

УДК 691.327:666.97

Хаматова А.Р. – аспирант

E-mail: alsukhamatova@yandex.ru

Яковлев Г.И. – доктор технических наук, профессор

E-mail: gyakov@istu.ru

Грахов В.П. – доктор экономических наук, профессор

E-mail: rector@istu.ru

Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова

Адрес организации: 426069, Россия, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7

Хохряков О.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: olvik@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Механоактивация быстротвердеющих композиций на основе электросталеплавильного шлака¹

Аннотация

Постановка задачи. Целью данного исследования является изучение физико-технических и физико-механических свойств быстротвердеющих композиций на основе тонкомолотого электросталеплавильного шлака (ЭСШ) производства ПАО «Ижсталь» (г. Ижевск, Россия) до и после их механоактивации.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в том, что механоактивация быстротвердеющей композиции позволяет сократить сроки схватывания в 2 раза, увеличить при этом прочность на 20 % в сравнении с композициями, которые не были подвержены кратковременному совместному помолу входящих в их состав компонентов.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной индустрии состоит в том, что получен эффективный способ изготовления быстротвердеющих композиций, который позволяет удовлетворить условия быстрого схватывания и твердения растворной смеси. Он заключается в кратковременном совместном помолу всех компонентов. Также помол положительно влияет на набор прочности быстротвердеющих композиций при одновременном снижении в их составе гипса до 5 %.

Ключевые слова: электросталеплавильный шлак, быстротвердеющие композиции, сухая строительная смесь, механоактивация, утилизация шлака, ускорители твердения.

Аварийные и ремонтные работы, связанные с быстрой ликвидацией напорных течей в гидротехнических сооружениях и конструкциях, выполненных из бетона, кирпича, натурального камня требуют применения особых строительных растворов, которые отличаются ускоренным схватыванием и твердением. Растворы такого рода получают путем затворения водой быстротвердеющих композиций. Эффект ускоренного схватывания и твердения такого раствора достигается, в том числе, благодаря предварительной механоактивации [1, 2] входящих в состав специальных быстротвердеющих сухих смесей минеральных компонентов.

Механоактивация совершается путем совместного кратковременного помола сухих компонентов смесей. Основными физико-химическими процессами при этом являются:

- появление дополнительных центров кристаллизации при затворении полученной композиции водой;
- повышение поверхностной энергии мелкодисперсных частиц и реализация этой энергии в реакциях гидратации;
- более полная кристаллизация цементного вяжущего.

Другими словами, увеличение удельной поверхности компонентов, их реакционной способности (активности) оказывает значительное влияние на формирование структуры раствора, скорость твердения и его прочностные характеристики [3]. Использование

¹ Данное исследование проведено при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям).

активированного портландцемента в качестве основного вяжущего обеспечивает формирование более плотной и однородной структуры раствора, что позволяет получить резкий прирост однодневной прочности и увеличение ее по истечении 28 суток твердения. Эффект механоактивации компонентов сухих смесей заключается в переходе неактивной поверхности как вяжущих, так и инертных материалов к химически активному состоянию, которое выражается в повышенной способности к реакциям в ходе последующих технологических операций.

В работах [4-6] изучен еще один фактор, улучшающий структуру бетона – влияние микронаполнителей на дифференциальную пористость твердеющего цементного камня и, следовательно, на его прочность. Авторами показано, что введение мелкодисперсного наполнителя обуславливает снижение размеров и сокращение количества крупных капиллярных пор при равном В/Т.

В настоящем исследовании в роли микронаполнителя выступает электросталеплавильный шлак ПАО «Ижсталь», который, перед введением в качестве компонента в быстротвердеющую систему, был подвергнут помолу. Необходимость проведения данной операции обоснована в уже проведенных исследованиях, посвященных изучению свойств ЭСШ и его влиянию на цементные системы [7, 8]. Кроме того, предложен способ утилизации крупнотоннажного отхода черной металлургии, что позволяет решить проблему возрастающей экологической нагрузки вблизи населенных пунктов [9-11], связанную с выплавкой стали в электродуговых печах.

Материалы

Объектом данного исследования служат сухие строительные смеси, которые были изготовлены, опираясь на принципы механоактивации, путем совместного помола в лабораторной пружинной мельнице следующих компонентов:

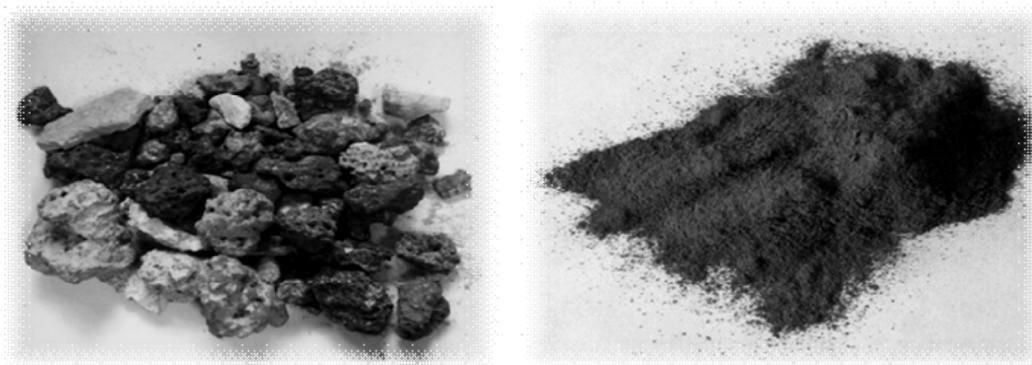
- портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б производства ОАО «Мордовцемент» (Холдинг «ЕВРОЦЕМЕНТ групп»);
- гипс строительный нормальноотвердеющий Г5, Г6 производства Аракчинского гипсового завода (г. Казань);
- электросталеплавильный шлак производства ПАО «Ижсталь» (г. Ижевск).

Исследуемый ЭСШ был получен нами после первичной обработки (был подвержен дроблению, магнитной сепарации, разделению на фракции). ЭСШ был отнесен к фракции 0-20 мм. Имел темно-серый цвет. Помимо пылеватой части присутствуют крупные включения (рис. 1 а). Обладал магнитными свойствами. Перед исследованием и применением в качестве компонента быстротвердеющих смесей ЭСШ подвергался сушке в течение 24 часов, последующему дроблению на щековой дробилке с просеиванием через сито № 0,315 (рис. 1 б) и дополнительному помолу на вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3 (ООО «Опытный завод со специальным бюро» (г. Москва), мощность двигателя 3 кВт, объем помольной камеры 10 л). В ходе помола до удельной поверхности 6838 см²/г был определен коэффициент размолоспособности шлака (1,96 м²/с). Характеристики ЭСШ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика ЭСШ

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Значение показателя
1	Истинная плотность	кг/м ³	3060
2	Насыпная плотность: - до дробления; - после дробления	кг/м ³	1335
			1490
3	Пустотность	%	11
4	Удельная поверхность: - до помола; - после помола (в течение 8 мин)	см ² /г	2153
			6838
5	Коэффициент размолоспособности	м ² /с	1,96
6	pH 10 %-го раствора водной вытяжки	-	11,2
7	Гидравлическая активность по прочности (28 сут)	МПа	2,92



а) ЭСШ до дробления

б) ЭСШ после дробления и просеивания

Рис. 1. Электросталеплавильный шлак ПАО «Ижсталь»

По активности шлаки подразделяют на группы в соответствии с ГОСТ 3344-83* «Щебень и песок, шлаковые для дорожного строительства. Технические условия». Исследуемый ЭСШ относится к активным шлакам, так как его гидравлическая активность по прочности на 28 суток твердения составляет 2,92 МПа.

Также был проведен количественный химический анализ с целью определения входящих в состав шлака оксидов. Результат химического анализа приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав электросталеплавильного шлака

Содержание оксидов в % на абсолютно сухую навеску												
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.	Сумма
18,87	0,53	7,91	14,03	2,12	42,02	7,23	0,12	0,19	0,08	0,76	5,81	99,61

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) показал преобладание в структуре ЭСШ затвердевшего шлака кристаллических фаз при минимальном содержании стекловидных образований. Исследования минералогического состава ЭСШ позволили нам сделать вывод о присутствии в его составе таких минералов, как майенит (12CaO·7Al₂O₃), магнетит (Fe₃O₄), титанит (Ca·TiO₂·SiO₂), однокальциевый алюминат (CaO·Al₂O₃), содержание которых в своем составе характерно для глиноземистых цементов. Проанализировав химический состав (таблица 2), можно сделать вывод о близости состава шлака к составу глиноземистого цемента по процентному содержанию следующих оксидов: CaO – 42,02 %, Fe₂O₃ – 14,03 %; SiO₂ – 18,87 %; Al₂O₃ – 7,91 %. Поскольку глиноземистый цемент является быстротвердеющим вяжущим, нами был сделан вывод о возможности введения ЭСШ в цементную систему в качестве минеральной добавки, ускоряющей твердение. Однако количественного соотношения минералов ЭСШ недостаточно для существенного сокращения сроков схватывания, поскольку в глиноземистых цементах схватывание и набор прочности происходят за счет взаимодействия с водой низкоосновных алюминатов кальция с образованием гидроалюминатов кальция и выделению гидроксида алюминия [12]. Таким образом, в составе глиноземистого цемента Al₂O₃ должен содержаться в количестве 30-50 % для обеспечения ускоренного твердения системы, в то время как в составе ЭСШ Al₂O₃ присутствует в количестве 7,91 %, поэтому было принято решение о создании трехкомпонентных смесей. В изготовленных смесях в роли основного вяжущего выступал портландцемент; ЭСШ вводился для регулирования сроков схватывания, а также в качестве минерального наполнителя; строительный гипс вводился для инициирования образования этtringита, который играет основную роль на начальном этапе твердения быстротвердеющих растворов.

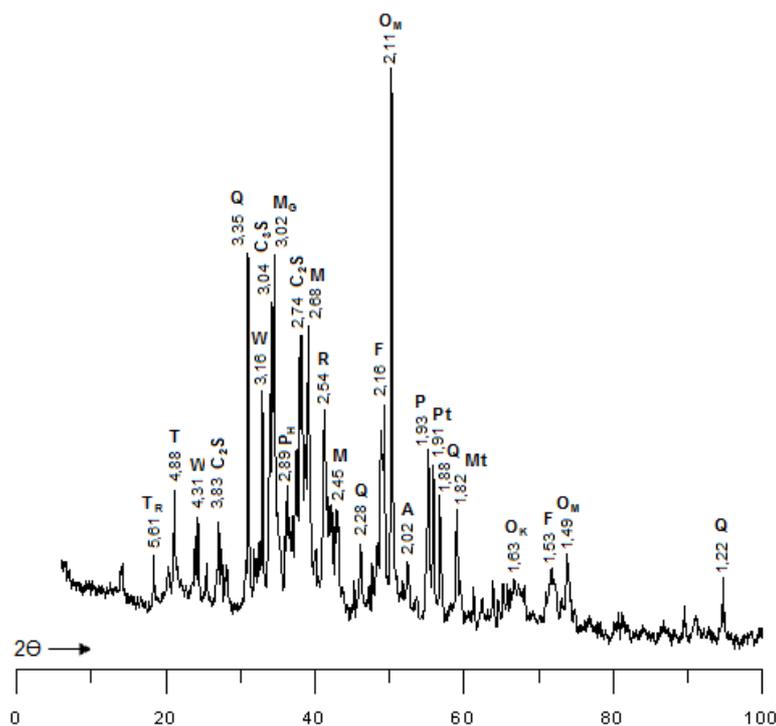


Рис. 2. Рентгенограмма ЭСШ:

- T_R – тоберморит ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$); T – титанит ($Ca \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$);
 W – волластонит ($CaO \cdot SiO_2$); C_2S – белит ($2CaO \cdot SiO_2$);
 C_3S – алит ($3CaO \cdot SiO_2$); Q – кремнезем (SiO_2); M_G – магнетит (Fe_3O_4);
 P_H – трехкальциевый фосфат ($3CaO \cdot P_2O_5$); M – майенит ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$);
 O_M – периклаз (MgO); A – однокальциевый алюминат ($CaO \cdot Al_2O_3$);
 Pt – пирит (FeS_2); O_K – оксид кальция (CaO); F – вюстит (FeO);
 P – портландит ($Ca(OH)_2$); R – родонит ($MnO \cdot SiO_2$); Mt – монтichelлит ($CaO \cdot MnO \cdot SiO_2$)

Результаты

При традиционном перемешивании компонентов сложно судить об однородности полученной смеси, так как оценка качества смешивания обычно производится по внешним признакам. Поэтому для улучшения физико-механических свойств смеси был изменен процесс ее приготовления: после традиционного перемешивания, полученная сухая смесь подвергалась дополнительному кратковременному помолу в течение 1 минуты в пружинной лабораторной мельнице. В процессе помола, помимо механохимической активации компонентов, достигалось повышение однородности смеси. Помолу подвергались составы с соотношением компонентов цемент/ЭСШ = 70/30, как самые оптимальные по содержанию шлака, поскольку увеличение количества ЭСШ в системе прямо пропорционально падению прочности.

Сравнительные данные испытаний на прочность и определение сроков схватывания смесей, изготовленных различными способами, представлены в таблице 3.

Данные табл. 3 позволяют сделать вывод о том, что в составах, не подвергшихся механоактивации, сроки схватывания сокращаются при увеличении содержания гипса. Оптимальные результаты по срокам схватывания показывает состав смеси с содержанием гипса в количестве 15 %, однако при этом наблюдается падение 28-суточной прочности растворов при одновременном увеличении прочности в первые сутки твердения. Это объясняется тем, что гипс вынужден вступать во взаимодействие не только с портландцементом, но и с ЭСШ, результатом чего является чрезмерное образование этtringита. Этtringит, формирующийся в затвердевшем цементном камне приводит к его разрушению, что в свою очередь приводит к понижению прочности раствора.

Таблица 3

Сравнительные характеристики свойств быстротвердеющих композиций, изготовленных путем традиционного перемешивания и путем механохимической активации

№ п/п	Содержание минеральных компонентов, %			В/Т	Сроки схватывания		Прочность на сжатие, МПа		
	Цемент	ЭСШ	Гипс ²		начало	конец	1 сут.	7 сут.	28 сут.
Композиции, изготовленные путем традиционного перемешивания									
1	70	30	–	0,29	35'00"	1ч 54'00"	6,3	55,4	79,2
2	70	30	5	0,29	3'16"	6'17"	9,4	61,8	71,0
3	70	30	10	0,29	4'15"	4'57"	14,8	34,6	65,3
4	70	30	15	0,29	4'08"	4'50"	12,6	31,3	57,0
Механоактивированные композиции									
5	70	30	–	0,30	21'00"	1ч 29'20"	7,0	58,8	81,3
6	70	30	5	0,30	2'39"	3'50"	18,9	74,8	102,5
7	70	30	10	0,30	2'10"	2'45"	20,5	51,9	73,3
8	70	30	15	0,29	2'05"	2'35"	10,8	50,8	69,3

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что помол благоприятно сказался не только на изменении сроков схватывания, но и на величину прочности, что связано со снижением содержания гипса при механоактивации быстротвердеющей композиции. Наилучшие характеристики присущи составу с содержанием гипса в количестве 5 % (прочность на 28-е сутки выше на 30 % в сравнении с прочностью состава с содержанием гипса 15 %). В тоже время схватывание этого состава протекает медленнее составов с содержанием гипса в количестве 10 и 15 %, что является положительным фактором, так как слишком быстрое схватывание не позволяет качественно сформовать образцы для испытаний или использовать полученную смесь на практике при заделке дефектов при аварийных работах.

Заключение

По результатам проведенных исследований было установлено:

1. Электросталеплавильный шлак ПАО «Ижсталь» относится к активным шлакам, его гидравлическая активность по прочности на 28 сутки твердения составляет 2,92 МПа.
2. В смесях, которые не были подвержены механоактивации, сроки схватывания сокращаются при увеличении содержания гипса. Однако при этом наблюдается падение 28-суточной прочности растворов при одновременном увеличении прочности в первые сутки твердения.
3. Механоактивация быстротвердеющей композиции позволяет сократить сроки схватывания в 2 раза, увеличив при этом прочность на 20 % в сравнении с композициями, которые не были подвержены кратковременному совместному помолу входящих в их состав сухих компонентов.

Таким образом, наиболее эффективным способом получения быстротвердеющей композиции, удовлетворяющим условию быстрого схватывания и твердения растворной смеси, является кратковременный совместный помол всех компонентов. Также помол положительно влияет на набор прочности быстротвердеющих композиций при одновременном снижении в их составе гипса до 5 %.

Список библиографических ссылок

1. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. № 75 (3). С. 203–216.
2. Poole J. L., Riding K. A., Juenger M. C. G., Folliard K. J., Schindler A. K. Effects of supplementary cementitious materials on apparent activation energy // Journal of ASTM International. 2010. Vol. 7. № 9.

²Содержание гипса в составе сухой смеси выражено в % от суммарной массы цемента и ЭСШ.

3. Траутвайн А. И., Ядыкина В. В., Гридчин А. М. Особенности механоактивированных минеральных порошков // Строительные материалы. 2011. № 11. С. 32–34.
4. Бабков В. В., Мохов В. Н., Капитонов С. М. Разрушение цементных бетонов. Уфа : ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002. 376 с.
5. Kumar S., Vandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T. C., Kumar R. Improved rocessing of blended slag cement through mechanical activation // Journal of Materials Science. 2004. Vol. 39. № 10. P. 3449–3452.
6. Kumar S., Kumar R., Vandopadhyay A., Alex T. C., Ravi Kumar B., Das S. K., Mehrotra S. P. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement // Cement and Concrete Composites. 2008. Vol. 30. № 8. P. 679–685.
7. Хаматова А. Р., Хохряков О. В. Электросталеплавильный шлак ОАО «Ижсталь» для цементов низкой водопотребности и бетонов на их основе // Известия КГАСУ. 2016. № 2 (36). С. 221–227.
8. Хаматова А. Р., Хохряков О. В. Оценка эффективности применения электросталеплавильного металлургического шлака ОАО «Ижсталь» (г. Ижевск) в качестве наполнителя для цементов низкой водопотребности : сб. ст. Теория и практика повышения эффективности строительных материалов – Материалы X Международной конференции молодых учёных / СГТУ им. Гагарина Ю.А. Пенза, 2015. С. 130–133
9. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д : Феникс, 2007. 368 с.
10. Пугин К. Г. Вопросы экологии использования твёрдых отходов чёрной металлургии в строительных материалах // Строительные материалы. 2012. № 8. С. 54–56.
11. Морозов Н. М., Степанов С. В., Галеев А. Ф. Применение промышленных отходов в цементных композициях : сб. ст. Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, общества, производства и промышленности» / НИЦ АЭТЕРНА. Самара, 2016. С. 36–39.
12. Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М. : Стройиздат, 1983. 279 с.

Khamatova A.R. – post-graduate student

E-mail: alsukhamatova@yandex.ru

Yakovlev G.I. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: gyakov@istu.ru

Grakhov V.P. – doctor of economic sciences, professor

E-mail: rector@istu.ru

Kalashnikov Izhevsk State Technical University

The organization address: 426069, Russia, Izhevsk, Studencheskaya st., 7

Khohryakov O.V. – candidate of technical science, associate professor

E-mail: olvik@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelyonaya st., 1

Mechanoactivation of quick-setting compositions based on electric steelmaking slag

Abstract

Problem statement. The purpose of this study is to study the physico-technical and physicomechanical properties of quick-setting compositions based on fine-grained electric steel-smelting slag produced by PJSC «Izhstal» (Izhevsk, Russia) before and after their mechanoactivation.

Results. The main results of the study are that the mechanoactivation of the quick-setting formation allows to increase the time to 20 % in comparison with the results that were not subjected to short-term joint grinding of the constituent components.

Conclusions. The significance of the results for the construction industry is that it contributed to the successful introduction of compositions that allow satisfying the conditions for rapid setting and hardening of the mortar mixture. It consists in a short-term joint grinding of all components. Also, grinding positively affects the strength of fast-hardening compositions while reducing the gypsum content in them to 5 %.

Keywords: electric steelmaking slag, quick-setting compositions, dry building mixture, mechanoactivation, slag utilizing, cement accelerators.

References

1. Boldyrev V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids // *Uspekhi khimii*. 2006. № 75 (3). P. 203–216.
2. Poole J. L., Riding K. A., Juenger M. C. G., Folliard K. J., Schindler A. K. Effects of supplementary cementitious materials on apparent activation energy // *Journal of ASTM International*. 2010. Vol. 7. № 9.
3. Trautvain A. I., Yadykina V. V., Gridchin A. M. Features of mechanical activated mineral powders // *Stroitel'nye materialy*. 2011. № 11. С. 32–34.
4. Babkov B. B., Mokhov B. H., Kapitonov S. M. The destruction of cement concrete. Ufa : SUE «Ufimskiy poligrafkombinat», 2002. 376 с.
5. Kumar S., Bandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T. C., Kumar R. Improved rocessing of blended slag cement through mechanical activation // *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. № 10. P. 3449–3452.
6. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A., Alex T. C., Ravi Kumar B., Das S. K., Mehrotra S. P. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement // *Cement and Concrete Composites*. 2008. Vol. 30. № 8. P. 679–685.
7. Khamatova A. R., Khohryakov O. V. The cement of low water requirement based on electro-steel-smelting slag OJSC «Izhstal» // *Izvestiya KGASU*. 2016. № 2 (36). P. 221–227.
8. Khamatova A. R., Khohryakov O. V. Evaluation of the effectiveness of electro-steel-smelting slag OJSC «Izhstal» (Izhevsk) as a filler for cements of low water demand : Theory and practice of increasing the effectiveness of building materials : dig. of art. of the X International conference of young scientists / SSTU after Gagarin Yu.A. Penza, 2015. P. 130–133.
9. Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. Building materials from waste of industry. Rostov n/D : Feniks, 2007. 368 p.
10. Pugin K. G. Issues of ecology of use of ferrous metallurgy solid waste in building materials // *Stroitel'nye materialy*. 2012. № 8. P. 54–56.
11. Morozov N. M., Stepanov S. V., Galeyev A. F. The use of industrial waste in cement compositions : dig. of art. of the International scientific practical conference «Integration of science, society, production and industry» / SRC AERTHERA. Samara, 2016. P. 36–39.
12. Royak S. M., Royak G. S. Spetsial'nye tsementy. M. : Strojizdat, 1983. 279 p.