

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ПРОПАРЕННОГО БЕТОНА НА ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТАХ

Г.Г. Михайлов, Б.Я. Трофимов, Е.А. Гамалий

FREEZE-THAW RESISTANCE OF STEAM CURED CONCRETE ON BLASTFURNACE CEMENT

G.G. Mikhailov, B.Y. Trofimov, E.A. Gamaliy

Скорость разрушения бетона при циклическом замораживании связана со структурой гидратных фаз цементного камня. На примере пропаренного бетона на шлакопортландцементах показана способность такого бетона релаксировать возникающие напряжения, что обеспечивается стабильностью гелеобразных фаз и способствует повышению морозостойкости бетона.

Ключевые слова: активация шлака, гелеобразные гидросиликаты кальция, морозостойкость, льдистость.

The speed of destruction of concrete under cyclic freezing is connected with the structure of hydrated phase of a hardened cement paste. On the example of steam cured concrete on blastfurnace cement the capacity of such concrete to relax the tension, which is provided by the stability of gelatin phases and contributes to the increase of freeze-thaw resistance of concrete, is demonstrated.

Keywords: expanded blastfurnace slag activation, gelatin hydrated calcium silicates, freeze-thaw resistance, iciness.

Активность шлака зависит от содержания и структуры шлакового стекла, которое интенсивней взаимодействует с водой, чем кристаллическая фаза того же химического состава. Максимальная гидравлическая активность шлака обеспечивается при содержании кристаллической фазы до 5%. Увеличение степени закристаллизованности шлака до 15...20% не даёт положительного результата, а при количестве стеклофазы менее 80% качество шлака как компонента шлакопортландцемента начинает снижаться [1]. Кристаллическая фаза шлака чаще всего представлена так: $\beta\text{C}_2\text{S}$, CAS_2 , CMS_2 , CFS_2 , C_2AS , C_2MS_2 и др. Шлаковое стекло характеризуется ближним порядком расположения атомов, микроучастки с упорядоченной структурой создаются основными стеклообразующими катионами Si^{4+} , Al^{3+} , которые образуют с кислородом пространственные структуры. Кремний образует тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$, цепочки и другие полимеры, отрицательные валентности в которых нейтрализуются катионами-модификаторами. Типичным модификатором является ион Ca^{2+} – чем его больше, тем меньше степень полимеризации стекла, меньше его стабильность и больше химическая активность. Амфотерные ионы магния и алюминия могут выступать как структурообразующие элементы или как модификаторы. Вхождением оксида магния в структуру стекла объясняется отсутствие свободного MgO в шлаке, даже

при содержании MgO до 20% по массе, благодаря чему предотвращается неравномерность изменения объёма при твердении шлакопортландцемента.

Одной из причин различия гидравлических свойств шлаков является изменение координации ионов, входящих в пространственную структуру стекла. Основная роль в изменении свойств гранулированных шлаков отводится ионам алюминия, которые легко принимают четвертную и шестерную координации [2]. Гидратация шлака проходит по следующей схеме: под воздействием иона гидроксония H_3O^+ ион Ca^{2+} шлакового стекла вовлекается в жидкую фазу, а амфотерные ионы переходят из четвёртой в шестерную координацию. Структурные связи поверхностного слоя шлака ослабляются, что способствует растворению тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Из-за малой подвижности тетраэдры кремнезёма реагируют с известью вблизи от поверхности шлакового зерна с постепенным образованием оболочки из гидратированного геля вокруг этого зерна, в результате чего скорость гидратации лимитируется диффузионной проницаемостью образовавшейся гидратной оболочки.

При гидратации шлакопортландцемента гидратирующиеся первыми клинкерные частицы образуют гидросиликатный гель, обволакивающий зёрна шлака и клинкера. Образующийся гипсоизвестковый раствор способствует возбуждению гидравлической активности шлака. Из высокоосновного гидросиликата, образующего оболочку

вокруг зёрен шлака, растворяется известь и на месте первичного гидрата остаётся аморфизированная плёнка, обогащённая глинозёмом и кремнезёмом. Образовавшийся гидратный гель весьма устойчив во времени и при благоприятных условиях очень медленно кристаллизуется [3–5]. В структуре геля при температуре до 233 К изменений не наблюдается, после оттаивания из аморфной массы могут выкристаллизоваться новообразования с разрывом гелевых оболочек вокруг негидратированных зёрен [6]. После образования плотной оболочки гидратация осуществляется с диффузионным контролем по мере проникания влаги через оболочку новообразования и разрывы в ней. Постепенно зёрна шлакового стекла замещаются продуктами гидратации шлака: основными – «нестехиометрическими аморфизированными гидросиликатами с большой поверхностной энергией» [2], кристаллическими – этрингитоподобной (AF_1) фазой, представленной игольчатыми или призматическими кристаллами, и алюмоферритной (AF_m) фазой.

Кристаллические фазы более разбросаны в шлакопортландцементном камне, чем этрингит портландцемента, локализованный вокруг зёрен C_3A . Глинозём, содержащийся в шлаковом стекле, встречается в гидратированном камне в виде твёрдого раствора в гидросиликатном геле. При повышенном содержании шлака в результате твердения шлакопортландцемента образуется камень, в котором уменьшается содержание свободного гидроксида кальция, взаимодействующего со шлаковым стеклом.

Гидросиликатный гель со временем постепенно уплотняется за счёт поглощения извести, что приводит к росту плотности и прочности цементного камня. Из-за меньшего содержания извести в шлакопортландцементном камне этот процесс идёт медленнее, чем в портландцементном камне.

При использовании особенно малоалюминатного шлака, шлакопортландцемент при гидратации образует более плотную гидросиликатную гелевую структуру с меньшим содержанием кристаллической извести по сравнению с портландцементным камнем. Эти особенности структуры шлакопортландцементного камня обуславливают его высокие прочностные и эксплуатационные свойства. Тепловлажностная обработка является благоприятным режимом твердения шлакопортландцемента, при котором, благодаря активизации шлака, образуется дополнительное количество продуктов гидратации, повышается плотность гелевидной структурной составляющей типа $C-S-H$ (I), формируется мелкодисперсная структура цементного камня [2, 7]. Связывание извести шлаком в гелевидные гидросиликаты обеспечивает их высокую стабильность и придаёт бетону способность релаксировать напряжения при фазовых переходах поровой жидкости в процессе замораживания примерно в два раза, по сравнению с образцами бетона нормального твердения [8].

Для выявления влияния количества шлака в шлакопортландцементе на морозостойкость пропаренного бетона использовались клинкер и шлак, состав которых приведён в табл. 1

Расчетный минералогический состав клинкера: C_3S – 57 %, C_2S – 20 %, C_3A – 8 %, C_4AF – 15 %.

Для экспериментальной проверки морозостойкости бетона были приготовлены в лабораторной шаровой мельнице шлакопортландцементы совместным помолом клинкера Коркинского цементного завода, кислого ($M_0 < 1$) гранулированного доменного шлака ЧМЗ, содержащего 95 % стекла, и двухводного гипса. Для проведения исследований были изготовлены пять разновидностей цементов с различным содержанием шлака (табл. 2).

Введение 22,5 % шлака в состав вяжущего не ухудшает его свойства, при 45 % шлака на 10 % снижается прочность при сжатии и незначительно

Таблица 1

Химический состав клинкера и шлака*

Наименование материала	Содержание оксида, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO _{св}	MnO	TiO ₂
Клинкер	21,04	5,81	4,74	65,81	1,94	0,34	–	–
Граншлак ЧМЗ	38,64	11,66	2,20	34,75	10,28	0,30	0,97	0,48

*По данным заводских лабораторий.

Таблица 2

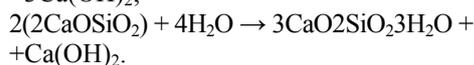
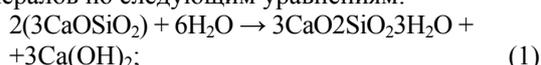
Разновидности цементов лабораторного помола

№ п/п	Количество шлака в цементе, %	Удельная поверхность, см ² /г	Нормальная плотность, %	Марочная прочность, МПа	
				при изгибе	при сжатии
1	0	3125	24,6	5,62	44,2
2	22,5	3260	24,9	5,74	44,2
3	45,0	3280	25,4	5,56	39,4
4	67,5	3330	25,7	3,43	26,0
5	90,0	3500	26,8	2,18	15,0

Строительные материалы и изделия

(на 1,5 %) при изгибе. Введение 67,5 и 90 % шлака резко (более чем в 1,5... 2 раза) снижает активность цемента, что, вероятно, связано с недостаточным количеством активизатора ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), необходимого для возбуждения гидравлической активности шлака.

Для прохождения реакции гидратации шлак должен находиться в контакте с раствором извести, которая образуется в результате гидратации алита и белита. Примем реакции гидратации этих минералов по следующим уравнениям:



Тогда количество образующейся при гидратации цемента извести в процентах от массы клинкерной части будет:

$$\text{CH} = 0,49 \alpha \text{C}_3\text{S} + 0,22 \beta \text{C}_2\text{S}. \quad (2)$$

Принимая после пропаривания степень гидратации алита $\alpha = 0,8$, а белита $\beta = 0,2$, из уравнения (2) получаем

$$\text{CH} = 0,392\text{C}_3\text{S} + 0,044\text{C}_2\text{S}. \quad (3)$$

Количество извести, связываемое шлаком в зависимости от его активности, находится в пределах 15...25 % от массы шлака [9]. Тогда оптимальная доля шлака в составе шлакопортландцемента может быть определена из соотношения

$$\frac{\text{CH}(0,95 - \text{Ш})}{\text{Ш}} = 15 \dots 25, \quad (4)$$

где Ш – содержание шлака в долях единицы от суммы шлака и клинкерной части в составе смешанного вяжущего; 0,95 – суммарная доля шлака и клинкерной составляющей в составе шлакопортландцемента.

$$\text{Из уравнения (4) получаем } \text{Ш} = \frac{0,95 \text{CH}}{\text{CH} + 15 \dots 25},$$

или с учётом уравнения (3)

$$\text{Ш} = \frac{0,372 \text{C}_3\text{S} + 0,042 \text{C}_2\text{S}}{0,392 \text{C}_3\text{S} + 0,044 \text{C}_2\text{S} + 15 \dots 25}, \quad (5)$$

где C_3S , C_2S – содержание алита и белита в клинкере, % по массе.

В Коркинском клинкере содержится 57 % алита и 20 % белита. Для активации кислого доменного шлака требуется повышенное количество извести (принимая верхний предел – 25 %). Тогда оптимальная доля шлака в шлакопортландцементе Коркинского завода со шлаком ЧМЗ составит 0,457, что близко к экспериментальным результатам по прочности.

Составы бетона, использованные для изготовления образцов на цементах с различным содержанием шлака, приведены в табл. 3.

Для регулирования пористости бетона вводились пластифицирующие, воздухововлекающие и ускоряющие твердение добавки в соответствии с [10–12]: смола нейтрализованная воздухововлекающая (СНВ) – 0,02 % от массы цемента совместно с техническим лигносульфонатом (ЛСТ) – 0,25 %, суперпластификатор на нафталиновой основе С-4 в количестве 0,7 % совместно с 0,02 % СНВ, отдельно суперпластификатор С-4 – 0,7 %, этилсиликонат натрия (ГКЖ-10) – 0,15 %, нейтрализованный чёрный контакт (НЧК) – 0,01 % совместно с сульфатом натрия (СН) – 1 %.

Морозостойкость бетона определялась испытанием образцов кубов с ребром 100 мм, которые пропаривались по режиму 4+4+8+2 при температуре изотермической выдержки 358 К для образцов на чисто клинкерном цементе и 368 К при введении шлака в состав цемента. Насыщение образцов водой проводилось в течение 4 суток, через 7 суток после пропарки образцы подвергались циклическому замораживанию по основному способу в соответствии с ГОСТ 10060. Результаты определения морозостойкости бетона на цементах с различным содержанием шлака, добавками и начальной величиной В/Ц приведены в табл. 4.

Изолинии морозостойкости бетона, построенные на ЭВМ в соответствии с полученными уравнениями регрессии, приведены на рис. 1. При испытании прочности серии образцов внутрисерийный коэффициент вариации не превышал 6,5 %.

Из полученных результатов следует вывод – введением добавок в состав пропаренного бетона удаётся значительно повысить его морозостой-

Таблица 3

Принятые составы бетона на цементах с различным содержанием шлака для определения морозостойкости

№	В/Ц	Количество шлака в цементе, %	Количество, кг, на 1 м ³ бетонной смеси				Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³
			цемента	песка	щебня	воды	
1	0,3	0	553	462	1258	166	2439
2	0,6	0	276	620	1333	166	2386
3	0,3	50	620	386	1226	186	2418
4	0,6	90	310	569	1304	186	2369
5	0,375	45	483	487	1253	181	2404
6	0,525	45	345	562	1259	181	2383
7	0,45	22,5	402	490	1319	181	2392
8	0,45	67,5	402	490	1319	181	2392
9	0,45	45	412	490	1319	181	2392

Таблица 4

Результаты определения морозостойкости бетона с добавками

Составы бетона по табл. 3	Морозостойкость бетона в циклах					
	без добавок	СНВ + ЛСТ	С4 + СНВ	С4	ГКЖ-10	НЧК+СН
1	430	> 450	> 450	> 450	> 450	> 450
2	43	> 100	101	106	106	> 100
3	465	> 450	> 480	> 480	> 480	387
4	35	110	> 100	75	> 75	> 75
5	> 450	> 450	> 450	415	> 450	> 450
6	82	> 150	> 150	> 150	> 150	> 150
7	154	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
8	212	294	> 200	194	> 200	> 200
9	158	202	> 200	154	> 200	> 200

Примечания:

1. Точное количество циклов, соответствующее 15 % падению прочности циклически замораживаемых образцов, находилось линейным интерполированием при устойчивом падении прочности в двух последних определениях с интервалом 25–50 циклов.

2. Знак «>» обозначает, что после соответствующего количества циклических замораживаний не было падения прочности или оно было меньше нормируемого значения.

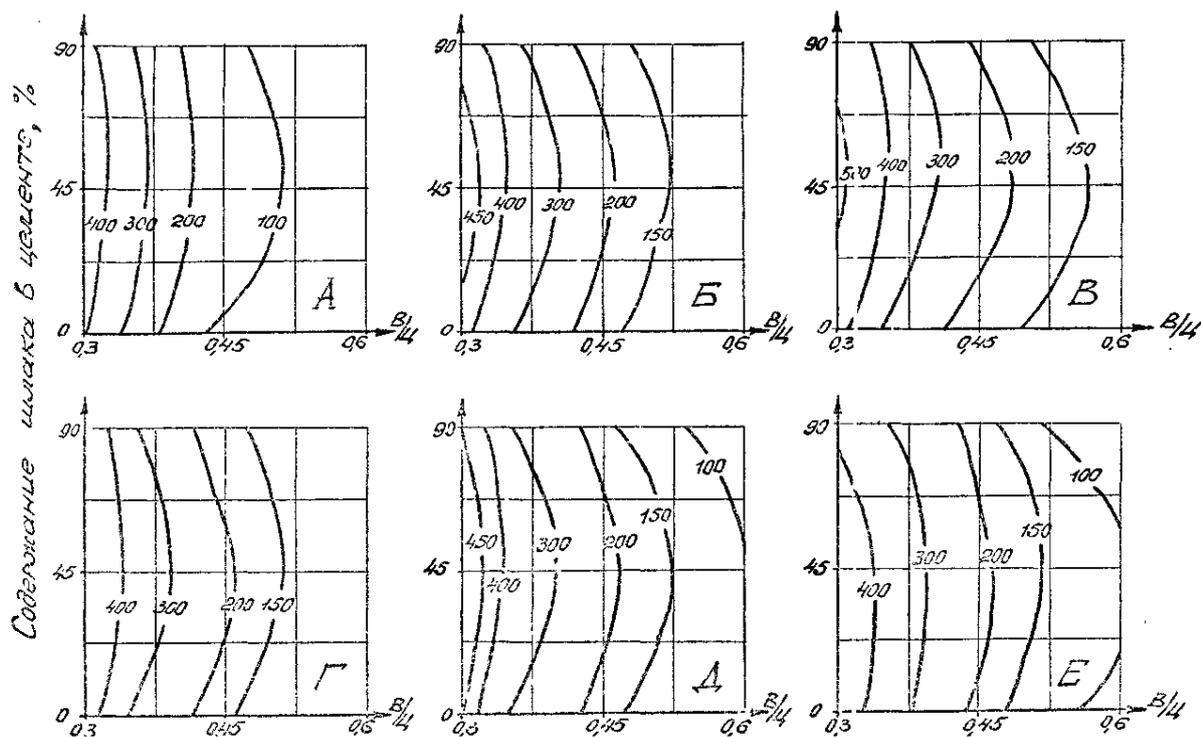


Рис. 1. Изолинии морозостойкости бетона на цементах с различным содержанием шлака: А – без добавок; Б – 0,02 % СНВ + 0,25 % ЛСТ; В – 0,7 % С-4 + 0,02 % СНВ; Г – 0,7 % С-4; Д – 0,15 % ГКЖ-10; Е – 0,01 % НЧК + 1 % СН

кость, причём с увеличением содержания шлака в цементе до 45 % наблюдается повышение морозостойкости бетона. И только при большем содержании шлака в вяжущем отмечается снижение морозостойкости, которая остаётся выше стойкости при циклическом замораживании образцов бетона на чисто клинкерном цементе.

Таким образом, проведённые исследования подтвердили возможность получения пропаренного бетона высокой морозостойкости при использовании шлакопортландцементов с содержанием

кислого доменного гранулированного шлака до 90 % при неперменном условии уменьшения микропористости и создании резервной пористости бетона за счёт введения пластифицирующе-воздухововлекающих добавок и снижения исходного В/Ц.

Полученные результаты были проверены на образцах бетона с использованием заводских цементов. На рис. 2 приводятся значения льдистости бетона, определённой при 253 К dilatометрическим способом. Льдистость бетона определялась как отношение в % массы льда к массе воды, ис-

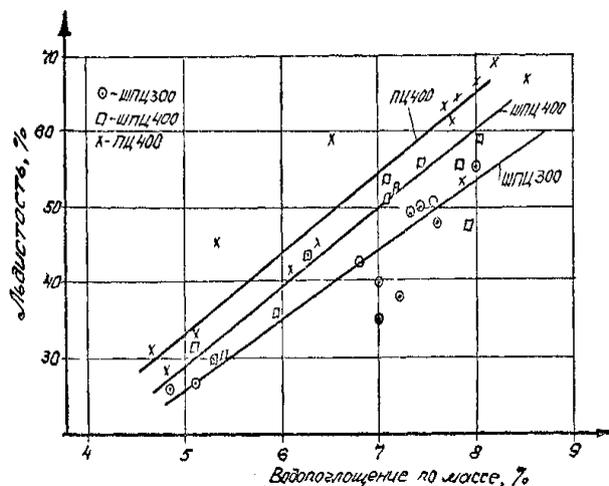


Рис. 2. Льдыстость бетона при 253 К

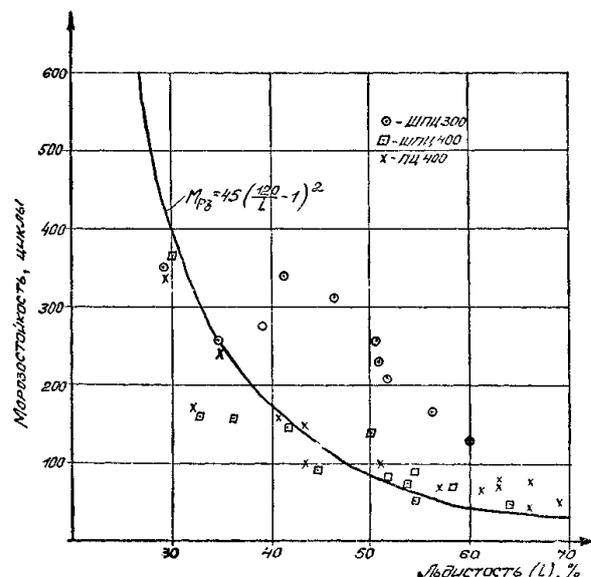


Рис. 3. Зависимость морозостойкости от льдыстости бетона на различных цементах

паряемой при температуре нагрева до 378 К. При одинаковой степени водонасыщения льдыстость бетона на шлакопортландцементе ниже, чем на портландцементе. Увеличение количества незамерзающей воды в бетоне вызвано существенным ростом объёма гелевой пористости цементного камня.

Низкое значение показателя льдыстости бетона при насыщении под вакуумом является следствием большого объёма гелевых пор, в которых вода не замерзает и обладает способностью к адсорбционной контракции при охлаждении, снижая степень заполнения макрокапилляров замерзающей водой. Зная зависимость температуры замерзания от размера капилляра, можно с помощью показателя льдыстости, определённого при различной температуре замораживания образцов, оценивать дифференциальную пористость бетона при размере пор менее 10 нм.

Зависимость морозостойкости бетона от его льдыстости при первом замораживании образцов приведена на рис. 3.

Льдыстость бетона является комплексной характеристикой пористости, характеризующей объём макрокапилляров, в которых вода переходит в лёд при заданной температуре. В реальных условиях эксплуатации определение льдыстости позволяет учесть влияние на морозостойкость и температуры замораживания, и степени водонасыщения бетона, а следовательно, приблизить оценку морозостойкости бетона к реальным условиям эксплуатации и, что очень важно, значительно ускорить определение морозостойкости.

Аппроксимирующая функция зависимости морозостойкости бетона от показателя льдыстости, полученная нами ранее [13, 14], достаточно точно описывает экспериментальные значения морозо-

стойкости бетона на портландцементе и шлакопортландцементе – средняя квадратичная погрешность составляет 22 цикла.

При одинаковой льдыстости пропаренные образцы бетона на шлакопортландцементе М300 характеризуются, как правило, более высокой морозостойкостью. Следовательно, помимо характеристик пористости бетона на его морозостойкость оказывают влияние особенности структуры продуктов гидратации, особенности структуры продуктов гидратации, их деформативность, способность релаксировать напряжение и сохранять эту способность длительное время при циклических воздействиях.

Для оценки деформативности бетона производились испытания образцов-призм 100×100×400 мм через 7 суток после пропаривания. Деформации образцов измеряли индикаторами часового типа с ценой деления 0,001 мм на базе 200 мм, степень нагружения устанавливалась по результатам испытания прочности при сжатии образцов кубов в соответствии с ГОСТ 24452. После определения фактической призмной прочности уточнялась величина каждой ступени нагружения и методом графической интерполяции определялась относительная деформация на ступенях нагружения, соответствующих 0,05 и 0,3 призмной прочности. С увеличением содержания шлака в цементе и при повышении В/Ц происходит снижение начального модуля упругости бетона (рис. 4). Так как использовались заполнители постоянного качества, а для бетонов на ШПЦ 400 и ПЦ 400-Д20 одного количества, то снижение модуля упругости бетона является следствием повышения деформативности цементного камня, в котором переменной величиной являются количество продуктов гидратации, степень закристаллизованности и пористость.

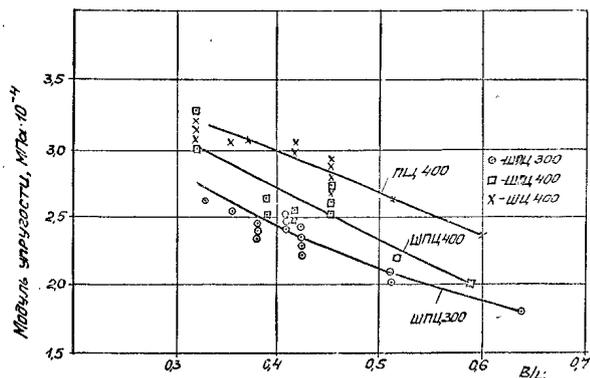


Рис. 4. Модуль упругости бетона на различных цементях через 7 суток после тепловлажностной обработки

Для образцов бетона на ШПЦ 400 уменьшение значений модуля упругости составило 10...12 %, а для образцов бетона на ШПЦ 300 – до 22 %, по сравнению с упругой характеристикой образцов бетона на ПЦ 400-Д20 при одинаковых величинах исходных В/Ц.

Изменение модуля упругости бетона при циклическом замораживании образцов на ПЦ 400-Д20 и ШПЦ 400 Коркинского цементного завода определялось по результатам испытания образцов-кубов с ребром 100 мм и трёх призм 100×100×400 мм. При циклическом замораживании модуль упругости так же, как и прочность при сжатии, изменяется неоднозначно: до 50...100 циклов возрастает, а затем интенсивно снижается. Для образцов на портландцементе процессы старения геля и микротрещинообразования происходит после меньшего числа циклов по сравнению с бетоном на ШПЦ 400.

Выводы

1. Гидратация шлакопортландцементов при повышенных температуре и влажности протекает с образованием более устойчивых при циклическом замораживании, чем при твердении портландцемента, продуктов коллоидной степени дисперсности, увеличивающих вязкость разрушения бетона.

2. Показано, что при одинаковой степени водонасыщения льдистость пропаренного бетона на шлакопортландцементе ниже, чем на портландцементе, что характеризует меньший объём макрокапиллярных пор. При одинаковой первоначальной льдистости образцы бетона показывают большую морозостойкость с увеличением содержания шлака в цементе, следовательно, обладают более релаксирующей структурой с меньшей концентрацией напряжений при льдообразовании.

Литература

1. Дмитриев, А.М. Цементы с минеральными добавками / А.М. Дмитриев, З.Б. Энтин, Ю.В. Никифоров // *Цемент*. – 1980. – № 12. – С. 12–14.

2. Сатарин, В.И. Шлакопортландцемент / В.И. Сатарин // *Шестой междунар. конгресс по химии цемента*. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. III. – С. 45–56.

3. Бетоны для строительных работ в зимних условиях / Л.Г. Шпынова, О.Л. Островский, М.А. Саницкий и др. – Львов: Изд-во Львовского университета, 1985. – 80 с.

4. Вербек, Г.Д. Структура и физические свойства цементного камня / Г.Д. Вербек, Р.А. Хельмут // *Пятый междунар. конгресс по химии цемента*. – М.: Стройиздат, 1973 – С. 250–270.

5. Кузнецова, Т.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.

6. Миронов, С.А. Гидратация и твердение цемента на морозе / С.А. Миронов // *Шестой междунар. конгресс по химии цемента*. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. III, кн. 1. – С. 182–185.

7. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко и др. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.

8. Капкин, М.М. Влияние добавок на морозостойкость бетона при его ускоренном испытании / М.М. Капкин, Ю.Л. Грановский, Н.П. Шейнфельд // *Повышение коррозионной стойкости железобетонных конструкций при морозной и сульфатной агрессии*. – Челябинск, 1984. – С. 57–58.

9. Нерс, Р.У. Шлаковые цементы / Р.У. Нерс // *Химия цемента*. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 333–352.

10. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 400 с.

11. Рекомендации по обеспечению долговечности бетонных и железобетонных фундаментов зданий и сооружений в условиях низких отрицательных температур, вечномёрзлых грунтов и агрессивных сред. – М.: НИИЖБ, 1983. – 46 с.

12. Рыбьев, И.А. Принципы теории долговечности строительных конгломератов / И.А. Рыбьев // *Строительные материалы*. – 1978. – № 9. – С. 34–35.

13. Методические указания по ускоренному испытанию бетона на морозостойкость в лабораториях Главюжуралстроя. – Челябинск, 1980. – 20 с.

14. Трофимов, Б.Я. Исследование морозостойкости тяжёлого бетона: дис. ... канд. техн. наук / Б.Я. Трофимов. – Челябинск, 1968. – 189 с.

Поступила в редакцию 9 марта 2012 г.