

# 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

*Продолжение. Начало в № 2, 2012 г.*

**Дисперсные минеральные наполнители (волластонит, диопсид, известняковая мука, микрокремнезем и др.) способствуют упрочнению структуры продуктов гидратации неорганических вяжущих веществ (цемента, оксида магния) и полученных материалов на их основе. Это обеспечивает повышение водостойкости и механической прочности композиционных магнезиальных вяжущих, увеличению в 1,5–2 и более раза прочности цементных строительных материалов (цементно-песчаного раствора, бетона) и повышению их морозостойкости.**

Преимуществами, достигаемыми при введении золы-уноса, автор работы [9] считает самоуплотнение бетона, а также значительное понижение коэффициента миграции хлорид-ионов и понижение коэффициента газопроницаемости.

В данной работе исследовалось влияние дисперсных добавок на прочность цементного камня. Используются цемент и материалы добавок, выпускаемые в ФРГ. Изготовление и испытание образцов цементного камня произведено в Высшей технической школе г. Бохум, ФРГ. Исследование структуры и свойств использованных материалов выполнено в Новосибирском государственном архитектурно-строительном университете (Сибстрин), Россия.

В работе использован цемент марки СЕМ I 52,5 R(f). Цемент содержит, % мас.: SiO<sub>2</sub> — 19,9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,34, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,31, CaO — 63,4, MgO — 0,73. Удельная поверхность цемента, определенная по воздухопроницаемости порошка на приборе ПСХ-2, составляет 4 890 кв. см/г, то есть этот цемент имеет высокую дисперсность.

В качестве добавок использованы: микрокремнезем, зола-унос и известняковая мука. Микрокремнезем Elkem Microsilika Grade 971-U производства BASF Constructions Polymers GmbH (ФРГ) имел содержание SiO<sub>2</sub> не менее 97,5%. Наличие гало на дифрактограмме образца свидетельствует о присутствии аморфной фазы, на фоне которой отмечены малоинтенсивные пики кристаллической фазы, не поддающиеся идентификации. Зола-унос EFA-Fuller KM/C, поставляемая предприятием BauMineral (ФРГ) в качестве добавки в цемент, в составе кристаллических фаз имела 82% мас. муллита (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) и 18% мас. кварца (SiO<sub>2</sub>).

У известняковой муки KS-Mehl, производимой предприятием Heidelberg Zement, Baustoffe fur Geotechnik (ФРГ), единственной кристаллической фазой является кальцит (CaCO<sub>3</sub>), содержание которого составляет 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, гранулометрический состав материала. Для контроля дисперсности порошков в данной работе использован лазерный анализатор типа PRO-7000 Seishin Enterprice Co., LTD, Токуо, обеспечивающий определение размеров частиц в пределах от 1 до 192 мкм по 16-ти интервалам значений.

Результаты гранулометрического анализа микрокремнезема, золы-уноса и известняковой муки представлены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты лазерного гранулометрического анализа дисперсности добавок

Характеристики дисперсности		Микрокремнезем Elkem Microsilika Grade 971-U	Зола-унос EFA-Fuller	Известняковая мука KS-Mehl
Удельная поверхность, кв. см/г		5 230	7 420	8 560
Среднеобъемный размер зерен, мкм		7,5	9,7	7,5
Среднеповерхностный размер зерен, мкм		2,9	1,1	0,9
Объемная доля частиц (%) с размерами, мкм	менее 4	24,3	32,2	37,0
	4–12	48	23,4	25,3
	свыше 12	27,7	44,4	37,7
Доля поверхности, занимаемой частицами (%) с размерами, мкм	менее 4	62,9	83,8	86,1
	4–12	30,5	10,5	9,4
	свыше 12	6,6	5,7	4,5

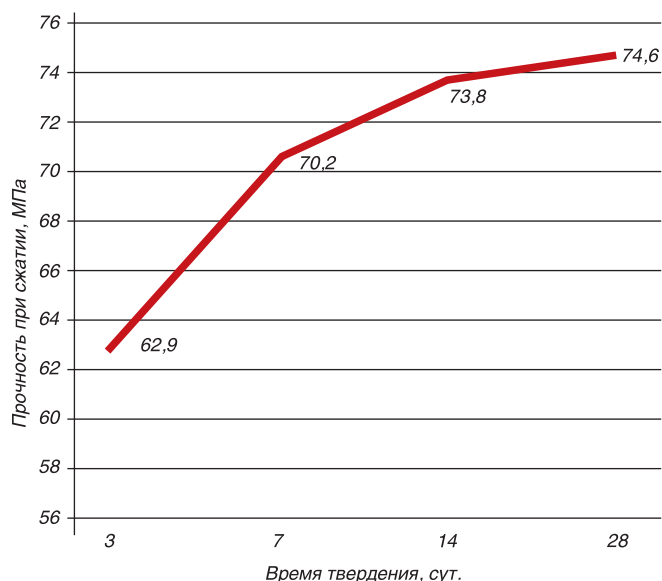


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня от продолжительности твердения в нормальных условиях

Полученные результаты показывают, что дисперсность микрокремнезема близка к дисперсности цемента, оцениваемой по величине удельной поверхности, но превышает ее.

У микрокремнезема преобладают зерна с размерами 4–12 мкм — 48%. У золы-уноса (23,4%) и известняковой муки (25,3%) их доля меньше. Известняковая мука и зола-унос имеют значительно меньший среднеповерхностный размер частиц (соответственно 0,9 и 1,1 мкм), чем микрокремнезем (2,9 мкм). Это предопределяет более интенсивное взаимодействие с цементом этих добавок по сравнению с микрокремнеземом.

Прочность при сжатии определена на образцах цементного камня с размерами 40 x 40 x 40 мм. Твердение образцов происходило при нормальных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 суток. Зависимость прочности при сжатии от продолжительности твердения образцов цементного камня без добавок представлена на графике (см. рис. 1).

Табл. 2. Зависимость прочности при сжатии (МПа) образцов цементного камня от содержания минеральных добавок

Продолжительность твердения, сут	Содержание добавки, % мас.				
	1	1,5	2	2,5	3
Микрокремнезем Grade 971-U					
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	74,3	71,8
28	75,6	76,9	71,3	75,2	72,6
Зола-унос EFA-Füller KM/C					
3	69	69,2	68,3	67,3	67,2
7	77,6	77,8	72,1	78,7	82,2
14	81,2	79	82,8	81,1	67,4
28	84,7	84,9	83,2	81,6	77,3
Известняковая мука KS-Mehl					
3	62,9	78	66,8	63,5	68,1
7	68,5	78,8	72	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

Микрокремнезем и золу-унос вводили в состав цемента в количестве 1, 1,5, 2, 2,5 и 3%. Известняковую муку вводили в количестве 2, 5, 7, 9 и 11%. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Во всех случаях четко проявляется оптимальное содержание добавок, обеспечивающее максимальное значение прочности образцов цементного камня. В исследованных интервалах содержания добавок оно соответствовало: у микрокремнезема и золы-уноса — 1,5%, у известняковой муки — 7%. Увеличение прочности при сжатии составляет: при введении 7% известняковой муки — 15%, 1,5% золы-уноса — 11,5%, 1,5% микрокремнезема — 3%.

Воздействие добавок на механическую прочность цементного камня обусловлено тем, что, как отмечено выше, они обеспечивают микроармирование цементного камня.

Кальцит, составляющий основу известняковой муки, имеет достаточно малую твердость — 3 по шкале Мооса. Это меньше, чем у цементного камня. То есть в данном случае трудно ожидать эффективного микроармирования цементного камня, и действие добавки обусловлено другими причинами.

В рассматриваемом материале 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. Рассматриваемые наполнители отличаются высокой прочностью. Наиболее вероятно, что слабым местом структуры материала будет контактная зона или цементное связующее. По-видимому, влияние  $\text{CaCO}_3$  будет проявляться в наибольшей мере на контактной зоне системы [8]. Оптимальное содержание добавки будет определяться ее воздействием на процесс гидратации цемента, формирование контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем. В рассматриваемом случае оптимальное содержание известняковой муки — 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 10–15%. Оптимальное количество добавки зависит от ее дисперсности и от таких свойств, как твердость, плотность, модуль упругости.

### Полимерные материалы

Введение в качестве микронаполнителей природных силикатов кальция обеспечивает упрочнение структуры и повышение свойств композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол [10]. Композиционные материалы содержали в качестве полимерного связующего ненасыщенную полиэфирную смолу на ортофталевой основе марки S280E фирмы Nestle. Отвердителем служил раствор пероксида метилэтилкетона в диметилфталате. Наполнителями являлись природные силикаты: волластонитовая порода Синохинского месторождения и диоксидовая порода Слюдянского месторождения. Средний размер частиц, определенный седиментационным методом, составлял: волластонит — 14,9 мкм, диоксид — 9 мкм.

Дериватографический анализ, выполненный на приборе Q-1500 в интервале температур 20–700 °С, показал изменение температур начала разложения полимера ( $T_{\text{нач}}$ ) и его окислительной деструкции ( $T_{\text{окисл}}$ ). Так как удельная поверхность порошков значительно различается, что может иметь существенное значение при межфазном взаимодействии полимера-наполнителя, в таблице 3 приведены значения суммарной поверхности частиц наполнителя, содержащихся в 1 г композиционного материала ( $S, \text{м}^2$ ).

Табл. 3. Температуры разложения (°C) композиционных материалов (по результатам термического анализа)

Состав	S, м <sup>2</sup>	T <sub>нач</sub>	T <sub>окисл</sub>
Ненаполненная смола	0	125	390
30% волластонита	0,48	145	404
50% волластонита	0,8	175	408
55% волластонита	0,88	180	415
30% диоксида	0,99	166	414
50% диоксида	1,65	188	400
60% диоксида	1,98	195	393

Введение волластонита и диоксида приводит к существенному повышению температуры начала разложения ненасыщенных полиэфирных смол в составе композиционного материала, то есть упрочняет структуру полимера. При этом энергия активации реакции на этой стадии увеличивается.

Упрочнение структуры композиционного материала приводит к увеличению его механической прочности. Наибольшее увеличение прочности при сжатии (на 12–22%) получено при введении диоксида (30–60%), а наибольшее увеличение прочности при растяжении (на 13–26%) — при введении волластонита (30–50%), имеющего игольчатую форму кристаллов (табл. 4).

Таким образом, и в случае полимерных материалов четко проявляется упрочнение их структуры при введении минеральных микронаполнителей.

#### Обсуждение результатов экспериментов

При анализе влияния концентрации добавок на свойства рассматриваемых материалов предположим, что частицы вяжущего (цемента, оксида магния, гипса) 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 упаковки. При этом каждый шар касается 12-ти других шаров [11, 12]. В структурах с плотнейшей упаковкой частиц-шаров они занимают 74,05% общего объема; 25,95% приходится на пустоты между шарами. В случае цементного теста нормальной густоты водоцементное отношение близко к этой величине.

Табл. 4. Механические свойства композиционных материалов

Наполнитель	Предел прочности при сжатии (R <sub>сж</sub> ), МПа	Предел прочности при изгибе (R <sub>п</sub> ), МПа
—	101,3	30,3
30% волластонита	109,2	38,1
50% волластонита	115,2	35,3
55% волластонита	111,3	34,1
30% диоксида	113,4	26,5
50% диоксида	119,2	25,4
60% диоксида	123,5	24,4
30% цеолита	105,1	21,1
50% цеолита	102,1	17,6
15% волластонита 15% диоксида	117,4	47,8

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

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

где:  $m_d$  — процент вводимой добавки от массы цемента,  $\rho_d$  — плотность добавки, г/см<sup>3</sup>,  $\rho_v$  — плотность вяжущего, г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, можно предполагать, что оптимальное содержание добавки, при условии, что ее дисперсность и плотность близки к дисперсности и плотности вяжущего, составляет 8–8,5%. Если же плотность добавки заметно ниже, чем плотность вяжущего, то ее оптимальное массовое количество будет меньшим.

Безусловно, эти расчетные результаты являются приближенными, 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 тоже может быть неравномерным. Вместе с тем качественная и количественная оценка оптимального количества добавок достаточно близка к реально получаемой.

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

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

где:  $D_d$  — диаметр частиц добавки,  $D_v$  — диаметр частиц вяжущего,  $k$  — координационное число, то есть количество частиц вяжущего, плотно окружающих частицу добавки. Его можно ориентировочно определить в соответствии с первым правилом Полинга [11, 12].

Применение правила Полинга в этом случае является достаточно условным, так как оно справедливо для случая размещения ионов в кристаллических решетках. Вместе с тем количественное влияние дисперсности добавок является достаточно четким: с увеличением дисперсности их оптимальное количество уменьшается. Так, если диаметр частицы добавки в 2 раза меньше диаметра частиц цемента, то в соответствии с этим правилом наиболее вероятным координационным числом при плотнейшей упаковке частиц является 6, то есть 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 ее действию, снижается.

В ряде случаев, например, для повышения водостойкости и прочности магниальных вяжущих, требуется введение максимального количества минеральных наполнителей. Их оптимальная концентрация может быть также оценена исходя из представлений о плотнейшей упаковке частиц. Для простейшего случая: частицы-шары одинакового размера, их объемная доля составляет 74,05%, объем пустот — 25,95%. Исходя из этого, можно предполагать, что оптимальный объем минерального наполнителя будет составлять 78%, а его массовая доля, с учетом плотности, будет равна 70–80%, что и подтверждается приведенными выше данными.

#### Заключение

Минеральные микронаполнители, вводимые в состав композиционных строительных материалов, способствуют упрочнению структуры полимерных материалов и продуктов

**Введение оптимального количества высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, известняковой муки) позволяет повысить прочность цементного камня, полученного из цемента высокой дисперсности, на 10 – 15 %.**

**Оптимальное количество добавки зависит от ее дисперсности и от таких свойств, как твердость, плотность, модуль упругости.**

гидратационного твердения неорганических вяжущих веществ (портландцемента, оксида магния). Это приводит к изменению поровой структуры композиционных материалов и повышению их важнейших свойств: механической прочности, морозостойкости, водостойкости, химической стойкости.

Критериями, определяющими активность микронаполнителя, являются: высокая химическая стойкость в воде и агрессивных средах, а также высокая механическая прочность. Эффективность действия веществ, составляющих микронаполнитель, определяется близостью их удельной энтальпии образования и удельной энтропии к аналогичным характеристикам вяжущих веществ. К числу эффективных микронаполнителей композиционных материалов относятся диопсид и волластонит.

Введение минеральных микронаполнителей (волластонита, диопсида и др.) способствует повышению прочности композиционных строительных материалов. Это может быть обусловлено их микроармированием минеральными добавками, а также воздействием на процесс гидратации вяжущих веществ.

При введении в состав композиционных строительных материалов минеральных наполнителей наблюдаются четко выраженные максимальные значения прочности, соответствующие оптимальному количеству добавок. При увеличении дисперсности микронаполнителя оптимальное количество его уменьшается.

#### Литература

1. Горчаков Г. И. «Строительные материалы». /Г. И. Горчаков, Ю. М. Боженков. — М.: Стройиздат, 1986 г.
2. «Добавки в бетон». Справочное пособие. Пер. с англ. /Под ред. В. С. Рамачадрана. — М.: Стройиздат, 1988 г.
3. Хозин В. Г. «Эффективность применения золы-уноса Гусиозерской ГРЭС в составе цементов низкой водопотребности». /В. Г. Хозин, О. В. Хохряков, А. В. Битцер, Л. А. Урханова. // «Строительные материалы», №7, 2011 г.
4. Лесовик В. В. «Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов». // «Строительные материалы», №12, 2011 г.
5. Верещагин В. И. «Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие». /В. И. Верещагин, В. Н. Смирнская, С. В. Эрдман // «Стекло и керамика», №1, 1997 г.
6. Uchikawa Hiroshi. Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure /Uchirawa Hiroshi // J.Res,Onoda Cem. Co. — 1988.40, №119.
7. Odler I. Structure and bond strength of cement-aggregate interface /Odler I., Zuz A. // Bond. Cementitious Compos.: Symp., Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. — Pittsburgh (Pa), 1988.
8. Liu Yuanzhan «Прочность сцепления цементного камня с заполнителем». /Liu Yuanzhan, Yang Peiyi, Zhang Chengyi, Tang Liu YuanzhanMingshu. // J. Chin. Silic. Soc.— 1988.16, №4.
9. Сказлич М. «Самоуплотняющийся бетон с различным содержанием золы-уноса и известняковой муки». // Concrete Plant International, «Международное бетонное производство», №6, 2011 г.
10. Бородин И. А. «Влияние силикатных наполнителей на структуру и механическую прочность композиционных материалов». /И. А. Бородин, В. В. Козик, Г. И. Бердов, В. Н. Зырянова, Е. В. Парикова // «Экология и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении». Международный сборник научных трудов. — Новосибирск, 2005 г.
11. Вест А. «Химия твердого тела». Теория и приложения. Ч. 1. Пер. с англ. — М.: «Мир», 1988 г.
12. Кингери У. Д. «Введение в керамику». Пер. с англ. — М.: Стройиздат, 1967 г. □

#### Организаторы:

- Выставочный центр «БашЭКСПО»;
- Администрация городского округа г. Уфа РБ;
- Государственный комитет РБ по строительству, архитектуре;
- Государственный комитет РБ по транспорту и дорожному хозяйству;
- Башкирское республиканское научно-техническое общество строителей;

## международный строительный ФОРУМ

# ГОРОД АРХИТЕКТУРА И СТРОИТЕЛЬСТВО

5 - 8 ИЮНЯ  
УФА 2012



Тел./факс: (347) 256-51-80, 256-51-86, 256-59-04  
<http://www.bashexpo.ru> | e-mail: [gorod@bashexpo.ru](mailto:gorod@bashexpo.ru)



**БАШЭКСПО**  
ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР