

ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВВЕДЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОНАПОЛНИТЕЛЕЙ

Г. И. БЕРДОВ, д. т. н.,
Л. В. ИЛЬИНА, к. т. н., В. Н. ЗЫРЯНОВА, д. т. н.,
Н. И. НИКОНЕНКО, инженер, А. В. МЕЛЬНИКОВ, инженер

УДК 691.51:666.9 (075.8)

Использование дисперсных минеральных наполнителей позволяет в значительной мере реализовать потенциальные возможности неорганических вяжущих веществ (цементных, магнезиальных, гипсовых) и полимерных материалов, что обуславливает повышение важнейших свойств композиционных строительных материалов.

Во многих случаях введение таких добавок обеспечивает сокращение расхода дорогостоящих вяжущих веществ [1–4].

Эффективное использование дисперсных минеральных наполнителей зависит от химического состава и дисперсности как вяжущего вещества, так и вводимой минеральной добавки. Влияние минеральных добавок обусловлено тем, что они:

- воздействуют на процесс гидратационного твердения неорганических вяжущих веществ (цемента, гипса, оксида магния);
- микроармируют образующийся искусственный камень (цементный, магнезиальный, гипсовый);
- препятствуют распространению в нем микротрещин при действии внешних напряжений;
- вызывают перераспределение механических напряжений между частицами добавки и искусственным камнем. При этом существенно, чтобы модуль упругости материала добавки был выше, чем у искусственного камня.

Дисперсные минеральные микронаполнители могут выполнять роль подложек, на которых происходит рост кристаллов образующихся гидратных соединений. При этом важно, чтобы добавки были достаточно близки по составу, типу химических связей и физико-химическим характеристикам (удельной энthalпии образования, удельной энтропии и др.) к исходным вяжущим веществам и продуктам их гидратации.

Для обеспечения высокой эффективности действия минеральных микронаполнителей важны не только их свойства, но и вводимое их количество, и дисперсность. Следует отметить, что количество вводимых минеральных добавок во многих случаях колеблется в широких пределах: от доли процента до нескольких десятков процентов от массы вяжущего вещества (цемента, оксида магния, гипса) [1–4]. Дисперсность добавок учитывается далеко не всегда, и в некоторых случаях в публикациях не производится теоретическая оценка влияния количества и дисперсности микронаполнителей.

Взаимодействие наполнителей с минеральными вяжущими веществами осуществляется в зоне контакта частиц этих компонентов. Очевидно, оптимальная концентрация добавок

соответствует случаю, когда частица добавки со всех сторон плотно окружена частицами гидратированного вяжущего. Меньшее количество добавки приведет к снижению эффективности их действия. При большем ее содержании возможны прямые контакты между частицами добавки, что также снизит эффективность ее влияния.

Композиционные магнезиальные вяжущие

Магнезиальные вяжущие вещества (каустический магнезит, каустический доломит, каустический брусит) имеют ряд существенных преимуществ: достаточно быстрое схватывание и быстрый набор прочности до высоких значений. Вместе с тем они обладают низкой водостойкостью и большой усадкой при твердении, что ограничивает их применение.

Формирование водостойких (прочных) структур возможно при использовании композиционных магнезиальных вяжущих и определяется активностью MgO, формированием водостойких продуктов гидратации, природой и активностью микронаполнителя.

Свойства композиционных материалов определяются как свойствами наполнителя и вяжущего вещества, так и результатами их возможного взаимодействия.

В качестве микронаполнителя в работе использовался измельченный волластонит Синохинского месторождения (рудник «Веселый», Республика Алтай). Его химический состав, % мас.: SiO₂ – 53,4, CaO, 0,3 MgO, 3,1 Al₂O₃, 2,4 Fe₂O₃, п. п. п. – 6,4. Удельная поверхность порошка составляла 3 550 см²/г, среднеобъемный размер частиц был равен 28,8 мкм.

Диопсидовый микронаполнитель представлял собой измельченную вмещающую породу-отход от переработки флогопитовых руд Алданского месторождения. Его химический состав, % мас.: SiO₂ – 50,3, Al₂O₃ – 3,4, Fe₂O₃ – 5,8, CaO – 24,6, MgO – 15,6, R₂O – 0,3. Удельная поверхность порошка составляла 2 090 см²/г, среднеобъемный размер частиц – 38,6 мкм.

Порошок известняка, полученный от АО «Искитимский известняковый карьер» (Новосибирская область), имел состав, % мас.: 54,7 CaO, 0,5 SiO₂, 0,5 MgO, 0,2 Al₂O₃, 0,1 Fe₂O₃, п. п. п. – 40,4. Его удельная поверхность составляла 6 440 см²/г, среднеобъемный размер зерен был равен 8,7 мкм.

Микрокремнезем, образующийся в производстве кремния и полученный от ОАО «Кузнецкие ферросплавы», имел химический состав, % мас.: SiO₂ – 94,0, Al₂O₃ – 0,10, Fe₂O₃ – 0,02, MgO – 0,3, CaO – 0,08, R₂O – 0,30, C – 0,2, п. п. п. – 0,80. Его удельная поверхность была равна 6 600 см²/г, среднеобъемный размер зерен – 7,9 мкм. Таким образом, известняк и микрокремнезем были значительно более мелкодисперсными, чем волластонит и диопсид.

Микронаполнители (воластонит, диопсид, известняк, микрокремнезем) вводили в состав композиционного магнезиального вяжущего в количестве от 20 до 95% мас.

Для затворения композиции MgO-микронаполнитель использовали раствор хлорида магния плотностью 1,2 г/см³. Соотношение MgO : MgCl₂ : H₂O в тесте принималось таким, чтобы нормальная густота теста была примерно одинаковой и равной 48–52%, что соответствует синтезу стабильных гидроксохлоридов магния. Из теста формовались образцы с размерами 2 x 2 x 2 см, которые твердели на воздухе и в воде в течение 1, 7 и 28 суток. После этого образцы испытывали для определения предела прочности при сжатии и исследовали методами рентгенофазового и комплексного термического анализов.

Для оценки упрочняющего действия минеральной добавки в таблице 6 значения прочности при сжатии при их введении ($R_{\text{доб}}$) приведены как отношения к прочности контрольных (бездобавочных) образцов ($R_{\text{контр}}$) $\div R_{\text{доб}}/R_{\text{контр}}$.

Содержание MgO, % мас.	Содержание воластонита, % мас.	В/Т	Плотность, г/см ³	Относительная прочность, $R_{\text{доб}}/R_{\text{контр}}$
5	95	0,375	1,85	0,52
10	90	0,44	1,74	1,65
15	85	0,51	1,71	2,79
20	80	0,81	1,82	2,70
30	70	1,06	1,63	2,79
40	60	1,01	1,79	2,83
60	40	1,35	1,48	1,70
80	20	1,85	1,52	1,79

Табл. 1. Влияние воластонита на свойства магнезиального вяжущего после 28 суток твердения на воздухе.

Введение воластонита в количестве 60% и более приводит к увеличению плотности вяжущего до значений 1,7–1,8 г/см³. Максимальная механическая прочность образцов достигается при количестве вводимого воластонита 60–85%.

После длительного хранения в воде (90 суток) образцы композиционного магнезиального вяжущего, содержащие воластонит, незначительно утрачивают прочность, а в ряде случаев увеличивают ее (табл. 2). Это может быть обусловлено образованием более прочных структур твердения вследствие действия адсорбционного поля добавки в процессе гидратации MgO.

В табл. 2 приведено отношение прочности при сжатии образцов после 90 суток твердения в воде ($R_{\text{вод}}$) к прочности образцов (R_{28}) после 28 суток твердения на воздухе.

Содержание воластонита, % мас.	95	90	85	80	70	60	40
Относительная прочность, $R_{\text{вод}}/R_{28}$	0,87	0,67	0,68	1,28	0,80	0,59	0,87

Табл. 2. Прочность образцов композиционного магнезиального вяжущего, содержащего воластонит, после 90 суток твердения в воде.

Аналогичные результаты получены при введении добавки диопсида (табл. 3). Значения плотности и прочности при сжатии определены после 28 суток твердения образцов на воздухе. $K_{\text{ст}}$ — коэффициент стойкости, представляющий отношение прочности после твердения в указанной среде и прочности образцов, твердеющих на воздухе.

Состав, % мас. диопсид: MgO	MgO/MgCl ₂	H ₂ O/MgCl ₂	Среда твердения	Плотность, г/см ³	$R_{\text{сж}}$, МПа,	$K_{\text{ст}}$
50 : 50	6,59	2,41	воздух	2,06	42	—
			вода	2,01	39	0,92
			3% MgCl ₂	2,05	46	—
			3% MgSO ₄	2,02	34	0,80
70 : 30	3,95	2,42	воздух	2,14	52	—
			вода	2,14	49	0,94
			3% MgCl ₂	2,14	55	1,12
			3% MgSO ₄	2,10	46	0,88
80 : 20	2,63	2,52	воздух	2,10	38	—
			вода	2,08	38	1,0
			3% MgCl ₂	2,10	42	1,11
			3% MgSO ₄	2,06	35	0,92
90 : 10	2,31	2,53	воздух	2,12	34	—
			вода	2,10	32	0,94
			3% MgCl ₂	2,11	38	1,12
			3% MgSO ₄	2,10	27	0,79
95 : 5	1,31	2,95	воздух	2,20	25	—
			вода	2,18	22	0,88
			3% MgCl ₂	2,20	28	1,27
			3% MgSO ₄	2,18	20	0,80
0 : 100	6,59		воздух	1,87	40	—

Табл. 3. Физико-механические свойства композиционных магнезиальных вяжущих материалов, содержащих диопсид.

В композиционном магнезиальном вяжущем составе диопсид MgO = 70 : 30, количество активного составляющего MgO и микронаполнителя (диопсида) оптимально. Процессы гидратации и оксохлоридаобразования интенсифицируются, причем частиц диопсида достаточно для формирования и кристаллизации оксохлоридной фазы на силикатной подложке — поверхности частиц диопсида.

Основную массу новообразований камня представляют хорошо сформированные игольчатые и плоскопризматические кристаллы 3MgO·MgCl₂·8H₂O. В полостях и пустотах размером 100 мкм и менее игольчатые кристаллы формируются на внутренней поверхности пустот, образуя сплошной слой мелких иголок размером 0,01–0,06 мкм — «шубу». На их основе прорастают вторичные призматические кристаллы. Размер их достигает 0,10–0,13 мкм. Такая кристаллизация характерна для большинства микропор, в которых свободный объем заполняется кристаллами оксохлоридной фазы (см. фото).

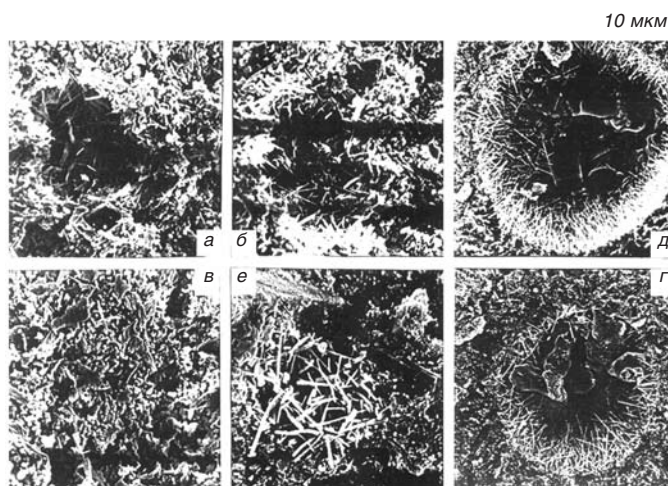


Фото. Электронно-микроскопические снимки продуктов 7-суточного твердения на воздухе смеси диопсид MgO = 70 : 30: а, б, г, д, е — зарастание микропор игольчатыми и призматическими кристаллами ОХ-фазы; а, б — х 1500; г, д — х 750; е — х 2000; в — микроструктура камня в объеме х 1500.

Введение добавок измельченного известняка и микрокремнезема обеспечивает меньший эффект по сравнению с волластонитом и диопсидом.

Упрочнение структуры продуктов гидратации магнезиальных вяжущих подтверждается, как указано в работе [5], результатами дифференциального термического анализа систем, содержащих магнезиальное вяжущее с добавками диопсида, волластонита, тремолита, цеолита. При этом отмечается смещение эндоэффектов (при разложении пентагидрохлорида магния — на 50–70 °С, тригидрохлорида магния — на 20–50 °С) в более высокотемпературную область.

Влияние микронаполнителей на свойства композиционно-вяжущего обусловлено их кристаллохимической природой и дисперсностью. При средневolumном размере зерен наполнителя, равном 30–40 мкм (волластонит, диопсид), оптимальная концентрация его составляет 70–80% мас. При средневolumном размере зерен 10 мкм и менее (известняковая мука, микрокремнезем) оптимальная концентрация наполнителя снижается до 40% мас. Высокой механической прочностью (до 60 МПа) и водостойкостью обладают композиционные вяжущие вещества, в которых соотношение силикатов и MgO составляет (по массе) 70 : 30 или 80 : 20. При этом тонкоизмельченные силикаты выполняют в системе с магнезиальным (оксохлоридным) твердением роль как микронаполнителя, способствующего повышению плотности, прочности, водостойкости образующегося камня, так и активного компонента, участвующего в образовании прочной кристаллизационной структуры.

В результате проведенных исследований предложены технологические схемы получения композиционных магнезиальных вяжущих материалов. При использовании диопсидовых, серпентинитовых и дунитовых отходов необходимо их дробление, помол и рассев до прохождения через сито № 008 не менее 85% мас. материала.

Рекомендованы составы ксилолита, в котором органическим наполнителем являются опилки хвойных пород фракции менее 5 мм. Предложенные составы ксилолита при использовании в качестве микронаполнителя диопсида обеспечивают повышенную водостойкость (коэффициент водостойкости — 0,87–0,92) с достижением прочности при сжатии 26–35 МПа при плотности 1 300–1 460 кг/м³.

Рекомендованы составы декоративных облицовочных плиток на основе магнезиального шлама, диопсида и стеклобоя; с повышением водостойкости ($K_{ст}$ до 0,9) рекомендованные составы одновременно обеспечивают достижение прочности при сжатии 23–30 МПа и плотности 1 620–1 870 кг/м³.

Время измельчения, сек.	Средне-объемный размер частиц, мкм	Удельная поверхность, см ² /г	Объемная доля частиц размером	
			≤ 4 мкм	≤ 12 мкм
Волластонит				
0	28,6	3 020	13,3	27,9
30	9,0	7 460	34,6	57,6
45	5,9	8 880	43,6	65,1
60	4,3	9 820	49,0	68,1
Диопсид				
30	27,0	3 930	19,5	31,9
60	12,8	6 350	32,2	48,4
90	4,3	9 790	49,2	66,6
120	2,9	11 570	58,2	74,7

Табл. 4. Результаты лазерного гранулометрического анализа порошков при различной продолжительности измельчения в планетарной мельнице.

Цементные материалы

При изготовлении цементных строительных материалов (строительного раствора и, особенно, бетона) минеральные наполнители используются достаточно широко [1–4].

Принципиальных различий в составе и структуре продуктов гидратации цемента в цементном камне, растворе или бетоне не отмечено [6]. Однако в растворе и, особенно, в бетоне большое значение приобретает контактная зона — слой толщиной до 50 мкм на поверхности заполнителя. Состав, плотность, пористость этой зоны зависят от водоцементного отношения, химического и гранулометрического состава микронаполнителей.

Прочность сцепления цементного камня с наполнителем зависит от типа цемента и вида заполнителя. Наименьшая прочность сцепления отмечена в случае базальтового заполнителя, наибольшая — при использовании низкоалюминатного сульфатостойкого цемента [7].

Прочность сцепления цементного камня из обычного портландцемента с наполнителем больше, чем с камнем из шлакопортландцемента, а прочность сцепления с известняком выше, чем с кварцем [8].

В данной работе исследован портландцемент производства ООО «Искитимцемент» (Новосибирская обл.) марки ПЦ 400 Д-20. Минеральный состав его, % мас.: C₃S — 50–55, C₂S — 18–22, C₃A — 7–11, C₄AF — 12–15. Удельная поверхность его составила 320 м²/кг. Химический состав цемента, % мас.: SiO₂ — 20,7, Al₂O₃ — 6,9, Fe₂O₃ — 4,6, CaO — 65,4, MgO — 1,3, SO₃ — 0,4, п. п. — 0,5.

Образцы для определения предела прочности имели размеры: цементный камень — 20 x 20 x 20 мм, цементно-песчаный раствор — 40 x 40 x 160 мм, бетон — 100 x 100 x 100 мм. Тепло-влажностная обработка (ТВО) проводилась по режиму: подъем температуры в течение 3 часов, выдержка при температуре 90 °С в течение 6 часов, снижение температуры в течение 2 часов.

В составе цементно-песчаного раствора соотношение «цемент : песок» составляло 1 : 3. Состав бетонной смеси, кг/м³: цемент — 333 кг, песок — 615 кг, известняковый щебень — 1 300 кг, вода — 226 л.

В качестве дисперсных минеральных добавок использовали измельченные природные горные породы — волластонит и диопсид, являющиеся отходами горнодобывающего производства. В работе использована измельченная волластонитовая порода Слюдянского месторождения, имевшая состав, % мас.: SiO₂ — 47,0, CaO — 49,4, MgO — 1,2, Al₂O₃ — 0,1, Fe₂O₃ — 0,1; потери при прокаливании — 2,1. Диопсид — силикат кальция и магния (CaO, MgO, 2SiO₂). Состав диопсида Алданского месторождения (Республика Саха, Якутия) указан выше.

Различная дисперсность добавок достигалась измельчением в планетарной мельнице АГО-3, имеющей мощность двигателя 30 кВт и обеспечивающей центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, от 400 до 800 м/с². Величины, характеризующие дисперсность вводимых добавок, приведены в табл. 4.

Изменение прочности образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона, в зависимости от количества вводимой добавки диопсида различной дисперсности, приведено на рис. 1, 2 и в табл. 5.

Удельная поверхность порошка S _{уд.} , см ² /г	Прочность образцов бетона, МПа					
	Количество диопсида, % от массы вяжущего					
	0	1	3	5	7	9
3 930	18,9	33,3	34,4	34,5	37,2	36,6
6 360		31,5	33,4	34,1	31,0	29,4
9 790		31,4	35,4	33,0	32,5	31,9
11 570		30,2	31,1	31,4	32,2	31,2

Табл. 5. Влияние количества и дисперсности диопсида на прочность бетона после 28 суток твердения в нормальных условиях.

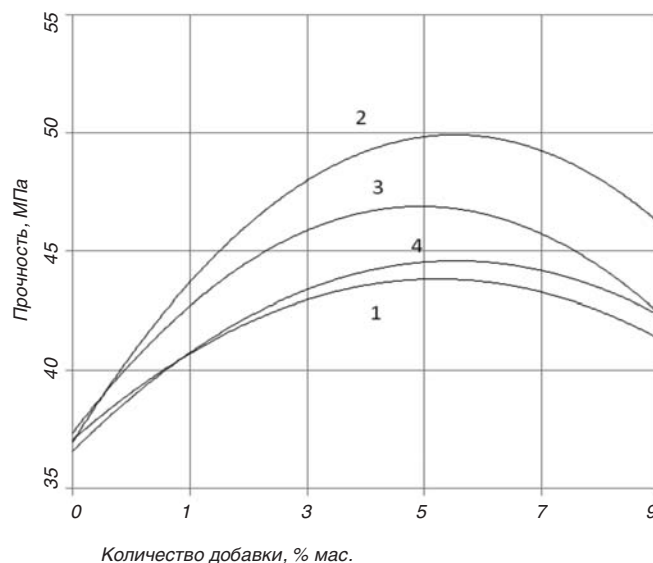
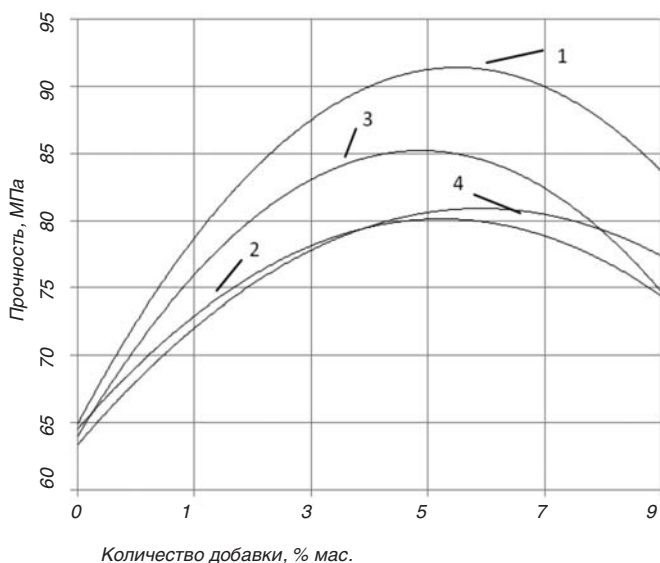


Рис. 1. Прочность цементного камня, твердевшего 28 суток в нормальных условиях, при введении добавки диопсида дисперсностью: 1 — 3 930 см²/г, 2 — 6 360 см²/г, 3 — 9 790 см²/г, 4 — 11 570 см²/г.

Рис. 2. Прочность цементно-песчаного раствора, твердевшего 28 суток в нормальных условиях, при введении добавки диопсида дисперсностью: 1 — 3 930 см²/г, 2 — 6 360 см²/г, 3 — 9 790 см²/г, 4 — 11 570 см²/г.

Состав бетонной смеси	Изменение прочности после испытаний в зависимости от числа циклов, %										Марка по морозостойкости
	20	30	45	75	110	20	30	45	75	110	
Исходный цемент	-1,5	-3,7	-5,0	—	—	1,4	1,9	—	—	—	F200
Исходный цемент с 7% мас. диопсида дисперсностью 3 930 см ² /г	-1,7	-2,8	-3,7	-5,1	—	1,3	1,6	2,0	—	—	F300

Табл. 6. Изменение прочности и массы образцов при испытании на морозостойкость.

Аналогичные данные получены при тепло-влажностной обработке образцов, а также при введении добавки волластонита. При этом добавка диопсида более эффективна вследствие большей его твердости.

Во всех случаях четко проявляется оптимальное количество добавки. Если ее дисперсность близка к дисперсности цемента, то оптимальное количество добавки составляет 7–8%. При увеличении 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 эндоэффектов на термограмме цементного камня в область более высоких температур.



Введение таких добавок оказывает существенное влияние также на поровую структуру цементного камня. При этом по данным ртутной порометрии значительно уменьшается средний диаметр пор, возрастает их характеристическая длина и уменьшается извилистость. По-видимому, вводимые добавки являются подложками, на которых происходит образование и рост игольчатых кристаллогидратов. Вследствие таких изменений структуры значительно повышается (с марки F200 до F300) морозостойкость бетона (табл. 6).

Приведенные выше экспериментальные данные относятся к цементу, имеющему удельную поверхность, равную 3 200 см²/г. Однако достаточно широко, особенно в странах Западной Европы, используются цементы со значительно большей дисперсностью. Приведем данные по такому цементу.

Цемент с повышенной дисперсностью.

В работе [9] исследовано влияние золы-уноса и известняковой муки на свойства тяжелого бетона. Удельная поверхность материалов по Блейну составляла, см²/г: цемент — 3 980, зола-унос — 2 850, известняковая мука — 10 000. Зола-унос вводилась в состав бетона взамен 30, 40, 50 и 60% цемента. Известняковая мука вводилась дополнительно к золе-уносу в количестве 20% от массы вяжущего. При всех дозировках золы-уноса отмечено снижение прочности бетона во все сроки твердения (1, 7 и 28 суток). Замена части золы-уноса известняковой мукой приводила к дополнительному снижению прочности бетона. При замене 60% цемента золой прочность бетона при сжатии после 28 суток твердения в нормальных условиях снижалась с 51,7 до 32,7 МПа (на 37%).

Окончание в следующем номере. □