

## Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства.

Известно, что микрокремнезем (МК) в сочетании с водоредуцирующей добавкой. повышает; прочность, водонепроницаемость, сульфатостойкость и другие свойства бетонов [1].

Особенности структуры цементного камня с МК заключаются в характере распределения пор [2]. Они свойственны цементному камню и бетонам с добавкой МК, содержащей диоксид кремния не менее 85%. Так как МК является отходом производства, его физико-химические свойства, в частности дисперсность и содержание диоксида кремния, во многом зависят от качества сплавов [3].

В НИИЖБе, исследовали особенности структуры цементного камня, прочность и проницаемость бетонов в зависимости от вида и количества МК, а также водоредуцирующей добавки. При этом рассмотрели три вида МК, отличающихся содержанием диоксида кремния и дисперсностью. Образцы МК являлись отходами производства кристаллического кремния Братского алюминиевого завода, низкомарочного ферросилиция Ермаковского ферросплавного завода (марки Бкр, Ефс, Афсх). Основные физико-химические свойства МК приведены в табл.1.

Таблица 1

Маркировка	Содержание компонентов, %										S, м2/г	r, т/м3	W, %
	SiO2	Fl2O3	Fe2O3	CaO	MgO	K2O+Na2O	SO3	SiC	Cr2O3	п.п.п.			
Бкр	91,7	0,5	0,4	1,2	-	-	-	4,2	-	2,0	25	0,16	42
Ефс	70,1	2,0	3,4	11,4	0,1	0,9	0,4	-	-	11,7	45	0,15	137
Афсх	65,6	1,5	2,4	0,6	14,6	-	-	-	2,2	2,0	18	0,26	40

ПРИМЕЧАНИЯ: S – удельная поверхность, r - истинная плотность, W – водопотребность.

Для экспериментов применяли портландцемент марки 400 Подольского завода без минеральных добавок, соответствующий ГОСТ 10178, кварцевый песок фракции 0...5 мм с  $M_{кр}=2,1$ , а также гранитный щебень фракций 5...20 мм. В качестве водоредуцирующей добавки служил суперпластификатор С-3.

Исследования цементного камня проводили на образцах, составы которых приведены в табл. 2. Особенность составов заключалась в одинаковом, содержании воды  $[V/(Ц+МК) = 0,28]$  и равной дозировке трех разных видов МК. Дозировку С-3 подбирали для обеспечения одинаковой пластичности суспензий, соответствующей нормальной густоте цементного теста. В одном случае дозировку С-3 увеличили для определения влияния ее количества на свойства цементного камня.

Таблица 2

Маркировка	Состав цементного камня, кг	С-3, % (Ц+МК)
К	2,000/-	-
Ефс=10	1,818/0,182	0,6
Ефс=20	1,666/0,334	1,3
Ефс=30	1,538/0,462	2,7
Ефс=20	1,666/0,334	2,0
Бкр=20	1,666/0,334	0,4
Афсх=20	1,666/0,334	0,3

ПРИМЕЧАНИЯ: 1). Перед чертой – Ц, после черты – МК. 2). V=0,575 л.

Пористость и прочность цементного камня определяли на образцах размерами 1?1?3 и 3?3?3 см. Структуру цементного камня исследовали в возрасте 28 сут, прочность — после 3, 7, 14 и 28 сут.

Пористость определяли взаимно дополняющими методами протонного магнитного резонанса с диапазоном измерений пор диаметром 1?10-3...1?10-1 мкм [4]; малоугловой рентгеновской дифракцией с диапазоном измерений 2?10-3...3?10-1 мкм; ртутной порометрией с диапазоном измерений 1?10-1...4?10 мкм; оптической микроскопией шлифов с диапазоном измерений 4?10...1?10<sup>3</sup> мкм.

Метод определения пористости цементного камня с помощью протонного магнитного резонанса, разработанный в Санкт-Петербургском физико-техническом институте, основан на размерном эффекте температуры плавления льда, содержащегося в порах материала - температура плавления понижается при уменьшении их размера.

С помощью рентгенофазового анализа определяли степень гидратации цемента и содержание низкоосновных гидросиликатов кальция — CSH (I) . Идентификацию фаз проводили по международной таблице JCPDS. Степень гидратации определяли по интенсивности основного рефлекса C3S. Количество CSH (I) устанавливали в результате сравнения интенсивности основного рефлекса b-CS, полученного на обожженных при 1000оС образцах цементного камня, с эталоном (кварцем).

Результаты определения пористости исследуемых образцов цементного камня приведены в табл. 3. Из нее следует, что при незначительной (менее 2 %) разнице в общей пористости образцы отличаются характером распределения пор разного диаметра.

**Таблица 3**

Маркировка	Пористость, %			
	технологическая (макроскопический уровень)	капиллярная*)	гелевая (надмолекулярный уровень)	общая
К	2,5	4,7/8,2	18,1	33,5
Ефс=10	2,9	1,6/7,4	21,6	33,5
Ефс=20	4,3	1,0/5,0	23,4	33,7
Ефс=30	2,9	1,8/4,2	24,5	33,4
Ефс=20	3,6	1,1/3,8	26,7	35,2
Бкр=20	4,3	1,6/6,4	23,1	35,4
Афсх=20	3,7	1,9/7,0	22,6	34,2

\*) Перед чертой – микроскопический уровень, после черты – субмикроскопический уровень

Используя одну из известных классификаций структуры цементного камня по уровню дисперсности [5] условно разделили поровое пространство исследованных образцов на поры надмолекулярного (1?10-3<d?5?10-3 мкм), субмикроскопического (5?10-3<d?1?10-1 мкм), микроскопического (1?10-1<d?4?10 мкм) и макроскопического (4?10<d? 2?10<sup>3</sup> мкм) уровней. В надмолекулярный уровень вписываются поры геля; образованные наиболее дисперсными новообразованиями, которые, в основном, и определяют прочность цементного камня [6]. Во второй уровень попадает основная часть гидратных новообразований и микрокапилляры, которые преимущественно определяют водо- и газонепроницаемость цементного камня. Микроскопический уровень включает некоторые новообразования, например Са(ОН)2, дефекты структуры в виде микротрещин и макрокапилляры, также влияющие на прочность и проницаемость цементного камня. Макроскопический уровень характеризуется дефектами и порами технологического свойства - вовлеченным воздухом, раковинами и т. д.

При введении в состав смесей МК объем пор геля изменяется в зависимости от вида и дозировок МК и С-3. При увеличении дозировок МК с 10 до 30.% массы цемента, гелевая

пористость по сравнению с контрольным образцом возрастает на 3,5...6,4 %. Повышенное количество С-3 способствует увеличению гелевой пористости на 3,3 %. В меньшей степени на гелевую пористость влияет вид МК. Разница между крайними значениями пористости при одинаковых дозировках микрокремнезема и пластичности смесей всего 1,9 %. Однако, в образцах с Бкр, содержащего повышенное количество диоксида кремния, и Ефс, имеющего наибольшую дисперсность, гелевая пористость все-таки выше.

С увеличением дозировки МК возрастают, степень гидратации цемента, содержание низкоосновных гидросиликатов кальция, прочность цементного камня (рис.1). Повышение дозировки суперпластификатора также способствует росту степени гидратации, содержанию

CSH (I) и прочности (рис. 2). Некоторое замедление степени гидратации с повышенной дозировкой С-3 в возрасте до 14 сут связано с экранирующим эффектом избыточного количества органической добавки в ранние сроки (см. рис. 2).

Сравнение фазового состава цементного камня с разными образцами МК показало, что наиболее благоприятным с точки зрения повышения степени гидратации, образования CSH (I) и прочности цементного камня является образец Бкр (рис. 3).

Объем капиллярных пор цементного камня с МК меньше, чем в контрольном образце. Пористость, особенно субмикроскопического уровня, уменьшается с увеличением дозировки МК и С-3. Наименьшая капиллярная пористость зафиксирована в образцах с Ефс, что по-видимому, объясняется более высокой дисперсностью этого образца МК.

Технологическая пористость - с введением МК увеличивается. При этом образцы цементного камня с одинаковым количеством трех разновидностей МК имеют практически одинаковую пористость на макрокопическом уровне (3,7...4,3), которая, очевидно, зависит от факторов, не связанных с химическими свойствами микронаполнителей.

Естественно ожидать влияния рассмотренных особенностей структуры цементного камня на свойства бетонов, которые исследовали на образцах, составы которых приведены в табл. 4. Смеси имели одинаковое водосодержание  $[V/(Ц+МК)=0,44]$  и пластичность (ОК=6...8 см). Дозировки С-3 подбирали для обеспечения необходимой пластичности.

**Таблица 4**

Маркировка	Содержание компонентов <sup>2)</sup> , кг/м <sup>3</sup>	С-3, % (Ц+МК)	Rb, МПа	Водопроницаемость <sup>3)</sup>	Газопроницаемость <sup>4)</sup>	F
К	350/-	0,5	40	34,70/8	322,6/3,65	300
Ефс	315/35	1,0	50	1,56/20	67,1/2,50	300
	290/60	1,8	55	2,78/18	75,2/2,90	50
	270/80	2,8	60	2,56/18	92,0/3,50	-
Бкр	315/35	0,5	50	8,50/16	105,2/3,40	300
	290/60	0,6	54	7,56/16	127,5/3,50	50
	270/80	0,7	62	2,01/18	70,7/3,46	-
Афсх	315/35	0,5	44	14,10/12	178,3/3,30	300
	290/60	0,6	46	11,10/14	135,6/3,27	100
	270/80	0,7	50	2,17/18	91,0/3,20	50

ПРИМЕЧАНИЯ: 1). В=154 л/м<sup>3</sup>. 2). Перед чертой – Ц, после черты – МК. 3). Перед чертой коэффициент фильтрации Кф?10-10 см/с; после черты – марка по водонепроницаемости W. 4).

Перед чертой – параметр водопроницаемости  $a_{w10-4}$ , см<sup>3</sup>/с; после черты – эффективный коэффициент диффузии  $D_{10-4}$ , см<sup>2</sup>/с.

Водо- и воздухопроницаемость определяли на образцах-цилиндрах диаметром 150 мм, h=50 мм, твердевших 28 сут в нормальных условиях в соответствии с ГОСТ 12730.5. Газопроницаемость устанавливали по эффективному коэффициенту диффузии  $CO_2$  в карбонизированном слое бетона на образцах-кубах с ребром 100 мм [7]. Морозостойкость определяли также на образцах-кубах при насыщении в 5%-ном растворе NaCl и замораживании на воздухе в соответствии с ГОСТ 10060.

В табл. 4 приведены данные о прочности, водо- и газонепроницаемости, а также морозостойкости бетонов с МК. Как видно из результатов испытаний, добавки МК при всех дозировках повышают прочность и снижают водо- и газопроницаемость бетонов. Морозостойкость бетонов с МК остается на уровне контрольного только при дозировке МК=10 % массы цемента. Бетоны с повышенным содержанием МК менее стойки в условиях замораживания и оттаивания.

Таким образом, выявляется четкая связь между свойствами бетона и особенностями структуры цементного камня – увеличение количества низкоосновных гидросиликатов кальция, повышенная гелевая и меньшая капиллярная пористость особенно на субмикроскопическом уровне, определяют рост прочности и снижение проницаемости бетона.

## **Выводы**

Введение в состав цементного теста и бетонных смесей добавок МК и С-3 изменяет структуру цементного камня: увеличивается количество пор геля диаметром  $(1...5) \cdot 10^{-3}$  мкм уменьшается количество капиллярных пор диаметром  $5 \cdot 10^{-3}...4 \cdot 10^{-2}$  мкм. Общая пористость остается на уровне обычного цементного камня.

Изменение гелевой и капиллярной пористости связано с изменением состава твердой фазы цементного камня: увеличением степени гидратации цемента и количества дисперсных низкоосновных гидросиликатов кальция CSH (I).

Особенности структуры цементного камня определяют свойства бетонов – повышение прочности, снижение водо- и газопроницаемости бетона.

Морозостойкость бетонов с добавкой МК до 10% массы цемента остается на уровне контрольного бетона. Повышенные дозировки МК снижают стойкость к замораживанию и оттаиванию.

Содержание диоксида кремния в МК несущественно отражается на гелевой и капиллярной пористости, однако способствует увеличению количества низкоосновных гидросиликатов кальция и соответственно прочности цементного камня и бетона. Повышение дисперсности МК уменьшает капиллярную пористость цементного камня и проницаемость бетона.

Возрастание дозировок МК повышает количество низкоосновных гидросиликатов кальция и объема пор геля, снижает капиллярную пористость цементного камня и соответственно увеличивает прочность и уменьшает проницаемость бетона.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Werner O.R. Silica Fume in Concrete. //ACI Materials Journal, 1987, March-April, p.158-166.
2. Cheg-yi H., Feldman R.F. Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortars // Cement and Concrete Research, 1985, p.15, p.285-294.
3. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон // В. Г. Батраков, С.С.Каприелов, Ф.М.Иванов, А.В.Шейнфельд // Бетон и железобетон, 1990, № 12, с.15-18.
4. Ветехтин В.И., Бахтибаев А.Н., Егоров Е.А. Концентрация микропор в цементном камне и их распределение по размерам // Цемент, 1989, № 10, с.8-10.
5. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. //М.: Стройиздат, 1988, с.36.
6. Powers T. C. The mechanism of Frost Action on Concrete // Cement, Lime and Gravel, 1966, V.41, N 5, p.143-148, 181-185.
7. Руководство по определению диффузионной проницаемости бетона для углекислого газа, М.: НИИЖБ, 1974, с.19.