

УДК 666.914.691.94.33

к.т.н. Клапченко В.И., к.ф.-м.н. Краснянский Г.Е.,  
доцент Азнаурян И.А., Кучерова Г.В.,

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

## УПРАВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРОЙ ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА С ТОНКОМОЛОТЫМ ВУЛКАНИЧЕСКИМ ШЛАКОМ

*Исследованы особенности структурообразования цементного камня с пористым наполнителем из вулканического шлака. Показано, что использование такого наполнителя позволяет добиться существенной экономии цемента.*

Настоящая работа посвящена изучению влияния степени наполнения и дисперсности пористого наполнителя из вулканического шлака на прочность и структуру наполненного цементного камня.

Вулканический шлак представлял собой гранулированную лаву пористой структуры красновато-коричневого цвета. Основная масса гранул представлена вулканическим стеклом, окрашенным в красно-бурый и коричневый цвета за счёт выделения окислов железа. По своему химическому и минералогическому составу вулканический шлак относится к пористой разновидности андезитобазальтов.

Введение наполнителя, в качестве которого применялся вулканический шлак, измолотый в шаровой мельнице до удельной поверхности 160, 340 и 520 м<sup>2</sup>/кг, производилось после затворения портландцемента с удельной поверхностью 340 м<sup>2</sup>/кг и активностью 44,5 МПа.

Зависимость прочности наполненного цементного вяжущего от основных структурообразующих факторов изучали на образцах - балочках 2×2×8 см. Образцы готовились при постоянных В/Ц, которое для каждой серии образцов принимало значение: 0,37; 0,45; 0,53; 0,60. Концентрация наполнителя С (отношение массы наполнителя к массе цемента) изменялась от 0 до 1,5. Испытания на прочность при сжатии проводили через 28 суток твердения в нормальных условиях после пропарки.

Зависимость прочности при сжатии наполненного цементного камня от концентрации для всех значений В/Ц и удельной поверхности наполнителя носит экстремальный характер с максимумом при определённых значениях С. С введением наполнителя в малых количествах ( $C \leq 0,1$ ) прочность наполненного цементного камня несколько снижается по сравнению с ненаполненным. Причём, относительное снижение прочности уменьшается с ростом В/Ц и удельной поверхности наполнителя. С последующим ростом содержания наполнителя прочность цементного камня растёт немонокотонно и при определённых

ных значениях концентрации, различных для каждого В/Ц, достигает своего максимума. Надо отметить, что до достижения области оптимальных значений  $C$  (области экстремума) прочность растёт незначительно и относительный прирост прочности находится в пределах 2-7%. Дисперсность наполнителя при таких значениях концентрации не оказывает значительного влияния на прочность цементного камня.

В области экстремума с ростом концентрации наполнителя наблюдается резкое увеличение прочности наполненного цементного камня до достижения максимального значения при оптимальном значении концентрации ( $C_0$ ). С последующим увеличением  $C$  прочностные характеристики заметно снижаются.

Оптимальная концентрация и относительный прирост прочности оптимально наполненного цементного камня ( $\Delta\sigma/\sigma$ ) растут с увеличением В/Ц. Так, с повышением В/Ц от 0,37 до 0,6 оптимальная концентрация возросла от 0,67 до 1,22, а  $\Delta\sigma/\sigma$  для цементного камня, содержащего наполнитель с удельной поверхностью  $S=160 \text{ м}^2/\text{кг}$  от 18 до 31%, а с удельной поверхностью  $S=520 \text{ м}^2/\text{кг}$  от 27 до 78%.

На прирост прочности влияние оказывает удельная поверхность наполнителя. При возрастании удельной поверхности с 160 до 340  $\text{м}^2/\text{кг}$  для всех значений В/Ц прочность оптимально наполненных образцов повышается на 12-15%, а с последующим увеличением удельной поверхности до 520  $\text{м}^2/\text{кг}$  – на 7-10%.

Введение тонкомолотых пористых наполнителей из вулканического шлака оказывает существенное влияние на формирование микроструктуры цементного камня. Сложные физико-механические и физико-химические процессы, протекающие во время твердения наполненного цементного теста, приводят к образованию его оптимальной микроструктуры [1, 2]. С целью выявления особенностей структурообразования цементного камня в присутствии пористых наполнителей из вулканического шлака была исследована структура наполненного цементного камня с помощью физических и физико-химических методов. Изучались влияния концентрации и дисперсности наполнителя на открытую пористость  $P$ , коэффициент массопереноса  $a_m$ , плотность  $\rho$ , удельную поверхность твердой фазы цементной матрицы  $S_m$ . Также были проведены дифференциально-термогравиметрические и петрографические исследования цементного камня.

Сравнение зависимостей  $\sigma=f(C)$  и  $P=f(C)$  показывает, что рост концентрации наполнителя сопровождается уменьшением открытой пористости цементного камня. Поведение коэффициента массопереноса более сложно, но и для него также наблюдается тенденция к снижению. С уменьшением открытой пористости связано и увеличение плотности. Причём, при оптимальных значениях концентрации относительное снижение открытой пористости и повыше-



ние плотности наполненного цементного камня растут с ростом удельной поверхности наполнителя.

Одним из важнейших факторов, обуславливающих рост прочности, плотности и снижение открытой пористости и коэффициента массопереноса с увеличением концентрации наполнителя, является эффект снижения истинного В/Ц. Истинное В/Ц снижается благодаря связыванию значительного количества воды затворения поверхностью зерен наполнителя на начальных стадиях гидратации цемента. Оценки величин истинного В/Ц при различных значениях концентрации наполнителя показывают, что влияние наполнителя тем больше, чем больше его удельная поверхность  $S$ . В частности, чем выше  $S$ , тем при меньшем В/Ц должен идти процесс роста новообразований. В результате должна снижаться пористость и рост прочности цементного камня, что и наблюдается на эксперименте. В тоже время объяснить поведение  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $\Pi$  только снижением истинного В/Ц нельзя, так как данный фактор должен приводить к монотонному изменению вышеуказанных параметров. Это даёт основание предположить возможность действия других механизмов, приводящих к резкому росту прочности и плотности, снижению открытой пористости при достижении оптимальных значений концентрации наполнителя.

Для выявления этих механизмов была изучена удельная поверхность твёрдой фазы цементной матрицы ( $S_m$ ), характеризующая дисперсность новообразований и, в конечном итоге, микропористую структуру цементного камня.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что удельная поверхность новообразований оптимально наполненного цементного камня, вычисленная по разным методам, в 1,5 – 3 раза выше, чем аналогичный показатель цементного камня без наполнителя. Другими словами, средний размер новообразований снижается, т.е. образуется более мелкозернистая структура цементного камня, обладающая большим количеством микроконтактов в единице объёма и, следовательно, повышенной прочностью. Надо отметить, что зависимости прочности и удельной поверхности твёрдой фазы цементной матрицы от концентрации наполнителя удовлетворительно коррелируют друг с другом. Это позволяет считать рост дисперсности новообразований цементного камня одним из основных факторов, обуславливающих немотонное увеличение прочностных характеристик.

При больших концентрациях наполнителя жесткость смеси сильно возрастает, увеличивается её неординарность и улучшаются условия для образования большого кластера, а, значит, и для развития антиармоэффекта [3]. Для оценки нижнего предела концентраций  $C^a$ , приводящих к антиармоэффекту, воспользуемся результатами [3].

В нашем случае  $\rho_n=2200 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_c=3150 \text{ кг/м}^3$ . Тогда для величин  $C$  при  $В/Ц=0,6$  и  $S=160, 340$  и  $520 \text{ м}^2/\text{кг}$  получаем 0,94, 0,82 и 0,71, соответственно.

Оценивая концентрации, при которых начинает проявляться антиармоэффект, следует учитывать, что до момента окончательной упаковки частиц может происходить частичное растворение клинкера и образование значительного количества новообразований малого радиуса ( $R_n \ll R_c$ ). В этом случае критическая объемная доля наполнителя возрастает и по данным [3] получаем:  $C_{\text{пред}}^a=1,04$ . Первичная стадия перемешивания и укладки смеси достаточно протяжённая (особенно при лабораторном изготовлении образцов), поэтому на опытных образцах сброс прочности должен наблюдаться при  $C_{\text{пред}}^a=1,04$ , что близко к результатам эксперимента.

Отсюда следует, что при больших  $C$  целесообразно применение суперпластификаторов, которые должны снижать влияние антиармоэффекта. Как показал эксперимент, повышение прочности образцов с добавкой суперпластификатора С-3 в количестве 0,8% от массы сухого цемента действительно имеет место.

Петрографические исследования подтвердили наше предположение о возможности образования на поверхностях зёрен наполнителя продуктов взаимодействия вулканического стекла с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Было установлено, что на поверхностях частиц наполнителя формируется плотная контактная кайма из новообразований гидратированного цемента. Причём внутренние слои наполнителя не изменены. Во многих случаях поверхности наполнителя, соприкасающегося с продуктами гидратации цемента, теряют четкость контуров, расплываются, и переходит в полупрозрачный гель низкоосновных гидросиликатов кальция. Примечательно, что ширина и плотность контактного слоя, образующегося на поверхностях зёрен наполнителя, растут с увеличением его дисперсности, что также свидетельствует об увеличении его гидравлической активности.

Проведённые комплексные исследования позволили установить особенности структурообразования цементного камня в присутствии пористых наполнителей из вулканического шлака. Показано, что наполнители из вулканического шлака активно участвуют в формировании структуры цементного камня. В их присутствии средний размер новообразований снижается, т.е. повышается удельная поверхность твёрдой фазы цементной матрицы, что в основном и предопределяет рост прочностных характеристик оптимально наполненного цементного камня. Важным механизмом улучшения структуры цементного камня является также снижение истинного  $В/Ц$  благодаря связыванию воды поверхностью зёрен наполнителя на начальных стадиях структурообразования.

Наряду с этим, на структурообразование наполненных цементных систем оказывают существенное влияние физико-химические взаимодействия наполнителя с продуктами гидратации цемента. Вследствие гидравлической активности наполнителя, возрастающей при повышении его дисперсности, на поверхностях зёрен наполнителей образуются продукты взаимодействия стеклофазы вулканического шлака с гидроксидом кальция. По мере увеличения дисперсности наполнителя происходит более интенсивное адсорбирование продуктов гидратации цемента на поверхности частиц наполнителя, а пористость зёрен определяет интенсивную абсорбцию жидкой фазы цементной матрицы. Все эти процессы способствуют образованию оптимальной структуры наполненного цементного камня, которая определяет его повышенные прочностные характеристики.

На основании проведённых исследований можно заключить, что использование мелкозернистого наполнителя из вулканического шлака позволяет экономить до 50% массы цемента. При практическом использовании вулканического шлака степень помола не должна быть хуже, чем  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для сокращения времени перемешивания исходной смеси целесообразно применять суперпластификатор С-3 в количестве около 1% от массы цемента.

### Литература

1. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне.- М.: Стройиздат, 1986.- 278 с.
2. Убонов А.В. Эффективные бетоны с использованием смешанных вяжущих на основе вулканических шлаков Забайкалья. Автореф. дис. канд. техн. наук. – Улан-Уде, 2007.-167 с.
3. Овчаренко Ф.Д., Казанский В.М., Волошин В.А., Клапченко В.И. Уровни микропористой структуры цементного камня. – ДАН СССР, 1980, т.252, №5, с.1180 – 1182.

### Анотація

Досліджено особливості структуроутворення цементного каменя з пористим наповнювачем із вулканічного шлаку. Показано, що використання такого наповнювача дозволяє добитися істотної економії цементу.

### Annotation

The features of structure formation of cement stone with a volcanic slag porous filler were investigated. It is shown that use of such filler allows to achieve essential economy of cement.