

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Часть 2. Цементные материалы

Г. И. Бердов, В. Н. Зырянова, Л. В. Ильина, Н. И. Никоненко, В. А. Сухаренко, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

Ключевые слова: цементные материалы, минеральные микронаполнители, механическая прочность, водостойкость, морозостойкость

Key words: cement materials, mineral microfillers, mechanical strength, water resistance, frost resistance

Цементные материалы

При проведении исследований был использован портландцемент ПЦ 400 Д-20 производства ОАО «Искитимцемент» (Новосибирская обл.). Минеральный состав портландцемента (в мас. %): C_3S 50–55, C_2S 18–22, C_3A 7–11, C_4AF 12–15. Удельная поверхность 3200 $см^2/г$, химический состав (в мас. %): SiO_2 20,7, Al_2O_3 6,9, Fe_2O_3 4,6, CaO 65,4, MgO 1,3, SO_3 0,4, п.п.п. 0,5. Образцы для определения прочности при сжатии имели следующие размеры: цементный камень – 20x20x20 мм, цементно-песчаный раствор – 40x40x160 мм, бетон – 100x100x100 мм. Тепловлажностную обработку проводили по режиму: подъем температуры в течение 3 ч, выдержка при температуре 90 °С в течение 6 ч, снижение температуры в течение 2 ч. В составе цементно-песчаного раствора соотношение цемент:песок составляло 1:3. Состав бетонной смеси (в $кг/м^3$): цемент 333, песок 615, известняковый щебень 1300, вода 226 $л/м^3$.

В качестве дисперсных минеральных добавок применяли измельченные природные горные породы – волластонит и диопсид, представляющие собой отходы горнодобывающего производства. Химический состав измельченной волластонитовой породы Слюдянского месторождения (Иркутская обл.) (в мас. %): SiO_2 47,0, CaO 49,4, MgO 1,2, Al_2O_3 0,1, Fe_2O_3 0,1, п.п.п. 2,1, диопсида Алданского месторождения (Республика Саха, Якутия) (в мас. %): SiO_2 50,3, Al_2O_3 3,4, Fe_2O_3 5,8, CaO 24,6, MgO 15,6, R_2O 0,3.

Различная дисперсность добавок достигалась путем измельчения в планетарной мельнице АГО-3 с двигателем мощностью 30 кВт, обеспечивающей центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, в диапазоне от 400 до 800 $м/с^2$. О дисперсности вводимых добавок можно судить по данным табл. 1.

Таблица 1

Результаты лазерного гранулометрического анализа порошков при различной продолжительности измельчения в планетарной мельнице

Время измельчения, с	Среднеобъемный размер частиц, мкм	Удельная поверхность, $см^2/г$	Объемная доля, %, частиц размером	
			≤ 4 мкм	≤ 12 мкм
Волластонит				
0	28,6	3020	13,3	27,9
30	9,0	7460	34,6	57,6
45	5,9	8880	43,6	65,1
60	4,3	9820	49,0	68,1
Диопсид				
30	27,0	3930	19,5	31,9
60	12,8	6350	32,2	48,4
90	4,3	9790	49,2	66,6
120	2,9	11570	58,2	74,7

Данные об изменении прочности при сжатии образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона в зависимости от количества вводимой добавки диопсида различной дисперсности приведены соответственно на рис. 1, 2 и в табл. 2.

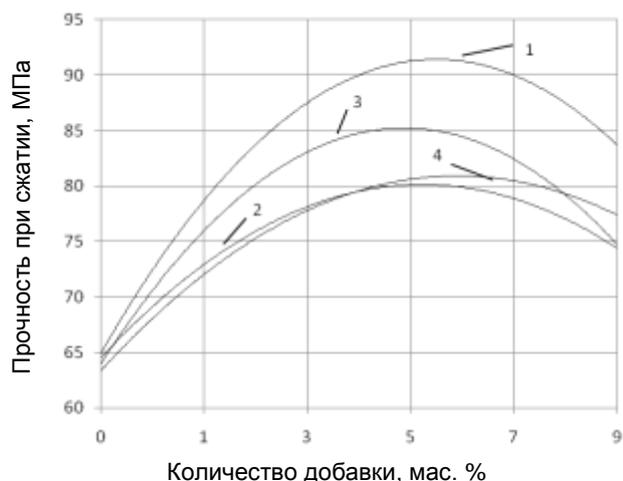


Рис. 1. Прочность при сжатии цементного камня после 28 сут твердения в нормальных условиях при введении добавки диопсида дисперсностью: 1 – 3930 см²/г; 2 – 6360 см²/г; 3 – 9790 см²/г; 4 – 11570 см²/г

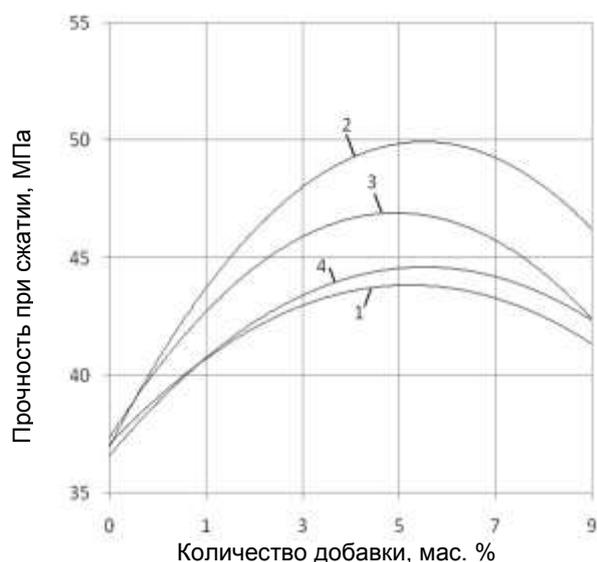


Рис. 2. Прочность при сжатии цементно-песчаного раствора после 28 сут твердения в нормальных условиях при введении добавки диопсида дисперсностью: 1 – 3930 см²/г; 2 – 6360 см²/г; 3 – 9790 см²/г; 4 – 11570 см²/г

Т а б л и ц а 2

Влияние количества и дисперсности диопсида на прочность при сжатии бетона после 28 сут твердения в нормальных условиях

Удельная поверхность диопсида, см ² /г	Прочность при сжатии образцов бетона, МПа, при количестве диопсида, % от массы вяжущего					
	0	1	3	5	7	9
3930		33,3	34,4	34,5	37,2	36,6
6360	18,9	31,5	33,4	34,1	31,0	29,4
9790		31,4	35,4	33,0	32,5	31,9
11570		30,2	31,1	31,4	32,2	31,2

Аналогичные данные получены при тепловлажностной обработке образцов, а также при введении добавки волластонита. Отмечено, что добавка диопсида более эффективна вследствие большей твердости этого минерала. Во всех случаях четко фиксируется оптимальное количество добавки. Если ее дисперсность близка к дисперсности цемента, то оптимальное количество добавки составляет 7–8%. С увеличением дисперсности добавки ее оптимальная концентрация уменьшается. При введении оптимального количества диопсида прочность бетона значительно возрастает.

Введение дисперсных минеральных добавок (диопсида, волластонита) оказывает влияние на формирование структуры цементного камня. Об ее упрочнении свидетельствует смещение эндозффектов на термограмме цементного камня в область более высоких температур. Дисперсные минеральные добавки существенно влияют и на поровую структуру цементного камня. Как показывают результаты ртутной порометрии, при их введении значительно уменьшается средний диаметр пор, возрастает их характеристическая длина и уменьшается извилистость. По-видимому, вводимые добавки выполняют роль подложек, на которых происходят образование и рост игольчатых кристаллогидратов. Вследствие рассмотренных изменений структуры морозостойкость бетона повышается с марки F200 до марки F300 (табл. 3).

Таблица 3

Изменение прочности при сжатии и массы образцов при испытании на морозостойкость

Бетонная смесь	Изменение прочности при сжатии после испытаний, %, в зависимости от числа циклов					Изменение массы после испытаний, %, в зависимости от числа циклов					Марка по морозостойкости
	20	30	45	75	110	20	30	45	75	110	
Исходная	-1,5	-3,7	-5,0	-	-	1,4	1,9	-	-	-	F200
С добавкой 7 мас. % диопсида дисперсностью 3930 см ² /г	-1,7	-2,8	-3,7	-5,1	-	1,3	1,6	2,0	-	-	F300

Представленные экспериментальные данные относятся к цементу с удельной поверхностью 3200 см²/г. Однако достаточно широко, особенно в странах Западной Европы, используются цементы со значительно большей дисперсностью.

Цемент с повышенной дисперсностью

В работе [1] исследовано влияние золы-уноса и известняковой муки на свойства тяжелого бетона. Удельная поверхность материалов по Блейну составляла (в см²/г): цемент 3980, зола-унос 2850, известняковая мука 10000. Золу-унос вводили в состав бетона взамен 30, 40, 50 и 60% цемента, а известняковую муку – дополнительно к золе в количестве 20% от массы вяжущего. При всех дозировках золы-уноса отмечено снижение прочности бетона во все сроки твердения (1, 7 и 28 сут). Замена части золы-уноса известняковой мукой приводила к дополнительному снижению прочности бетона. При замене 60% цемента золой прочность бетона при сжатии после 28 сут твердения в нормальных условиях снижалась с 51,7 до 32,7 МПа (на 37%). Преимуществами, достигаемыми при введении золы-уноса, автор работы [1] считает самоуплотнение бетона, а также значительное уменьшение коэффициента миграции хлорид-ионов и снижение коэффициента газопроницаемости.

В настоящей работе исследовано влияние дисперсных добавок на прочность цементного камня. При этом были использованы цемент и добавки, выпускаемые в ФРГ. Образцы цементного камня были изготовлены и испытаны в Высшей технической школе города Бохум (ФРГ). Исследование структуры и свойств материалов выполнено в Новосибирском государственном архитектурно-строительном университете (Сибстрин), Россия. Химический состав цемента марки СЕМ I 52,5 R(ft) (в мас. %): SiO₂ 19,9, Al₂O₃ 2,34, Fe₂O₃ 1,31, CaO 63,4, MgO 0,73. Удельная поверхность цемента, определенная по воздухопроницаемости порошка на приборе ПСХ-2, составляет 4890 см²/г, т. е. это тонкоизмельченный материал. В качестве добавок применяли микрокремнезем, золу-унос и известняковую муку. Содержание SiO₂ в микрокремнеземе Elkem Microsilica Grade 971-U производства BASF Construction Polymers GmbH (ФРГ) составляло не менее 97,5%. Наличие гало на дифрактограмме образца свидетельствует о присутствии аморфной фазы; на его фоне отмечены малоинтенсивные пики кристаллической фазы, не поддающиеся идентификации. Зола-унос EFA-Füller KM/C, поставляемая предприятием BauMineral (ФРГ) в качестве добавки в цемент, в составе кристаллических фаз содержала 82 мас. % муллита (3Al₂O₃·2SiO₂) и 18 мас. % кварца (SiO₂). У известняковой муки KS-Mehl, производимой предприятием HeidelbergCement Baustoffe für Geotechnik (ФРГ), единственной кристаллической фазой является кальцит (CaCO₃), содержание которого достигает 97 мас. %.

Исследованные добавки представляют собой тонкоизмельченные порошки. При этом большое значение имеют не только удельная поверхность (или средний размер зерен) порошка, но и распределение частиц по фракциям, т. е. гранулометрический состав материала. Для контроля дисперсности порошков в данной работе использован лазерный анализатор PRO-7000 фирмы Seishin Enterprice Co., LTD (Япония), обеспечивающий определение размеров частиц в пределах от 1 до 192 мкм по 16 интервалам значений.

Результаты гранулометрического анализа микрокремнезема, золы-уноса и известняковой муки представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Результаты лазерного гранулометрического анализа добавок

Характеристики дисперсности	Микрокремнезем Elkem Microsilica Grade 971-U	Зола-унос EFA-Füller KM/C	Известняковая мука KS-Mehl
Удельная поверхность, см ² /г	5230	7420	8560
Среднеобъемный размер зерен, мкм	7,5	9,7	7,5
Среднеповерхностный размер зерен, мкм	2,9	1,1	0,9
Объемная доля, %, частиц размером:			
< 4 мкм	24,3	32,2	37,0
4–12 мкм	48,0	23,4	25,3
> 12 мкм	27,7	44,4	37,7
Доля поверхности, %, занимаемой частицами размером:			
< 4 мкм	62,9	83,8	86,1
4–12 мкм	30,5	10,5	9,4
> 12 мкм	6,6	5,7	4,5

Полученные результаты показывают, что дисперсность микрокремнезема близка к дисперсности цемента, оцениваемой по величине удельной поверхности, но превышает ее. Известняковая мука и зола-унос имеют значительно меньший среднеповерхностный размер частиц (соответственно 0,9 и 1,1 мкм), чем микрокремнезем (2,9 мкм). При этом частицы размером < 4 мкм занимают у них существенно большую поверхность (соответственно 86,1 и 83,8%), чем у микрокремнезема (62,9%). Это предопределяет более интенсивное взаимодействие с цементом данных добавок, чем микрокремнезема.

Прочность при сжатии определяли на образцах цементного камня размером 40×40×40 мм. Твердение образцов происходило в нормальных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 сут. Зависимость прочности при сжатии образцов цементного камня без добавок от продолжительности твердения в нормальных условиях приведена на рис. 3.

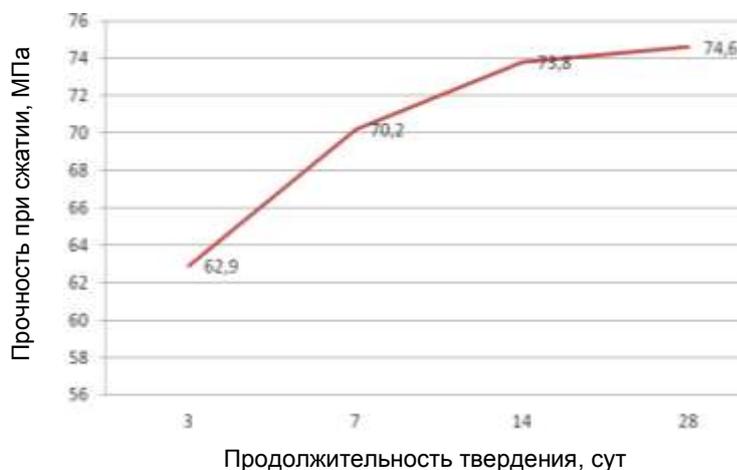


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии цементного камня без добавок от продолжительности твердения в нормальных условиях

Микрокремнезем и золу-унос вводили в состав цемента в количестве 1, 1,5, 2, 2,5 и 3 мас. %, а известняковую муку – в количестве 2, 5, 7, 9 и 11 мас. %. Результаты экспериментов представлены соответственно в табл. 5 и 6.

**Зависимость прочности при сжатии образцов цементного камня
от содержания микрокремнезема и золы-уноса**

Продолжительность твердения, сут	Прочность при сжатии, МПа, при содержании добавки				
	1 мас. %	1,5 мас. %	2 мас. %	2,5 мас. %	3 мас. %
<i>Микрокремнезем Elkem Microsilica Grade 971-U</i>					
3	63,2	63,4	60,9	66,8	65,7
7	65,2	69,3	68,5	72,8	72,2
14	71,3	74,1	71,0	74,3	71,8
28	75,6	76,9	71,3	75,2	72,6
<i>Зола-унос EFA-Füller KM/C</i>					
3	69,0	69,2	68,3	67,3	67,2
7	77,6	77,8	72,1	78,7	82,2
14	81,2	79,0	82,8	81,1	67,4
28	84,7	84,9	83,2	81,6	77,3

Т а б л и ц а 6

**Зависимость прочности при сжатии образцов цементного камня
от содержания известняковой муки**

Продолжительность твердения, сут	Прочность при сжатии, МПа, при содержании добавки				
	2 мас. %	5 мас. %	7 мас. %	9 мас. %	11 мас. %
3	62,9	78,0	66,8	63,5	68,1
7	68,5	78,8	72,0	73,2	69,3
14	79,8	84,1	75,6	73,4	74,4
28	81,3	84,4	86,3	74,7	74,6

Во всех случаях четко фиксируется оптимальное содержание добавок, обеспечивающее максимальное значение прочности образцов цементного камня. В исследованных интервалах содержания добавок для микрокремнезема и золы-уноса оно составляет 1,5 мас. %, а для известняковой муки – 7 мас. %. При введении 7 мас. % известняковой муки прочность при сжатии возрастает на 15%, 1,5 мас. % золы-уноса – на 13,8%, 1,5 мас. % микрокремнезема – на 3%.

Воздействие микронаполнителей на механическую прочность цементного камня обусловлено тем, что они способствуют микроармированию цементного камня. Следует отметить, однако, что кальцит, составляющий основу известняковой муки, характеризуется достаточно низкой твердостью – 3 по шкале Мооса. Это меньше твердости цементного камня. В данном случае трудно ожидать эффективного микроармирования цементного камня, и действие этой добавки обусловлено другими причинами. В известняковой муке можно выделить три основных элемента структуры, определяющих механическую прочность: частицы твердого наполнителя, цементное связующее и контактную зону между ними. Разрушение будет происходить по наиболее слабым элементам структуры. Поскольку использованные наполнители отличаются высокой прочностью, наиболее вероятно, что слабым местом структуры материала будет контактная зона или цементное связующее. По-видимому, влияние CaCO_3 будет проявляться в наибольшей мере в контактной зоне системы. Оптимальное содержание добавки будет определяться ее воздействием на процесс гидратации цемента и формированием контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем. В рассматриваемом случае оптимальное содержание известняковой муки составляет 7 мас. %.

Таким образом, введение оптимального количества высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, известняковой муки) позволяет повысить прочность цементного камня, полученного из цемента высокой дисперсности, на 13,8–15%. Оптимальное количество добавки зависит как от ее дисперсности, так и от твердости, плотности и модуля упругости.

Обсуждение результатов экспериментов

При анализе влияния концентрации добавок на свойства рассматриваемых материалов предположим, что частицы как вяжущего (цемента, магниезальных вяжущих), так и добавок, имеют сферическую форму и одинаковые размеры, и частицы добавки распределены по объему равномерно. В этом случае приемлемы закономерности формирования плотной структуры при укладке шаров. В структурах с плотнейшей их упаковкой возможны два способа: кубическая и гексагональная упаковка. При этом каждый шар касается 12 других шаров [2, 3]. В структурах с плотнейшей упаковкой шаров они занимают 74,05% общего объема, а 25,95% приходится на пустоты между шарами. Для цементного теста нормальной густоты водоцементное отношение близко к этой величине.

Представим, что центральный шар – это частица добавки, а 12 окружающих его шаров – частицы вяжущего. Тогда объемная доля добавки составит 1/12 от объемной доли вяжущего, т. е. 8,3%. Если плотность добавки отличается от плотности вяжущего, то массовая доля добавки может быть определена по соотношению плотностей:

$$m_d = 8,3 \frac{\rho_d}{\rho_b}, \quad (1)$$

где m_d – количество вводимой добавки, % от массы цемента; ρ_d – плотность добавки, г/см³; ρ_b – плотность вяжущего, г/см³.

Таким образом, можно предположить, что оптимальное содержание добавки при условии, что ее дисперсность и плотность близки к дисперсности и плотности вяжущего, составляет 8–8,5%. Безусловно, это приближенные расчеты, так как реальная форма частиц вяжущего и добавки не является сферической. Кроме того, вяжущее и добавки имеют разброс по величине размеров частиц. Распределение частиц добавок среди частиц вяжущего также может быть неравномерным. Вместе с тем такая оценка оптимального количества добавок достаточно близка к реально получаемой.

Рассматривая частицы вяжущего и добавки как сферические, можно ориентировочно определить массовую долю добавки при ее дисперсности, отличающейся от дисперсности вяжущего, для случая плотнейшей упаковки частиц по соотношению

$$n_d = \frac{\frac{\pi D_d^3}{6} \cdot \rho_d}{k \cdot \frac{\pi D_b^3}{6} \cdot \rho_b} = \frac{1}{k} \cdot \frac{D_d^3}{D_b^3} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_b}, \quad (2)$$

где n_d – количество вводимой добавки, % от массы цемента; D_d – диаметр частиц добавки; D_b – диаметр частиц вяжущего; k – координационное число, т. е. количество частиц вяжущего, плотно окружающих частицу добавки. Его можно ориентировочно определить в соответствии с первым правилом Полинга [1, 4].

Применение правила Полинга в данном случае достаточно условно, поскольку это правило справедливо для случая размещения ионов в кристаллических решетках. Вместе с тем количественная оценка влияния дисперсности добавок будет достаточно четкой: с увеличением их дисперсности оптимальное количество уменьшается. Так, если диаметр частицы добавки в 2 раза меньше диаметра частиц вяжущего, то в соответствии с этим правилом наиболее вероятным координационным числом при плотнейшей упаковке частиц является 6, т. е. каждая частица добавки будет окружена шестью частицами вяжущего. В этом случае оптимальная массовая доля добавки будет равна 2% от объема частиц вяжущего. Таким образом, при увеличении дисперсности добавки ее концентрация, соответствующая наиболее эффективному действию данной добавки, снижается.

В некоторых случаях, например для повышения водостойкости и прочности магниезальных вяжущих, требуется введение максимального количества минеральных микронаполнителей. Их оптимальная концентрация также может быть оценена на основе представлений о плотнейшей упаковке частиц. Для простейшего случая, когда частицы-шары имеют одинаковый размер, их объемная доля составляет 74,05%, а объем пустот – 25,95%. Исходя из этого можно предположить, что оптимальный объем минерального микронаполнителя составит 74%, а его массовая доля с учетом плотности будет равна 70–80%. Это подтверждается приведенными выше экспериментальными результатами.

Заключение

Минеральные микронаполнители, вводимые в состав композиционных строительных материалов, способствуют упрочнению структуры продуктов гидратационного твердения неорганических вяжущих веществ (портландцемента, магнезиальных вяжущих).

Введение волластонита, диопсида и других минеральных микронаполнителей в состав композиционных строительных материалов приводит к повышению их прочности. Это может быть обусловлено их микроармированием минеральными добавками, а также воздействием добавок на процесс гидратационного твердения минеральных вяжущих веществ.

При введении в состав композиционных строительных материалов минеральных микронаполнителей наблюдаются четко выраженные максимальные значения прочности, соответствующие оптимальному количеству добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сказлич М. Самоуплотняющийся бетон с различным содержанием золы-уноса и известняковой муки // *Concrete Plant International*. Международное бетонное производство. – 2011. – № 6. – С. 42–45.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1 / пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 588 с.
3. Кингери У. Д. Введение в керамику / пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.
4. Верещагин В. И., Смирнская В. Н., Эрдман С. В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // *Стекло и керамика*. – 1997. – № 1. – С. 33–37.

REFERENCES

1. Skazlich M. Self-compacting concrete with different content of fly ash and limestone powder. *Concrete Plant International*. *Mezhdunarodnoe betonnoe proizvodstvo*, 2011, no. 6, pp. 42–45 (in Russian).
2. West A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya* [Solid state chemistry. Theory and applications]. P. 1. Moscow: Mir, 1988, 588 p (in Russian).
3. Kingeri U. D. *Vvedenie v keramiku* [Introduction to ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1967, 499 p (in Russian).
4. Vereshchagin V. I., Smirenskaya V. N., Erdman S. V. Waterproof mixed magnesia binders. *Steklo i keramika*, 1997, no. 1, pp. 33–37 (in Russian).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

**В. Д. Котляр, А. В. Устинов, Ю. В. Терехина, А. В. Котляр,
Ростовский государственный строительный университет**

Ключевые слова: отходы углеобогащения, угольные шламы, обжиг, температура, стеновая керамика, процессы, минералы, прочность

Key words: waste coal, coal slurries, burning, temperature, wall ceramics, processes, minerals, strength

Постоянный рост цен на энергоносители ставит перед промышленностью стеновых керамических материалов актуальнейшую задачу снижения топливно-энергетических затрат. Прежде всего это касается уменьшения расхода природного газа на обжиг изделий. Реализуемый газовым монополистом «Газпром» с одобрения государства принцип равнодоходности, в соответствии с которым компания должна получать одну и ту же прибыль за продажу газа внутри страны и за ее пределами, предусматривает повышение его стоимости в ближайшие годы в 3–4 раза. Принимая во внимание масштабы потребления газа и общий технологический уровень промышленности стеновых керамических материалов, можно предположить, что подавляющее большинство предприятий не переживет роста цен на газ, и последствия для отрасли будут весьма плачевными. Подобная ситуация имела место несколько лет назад на Украине, и до сих пор отрасль не восстановилась. В большинстве стран с учетом высокой стоимости газа он рассматривается только как дополнительный источник тепловой энергии при обжиге рядовых и крупноразмерных изделий стеновой керамики, которые составляют основную часть выпускаемой продукции.