

**РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО
ГЕНЕЗИСА****REGULATION OF PROPERTIES OF COMPOSITE CEMENTITIOUS BINDERS
USING BINARY FILLERS OF VARIOUS ORIGINS**

Макалада композициялык чапташтыргычты алуу үчүн ар кандай генезис минералдык кошулмаларын пайдалануу мүмкүнчүлүгү каралган. Гранит уну жана глиеж микротолтургучтары колдонулган менен композициялык чапташтыргычтардын касиетин изилдөө натыйжалары кыскача баяндалган.

Ачык сөздөр: *бинардык толтургучтар, чаптагычтар, гранит шагыл, чополуу, чопо-кумдуу тектер, сульфатка туруктуу портландцемент, гранит уну.*

В статье рассмотрена возможность использования минеральных добавок различного генезиса для получения композиционных вяжущих. Кратко изложены результаты исследования свойств композиционных вяжущих с использованием микронаполнителей гранитной муки и глиежа.

Ключевые слова: *бинарные наполнители, вяжущие, гранитный щебень, глинистые, глинисто-песчаные породы, сульфатостойкий портландцемент, гранитная мука.*

In the article describes the use of mineral additives of different origins to obtain a composite binders. Summarized result of the study properties of composite binders with micro fillers granite flour and gliezh.

Keywords: *Binary fillers, binders, crushed granite, clay, clay and sandy rocks, sulfate Portland cement, granite meal.*

Приоритетность перехода от портландцемента к композиционным вяжущим не вызывает сомнений, так как при этом появляется возможность наделить их набором определенных свойств, необходимых для более эффективной его реализации.

На сегодняшний день не разработана единая концепция изготовления композиционных вяжущих, но наметились основные положения.

Использование минеральных добавок различного генезиса обуславливает многокомпонентность при условии обязательного помола всех составляющих до общей удельной поверхности порядка 400-500 м²/кг.

Наметилась тенденция совместного применения химических модификаторов с активными минеральными добавками.

Основным вопросом проектирования композиционных вяжущих является совместимость параметров в системе портландцемент-минеральная добавка-пластификатор.

В наполненных цементных системах твердение и прочность зависят не только от условий формирования и свойств гидратов на поверхности цементных частиц, но и от структуры, энергетического состояния поверхности и дисперсности частиц микронаполнителей, располагающихся в полостях и пустотах, что создает условия для формирования контактов срастания[1].

В качестве наполнителей в композиционном вяжущем могут быть использованы совместно 2-3 разных продукта, которые определенным образом влияют на процесс гидратации цемента и модификацию его свойств.

В республике на предприятиях стройиндустрии в качестве крупного заполнителя используется гранитный щебень, при изготовлении которого образуется определенное количество отсева и гранитной муки, утилизация которых очевидно представляет практический интерес. При использовании гранитной муки до 15% в портландцемент оказывает упрочняющее действие, но при повышенном ее содержании наблюдается снижение прочностных характеристик и удлиняются сроки схватывания [2].

Известно, что гранитная мука относится к наполнителям низкой реакционной активности.

Гранит характеризуется истинной плотностью $2,65 \text{ г/см}^3$; средней плотностью $2,58 \text{ г/см}^3$; пористостью $1,5 \%$; водопоглощением $0,5$; твердость по шкале Мооса 5-6.

Исследованиями на предприятиях по производству заполнителей для бетонов установлено, что 18-25% отсевов дробления изверженных пород составляют фракции менее $0,16 \text{ мм}$, которые не требуют дополнительного помола. Для каждого вида отсева характерен свой минералогический состав. При дифференциации горных пород в процессе дробления максимальное количество свободных зерен каждого порообразующего минерала скапливается во фракциях равновеликих по размеру зерен этого минерала. Зерна кварца, имея в большинстве размер $0,1 - 0,3 \text{ мм}$, скапливаются во фракциях $0,16-0,315 \text{ мм}$ и составляют 70% этой фракции. Фракция $0,63-1,25 \text{ мм}$ обогащена зернами полевых шпатов (до 40%). Крупная фракция $1,25-5,0 \text{ мм}$ более чем на 50% слагается сrostками основных порообразующих минералов кварца и полевого шпата. Самая тонкая фракция ($< 0,005\%$) образована глинистыми минералами: каолинитом, монтмориллонитом, галуозитом, гидрослюдой – продуктами химического разложения и изменения исходных горных пород. Содержание пылевидных и глинистых частиц составляет $7,5-8,6\%$.

Поэтому при использовании гранитной муки в качестве микронаполнителя необходим совместный домол с портландцементом и другими составляющими композита, в процессе которого гомогенизируется состав смеси.

Кварцсодержащий гранит имеет относительно невысокий и преимущественно отрицательный заряд поверхности, поэтому он незначительно повышает прочность смешанного цемента.

Для придания особых свойств композиционным вяжущим в качестве второго компонента - микронаполнителя в наших исследованиях был использован глиеж.

Глиежи - глинистые и глинисто-песчаные породы, обожженные в недрах земли в угольных пластах, и отвалы перегоревшие шахтные породы широко распространены в различных регионах Республики. Истинная плотность их составляет $2,4-2,7 \text{ г/см}^3$, средняя плотность $1300-2500 \text{ кг/м}^3$, прочность на сжатие $20-60 \text{ МПа}$. По основным физическим и химическим свойствам они близки к глинам, обожженным при $800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Химико-минералогический состав горелых пород разнообразен, однако общим для них является наличие активного глинозема в виде радикалов дегидратированных глинистых минералов или в виде активных глинозема, кремнезема и железистых соединений. Ему характерно значительное содержание микрощелей, образующихся при пиропроцессах, а графит, содержащийся в горелых породах способствует интенсификации процесса помола.

Глиеж - портландцемент, разработанный под руководством И.С. Канцпольского [3], по праву занимает ведущее место в ряду цементов как сульфатостойкий портландцемент. Такой цемент характеризуется также водостойкостью, повышенной морозостойкостью и получил широкое применение при возведении ответственных гидросооружений.

Глиеж-цемент необходимо готовить на малоалюминатном клинкере с содержанием щелочей до 1%, считая на Na_2O . Он должен быть хорошо обожженным до спекания черепка и не содержать глиеж-недожога. Содержание в глиеже щелочи до 5% находится в виде нерастворимого в воде и известковом растворе видоизмененных полевых шпатов.

Глиеж-цемент может применяться при содержании реакционноактивных заполнителей и при большом содержании активного кремнезема в нем (до 800 моль/л).

Причем при длительном хранении он приобретает высокую прочность, плотность и водонепроницаемость.

Анализ накопленного отечественного и зарубежного опыта в технологии вяжущих веществ с использованием отходов различных производств позволил определить гипотезу о возможности создания композиционных малоклинкерных вяжущих материалов, в которых часть клинкера заменяется добавкой из природных или техногенных продуктов.

Одним из основных требований, предъявляемых к компонентам при получении композиционных вяжущих, является тонина помола, обеспечивающая оптимальную водопотребность и другие физико-механические свойства. Выбранный же в качестве наполнителя материал должен обладать приемлемой для технологического процесса помола размалываемой способностью.

Целью данных исследований является получение композиционных малоклинкерных вяжущих с использованием техногенного сырья.

Вышеизложенное явилось обоснованием для использования глиежа и гранитной муки в композиционных вяжущих.

Известно, что механохимическая активация вяжущих веществ позволяет использовать термодинамическую неустойчивость природных и техногенных силикатных и алюмосиликатных материалов, высвобождая часть внутренней энергии вещества, реализуемую в последующих процессах твердения.

Поэтому с учетом генезиса используемых материалов помол осуществляли до разрушения кристаллов для образования и размножения различных дефектов кристаллической решетки минералов. Что соответственно интенсифицирует процессы твердения и повышает адгезию цементного камня к добавкам.

В качестве интенсификатора помола использовали добавку С-3, и в дальнейшем как стабилизатор свойств композиционного вяжущего. Исследованиями установлено, что размол гранита с добавкой 0,5-0,15% С-3 интенсифицирует скорость измельчения в два раза.

Для установления оптимального состава композиционного вяжущего и принятия технологических решений применен метод экспериментально-статистического моделирования. При реализации двухфакторного эксперимента в качестве варьируемых рецептурных факторов были выбраны: X_1 - гранитная мука 25 ± 15 %; X_2 - глиеж 10 ± 5 %; цемент- остальное.

Изучение свойств композиционных цементных вяжущих с использованием бинарных наполнителей осуществлялось по следующим показателям: (Y_1) $\rho_{ист}$ - истинная плотность, г/см³; (Y_2) $\rho_{нас}$ - насыпная плотность, г/см³; (Y_3) $\rho_{обр}$ - плотность образцов, г/см³; (Y_4) - НГ, %; (Y_5) – тонкость помола, %; (Y_6) – начало схватывания; (Y_7) – конец схватывания; (Y_8) $R_{изг}$ – прочность при изгибе после ТВО; (Y_9) $R_{сж}$ – прочность при сжатии после ТВО.

Установлено, что истинная плотность вяжущего (Y_1) $\rho_{ист}$ при постоянном содержании гранитной муки (X_1) изменяется и растет в основном от количества глиежа (X_2). Так при 5 % глиежа в вяжущем с увеличением гранитной муки $X_1= 10-40$ % истинная плотность увеличивается незначительно от 3,0 до 3,1 г/см³. А при содержании глиежа до 15 % $\rho_{ист}$ снижается до 2,8 г/см³.

Насыпная плотность составляет $\rho_{нас}=1,08$ г/см³ при содержании глиежа $X_2= 5$ % и гранитной муки $X_1= 10$ %. При увеличении количества гр. муки до 25 % $\rho_{нас}$ снижается до 1,06 г/см³ и при $X_1= 40$ % падает до 1,02 г/см³.

Выявлено, что при минимальном количестве глиежа $X_2= 5$ % и гранитной муки $X_1= 10$ % плотность образцов вяжущего составляет $Y_3(\rho_{обр}) = 2,15$ г/см³. Увеличение гранитной муки в вяжущем до 40 % плотность $Y_3(\rho_{обр})$ растет до 2,25 г/см³. Максимальная плотность $\rho_{обр} = 2,3$ г/см³ обеспечивается при при максимальном количестве глиежа 15 % и оптимальном количестве гранитной муки 25 % .

Установлен максимальный показатель тонкости помола вяжущего 97...98 %, который обеспечивается при рецептуре: гр. мука $X_1 = 10$ % и глиежа $X_2 = 5...10$ % или

$X_1 = 40\%$ и $X_2 = 10\text{...}12\%$.

Регулирование сроков схватывания композиционного вяжущего можно осуществлять изменением наполнителей в вяжущем. Так при 5% количестве глиежа и увеличении количества гранитной муки X_1 от 10 до 40% наблюдается снижение срока начала схватывания Y_6 вяжущего от 3,2 до 2,6 ч. Если в вяжущем 10...15% глиежа и увеличить количество муки до 40% сроки начала схватывания снижаются до $Y_6=2,2$ ч.

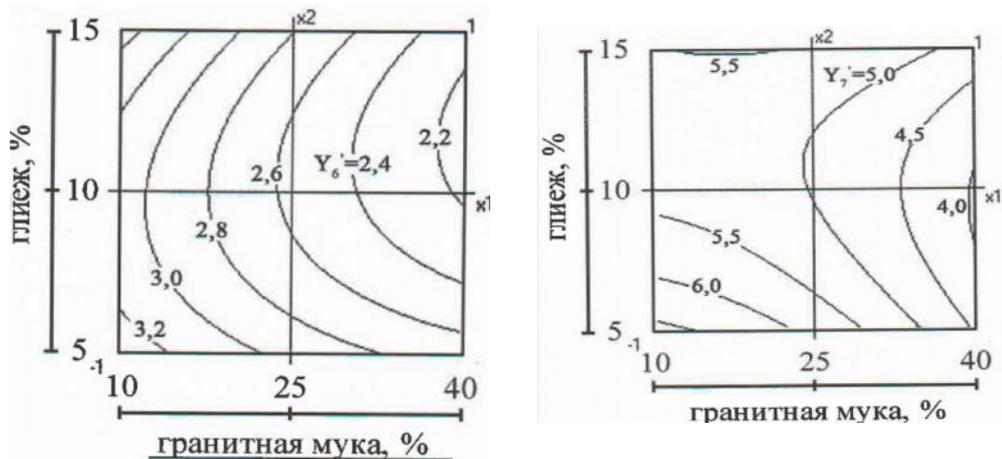


Рис.1. Результаты экспериментально-статистического моделирования

Таким образом, максимальные сроки начала схватывания $Y_6 = 3,2$ ч. соответствуют минимальным концентрациям глиежа 5% и гр. муки 10%. Максимальные сроки конца схватывания вяжущего $Y_7 = 6,5$ ч можно добиться при рецептуре: гр. мука $X_1 = 10\%$ и глиеж $X_2 = 5\%$. А увеличив количество гр. муки до 40% конец схватывания вяжущего можно значительно сократить до 4,5 ч.

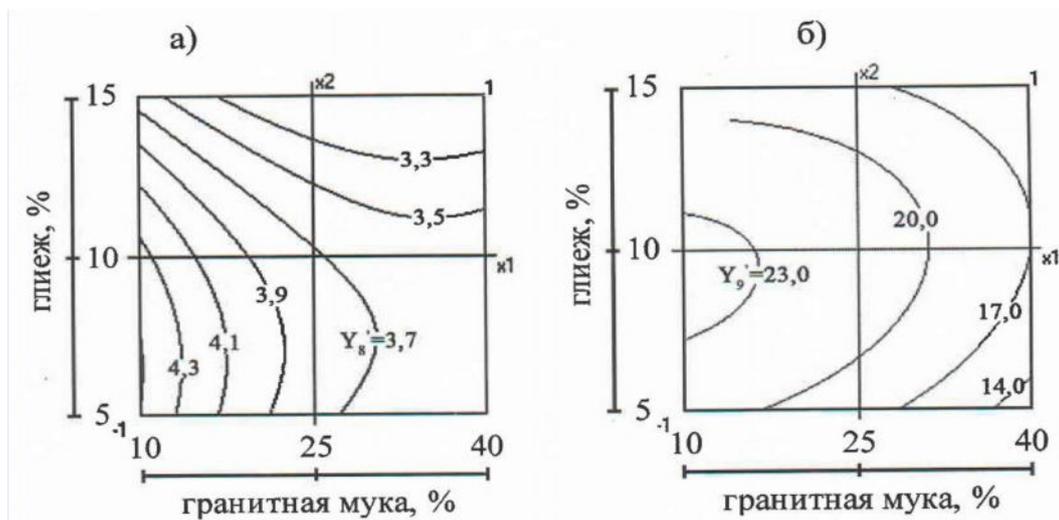


Рис.2. Результаты экспериментально-статистического моделирования

Наличие в вяжущем добавок глиежа 5 - 10% и гранитной муки 10-12% обеспечивает максимальную прочность на изгиб $Y_8(R_{изг}) = 4,5$ МПа.

Максимальные значения прочности на сжатие вяжущего (Y_9) 20-23 МПа обеспечиваются при наполнении глиежом 5-15% и гранитной мукой 10-30%, т.е. достаточно широком диапазоне.

Таким образом, рассмотренное малоклинкерное вяжущее с добавками гранитной муки и глиежа обладает всеми необходимыми требованиями стандарта, предъявляемых к портландцементам.

Список литературы

1. Минаков С.В. К вопросу выбора компонентов композиционных вяжущих [Текст] / С.В. Минаков, М.Ю. Елистроткин // сб. МНТК. - Грозный: 2015.
2. Джусупова М.А. Оптимизация состава малоклинкерного композиционного вяжущего [Текст] / М.А. Джусупова, А.С. Мамытов // Материалы международного семинара Моделирование и оптимизация композитов ОГАСА.– Одесса: Астропринт, 2014. – №1. – С. 17-21.
3. Дятлов И.П. Глиеж портландцемент для гидротехнических сооружений [Текст]: Монография / И.П. Дятлов. – Ташкент: `Фан` УзССР, 1974. - 105 с.