

УДК 625.731.82

UDC 625.731.82

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА
МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА ПУТЕМ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ ЦЕМЕНТА**

**IMPROVEMENT OF QUALITY OF FINE-
GRAINED CONCRETE WITH CEMENT
MECHANICAL ACTIVATION**

Андреева Айталина Валентиновна
м.н.с.

Andreeva Aitalina Valentinovna
Junior Scientist Researcher

Давыдова Наталья Николаевна
н.с.

Davydova Natalya Nikolaevna
Scientist Researcher

Буренина Ольга Николаевна
к.т.н., в.н.с.

Burenina Olga Nikolaevna
Cand.Tech.Sci., Leading Scientist

Петухова Евгения Спартаковна
к.т.н., с.н.с.
*ФБГУН Институт проблем нефти и газа СО
РАН, Якутск, Россия*

Petukhova Evgenya Spartakovna
Cand.Tech.Sci., Senior Researcher
*Federal State-funded Research Institution
Institute of Oil and Gas Issues, Siberian branch of
Russian Academy of Sciences,
Yakutsk, Russia*

В статье представлены экспериментальные данные по улучшению физико-механических свойств и структуры мелкозернистого бетона путем механоактивации залежалого цемента в различных аппаратах

In the article we have presented the experimental data of improvement of physic mechanical properties and structures of fine-grained concrete by a method of mechanical activation of stale cement in various devices

Ключевые слова: МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ, МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН, ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ, МОРОЗОСТОЙКОСТЬ, МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, ГИДРАТАЦИЯ ЦЕМЕНТА

Keywords: MECHANICAL ACTIVATION, FINE-GRAINED CONCRETE, DURABILITY AT COMPRESSION, FROST RESISTANCE, MECHANICAL ACTIVATION INFLUENCE, CEMENT HYDRATION

В настоящее время портландцемент является одним из наиболее широко используемых гидравлических вяжущих веществ. Существенным недостатком данного строительного материала является потеря активности при длительном хранении. Производитель гарантирует соответствие цемента требованиям стандарта при поставке в течение 45-60 суток после отгрузки при условии соблюдения правил его транспортирования и хранения. Вместе с тем, вынужденное хранение цемента неизбежно, прежде всего, в отдаленных районах России, куда цемент с большим

запасом доставляется наземным транспортом и водными путями в период краткосрочной навигации.

Улучшение эксплуатационных свойств цемента, в том числе, хранившегося длительное время, является актуальной задачей стройиндустрии.

Основными причинами снижения активности цемента при длительном хранении являются агрегация тонких частиц (размер частиц цемента приближается к размерам частиц заполнителя) и карбонизация поверхности цемента вследствие активного поглощения сначала влаги из воздуха, а следом – углекислого газа. Образовавшаяся корка снижает скорость реакции частиц клинкерных минералов с водой при затворении. Изготовленный из такого цемента бетон характеризуется большим количеством пор, высоким водопотреблением, слабым пересыщением раствора, что в итоге ведет к снижению его прочности. Поэтому, задача восстановления активности лежалого цемента сводится к удалению карбонатной корки и диспергации слежавшихся компонентов цемента. Для решения поставленной задачи целесообразно применение механоактивационных технологий.

Объектом исследования являлся портландцемент ПЦ 400 Д0 производства ОАО ПО «Якутцемент» (ГОСТ10178-85). В качестве заполнителя использовался речной песок из поймы реки Лена, по гранулометрическому составу в соответствии с ГОСТ 8736-93 относящийся ко II классу, к категории - очень мелкий. Модуль крупности песка $M_{кр} = 1,29$ (зерен крупности выше 5 мм – нет; доля зерен диаметром менее 0,16 мм составляет 8,7%; содержание пылевидных и глинистых частиц – 0,84 %). Для исследования были изготовлены образцы мелкозернистого бетона, содержащего механоактивированный цемент, длиной, высотой, шириной соответственно 70x70x70 мм (при соотношениях Ц:П 1:1,3 и В:Ц 0,4). Доля механоактивированного цемента

составляла 10, 20, 30 и 50 масс.% от веса цемента. Твердение образцов осуществляли в течение 28 суток в условиях естественной сушки и в водной среде. Воздушное твердение проводили при температуре воздуха 20°C и влажности 50±5%. Водное твердение осуществляли при 100% увлажнении при той же температуре.

В представляемой работе механоактивации подвергали цемент после одного года хранения. Активацию осуществляли с применением трех типов лабораторных мельниц, реализующих метод свободного удара: лабораторная шаровая, планетарная (АГО-2 и Пульверизетте-6) и центробежная (ЦЭМ-7). Основные характеристики помольных аппаратов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики помольных аппаратов

| Характеристика | Наименование помольного аппарата | | | |
|---|---|--|--|---|
| | АГО-2 | Пульверизетте-6 | Шаровая | ЦЭМ |
| Тип измельчения | Дробление и растирание под действием центробежной силы вращения | | Дробление и растирание под действием силы вращения | Дробление и растирание под действием качательно-круговых движений |
| Скорость вращения, об/мин | 1200 | 400 | - | - |
| Кол-во рабочих камер | 2 | 2-4 | 1 | 2 |
| Объем рабочих камер, л | 0,15 | 0,5 | 4 | 36 |
| Диаметр мелющих тел, мм | 8 | 5-30 | 8* | 10-20 |
| Минимальный размер частиц измельченного материала | 1-10 мкм | Сухой помол <20 мкм Мокрый помол <1 мкм | 1 мм | 100 мкм |

* - керамические мелющие тела, в остальных помольных аппаратах применяются металлические

Видно, что выбранные для исследования помольные аппараты отличаются не только типом измельчения, но и производительностью и степенью помола диспергируемого материала.

Чтобы сравнить воздействие помольных аппаратов на активность лежалого цемента были исследованы гранулометрический состав активированного и неактивированного цемента, а также структура и физико-механические характеристики образцов мелкозернистого бетона.

Гранулометрический состав исследовали на установке «MicroSizer-201». Удельную поверхность определяли на анализаторе серии «СОРБОМЕТР-М». Определение проводилось согласно методикам Брунауэра-Эметта-Тейлора (БЭТ), где удельная поверхность дисперсной фазы определяется по величине адсорбции (десорбции) азота.

Исследования структуры бетонов, изготовленных на основе механоактивированных цементов, проводили на сканирующем микроскопе JSM-6480 LV «JEOL» (Япония).

Физико-механические свойства образцов мелкозернистого бетона определяли по стандартным методикам: плотность – по ГОСТ 12730.0-78, предел прочности при сжатии - по ГОСТ 10180-90 на прессе ИП-1А-1000 при скорости нагружения 3,5 кН/сек, водопоглощение – по ГОСТ 12730.3-78, морозостойкость с использованием ускоренной методики многократного замораживания и оттаивания – по ГОСТ 10060.2-95 (количество циклов 8).

Зерна цемента имеют размеры от 1 до 100 мкм [1, 2]. При этом, чем меньше размер частиц цемента, тем больше их удельная поверхность. В табл. 2 представлены результаты исследования удельной поверхности свежего и лежалого цементов, а также цемента, механоактивированного на помольных аппаратах различного типа.

Таблица 2 – Удельная поверхность свежего и лежалого цементов

| Срок хранения, г | Тип активатора | Время активации, мин | Удельная поверхность, м ² /г |
|------------------|-----------------|-----------------------------------|---|
| 0 | - | | 0,898 |
| 1 | - | | 0,816 |
| 1 | Шаровая | 15 | 1,096 |
| 1 | ЦЭМ-7 | Проточный помол (20-50 кг/час) | 1,321 |
| 1 | Пульверизетте-6 | 4 | 1,531 |
| 1 | АГО-2 | 2 | 1,979 |

Видно, что хранение цемента в течение 1 года приводит к снижению исследуемого показателя. Установлено, что применение любого из выбранных помольных аппаратов позволяет повысить удельную поверхность как лежалого, так и исходного цемента.

Наибольший эффект был получен при механоактивации в планетарной мельнице АГО-2: удельная поверхность цемента повышается в 1,8 раза по сравнению с исходным цементом и в 2 раза по сравнению с лежалым.

Кроме тонкости помола (удельной поверхности) существенное влияние на технические характеристики портландцемента оказывает его гранулометрический состав. Так, А. Н. Иванов-Городов полагает[3], что равномерное и быстрое твердение цемента достигается при следующих зерновых составах: зерен мельче 5 мкм – не более 20 %, зерен размерами 5-20 мкм – около 40-45 %, зерен размерами 20-40 мкм – 20-25 %, а зерен крупнее 40 мкм – 15-20 %.

Исследования зернового состава свежего цемента и цемента со сроком хранения 1 год, механоактивированного в разнотипных аппаратах, проведены методом лазерной гранулометрии (рис. 1).

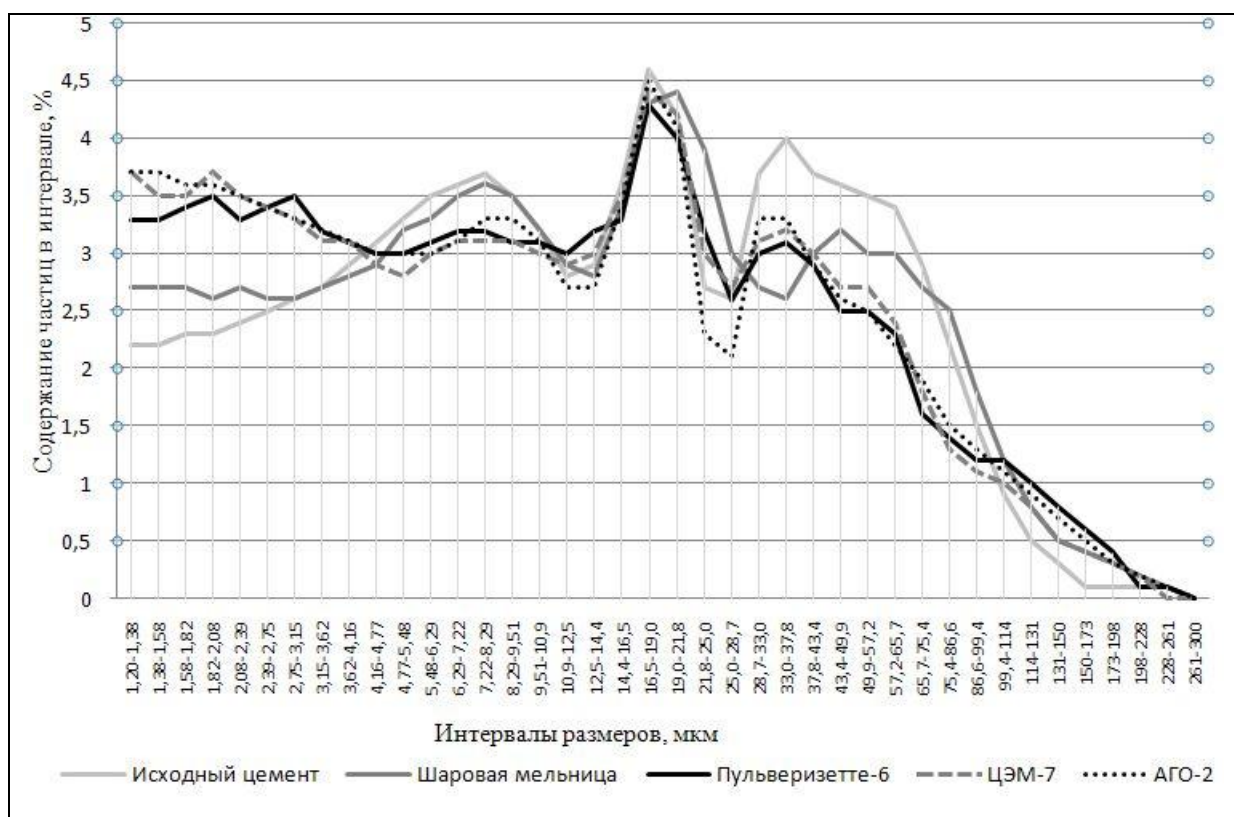
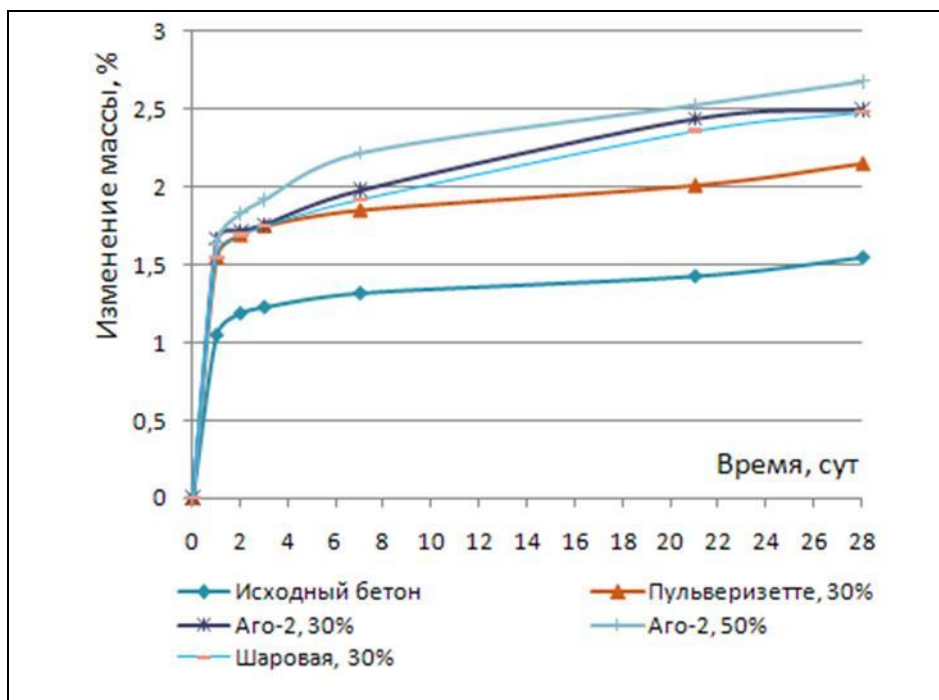


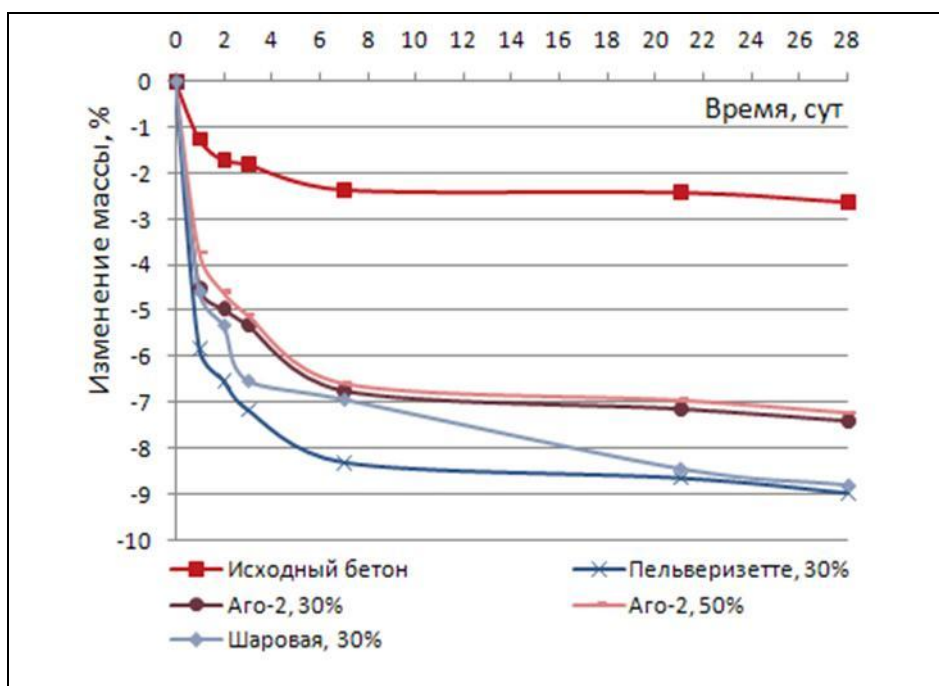
Рисунок 1. Зерновой состав цемента, механоактивированного на аппаратах различного типа

Видно, что образцы активированного цемента отличаются от исходного большим содержанием частиц фракции 1-5 мкм и более низким содержанием зерен размером 25-100 мкм. Количество зерен фракции 5-25 мкм аналогично исходному цементу. Подобная картина наблюдается во всех случаях, кроме процесса, проведенного с использованием шаровой мельницы – зерновой состав остается близок зерновому составу исходного цемента. Низкая эффективность шаровой мельницы объясняется, по-видимому, низкими скоростями вращения рабочих камер, а также применением керамических мелющих тел, масса которых значительно меньше массы металлических шаров, применяющихся при дроблении в аппаратах других типов, что не позволяет в полной мере реализовать ударный механизм активации цемента и произвести восстановление его активности.

На рис. 2 приведены кинетические кривые водного и воздушного твердения образцов бетона, содержащих механоактивированный на разнотипных аппаратах цемент.



а)



б)

Рис. 2 Кинетические кривые твердения образцов бетона, содержащего механоактивированный цемент (при обозначении линий указан тип помольного аппарата и доля механоактивированного цемента): а) твердение в воде; б) твердение на воздухе.

Видно, что вид кинетических кривых твердения бетона существенно зависит от условий твердения. При твердении в водной среде наблюдается увеличение массы образцов, в условиях воздушной сушки происходит снижение исследуемого показателя.

Видно, что кинетические кривые твердения образцов бетона, содержащих механоактивированный цемент, твердение которых происходило в водной среде, практически идентичны кинетической кривой твердения бетона, изготовленного из неактивированного цемента.

Кинетические кривые воздушного твердения образцов мелкозернистого бетона, содержащего механоактивированный цемент, резко отличаются от кинетических кривых твердения исходных образцов. Видно, что потеря массы при твердении бетона, содержащего активированный цемент, происходит до 4 раз интенсивнее. По-видимому, применение активированного цемента, характеризующегося высокими значениями удельной поверхности, а, следовательно, большей площадью реакционного контакта вода-цемент, приводит к образованию большего, по сравнению с исходным, количества капиллярных и контракционных пор.

Таким образом, при изготовлении бетонных изделий с применением активационных технологий особое внимание следует уделять условиям твердения, так как активированный цемент характеризуется развитой удельной поверхностью, что может привести к преждевременному испарению влаги и, соответственно, к неполному протеканию гидратационных процессов.

В таблице 3 приведены результаты исследования плотности и пределов прочности при сжатии исходных образцов бетона, а также остаточная прочность после водопоглощения и промораживания.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики мелкозернистого бетона

| Помольный аппарат | α , % | ρ , г/см ³ | $\sigma_{исх}$, МПа | $\sigma_{в}$, МПа | $\sigma_{пр}$, МПа |
|-------------------|--------------|----------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| Исходный цемент | 0 | 1,967 | 32 | 27 | 24 |
| АГО-2 | 10 | 1,958 | 43 | 21 | 26 |
| | 20 | 1,969 | 27 | 21 | 38 |
| | 30 | 2,002 | 52 | 31 | 27 |
| | 50 | 1,991 | 30 | 38 | 37 |
| Пульверизетте-6 | 10 | 1,955 | 22 | 24 | 32 |
| | 20 | 1,971 | 29 | 23 | 26 |
| | 30 | 1,950 | 57 | 23 | 26 |
| | 50 | 2,019 | 35 | 28 | 27 |
| Шаровая мельница | 10 | 1,948 | 46 | 23 | 19 |
| | 20 | 1,951 | 49 | 22 | 23 |
| | 30 | 1,952 | 45 | 20 | 28 |
| | 50 | 1,905 | 28 | 14 | 21 |

α – массовая доля механоактивированного цемента; ρ – плотность бетона; $\sigma_{исх}$ – предел прочности при сжатии исходных образцов бетона; $\sigma_{в}$ – остаточная прочность после водопоглощения; $\sigma_{пр}$ – остаточная прочность после промораживания.

Видно, что активация цемента практически не влияет на плотность бетона. Исследования прочности при сжатии, в свою очередь, показали, что влияние активации на свойства получаемого бетона неоднозначно. Максимальные значения прочности при сжатии показали бетонные образцы, содержащие 20-30 масс.% активированного цемента, независимо от типа активатора. Однако, исследования остаточной прочности после водопоглощения и промораживания показывают, что применение планетарной мельницы АГО-2 наиболее эффективно. Следует отметить, что по морозостойкости все образцы соответствуют марке F300.

Для наиболее полного понимания механизмов воздействия активации цемента на свойства бетона были проведены микроскопические исследования. Полученные результаты представлены на рис. 3.

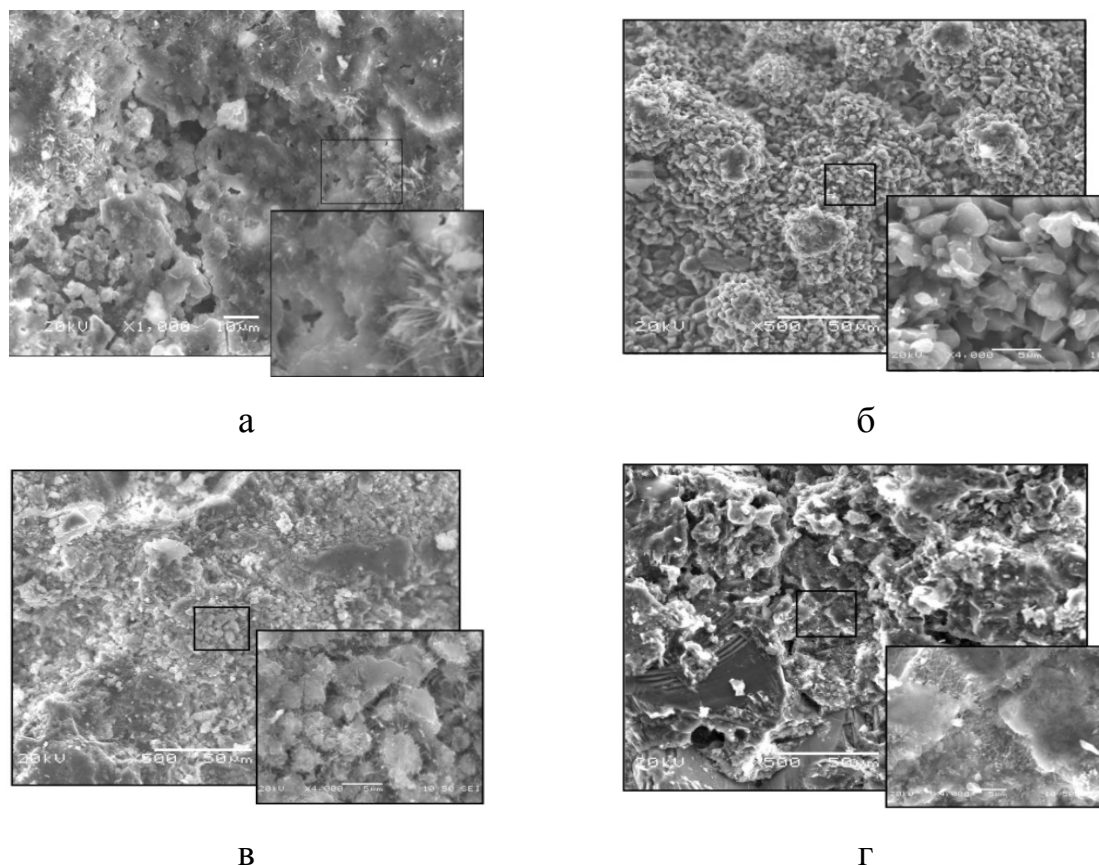


Рисунок 3. Микроструктура бетона: а) исходный бетон (воздушное твердение, x1000); б) бетон, содержащий 50 масс.% механоактивированного цемента (АГО-2, водное твердение, x500); в) бетон, содержащий 50 масс.% механоактивированного цемента (АГО-2, воздушное твердение, x500); г) бетон, содержащий 50 масс.% механоактивированного цемента (Пульверизетте-6, водное твердение, x500).

Видно, что образцы бетона, изготовленные из исходного цемента, а также образцы, содержащие механоактивированный в АГО-2 цемент, твердевшие на воздухе характеризуются наличием игольчатых форм, образование которых происходит на начальных стадиях гидратирования цемента, т.е. воздушное твердение создает дефицит воды, и, соответственно, приводит к неполному протеканию гидратационных процессов.

При твердении образцов бетона в водной среде игольчатых и пластинчатых образований не наблюдается (рис. 3 б, г), т.е. процесс гидратации протекает достаточно полно. Однако, видно, что механоактивация цемента в планетарной мельнице АГО-2 позволяет получить бетон с более однородным распределением компонентов: частицы заполнителя охвачены цементным камнем однородным ровным слоем. Бетон, полученный с использованием цемента механоактивированного в активаторе Пульверизетте-6, имеет более рыхлую структуру с большим количеством различных формообразующих элементов.

Таким образом, микроскопические исследования показывают несомненное преимущество водного твердения при получении бетонного камня. Установлено, что применение планетарной мельницы АГО-2 является предпочтительным, так как позволяет получить более качественные изделия и наиболее полно реализовать преимущества активационных технологий.

Выполненные исследования показывают, что применение механоактивационных технологий позволяют в широких пределах регулировать поверхностные характеристики цемента, его гранулометрический состав и, соответственно, физико-механические характеристики бетонных изделий. Показано, что эффективность помольных аппаратов, реализующих различные механизмы диспергационного воздействия, неодинакова. Наиболее высокими показателями характеризуется бетон, содержащий цемент, механоактивированный на планетарной мельнице АГО-2. Следует отметить, что кроме активации на свойства бетона существенное влияние оказывают условия твердения. Твердение бетона в водной среде обеспечивает более полное протекание гидратационных процессов.

Таким образом, для решения задачи повышения активности лежалого цемента, целесообразным является применение активационных аппаратов, непосредственно перед получением бетонной смеси, а также создание благоприятной среды при твердении бетона (высокая влажность, положительная температура окружающего воздуха).

Работа выполнена при поддержке проекта № 12-08-98508 «Разработка технологий механоактивационной обработки местного минерального сырья для повышения качества бетонов», по региональному конкурсу грантов РФФИ_Арктика.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: изд-во АСВ. 2002. 500 с.
2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат. 1981. 464 с.
3. Иванов-Городов А.Н. Влияние зернового состава портландцемента на его строительно-технические свойства // Диссертация на соискание степени кандидата технических наук, М.: 1960 г. 234 с.

References

1. Bazhenov Ju.M. Tehnologija betona. M.: izd-vo ASV. 2002. 500 s.
2. Ahverdov I.N. Osnovy fiziki betona. M.: Strojizdat. 1981. 464 s.
3. Ivanov-Gorodov A.N. Vlijanie zernovogo sostava portlandcementa na ego stroitel'no-tehnicheskie svojstva // Dissertacija na soiskanie stepeni kandidata tehniceskikh nauk, M.: 1960 g. 234 s.