

Е.А.Беличенко, С.Н.Толмачев

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Проведен обзор литературных источников по применению микронаполнителей в цементных бетонах и их влиянию на свойства бетонов. Проведены исследования физико-химических свойств микронаполнителей, применяемых в цементных бетонах. Определены показатели pH и ЭДС суспензий микронаполнителей одного уровня дисперсности.

Ключевые слова: микронаполнители, дисперсные материалы, цемент, микрокремнезем, химические добавки, электролиты

Рис 2. Табл 2. Лит 11.

Проведено огляд літературних джерел щодо застосування мікронаповнювачів в цементних бетонах і їх впливу на властивості бетонів. Проведено дослідження фізико-хімічних властивостей мікронаповнювачів, що застосовуються у цементних бетонах. Визначено показники pH і ЕРС суспензій мікронаповнювачів одного рівня дисперсності.

A review of the literature on the use of microfillers in cement concrete and their influence on the properties of concrete. It is shown that mainly conducted studies of the properties of the cement stone and concrete containing different kinds microfillers. Researchers have not been studied physicochemical properties microfillers and dependence on the dispersion properties of the excipients. So is urgent to study the dependence of their properties microfillers dispersion.

Researches physicochemical properties microfillers used in cement concrete. Defined pH and EMF suspensions microfillers same level of dispersion. The studies used cement and silica fume, which was sieved through a sieve with a hole diameter of 0,16 mm and 0,08 mm. PH measurements were carried out and EMF 10 % suspensions of cement and silica fume at + 20 °C with an instrument pH meter pH -150 MI with a combined electrode.

It is shown that the cement particles with the introduction of a 10 % slurry additives Na₂SO₄ electrolyte pH and the EMF is almost unchanged for the dispersion particles of 0,16 mm and 0,08 mm. It has been established that the cement dispersibility of the particles of 0,16 mm, and the change in pH observed with the addition of EMF 10 % superplasticizer additive slurry. For the same fume dispersion observed changes with the introduction of a 10 % slurry as electrolyte additives Na₂SO₄ and superplasticizer. For particle dispersion 0,08 mm observed changes in pH and with the addition of EMF in 10 % slurry of cement and silica fume as an electrolyte additive Na₂SO₄ and superplasticizer.

Later we will study the properties of other types microfillers both separately and together with electrolytes and superplasticizers and compared the experimental data.

Постановка проблемы

Одним из наиболее распространенных способов снижения расхода цемента и получения экономичных бетонов является введение в их состав микронаполнителей. Исследованиями по применению микронаполнителей занимались такие ученые как Ю.М. Баженов, Г.И. Бердов, В.Н. Выровой, Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, А.Г. Ольгинский, В.И. Соломатов, Е.Д. Щукин и их ученики. Имеется большой практический опыт применения в качестве дисперсных минеральных наполнителей (микронаполнителей) золы-уноса, шлаков, микрокремнезема и др. Микронаполнители добавляют в бетон в больших количествах – от 1 до 80 % массы цемента [11]. Бетоны, содержащие в своем составе микронаполнители более эффективны по сравнению с бетонами без них. Наиболее эффективно применение микронаполнителей в современных высокофункциональных бетонах, к которым можно отнести бетоны для дорожных и аэродромных покрытий. В исследованиях ученые в основном изучали влияние различных видов микронаполнителей на свойства бетонов. Не рассматривалась взаимосвязь между физико-химическими свойствами микронаполнителей, их дисперсностью и влиянием на свойства бетона.

Анализ последних исследований и публикаций

Н.В. Михаэлис с соавторами показал [4], что эффективным применением минеральных добавок для экономии цемента является введение их в бетон с оптимальной дисперсностью на 120 – 190 м²/кг превышающей дисперсность цемента и с учетом объема межзерновых пустот в цементе. Авторы считают, что частицы минеральных добавок располагаются в межзерновых пустотах частиц цемента, уплотняя и упрочняя при этом цементный камень. В исследованиях применяли золу-уноса и перлит, которые вводились в бетон взамен 10, 15, 20 и 25 % цемента в эквивалентном количестве, и с учетом объема межзерновых пустот. Было установлено, что применение добавок с учетом межзерновых пустот цемента не увеличивает водопотребность бетонной смеси; повышает прочность бетона на 10 – 30 % по сравнению с контрольным составом, снижает интегральную пористость и повышает однородность пор по размерам.

Целью эксперимента, проводимого В.Г. Зазимко [6] было улучшить гранулометрический состав смеси за счет введения наполнителя в виде молотого кварцевого песка и как следствие снизить расход цемента. Удельная поверхность измельченного песка составляла $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Авторы считают, что тонкоизмельченный наполнитель совместно с цементом участвует в формировании микроструктуры цементного камня и контактных зон между зернами песка.

В исследованиях А.Г. Ольгинский с соавторами [9] применял шлак мусоросжигательного завода с удельной поверхностью $3070 \text{ см}^2/\text{г}$ и пластификатор ХДСК. Авторы считают, что добавки тонкомолотого шлака и пластификатора активизируют процессы гидратации цемента, увеличивая количество высокодисперсных гелеобразных гидросиликатов кальция, обеспечивая тем самым уплотнение структуры и прирост прочности цементного камня.

А.Г. Ольгинский в своих исследованиях установил [8], что микронаполнитель не является инертным, а выступает в роли активного адсорбента и способствует повышению степени гидратации вяжущего с одной стороны, а с другой обеспечивает более полную закристаллизованность гидратов.

Б.В. Гусев в исследованиях применял [5] отход химической промышленности мелкодисперсный порошок с удельной поверхностью $600 - 800 \text{ м}^2/\text{кг}$, состоящий в основном из оксидов алюминия, хрома и кремния. Введение микронаполнителя в количестве $10 - 20 \%$ от массы цемента, для получения бетонных смесей с подвижностью $1 - 10 \text{ см}$, позволяет обеспечивать требуемые показатели прочности бетонов классов В15, В25, В30. введение микронаполнителя в количестве 10% от массы цемента приводит к приросту прочности бетонов в диапазоне $7 - 12 \%$.

Для повышения прочности цементного камня и бетона Г.И. Бердов [3] применял минеральные добавки, такие как микрокремнезем ($S_{\text{уд}} = 5230 \text{ см}^2/\text{г}$), золу-уноса ($S_{\text{уд}} = 7420 \text{ см}^2/\text{г}$), известняковую муку ($S_{\text{уд}} = 8560 \text{ см}^2/\text{г}$). Оптимальное содержание добавок соответствовало: для микрокремнезема и золы-уноса $1,5 \%$, для известняковой муки – 7% . Увеличение прочности при сжатии составляет при введении: 7% известняковой муки – 15% ; $1,5 \%$ золы-уноса – $11,5 \%$; $1,5 \%$ микрокремнезема – 3% . Авторы считают, что оптимальное количество добавки зависит от ее дисперсности и от таких свойств, как твердость, плотность, модуль упругости. Оптимальное содержание добавки будет определяться ее воздействием на процесс гидратации цемента, формирование контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем, а не микроармированием цементного камня.

В.В. Бабков считает [1], что основным объяснением явления «эффект микронаполнителя» является сильное влияние микронаполнителя на дифференциальную пористость твердеющего цементного камня, т.е. упрочнение реализуется через структурно-механические факторы. При введении тонкодисперсного кварцевого наполнителя разной дисперсности ($S_{\text{уд}} = 5800 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}} = 9500 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}} = 13300 \text{ см}^2/\text{г}$) при одинаковом водоцементном отношении ($В/Ц=0,3$) и на одинаковой марке цемента (одинаковые минералогический и гранулометрический составы клинкера) при твердении цементного камня в одинаковых условиях, получены приросты прочности на сжатие от $1,5$ до 6 раз по сравнению с цементным камнем без добавок. Эффект упрочнения снижается со снижением дисперсности наполнителя и полностью исчезает с выходом на дисперсность мелкого заполнителя.

Г.И. Бердовым с сотрудниками [2] проводились исследования по определению влияния минеральных добавок и электролитов на механическую прочность и морозостойкость тяжелого бетона. В качестве электролита вводили соль в количестве 1% от массы цемента. Было показано, что совместное применение минеральных добавок и электролитов способствует микроармированию цементного камня. Наблюдается увеличение прочности на 50% и морозостойкости на 2 марки.

Н.М. Зайченко с сотрудниками [7] применяли в своих исследованиях поляризованные в электростатическом поле дисперсные наполнители (пыль электрофильтров цементных печей, зола-унос, зольные сферы ГРЭС). Было показано, что обработка дисперсного наполнителя высоковольтным электростатическим полем приводит к повышению средней плотности и прочности цементного камня.

П.А. Ребиндер считает [10], что эффективность наполнителей как подложек направленного кристаллообразования повышается с увеличением их дисперсности.

В многочисленных исследованиях ученых в основном изучались свойства цементного камня и бетонов, содержащих различные виды микронаполнителей. Исследователями не были изучены физико-химические свойства микронаполнителей и зависимость свойств от дисперсности

наполнителей. Очевидно, что физико-химические свойства частиц такого уровня дисперсности во многом определяют качество структуры и свойства всех ее уровней. Не было установлено четкой взаимосвязи между свойствами микронаполнителей, их дисперсностью и влиянием на свойства бетона. Поэтому актуальным является исследование зависимости свойств микронаполнителей от их дисперсности.

Цель исследований. Изучить сходство и различия в физико-химических свойствах микронаполнителей одного уровня дисперсности.

Основные результаты исследований

В исследованиях применяли цемент Одесского цементного завода ПЦ II / А – III – 500 с удельной поверхностью 5350 см²/г, микрокремнезем с удельной поверхностью 5980 см²/г. Цемент и микрокремнезем просеивали через сита с диаметром отверстий 0,16 и 0,08 мм. Проводили измерения pH и окислительно-восстановительного потенциала (ЭДС) 10 % суспензий цемента и микрокремнезема при температуре + 20 °С. Исследования проводили с помощью прибора pH-метра pH-150 МИ с комбинированным электродом.

Исследования pH 10 % суспензий цемента и микрокремнезема показали (рис. 1), что pH 10 % суспензии цемента дисперсностью частиц 0,16 мм равно 13,16, а pH 10 % суспензии микрокремнезема той же дисперсности частиц равно 10,35.

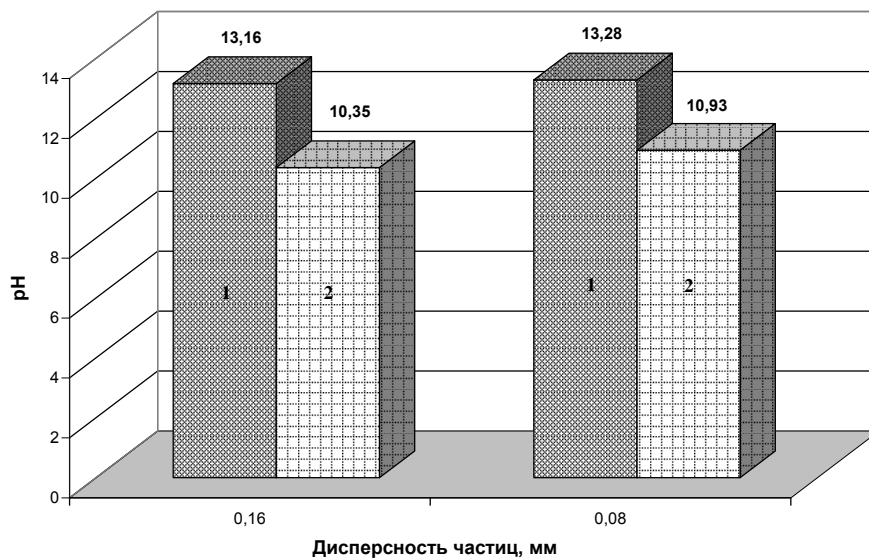


Рис. 1 . Зависимость pH 10 % суспензий цемента и микрокремнезема от дисперсности частиц: 1)цемент; 2)микрокремнезем

У частиц дисперсностью 0,16 мм и 0,08 мм pH 10 % суспензий цемента выше, чем микрокремнезема. ЭДС 10 % суспензий цемента и микрокремнезема (табл. 1) увеличивается с увеличением дисперсности. У частиц цемента дисперсностью 0,16 мм ЭДС 10 % суспензий составляет – 348, а у дисперсности 0,08 мм она составляет – 355. У частиц микрокремнезема дисперсностью 0,16 мм ЭДС 10 % суспензий равна – 185, а у частиц дисперсностью 0,08 мм равна – 219.

Проводили исследования pH и ЭДС 10 % суспензий цемента и микрокремнезема с 2 % Na₂SO₄ (рис. 2). С введением 2 % добавки электролита Na₂SO₄ в 10 % суспензию частиц цемента дисперсностью 0,16 мм pH практически не изменяется и равно 13,14, при этом ЭДС суспензии равно – 347 (табл. 2). У микрокремнезема с введением 2 % добавки электролита Na₂SO₄ в 10 % суспензию частиц дисперсностью 0,16 мм pH увеличивается до 11,0, при этом ЭДС равно – 222.

Таблица 1

Исследование pH и ЭДС 10 % суспензий цемента

	10 % суспензия цемента		10 % суспензия микрокремнезема	
	0,16	0,08	0,16	0,08
pH	13,16	13,28	10,35	10,93
ЭДС, mV	– 348	– 355	– 185	– 219

У частиц дисперсностью 0,08 мм с введением 2 % добавки электролита Na_2SO_4 в 10 % суспензию цемента рН снижается до 13,16 и ЭДС равно – 349. У частиц микрокремнезема с введением 2 % добавки электролита Na_2SO_4 в 10 % суспензию рН становится равным 11,03, а ЭДС – 224 (рис. 2, табл. 2).

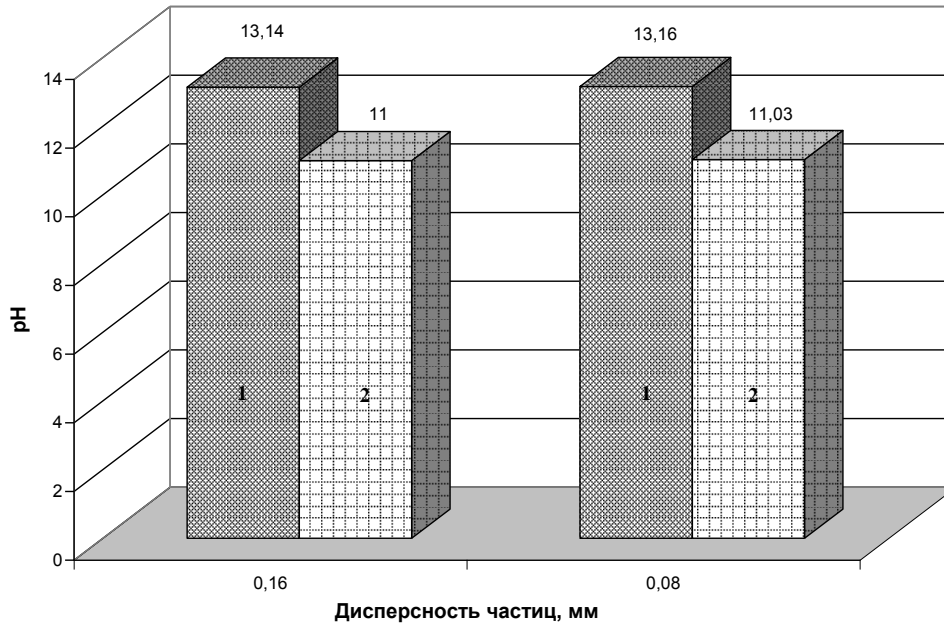


Рис. 2 . Зависимость рН 10 % суспензий цемента и микрокремнезема с добавкой-электролитом 2 % Na_2SO_4 от дисперсности частиц: 1)цемент; 2)микрокремнезем

Таблица 2

Исследование рН и ЭДС 10 % суспензий цемента и микрокремнезема с добавкой-электролитом Na_2SO_4

	10 % суспензия цемента + 2 % Na_2SO_4		10 % суспензия микрокремнезема + 2 % Na_2SO_4	
	0,16	0,08	0,16	0,08
рН	13,14	13,16	11,0	11,03
ЭДС, mV	- 347	- 349	- 222	- 224

Проводили исследования рН и ЭДС 10 % суспензий цемента и микрокремнезема с введением 0,7 % добавки суперпластификатора Релаксол С3-Р (табл. 3). У частиц цемента дисперсностью 0,16 мм рН 10 % суспензии с введением суперпластификатора Релаксол С3-Р становится равной 13,22, а ЭДС – 353. У частиц микрокремнезема этой же дисперсности рН 10 % суспензии с введением суперпластификатора Релаксол С3-Р равно 10,64, а ЭДС – 202 (табл. 3)

Таблица 3

Исследование рН и ЭДС 10 % суспензий цемента и микрокремнезема с добавкой суперпластификатором Релаксол С3-Р

	10 % суспензия цемента + 0,7 % от $m_{ц}$ Релаксол С3-Р		10 % суспензия микрокремнезема + 0,7 % от $m_{ц}$ Релаксол С3-Р	
	0,16	0,08	0,16	0,08
рН	13,22	13,24	10,64	10,79
ЭДС, mV	- 353	- 354	- 202	- 211

У дисперсности частиц 0,08 мм рН 10 % суспензии цемента с введением суперпластификатора Релаксол С3-Р равно 13,24, а ЭДС – 354. У частиц микрокремнезема этой же дисперсности рН 10 % суспензии с введением суперпластификатора Релаксол С3-Р становится равным 10,79, а ЭДС равным – 211.

Выводы. 1. Показано, что у частиц цемента дисперсностью 0,16 мм наблюдаются изменения рН и ЭДС с введением в 10 % суспензию добавки суперпластификатора.

2. Установлено, что у микрокремнезема дисперсности 0,16 мм наблюдаются увеличение рН и ЭДС с введением в 10 % суспензии как добавки электролита Na_2SO_4 так и суперпластификатора.

3. Показано, что у частиц цемента и микрокремнезема дисперсностью 0,08 мм наблюдаются изменения рН и ЭДС с введением в 10 % суспензии как добавки электролита Na_2SO_4 так и суперпластификатора.

В дальнейшем будут изучены свойства других видов микронаполнителей как отдельно, так и совместно с электролитами и суперпластификаторами и сопоставлены экспериментальные данные, а также исследована взаимосвязь между дисперсностью микронаполнителей и свойствами цементного бетона.

1. Бабков В.В. «Эффект микронаполнителя» в технологии цементных бетонов и его природа / В.В. Бабков, С.М. Капитонов, И.В. Онищенко, А.Ф. Полак // Проблемы материаловедения и совершенствования технологии производства строительных изделий: сб. научн. трудов. – Белгород: БТИСМ, 1990. – 184 с. – С. 29 – 33.
2. Бердов Г.И. Повышение морозостойкости и механической прочности бетона введением минеральных добавок и электролитов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, А.В. Мельников // Строительные материалы, № 7, 2011. – С 64 – 65.
3. Бердов Г.И. Влияние высокодисперсных минеральных добавок на механическую прочность цементного камня / Г.И. Бердов, Н.И. Никоненко, Л.В. Ильина // Известия вузов. Строительство. – 2011. - №12 (636). – С. 25 – 30.
4. Величко Е.Г. Рациональное содержание минеральных добавок в бетоне для оптимизации его структуры / Е.Г. Величко, Л.Ф. Вагина, Н.В. Михаэлис // Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов в воздухохозяйственном строительстве: Всесоюзная научно-техническая конференция (13 – 15 мая 1985 г.). – Ташкент: «Узгипрозем». – 1985. – 485 с. – С. 66.
5. Гусев Б.В. Высокоэффективная минеральная добавка в бетон / Б.В. Гусев, А.В. Простяков, А.В. Ларионов // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции, г. Харьков, 11 – 13 октября 1989 г.). – Харьков: Изд-во ХАДИ. – 1989. – 220 с., С. 198 – 199.
6. Зазимко В.Г. Мелкозернистый бетон роликового формования с тонкомолотыми минеральными добавками / В.Г. Зазимко, А.Ф. Масляев, А.М. Кагитин // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции, г. Харьков, 11 – 13 октября 1989 г.). – Харьков: Изд-во ХАДИ. – 1989. – 220 с., С. 130 – 131.
7. Зайченко Н.М. Адгезионные свойства дисперсных наполнителей бетона, поляризованных в высоковольтном электростатическом поле / Н.М. Зайченко, И.П. Лыга, В.Г. Вешневская // Збірник наукових праць «Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури», Вип. 2004-1(43), Т.1. «Композиційні матеріали для будівництва», Макіївка, 2004. – С. 191 – 195.
8. Ольгинский А.Г. Влияние примесей заполнителя на формирование структурных особенностей цементных бетонов: Тр. ХИИТ / А.Г. Ольгинский. - М.: Транспорт, 1971, вып.122. – С. 20 – 23.
9. Ольгинский А.Г. Структурообразование в система цемент – шлак – пластификатор / А.Г. Ольгинский, Э.В. Омеляненко, М.Р. Халатова // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции, г. Харьков, 11 – 13 октября 1989 г.). – Харьков: Изд-во ХАДИ. – 1989. – 220 с., С. 158 – 159.
10. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. Сборник статей / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – 400 с., ил.
11. Фисенко В.А. Определение и классификация / В.А. Фисенко // Химические и минеральные добавки в бетон / Под общей ред. А.В. Ушерова-Маршака. – Х.: Колорит, 2005. – 280 с.: ил., С. 52 – 56.

Стаття надійшла до редакції 08.04.2014

Рецензент: В.П. Кожушко заведуючий кафедрой мостов, конструкций и строительной механики Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, доктор технических наук, профессор.