13,6	14,3	18,9	30,0	48,5	15,2
14 суток	12,6	13,5	13,8	14,0	15,9	17,8	26,7	38,5	54,1	28,9
28 суток	19,1	20,4	17,6	24,4	26,8	27,2	38,6	49,9	61,0	38,5

Влияние каменной муки на начальное и конечное время схватывания было более выраженным для смесей, содержащих щелочного активатора в количестве 5 % (таблица 2) от общей массы вяжущего. В составе 4.1 (таблица 2), содержащей 40 % каменной муки и 5 % щелочного активатора, задержка начального времени схватывания составила почти 63 минуты. Это связано с отсутствием реакционной способности к твердению у каменной муки из гранитной породы в результате взаимодействия с щелочным активатором по сравнению с молотым гранулированным доменным шлаком.

Это показывает, что по мере того, как активатор вступает в реакцию со шлаком с образованием C-A-S-H, его pH, скорее всего, будет повышаться по мере снижения силикатного модуля M_c . При увеличении содержания жидкого стекла происходит сокращение сроков начального схватывания (таблица 2, составы 1.3; 2.3; 3.3; 4.3).

На конец схватывания существенного влияние дозировка каменной муки и расход щелочного активатора твердения не оказали. Примерное время конца схватывания цементной пасты для всех исследуемых составов составляет 134-142

мин. Каменная мука оказывает влияние только на формирование матрицы цементного камня.

Изготовленные кольца из цементной пасты толщиной 30 мм и диаметрами: наружным 120 мм и внутренним 90 мм оставляли твердеть на воздухе в течение 30 дней. Было установлено (составы таблицы 2), что во всех составах с каменной мукой при дозировке 20 % и более трещины не образовались, а в составах с дозировкой до 10 % каменной муки на 12 сутки появляются усадочные трещины.

При испытании на прочность кубиков из цементной пасты было выявлено, что оптимальная дозировка щелочного активатора твердения составляет 8 %-10 %, однако с учетом экономического фактора преимущество имеет дозировка 8 % от массы вяжущего (прочность на сжатие 68,4 МПа, таблица 2).

Прочность на сжатие в возрасте 7, 14 и 28 суток была изучена для трёх серий бетонных смесей: А-1, А-2, А-3; В-1, В-2, В-3 и С-1, С-2, С-3 (таблица 3). Как упоминалось ранее, эти смеси были активированы раствором жидкого стекла щелочью, приготовленным за 24 часа до использования, таблица 3 (основные смеси). Результаты этого исследования показали, что замена шлака на 30 % каменной муки привела к значительному росту прочности на сжатие как через 7, 14 и 28 дней. Это характерно для составов А-3, В-3 и С-3. Причем оптимальная величина дозировки щелочного активатора твердения составляет 8 % (NaOH - 4 % + ЖС - 4 %) от массы вяжущего. Максимальная прочность на сжатие 61,0 МПа (состав С-3, таблица 3).

Снижение силикатного модуля M_c с 2,2 до 1,1 увеличило прочность бетонов на сжатие. Это может быть напрямую связано с оптимальным соотношением в щелочной смеси Na_2O и SiO_2 и образованием более реакционноспособного вяжущего.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- введение в шлакощелочное вяжущее каменной муки влияет как на свойства свежей, так и затвердевшей матрицы вяжущего в цементе на основе молотого гранулированного доменного шлака, активированного щелочным раствором;
- увеличение содержания каменной муки замедляет начальное время схватывания, но практически не влияет на конечное время схватывания;
- добавление каменной муки в количестве 30 % от общей массы вяжущего в возрасте 28 суток твердения в камере нормального твердения повысило прочность относительно 7 суток твердения на 26 % за счет снижения силикатного модуля M_c жидкого стекла с 2,2 до 1,1;
- каменная мука значительно ограничила микротрещины в матрице вяжущего; все эти эффекты были связаны с фазовым составом затвердевшей матрицы вяжущего с ее оптимальной и более прочной структурой, которая менее подвержена микро трещинообразованию.

Библиографический список:

1. Bernal, S. A. Advances in Blast Furnace Slag Activation with Near-Neutral Salts. RILEM Tech. Lett. 1, 2016. pp.39–44. doi: 10.21809/rilemtechlett.2016.8.
2. Myers, R. J., Bernal, S. A., San-Nicolas, R., and Provis, J. L. Generalized Structural Description of Calcium and Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: A Crosslinked Substituted Tobermorite Model. Langmuir 29, 2013, pp. 5294–5306. doi: 10.1021/la4000473.
3. Marjanovic, N., Komljenovic, M., Basarevic, Z., Nikolic, V., and Petrovic, R. (2015). Physicomechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash and blast furnace slag mixtures. Ceramics Int. 41, 2015, pp. 1421–1435. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.075.

4. Ma, J., Deng, F. Shrinkage and creep of alkali-activated slag concrete. *Stru. Concrete* 2018, pp. 801–810. doi: 10.1002/suco.201600147.
5. Nath, P., and Sarker, P. K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of room-temperature cured fly ash geopolymer concrete. *Construc. Build. Mat.* 66, 2014, pp.163–171. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.080.
6. Романенко И.И., Петровнина И.Н. Кинетика набора прочности бетонов на композиционном вяжущем, наполненном молотым доменным граншлаком. *Инженерный вестник Дона*. 2023. № 11 (107). С. 598 - 606.
7. Романенко И.И., Фадин А.И. Строительные материалы на основе активированного сталеплавильного шлака // *Региональная архитектура и строительство*. 2023. № 1 (54). С. 85 - 92.
8. Романенко И.И., Фадин А.И., Петровнина И.Н., Романенко М.И. Влияние модификаторов структуры шлакощелочного вяжущего на трещинообразование // *Инженерный вестник Дона*, 2021, № 7 (79). с. 347-365. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n7y2021/7076.
9. Samson, G., Sir, M. and Gao, K.K. (2017). Development and Characterization of Mixed Alkali-Activated Materials Based on Flash-Fired Metakaolin, Fly Ash and GGBS. *Construct. Building Mat.* 144, 2017, pp. 50–64. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.160.
10. Wardhon, A., Lowe, D.W. and Strano, A. (2015). Strength of alkali-activated slag-ash solutions at ambient temperature. *Proc. Eng.* 125, 2015, pp. 650–656. doi: 10.1016/j.proeng.2015.11.095.

Оригинальность 85%