

**УДК 666.943**

**РЕОЛОГИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДІСПЕРСІЙ**

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ**

**REOLOGICAL PROPERTIES OF CONCRETE MIXES ON THE BASIS OF THE MODIFIED MINERAL DISPERSIONS**

**Халюшев О.К., к.т.н., доц., Губар В.М., к.т.н., доц., Іл'єнко Д.С., студ.**  
(Донбасська національна академія будівництва і архітектури, м. Макіївка)

**Халюшев А.К., к.т.н., доц., Губарь В.Н., к.т.н., доц., Ильенко Д.С., студ.**  
(Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка)

**Khaljushev A.K., candidate of technical sciences, docent, Gubar V.M., candidate of technical sciences, docent, Penko D.S., stud.** (Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka)

**Наведені результати експериментальних досліджень реологічних властивостей бетонних сумішей на основі модифікованих мінеральних дисперсій**

**Приведены результаты экспериментальных исследований реологических свойств бетонных смесей на основе модифицированных минеральных дисперсий**

**Results of experimental researches of rheological properties of concrete mixes on the basis of composite modified mineral dispersions are resulted.**

**Ключові слова:**

композиційний цемент, бетонні суміші, реологічні властивості.  
композиционный цемент, бетонные смеси, реологические свойства.  
Cement composites, concrete mix, rheological properties.

**Состояние вопроса и задачи исследований.** Применение дисперсных минеральных добавок в составе бетона позволяет снизить расход цемента без ухудшения его качества, управлять кинетикой и степенью гидратации минералов цемента; в результате химического взаимодействия добавок с продуктами гидратации получать качественно новые соединения и структуры

[1]. При этом добавки в составах композиционных цементов могут оказывать различные эффекты на бетонные смеси и бетоны [2].

Эффективность применения минеральных добавок и возможность замены ими части клинкерных цементов определяется их пластифицирующим и уплотняющим действием, а также наличием в них активных компонентов, способных взаимодействовать с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образующегося при гидратации цемента [3]. Одно из направлений повышения качества бетона реализуется через оптимизацию гранулометрического состава портландцемента, что обеспечивает снижение его водопотребности. Свойства бетона во многом зависят от содержания тонких фракций в цементе, которые также определяют плотность упаковки частиц [4].

В зависимости от дисперсности минеральные добавки подразделяют на добавки-разбавители цемента, близкие по своему гранулометрическому составу к цементу, и на добавки-уплотнители, например, микрокремнезем, которые имеют размер частиц примерно в 100 раз меньше зерен цемента (удельная поверхность 20-30 м<sup>2</sup>/г) [5].

Молотые минеральные добавки (доменный граншлак, зола-унос, известняк, пуццоланы), имеющие примерно одинаковый средний размер частиц, характеризуются различной удельной поверхностью, т.к. имеют различные интервалы распределения частиц по размерам [2]. Более высокая плотность упаковки частиц достигается в случае, когда средний размер двух смешиваемых компонентов существенно отличается друг от друга. При смешивании компонентов с примерно одинаковой дисперсностью плотность упаковки повышается, если один из двух порошков характеризуется значительно более широким диапазоном распределения частиц по размерам, чем другой [4, 6].

В современной технологии бетона представляют практический интерес такие приемы, как механохимическая активация вяжущих веществ в роторно-пульсационных и вихревых гидрокавитационных аппаратах, дезинтеграторах, смесителях-активаторах и др. устройствах [8]. Установлено [9], что снижение размеров частиц в результате механоактивации – не ключевой фактор повышения активности вяжущего. Изменяется соотношение образующихся фаз – повышается количество аморфной и снижается количество кристаллической фаз. Процесс механической активации при измельчении материалов позволяет открыть новые возможности в технологическом процессе переработки минерального сырья.

Различными исследованиями было установлено, что в процессе активации материалов происходит изменение энергетического состояния вещества под воздействием механической энергии. Это связано с изменением кристаллических решеток веществ, видов химических связей на поверхности и в объеме материала, увеличения количества аморфной массы измельчаемого материала, что способствует углублению процессов гидратации цемента и роста его активности [10-12].

В настоящее время в различных отраслях, где используются высокодисперсные порошки, интенсивно развиваются научные исследования по так называемому сухому поверхностному модифицированию (Dry particle coating). Сущность способа заключается в фиксации высокодисперсных частиц размером 0,1-50 мкм (guest particles – "гостевые" частицы) на поверхности более крупных – 1-500 мкм (host particles – частицы-носители) в процессе интенсивного их перемешивания (рис.1).

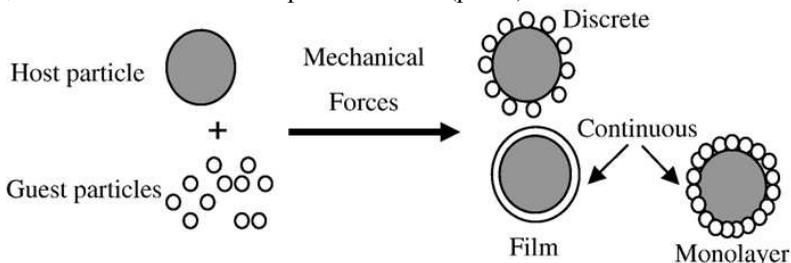


Рис. 1. Схема сухого поверхностного модифицирования [15]

Более высокая эффективность поверхностного модифицирования достигается в установках, в которых перемешивание частиц сопровождается интенсивным их соударением между собой (High energy impact blending coater "Nara Hybridizer", High shear mixer "Cyclomix") (рис.2,3).

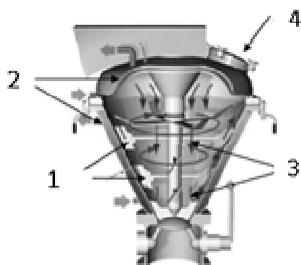


Рис. 2. Схематическое изображение установки "Cyclomix" для высокоскоростного перемешивания: 1 – лопасти; 2 – охлаждающий/нагревающий кожух; 3 – рабочая область потока; 4 – загрузочная воронка

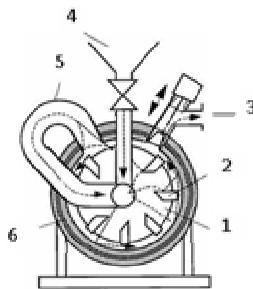


Рис. 3. Схема смесителя – гибризатора (трибоактиватора): 1 – ротор; 2 – смеситель; 3 – выводной канал; 4 – входной канал; 5 – круговая циркуляция; 6 – внешняя оболочка (а) и схема "сфероидальной" частицы цемента (б) [17]

При этом дискретное или полное покрытие крупных частиц мелкими достигается варьированием соотношением фракций частиц, изменением скорости и длительности перемешивания. В результате поверхностного модифицирования порошков достигается улучшение их реологических

характеристик, снижение (повышение) смачиваемости, изменение гранулометрии и др. свойств [13-16].

Эффективность агломерации полидисперсных порошков значительно выше при биполярной зарядке частиц в сравнении с униполярной [18]. Таким образом, процесс поверхностного модифицирования портландцемента микрокремнеземом может быть осуществлен по следующей схеме. Вначале исходные порошки подвергаются зарядке в поле коронного разряда, при этом навеска микрокремнезема (1) просыпается через камеру заряжения (I) с отрицательным коронирующим электродом, а навеска портландцемента (2) – через камеру с положительным коронирующим электродом (рис.4).

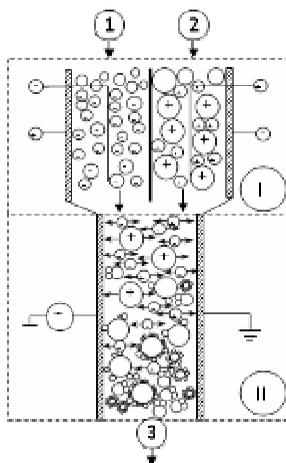


Рис. 4. Схема установки для поверхностного модифицирования композиционного цемента состава "портландцемент – микрокремнезем": I – камера заряжения частиц в поле коронного разряда; II – агломератор

Биполярно заряженные порошки далее попадают в агломератор (II), где под действие высоковольтного переменного электрического поля совершают колебания с различной амплитудой и частотой. В результате множественных столкновений между собой частицы агломерируются, образуя "сфероидальный" композиционный цемент (3).

Такой цемент должен обладать меньшей величиной водопотребности в сравнении с обычным композиционным цементом состава "портландцемент – микрокремнезем", что обеспечит возможность снижения водоцементного отношения бетонных смесей без потери удобоукладываемости.

**Целью работы** является исследование реологических свойств бетонных смесей на основе модифицированных минеральных дисперсий.

**Характеристика исходных материалов.** Из известных способов определения вязкости наиболее конструктивно простым и доступным является метод Стокса по всплытию (погружению) шарика различной массы

и замера при этом вязкости (предельной текучести). Подробное описание метода на конкретном примере определения показателя вибровязкости приведено Б.В. Гусевым и В.Г. Зазимко [19].

Изучение реологических свойств бетонных смесей на основе модифицированных дисперсных минеральных компонентов исследовали на специально разработанной установке – шариковом вибровискозиметре (рис.5).

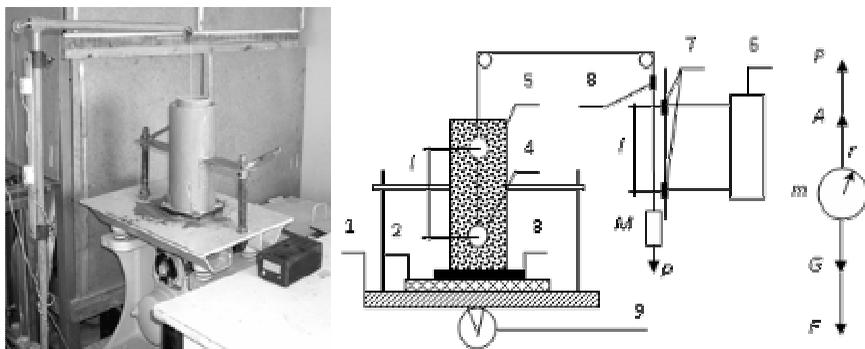


Рис. 5. Схема шарикового вибровискозиметра: 1 – виброплощадка; 2 – съемное дно цилиндра; 3 – резиновый вкладыш; 4 – свинцовый шарик; 5 – съемный цилиндр; 6 – электронный таймер; 7 – герконовый датчик; 8 – магнит; 9 – вибратор

При проведении эксперимента металлический цилиндр устанавливали на лабораторную виброплощадку и закрепляли. Свинцовый шарик ( $d=48$  мм,  $\rho=11,51$  г/см<sup>3</sup>) погружали на дно цилиндра и фиксировали подставкой под шарик. Далее в цилиндр укладывали свежеприготовленную бетонную смесь. Одновременно на стойке прибора устанавливали положение магнита относительно «геркона» Г 1 так, чтобы он находился на некотором расстоянии от него (20-30 мм). После загрузки бетонной смеси в цилиндр ее уплотняли в течение нескольких секунд, после чего в цилиндр снова добавляли бетонную смесь. Высоту столба ( $l \approx 180$  мм) уплотненной бетонной смеси фиксировали.

В вискозиметре шарик всплывает под действием вибрации и груза массой  $M$  с умеренной скоростью  $V$  в сечении столба бетонной смеси  $l$ . На шарик действуют сила собственного веса  $G$ , сила всплытия от дополнительного груза  $P$ , Архимедова сила  $A$  и сила трения  $F$ , выраженная по формуле Стокса через среднюю скорость  $v$  на рассматриваемом участке столба бетонной смеси и коэффициент динамической вязкости  $\eta_v$  [19]. Время всплытия шарика фиксировали электронным таймером с точностью  $\pm 0,1$  с.

Эффективную вязкость мелкозернистой бетонной смеси определяли по формуле Стокса:

$$\eta_v = \frac{2}{6\pi r v} \left[ Mg + \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_{ш} - \rho_б) - \frac{m}{2l} v^2 \right], \quad (1)$$

где  $M$  – масса дополнительного груза, кг;  $m$  – масса шарика, кг;  $r$  – радиус шарика, м;  $v$  – скорость всплытия шарика на участке сечения столба бетонной смеси  $l$ , м/с;  $\rho_{ш}$  и  $\rho_б$  – плотность материала шарика и бетонной смеси, соответственно, кг/м<sup>3</sup>.

Эффективную вязкость (вязкость при вибрации) исследовали на мелкозернистых бетонных смесях, исходя из соотношения (ПЦ:П = 1:3). Объем замеса мелкозернистой бетонной смеси соответствовал объему цилиндра вискозиметра (2 л.). Оптимальные составы композиционного цемента типа ПЦ П/Б-К, используемые в исследовании, приведены в табл. 1. В качестве контрольного цемента принят портландцемент БалЦК ПЦ I-500 Н.

Таблица 1

Состав композиционных цементов

Компонент композиционного цемента, %	Тип и название ПЦ по EN 197-1/ДСТУ Б В.2.7-46-96	
	СЕМ II /В-М ПЦ П/Б-К-МК	
Клинкер портландцемента	65	65
Доменный гранулированный шлак	5	5
Шлак ТЭС	20	15
Микрокремнезем	10	15
С-3	0,2	

Композиционные цементы получены по следующей технологии: клинкер портландцемента Амвросиевского цементного комбината измельчали с двухводным гипсом (3,5 % в пересчете на SO<sub>3</sub>) и доменным гранулированным шлаком в лабораторной шаровой мельнице в течение 150 минут. Затем добавляли минеральные добавки и совместно измельчали еще в течение 40 минут. Физико-механические свойства композиционных цементов определены в соответствии с требованиями нормативной документации, результаты испытаний приведены в табл. 2.

Минеральные добавки и портландцемент в состав бетонных смесей вводили после их предварительной обработки в униполярном высоковольтном электрическом поле. Для устранения влияния процессов структурообразования цементных паст на показатели эффективной вязкости бетонных смесей в их состав вводили пластифицирующую добавку с замедляющим твердение эффектом (лигносульфонат) в количестве не более 0,2 % от массы цемента. Водоцементное отношение для всех исследуемых составов было постоянным – 0,40.

Таблица 2

## Физико-механические свойства композиционных цементов

Тип цемента, обозначение	Тонкость помола, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, час-мин.		Диаметр расплыва, мм	Активность цемента, МПа	
			начало	конец		$\sigma_{из}$	$\sigma_{сж}$
ПЦ П/Б-К-МКМГ	86	27	1-75	2-65	112	6,9	51,5
ПЦ П/Б-К-МКМГ	86	26,5	1-65	2-50	115	7,1	53

**Результаты экспериментов и обсуждение.** Результаты изменения динамической вязкости бетонной смеси на модифицированном композиционном цементе типа ПЦ - П/Б-К представлены на рис.6.

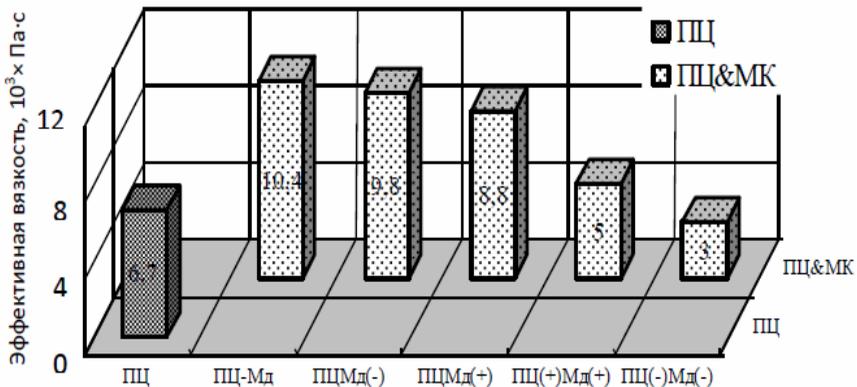


Рис. 6. Изменение динамической вязкости бетонной смеси на модифицированном композиционном портландцементе типа ПЦ - П/Б-К

Для бетонной смеси на основе композиционного цемента типа ПЦ-П/Б-К, повышение величины эффективной вязкости в сравнении с бетонной смесью на основе портландцемента типа ПЦ I более существенно – на 55 %. Электростатическая обработка портландцемента и минеральных добавок в поле положительной короны обеспечивает снижение эффективной вязкости на 16 % (рис.6). Еще в большей степени эффективная вязкость снижается в случае униполярной зарядки портландцемента и минеральных добавок.

В то же время следует подчеркнуть, что подвижность бетонной смеси по показателю осадки стандартного конуса изменяется не так существенно – максимальный водоредуцирующий эффект от электроактивации компонентов цемента не превышает 5-7%. Данный эффект связан с

электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц, что вызывает стабилизацию системы и приводит к ее пластификации.

Комбинирование заполнителей в бетоне дает возможность не только оптимизировать их гранулометрический состав, но и поляризовать фазу в системе «Т – Ж» между частицами, несущими противоположные заряды. В результате бетон будет иметь более высокие физико-механические свойства, которые представлены на рис.7.

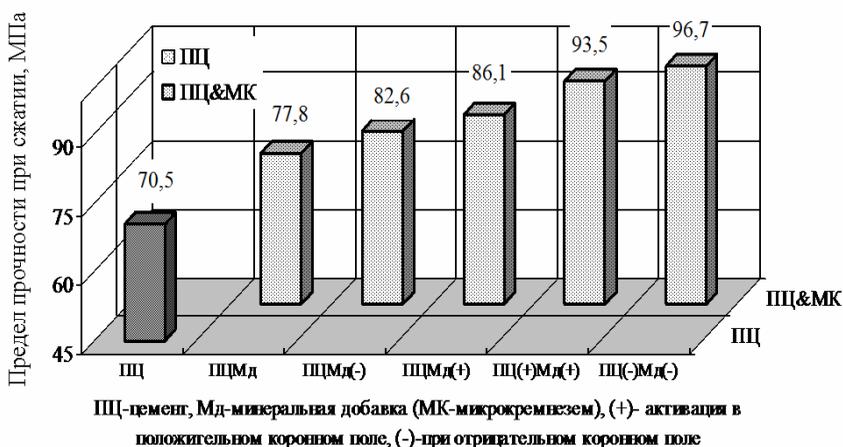


Рис. 7. Изменение предела прочности при сжатии образцов бетона на модифицированном композиционном портландцементе группы ПЦ – П/Б-К

Поляризация двойного электрического слоя (ДЭС) зерен цемента в пространстве между такими заполнителями изменит условия их гидратации в пользу мощного взаимодействия с водой. Структурирование воды, модификация адгезионных контактов на границе цементное тесто – заполнитель будет способствовать образованию более однородной и плотной микроструктуры мелкозернистого бетона.

**Выводы.** Установлено, что мелкозернистые бетонные смеси на основе композиционного цемента типа ПЦ П/Б-К, модифицированные в высоковольтном электрическом поле, характеризуются меньшими на 23-27 % показателями эффективной вязкости (вязкости при вибрации) в сравнении с аналогичными контрольными составами бетонных смесей, что обеспечивает уменьшение водопотребности бетонных смесей на 5-7 % при достижении необходимых показателей подвижности. Это будет способствовать формированию более плотной структуры бетона. В свою очередь, более плотная структура бетона на модифицированном композиционном цементе

обуславлює покращення його деформаційних і експлуатаційних характеристик.

- 1.** Дорофеев В.С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций / В.С. Дорофеев, В.Н. Выровой. – Одесса, 1998. – 168 с.
- 2.** Opoczky L. Multicomponent composite cements / L. Opoczky, F.D. Tamas: in *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing* / S.N. Ghosh [editor]. – Second ed. – New Delhi: Tech Books Intern., 2002. – P. 559-591.
- 3.** Афанасьев Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К.: Будивельник, 1989. – 128 с.
- 4.** Chatterjee A.K. Special cements: in *Structure and Performance of Cements* / J. Bensted and P. Barnes [editors]. – Second ed. – London, New York: Spon Press, 2002. – P. 186-237.
- 5.** Баженов Ю.М. Современная технология бетона / Ю.М. Баженов // *Технологии бетонов*. – 2005. – № 6. – С. 6-8.
- 6.** De Larrard F. Ultrafine particles for making of very high strength concrete / F. De Larrard // *Cem. Concr. Res.* – 1988. – Vol. 19, No 2. – P. 161-172.
- 7.** Родионов Р.Б. Об экономичности нанотехнологий в производстве строительных материалов / Р.Б. Родионов // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. – 2007. - № 7. – С. 36-38.
- 8.** Shah S.P. Development of "Green" cement for sustainable concrete using cement kiln dust and fly ash // *Intern. Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, 20-21 May 2004: Proc. – Beijing (China)*, 2004. – P. 15-24.
- 9.** Концепція одержання низькоенергомістких цементів / Марків Т.Є., Марущак У.Д., Саницький М.А., Соболь Х.С., Новицький Ю.Л. // *Вісник Національного ун-ту "Львівська політехніка"*. – Вип. 665. – 2009. – С. 170-178.
- 10.** Sobolev K. Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag / K. Sobolev // *Cem. Concr. Comp.* – 2005. – Vol. 27, No 7-8. – P. 848-853.
- 11.** Sekulic Z. Mechanical activation of various cements / Z. Sekulic, M. Petrov, D. Zivanovic // *Intern. J. Miner. Process.* – 2004. – Vol. 74S. – P. S355–S363.
- 12.** Ковальський В.П. Комплексне золоцементне в'язуче, модифіковане лужною алюмоферитною добавкою: [монографія] / В.П. Ковальський, В.П. Очеретний. – Вінниця: ВНТУ, 2010. – 98 с.
- 13.** Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders / J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R.N. Dave, R. Pfeffer // *Powder Technology*. – 2005. – Vol. 158, No 1-3. – P. 21–33.
- 14.** Iwasaki T. Determination of optimum operating conditions based on energy requirements for particle coating in a dry process / T. Iwasaki, M. Satoh, T. Ito // *Powder Technology*. – 2002. – Vol. 123, No 2-3. – P. 105–113.
- 15.** Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel – magnesium stearate mixtures / G. Thomas, Y. Ouabbas, P. Grosseau [at el] // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – P. 7500-7507.
- 16.** Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing / Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet [at el] // *Powder Technology*. – 2009. – Vol. 190, No 1-2. – P. 200-209.
- 17.** A comparison of the fluidity of spherical cement with that of broad cement and a study of the properties of fresh concrete using spherical cement / I. Tanaka, N. Suzuki, Y. Ono, M. Koishi // *Cem. Concr. Res.* – 1999. – Vol. 29, No 4. – P. 553-560.
- 18.** Electrical agglomeration of aerosol particles in an alternating electric field / J. Hautanen, M. Kilpelainen, E.I. Kauppinen [at el] // *Aerosol Science and Technology*. – 1995. – Vol. 22, No 2. – P. 181-189.
- 19.** Гусев Б.В. Вибрационная технология бетона / Б.В. Гусев, В.Г. Зазимко. – К: Будівельник, 1991. – 160 с.