

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА ДЖЕЙРАНЧЕЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ

**А. А. Гувалов (*abbas.guvalov@akkord.az*), Азербайджанский архитектурно-строительный университет, г. Баку, Азербайджан;
Т. В. Кузнецова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: пепел, удельная поверхность, нормальная плотность, гидратация, прочность, тонкодисперсные гидросиликаты

Key words: ash, specific surface, normal density, hydration, strength, fine hydrosilicates

Теория и практика строительного материаловедения на современном этапе свидетельствуют о том, что цементные растворы и бетоны постепенно переходят из разряда трех-четырёхкомпонентных к шести-восьми- и более компонентным системам, наполненным модификаторами различного функционального назначения. Сегодня химические добавки, комплексообразователи и микронаполнители – неотъемлемая часть цементных систем [1]. Преимущество структуры цементной матрицы с микронаполнителем заключается в том, что в ней создаются благоприятные условия для формирования межчастичных контактов, во многом определяющих прочность материала. В таких структурах локализуются внутренние дефекты и снижается концентрация напряжений. При рассмотрении механизмов повышения прочности наполненных цементных систем, особенно при использовании тонкодисперсных химически активных наполнителей, особого внимания заслуживают процессы гидратации и минералообразования, обеспечивающие в конечном итоге прочность твердеющих композитов.

В качестве активных наполнителей применяли пепел Джейранчельского месторождения с удельной поверхностью 400 и 800 м²/кг [2], содержащий около 85% алюмосиликатного стекла. Долю пепла в смеси варьировали в широких пределах: 1, 5, 10, 15, 20 и 40 мас. %. В ходе исследований использовали карадагский бездобавочный портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н. Эксперименты проводили в лаборатории цементного завода компании Holcim (Азербайджан, район Карадаг).

Для определения прочности при сжатии цемента в системе «портландцемент – пепел» формовали стандартные малые образцы размером 20х20х20 мм из теста нормальной плотности (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Нормальная плотность цементного теста с добавкой пепла

Количество пепла, мас. %	Нормальная плотность теста, %	
	S _{уд} = 400 м ² /кг	S _{уд} = 800 м ² /кг
–	28,0	28,0
1	28,0	28,0
5	28,3	28,4
10	28,3	28,4
15	28,5	28,4
20	28,7	30,0
40	30,0	33,0

При подготовке цементного теста было отмечено, что введение пепла в количестве до 10 мас. % не вызывает увеличения вязкости системы и не требует дополнительной воды затворения. Подобный факт, описанный в работе [3] применительно к смешанным цементам с тонкодисперсными добавками, объясняется возникновением баланса между факторами, влияющими на текучесть, а именно: увеличение вязкости за счет сокращения объема свободной воды и увеличения числа коагуляционных контактов компенсируется слабостью этих контактов из-за наличия на микрочастицах пленок адсорбционно-связанной воды.

Таким образом, слабо контактирующие между собой частицы пепла, заполняющие промежутки между сравнительно грубодисперсными частицами цемента, способны скользить и

перемещаться относительно друг друга, образуя довольно равномерную самоорганизованную структуру порошка вяжущего. Соотношение размеров зерен пепла и цемента, как и предполагалось ранее, обеспечивает плотную укладку частиц уже в порошке вяжущего. Далее при затворении вяжущего водой частицы пепла будут способствовать созданию вязко-пластичной среды и равномерной плотной структуры цементного теста, что согласно данным работы [4], может стать одной из важных предпосылок улучшения качества цементного камня. Увеличение доли пепла в вяжущих сверх 10 мас. % повышает их водопотребность, причем более интенсивно в системах с более высокой удельной поверхностью (табл. 1, рис. 1). Избыток воды затворения, как известно, приводит к образованию большого количества капиллярных пор и снижению прочности цементного камня. Кроме того, с увеличением доли пепла его распределение в тесте композиционного вяжущего становится все более неравномерным, с выделением отдельных зон крупных кристаллов цементного клинкера и зон, содержащих преимущественно тонкодисперсные частицы пепла. Такая зональная структура, по всей видимости, также приведет к снижению прочности конгломератов.

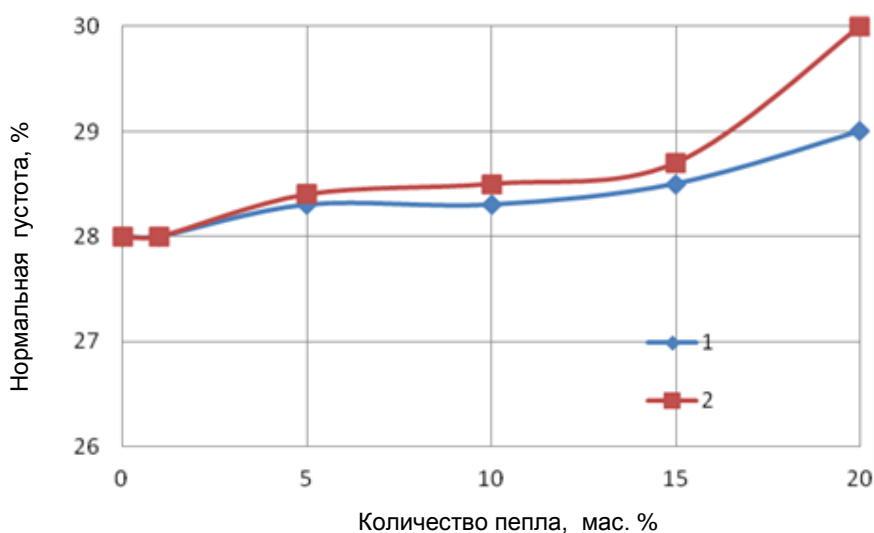


Рис. 1. Нормальная плотность теста в зависимости от количества пепла в составе цемента:
 1 – пепел с удельной поверхностью 400 м²/кг;
 2 – пепел с удельной поверхностью 800 м²/кг

Все отформованные образцы твердели в одинаковых условиях: вначале суточная выдержка в формах при нормальном температурно-влажностном режиме, а затем извлечение из форм и твердение в воде при температуре 22 ± 3 °С. Испытания образцов на прочность проводили через 1, 3, 7, 14 и 28 сут (табл. 2, 3).

Анализ результатов прочностных испытаний позволяет сделать следующие выводы:

- ◆ применение в составе вяжущих пепла с удельной поверхностью 400 м²/кг в количестве до 20 мас. % приводит к повышению прочности на 10,6–20,5% в сравнении с прочностью портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н;
- ◆ степень упрочнения нарастает с повышением дисперсности пепла. Наиболее эффективна добавка пепла с удельной поверхностью 800 м²/кг в количестве 5 мас. % – увеличение прочности такого вяжущего по сравнению с прочностью портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н достигает 30,6%;
- ◆ при использовании в составе композиционных вяжущих более 20 мас. % пепла прочность начинает снижаться;
- ◆ композиционные вяжущие, содержащие пепел в количестве до 20 мас. %, характеризуются быстрым набором прочности в ранние сроки твердения. Так, трехсуточная прочность конгломератов, содержащих 5 мас. % пепла, составляет 87–93% марочной прочности бездобавочного цемента. В ранние сроки прочность композиционных вяжущих на 39–51% выше, чем прочность портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н. Наилучшие результаты отмечены при добавке пепла с удельной поверхностью 800 м²/кг в количестве 5–15 мас. %;

- ♦ темпы прироста прочности композиционных вяжущих с добавкой пепла с удельной поверхностью 800 м²/кг в период основной фазы гидратации выше, чем темпы прироста прочности портландцемента.

Т а б л и ц а 2

Прочность образцов с добавкой пепла с удельной поверхностью 400 м²/кг

Состав цемента, мас. %			Предел прочности при сжатии, МПа				
клинкер	гипс	пепел	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
95	5	–	32,4	62,2	86,8	99,7	101,2
94	5	1	32,9	76,7	109,5	114,9	118,4
90	5	5	32,7	87,9	105,6	114,5	121,9
85	5	10	35,8	86,6	87,9	112,4	117,6
80	5	15	35,8	86,6	87,9	112,4	117,6
75	5	20	33,8	84,1	84,7	99,6	111,9
55	5	40	20,8	47,7	66,3	81,3	82,9

Т а б л и ц а 3

Прочность образцов с добавкой пепла с удельной поверхностью 800 м²/кг

Состав цемента, мас. %			Предел прочности при сжатии, МПа				
клинкер	гипс	пепел	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
95	5	–	32,4	62,2	86,8	99,7	101,2
94	5	1	34,4	82,0	103,8	109,8	119,8
90	5	5	36,6	94,2	119,9	127,8	132,2
85	5	10	36,4	92,6	106,0	116,1	125,5
80	5	15	36,8	90,3	99,6	109,0	118,5
75	5	20	26,6	80,2	86,2	99,3	113,7

Испытания образцов с добавкой тонкодисперсного пепла в количестве 5, 15 и 20 мас. % в возрасте 210 сут показали, что прирост прочности в период с 1 до 6 мес твердения составляет 16,75–28,75 МПа (табл. 4). Это существенно превышает прирост прочности образцов стандартного цементного камня (10,9 МПа), что дает основание прогнозировать большую эксплуатационную надежность материалов на базе композиционных вяжущих.

Т а б л и ц а 4

Прочность образцов с добавкой пепла с удельной поверхностью 400 м²/кг при длительном твердении

Состав цемента, мас. %			Предел прочности при сжатии, МПа					
клинкер	гипс	пепел	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут	210 сут
95	5	–	32,4	62,2	86,8	99,7	101,2	112,10
90	5	5	32,7	87,9	105,6	114,5	121,9	150,65
80	5	15	35,8	86,6	87,9	112,4	117,6	145,40
75	5	20	33,8	84,1	84,7	99,6	111,9	128,65

Известно, что в результате твердения в цементном камне всегда образуется гидроксид кальция, который со временем может подвергаться коррозии в агрессивных средах и вымываться водой. В связи с этим для поддержания высокой прочности в течение длительного времени эксплуатации используют весьма эффективные особые добавки, связывающие Са(ОН)₂ в более стойкие соединения – гидросиликаты кальция типа CSH за счет протекающих пуццолановых реакций. Пуццолановые реакции как фактор химического воздействия способ-

ствуют дальнейшему повышению прочности, обеспечивая высокую надежность и долговечность цементного камня.

Время образования гидросиликатов зависит от изменения концентрации ионов Ca^{2+} и OH^- в жидкой фазе цементного теста и ускорения диффузии этих ионов с повышением температуры. Твердение цементных изделий существенно ускоряется при тепловлажностной обработке (ТВО), в результате которой скорость взаимодействия цемента с водой возрастает, и прочность конгломератов в начальные сроки увеличивается. В качестве теплоносителя применяют пар или паровоздушную смесь при температуре от + 40 до + 90 °С. Прочность цементных изделий после пропаривания в течение 10–14 ч достигает 70–80% марочной прочности.

Образцы подвергали ТВО по следующему режиму: температура + 60 °С, время пропаривания 2–3–5–2 ч. Испытания показали эффективность ТВО для образцов из эталонного портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н и композиционных вяжущих с небольшими добавками (1 и 5 мас. %) пепла обоих видов: их прочность составила 77–86% марочной прочности и примерно соответствовала прочности образцов в возрасте 7 сут при твердении в нормальных условиях (рис. 2).

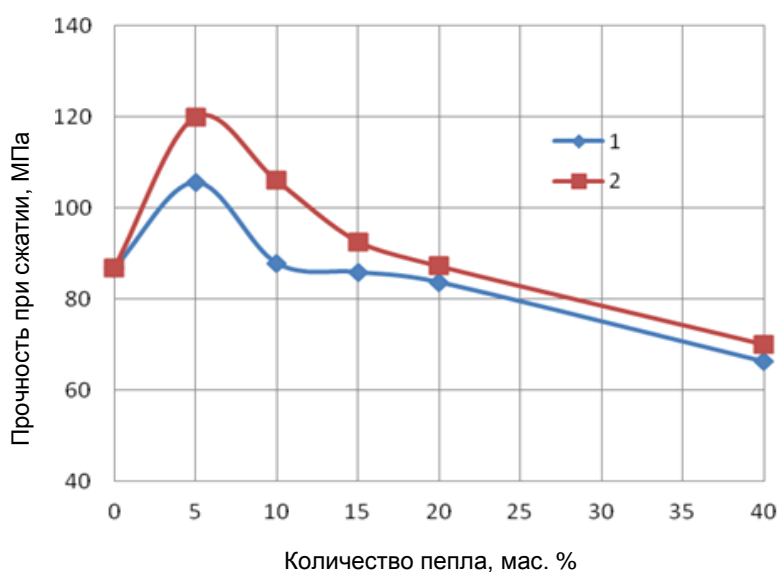


Рис. 2. Зависимость прочности после ТВО от количества пепла в составе цемента:

- 1 – пепел с удельной поверхностью 400 м²/кг;
- 2 – пепел с удельной поверхностью 800 м²/кг

Достижимое при пропаривании повышение прочности необходимо рассматривать прежде всего как следствие увеличения степени гидратации композиционных вяжущих и плотности получаемых конгломератов, хотя не исключено и влияние особенностей образовавшейся кристаллической структуры продуктов гидратации.

При подъеме температуры формирование крупнокристаллических гидратных новообразований ускоряется и очень быстро появляется кристаллизационный каркас. Реальные клинкерные фазы в составе портландцемента гидратируются в зависимости не только от температуры, но и от дисперсности, характера охлаждения клинкера при обжиге и других факторов. Как и при нормальной температуре, в условиях пропаривания гидратирующиеся клинкерные фазы заметно влияют друг на друга. Цементный камень, получаемый в растворах и бетонах при пропаривании, вследствие особенностей структуры отличается некоторой хрупкостью, несколько повышенной водопроницаемостью и пониженной морозостойкостью, плохо выдерживает ударные нагрузки, но обладает высокой стойкостью против истирания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гувалов А. А. Влияние органо-минеральных модификаторов на прочность бетона // Прочность и разрушение материалов и конструкций: Матер. VI междунар. науч. конф. (20–22 октября 2010 г., г. Оренбург). – Оренбург: ОГУ, 2010. – С. 281–285.

2. Гувалов А. А., Мамедова Р. Д. Высокоэффективные бесцементные вяжущие на основе Джейранчельского пепла // Научные труды АзАСУ. – Баку, 1998. – № 1. – С. 130.
3. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 6. – С. 16–20.
4. Коренькова С. Ф., Якушин И. В. Моделирование процессов самоорганизации в наполненных цементных композициях // Технологии бетонов. – 2007. – № 4. – С. 62–64.

Порообразование при обжиге гранулированного силикатного сырья

**Д. Д. Бобко, А. Н. Емельянов (motepost@mail.ru),
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**

Ключевые слова: гранулированные силикатные материалы, керамзитовый гравий, гранулированное пеностекло, вспучивание, вспенивание

Key words: the granulated silicate materials, the expanded clay gravel, the granulated foamglass, swelling, foaming

Одной из основных физико-химических элементарных стадий, определяющих порообразование при обжиге гранул силикатного сырья, является рост газовых пузырьков [1–13]. Поскольку в соответствии с известной аналогией [14, 15] поведение скопления газовых пузырьков размером до 2,5 мм адекватно поведению твердых сферических частиц такого же размера, при построении кинетического уравнения порообразования в гранулах из глинистого сырья как в естественном составе, так и с применением добавок (органических, минеральных, комплексных органоминеральных), а также в порошках стекол разного химического состава было использовано уравнение для описания кристаллизации металлов [16]. В работе [17] это уравнение применено для определения части прореагировавшего вещества $\alpha(\tau)$ в зависимости от времени:

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-k\tau)^B, \quad (1)$$

где k , B – константы процесса; τ – время процесса.

Предложена методика определения коэффициентов уравнения [18].

Кинетическое уравнение порообразования в грануле при постоянной температуре, подтвержденное результатами статистической обработки опытных данных об обжиге гранул из различного минерального сырья, выведено на основании следующих положений.

В начальный момент времени обжига ($\tau = 0$) гранула имеет объем V_{\min} и включает в себя элементарные газовые пузырьки (зародыши пор) средним объемом V_0 каждый. При расширении (вспенивании или вспучивании) газового пузырька за короткий промежуток времени его объем возрастает с V_0 до V_c , причем моменты вспенивания или вспучивания разных газовых пузырьков различны и наступают случайным образом.

Пусть к времени τ после начала обжига часть элементарных газовых пузырьков увеличилась в объеме, тогда объем вспученной (вспененной) части будет равен

$$\alpha(\tau) \left(\frac{V_{\min}}{V_0} \right) V_c,$$

а невспученной (невспененной) части –

$$[1 - \alpha(\tau)] V_{\min}.$$

Объем гранулы в момент времени τ будет равен

$$V(\tau) = \alpha(\tau) \frac{V_{\min}}{V_0} \cdot V_c + [1 - \alpha(\tau)] V_{\min}.$$

Так как $\alpha(\infty) = 1$ (все элементарные газовые пузырьки в грануле вспучились), то

$$V(\infty) = \frac{V_c}{V_0} \cdot V_{\min} \quad \text{и} \quad \frac{V_c}{V_0} = \frac{V(\infty)}{V_{\min}}.$$