

ВЛИЯНИЕ ВИДА КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

А.А.Тертычный¹, А.Б.Тымняк¹, Е.С.Шинкевич¹, И.Н.Мироненко²

¹ *Одесская государственная академия строительства и архитектуры,*
² *Одесский национальный морской университет*

Введение

Актуальность темы: Актуальными аспектами современного строительства являются вопросы применения наполнителей различного вида с различной удельной поверхностью и анализ влияния на свойства процессов активации, которые сегодня широко применяются в производстве мелкозернистых бетонов различного назначения: монолитные конструкции, ремонтно-восстановительные работы, материалы для устройства элементов полов и т.д.

Объект исследования: Активированные мелкозернистые бетоны, модифицированные наполнителями в виде трепела и молотого песка с различной удельной поверхностью.

Цель: Сравнительный анализ локальных зависимостей влияния кремнеземсодержащих наполнителей и добавок модификаторов на свойства активированных мелкозернистых бетонов по математическим моделям различного вида.

Существенное влияние на свойства мелкозернистых бетонов (МЗБ) оказывают наполнители [1]. В настоящем исследовании проанализированы локальные тенденции изменения свойств МЗБ в широком диапазоне влияния наполнителей в виде тонкомолотого песка и трепела. Эти наполнители имеют сходный химический состав, но отличаются химической активностью в силу различий в структуре: песок имеет кристаллическую структуру, а трепел – аморфно-кристаллическую. Наличие пор ультрадисперсного размера (0,06 - 0,1 нм) определяет высокую не скомпенсированную энергию поверхности трепела и различные механизмы влияния наполнителей на процесс гидратации [2].

Рассмотрим особенности протекания процессов кристаллизации в зерне трепела. Пусть в момент времени t граница растущего слоя находится на расстоянии $\eta(t)$ от центра шара. Через слой толщиной $\xi(t)$ происходит диффузия раствора гидроксида кальция, а на границе

происходит гетерогенная топомимическая реакция с образованием гидросиликатов кальция. При достижении концентрации насыщения в растворе гидросиликатов на границе растущего слоя происходит его кристаллизация. Причем процесс протекает непрерывно.

Кроме того, дополнительно учитывается, что при повышенных температурах скорость процесса кристаллизации выше скорости диффузионного массопереноса. В этом случае процесс роста лимитируется процессом его диффузии.

Математическое формулирование задачи, соответствующей изложенным выше особенностям процесса, имеет вид:

$$\frac{\partial C_1(r,t)}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} \right) t > 0; \quad R_1 > r > \eta \quad (1)$$

Граничные условия:

$$\left. \begin{array}{l} r = \eta(t) \quad C_1(r,t) = C_{кр} \\ r = R_1 \quad C_1(r,t) = C_c \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$r = \eta(t) \quad \varepsilon D_1 \frac{\partial C(\eta,t)}{\partial r} = \mu \gamma \frac{\partial \eta(t)}{\partial t} \quad (3)$$

где ε – пористость (коэффициент проницаемости) кристаллизационного слоя; μ – стехиометрический коэффициент; γ – плотность вещества кристаллизационного слоя; $C_c, C_{кр}$ – концентрация раствора гидроксида кальция на внешней границе и на границе растущего слоя.

Уравнение (1) характеризует диффузионный массоперенос в слое толщиной $\xi(t)$.

Зависимость между временем и текущим расстоянием от границы растущего слоя до центра зерна равна:

$$t = \frac{\mu \gamma_1 (R_1 - \eta)^2 (2\eta + R)}{6 \varepsilon D_1 (C_c - C_{кр}) R} \quad (4)$$

Время полной перекристаллизации зерна трепела равно:

$$t_{кр} = \frac{\mu \gamma R_1^2}{6 \varepsilon D_1 (C_c - C_{кр})} \quad (5)$$

Проанализируем полученные решения. Из (5) следует, что полное время перекристаллизации трепела пропорционально R_1^2 , т.е. для разнородного зернового состава возможна ситуация, когда процесс в значительной части неосуществим. Очевидно также, что чем выше значение градиента концентраций $(C_c - C_{кр})$, тем интенсивнее

протекает процесс. Кроме того, поскольку в соответствии с законом Эйринга коэффициент диффузии увеличивается с ростом температуры, то продолжительность полной перекристаллизации $t_{кр}$ будет уменьшаться.

Кристаллизация гидросиликатов кальция на активированной поверхности зерен кварца процесс протекает последующей схеме: вначале на поверхности кристаллизуется эпитаксиальный мономолекулярный слой гидроксида кальция, образуя подложку, на которой кристаллизуется слой гидросиликата кальция [2].

По аналогии с предыдущим случаем процесс рассматривается в сферической системе координат. При этом учет влияния активированных граней уместно учесть эмпирическим коэффициентом ψ , представляющим отношение активированной поверхности зерна к общей.

Повторяя ранее полученное решение получаем время кристаллизации гидросиликатов на активированной поверхности зерна кварца:

$$t = \frac{\gamma_{кр} \xi (3r_0 - 2\xi(t))}{6\varepsilon D_3 (C_3 - C_{3\infty})} \cdot \psi \quad (6)$$

Откуда находится значение толщины кристаллизационного слоя $\xi(t)$.

Из уравнений 5 и 6 видно, что изменяя удельную поверхность кремнеземосодержащих компонентов изменяется концентрация гидроксида кальция и водородного показателя (рН) среды. Из формулы 5 видно, что чем выше пористость трепела, тем быстрее идет процесс гидратации внутри зерна и на поверхности трепела. Из формулы 6 следует, что с повышением толщины слоя новообразований на поверхности зерна кварца, скорость гидратации замедляется. Данные механизмы процессов гидратации подтверждены результатами построения экспериментально-статистических моделей по результатам натуральных экспериментов.

Планирование и проведение эксперимента

В качестве вяжущего использован портландцемент марки ПЦ-500-Д0. Мелкий заполнитель - песок карьерный, Никитского месторождения. В качестве минерального наполнителя использовался трепел – Кировоградского механического завода, размолотый до $S_{вд.} - 300, 450$ и $600 \text{ м}^2/\text{кг}$. Добавки – модификаторы: высокоактивный метакаолин; и микроволластонит (CaSiO_3) МВ-05-96. В качестве пластифицирующей добавки применяли суперпластификатор С-3.

Подбор состава мелкозернистого бетона проведен по методике, разработанной Дворкиным Л.И. и Дворкиным О.Л. [3]. Натурный 6-ти факторный эксперимент был поставлен по 24 точечному плану типа МТQ [4], в котором варьируются одновременно три зависимых и три независимых фактора состава. В качестве зависимых факторов принято содержание добавок - наполнителей ($V_1+V_2+V_3=100\%$) с удельной поверхностью $V_1 - S_{уд}=300\text{ м}^2/\text{кг}$, $V_2 - S_{уд}=450\text{ м}^2/\text{кг}$, $V_3 - S_{уд}=600\text{ м}^2/\text{кг}$. В качестве независимых факторов варьировалось содержание добавок-модификаторов: X_4 – метакаолин ($6\pm 4\%$), X_5 – волластонит ($5\pm 5\%$), X_6 – С-3 ($1,0\pm 0,5\%$).

В результате реализации эксперимента получены шестифакторные экспериментально-статистические (ЭС) модели, описывающие изменение физико-механических свойств 4-х видов смесей: первые две смеси готовились на тонкомолотом трепеле до заданной удельной поверхности, одна из смесей активировалась. Вторые две смеси готовились на тонкомолотом песке, одна из которых активировалась. Основной состав всех 4 смесей был одинаковый. В эксперименте стабилизировались следующие факторы: В/Т отношение, содержание вяжущего (цемента), содержание мелкого заполнителя (песка) и содержание тонкомолотого наполнителя (песка или трепела).

Локальные зависимости изменения прочности при сжатии в широком диапазоне изменения добавок-модификаторов и наполнителя в виде песка и трепела представлены на рисунке 1. Как следует из модели (рис.1, а), активация смесей с наполнителем в качестве молотого песка повышает прочность раствора до 2 раз. Существенное влияние на прочность при сжатии также оказывает удельная поверхность трепела так и песка – отличие в прочности составляет более 20%. Можно сделать вывод, что тенденция влияния перечисленных факторов на свойства существенно отличаются для наполнителя в виде трепела и песка.

Добавки-модификаторы также по-разному влияют на свойства в присутствии наполнителей разного вида: трепела или песка. В растворах без добавки волластонита максимальные значения прочности при сжатии достигаются при ВМК 6% и С-3 0,5%. $S_{уд} = 300\text{ кг}/\text{м}^3$, либо $S_1:S_3=1:2$ (рис. 1). При введении в смесь волластонита в количестве от 5-10% область максимальных значений прочности смещается в верхний левый угол диаграммы: содержание добавок ВМК=2%, а С-3 максимально – 1,5%. В смесях на трепеле, как активированных так и не активированных максимальные значения прочности при сжатии получены при минимуме ВМК =2% и при максимуме С-3 = 1,5%.

Выводы

Описаны механизмы формирования структуры в процессе гидратации и свойств активированных мелкозернистых бетонных смесей с наполнителями одинакового химического состава, но разной структуры с добавками модификаторами. Показано, что частицы трепела способствуют уплотнению структуры мелкозернистого бетона с образованием прерывистых строением капилляров, в том числе за счёт собственной микропористости, кроме того, в результате высокой сорбционной способности поры трепела могут являться матрицей для формирования гидросиликатов ультрадисперсных размеров, свойства которых отличаются от свойств гидросиликатов кальция, сформированных в свободном пространстве смеси, что способствует получению мелкозернистых бетонов с высокими физико-механическими свойствами.

Общий вид локальных закономерностей изменения свойств активированных МЗБ с наполнителем в виде трепела или песка существенно отличаются, что свидетельствует о влиянии на процесс формирования структуры и свойств, не только вида, состава, но и структуры наполнителя.

Summary

The results of experimental studies that confirm the proposed mechanism of structure formation of activated fine-grained concrete, further modified wollastonite and kaolin highly active. Experimental statistical models are built. These models describe influence of sand and tripoli on the physical and mechanical properties of fine-grained concrete.

1. Захаров, С.А. Высокоактивный метакаолин – современный активный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – №5. – С. 57.

2. Шинкевич Е.С. Развитие научных основ получения известково-кремнеземистых строительных композитов неавтоклавно твердения. Автореферат дисс. на получение научной степени доктора техн. наук., Одесса: ОГАСА, 2008. – С 13.

3. Дворкин Л.И. Строительное материаловедение/ Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. Учебно-практическое пособие. - Инфра-инженерия, 2013. — 832 с.

4. В.А. Вознесенский. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов// В.А.Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П.Иванов, И.И.Николов. – К.:Будівельник, 1989-240с.