

Бондаренко А. И., аспирант,
 Фоменко Ю. В., канд. техн. наук,
 Жерновский И. В., канд. геол.-мин. наук, доц.,
 Строкова В. В., д-р, техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КВАРЦА РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ВНВ*

Bondarenko-Sana@yandex.ru

Изучено влияние генезиса кремнеземистого сырья, вида и количества добавки на свойства ВНВ, что позволило определить рациональные области их использования при производстве композиционных вяжущих.

Ключевые слова: кварц, песок, пластифицирующие добавки, ТМЦ, ВНВ.

Изучение кварцевых природных и техногенных песков, а также опыт получения ВНВ на наполнителях различных генетических типов [1, 2] свидетельствует о том, что наиболее эффективным является применение кварцевого сырья с низкой степенью кристалличности [3]. В связи с этим в качестве компонента ВНВ был выбран кварц кварцитопесчаников зеленосланцевой фации метаморфизма Лебединского месторождения (КМА, РФ) в виде отсева дробления, который в силу типоморфных особенностей отличается повышенной степенью дефектности различных порядков и, как следствие, более интенсивной размалываемостью (рис. 1) и высокой реакционной способностью [4].

В качестве кварцевого компонента, как при разработке составов с плотнейшей упаковкой, так и при приготовлении ВНВ помимо отсева использовались осадочные породы – песок ОАО «Вяземское карьероуправление» (табл. 1, 2). При получении композиционных вяжущих при-

менялись: суперпластификаторы – Melment F10, Melflux 1641 F, С-3; ЦЕМ I 42,5 Н производства ЗАО «Белгородский цемент».

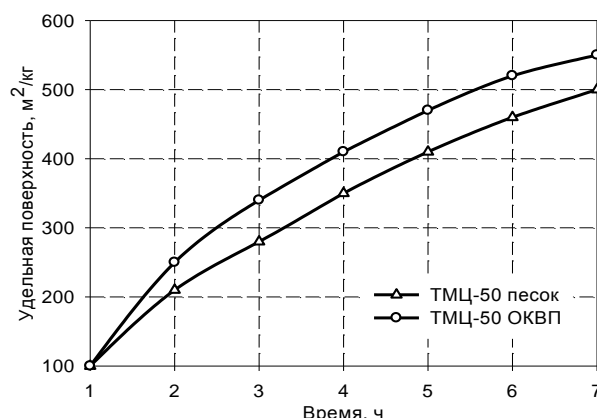


Рис. 1. Динамика размалываемости ТМЦ в зависимости от типа кварцевого компонента

Таблица 1

Физико-механические свойства природного и техногенного песков

Вид сырья	Модуль крупности	Плотность, кг/м³			Водопотребность, %
		средняя	истинная	насыпная	
Вяземский песок	2,7	1560	2610	1500	6
Отсев дробления кварцитопесчаника	3,7	1520	2710	1415	5,5

Таблица 2

Химический состав кварцевого сырья

Вид сырья	Содержание оксидов по массе, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	CaO	п.п.п
Вяземский песок	93,2	2,1	0,75	–	0,3	0,24	0,35	0,06	0,12	1,5	1,1
Кварцитопесчаник	94,32	2,61	0,42	0,81	0,66	0,22	0,65	0,01	0,16	0,46	0,65

Анализ влияния вида пластификатора на эффективность помола ВНВ свидетельствует о том, что максимальное смещение в сторону меньшего размера частиц имеет ВНВ с добавкой Melflux 1641 F (MF), что и обеспечивает его более высокую активность (рис. 2).

Для разработки состава ВНВ–50 был произведен подбор оптимальной концентрации суперпластификаторов. Эффективность воздействия на структурированную систему механических фак-

торов в сочетании с добавкой таких ПАВ, как С-3, Melment F10 и Melflux 1641 F для системы «ВНВ – вода» оценивалось методом совмещения полных реологических кривых, исследуемых в стационарном ламинарном потоке [5].

Установлено, что введение в состав ТМЦ добавок приводит к снижению предельного напряжения сдвига (рис. 3). Повышение содержания в суспензии добавки от 0,1 до 0,65 %, приводит к понижению предельного напряже-

ния сдвига подтверждающего сделанные ранее наблюдения, показывающие, что адсорбция ПАВ происходит на наиболее активных участках поверхности частиц, где в отсутствие ПАВ образуются наиболее прочные контакты между частицами в структуре суспензии и поэтому наиболее эффективным суперпластификатором для исследуемой системы ВНВ является Melflux 1641 F.

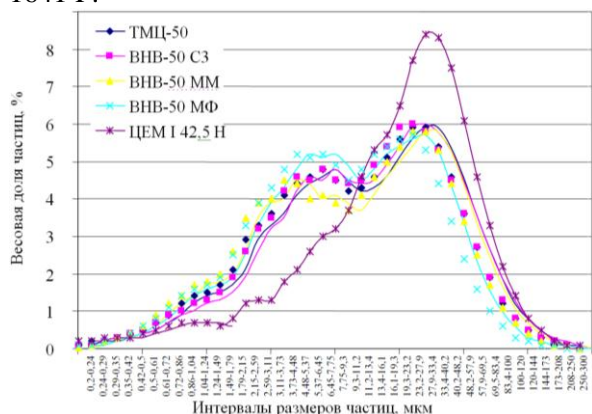


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в зависимости от вида вяжущего на основе кварцитопесчанника:

ТМЦ–50 – тонкомолотый цемент с содержанием цемента 50 %; ВНВ–50 – вяжущее низкой водопотребности с содержанием цемента 50 %; ММ – пластификатор Melment F10; МФ – пластификатор Melflux 1641 F

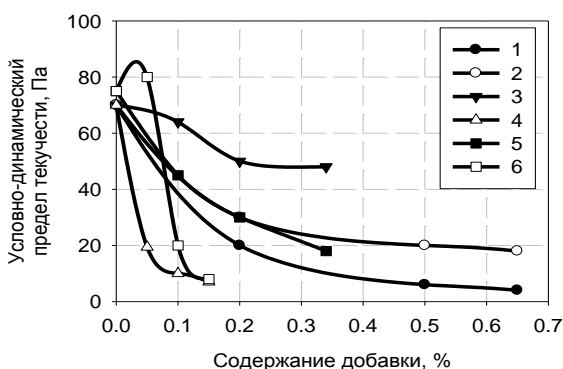
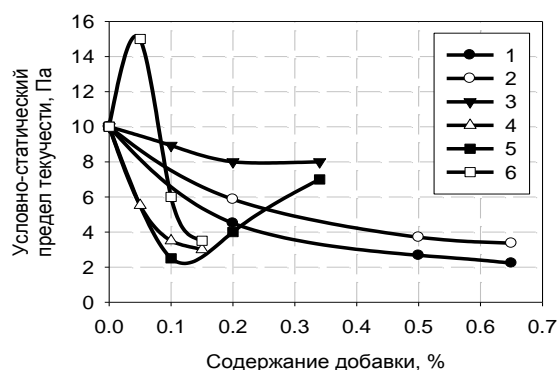


Рис. 3. Влияние суперпластификатора на реотехнологические характеристики суспензий на основе песка и кварцитопесчанника: 1 – С-3 (кварцитопесчанник); 2 – С-3 (песок); 3 – Melment (песок); 4 – Melflux (кварцитопесчанник); 5 – Melment (кварцитопесчанник); 6 – Melflux (песок)

Установлено, что наименьший эффект оказывает добавка Melment F10, при максимальном содержании 0,35 % условно-статического предел текучести снижается с 10 до 8 Па, условно динамический – с 70 до 45 Па. При использовании в качестве добавки С-3 максимальное снижение пределов текучести составляет: условно статического – с 10 до 3 Па, условно-динамического – с 70 до 19 Па. Для достижения указанных значений необходимо введение 0,65 % добавки С-3. Введение Melflux 1641 F в количестве 0,05 % повышает значения как условно-динамического, так и условно-статического предела текучести. Дальнейшее увеличение концентрации Melflux 1641 F до 0,2 % позволяет снизить пределы текучести условно-статический и условно-динамический до 3 и 8 Па соответственно.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на условно-динамический предел текучести системы наименьшее воздействие оказывает добавка Melment F10 (снижение составляет с 70 до 18 Па). Добавка С-3 снижает предел текучести до 4 Па, Melflux 1641 F – до 7 Па. На условно-статический предел текучести наименьшее воздействие оказывает добавка С-3 (снижение составляет до 2,1 Па). Добавки Melment F10 и Melflux 1641 F в количестве до 0,2 % оказывают практически одинаковое действие, однако при повышении концентрации Melment F10 наблюдается повышение условно-статического предела текучести. Таким образом, оптимальной с точки зрения снижения структурной прочности и пределов текучести является добавка 0,2 % Melflux 1641 F или 0,65 % С-3 [5].

Выявлен характер изменения вязкости системы в зависимости от генетического типа кремнезема, заключающийся в зависимости величины снижения вязкости от прочности единичного коагуляционного контакта. С увеличением энергии единичного коагуляционного контакта (кварц низкой степени метаморфизма) возрастает величина изменения реологических параметров, что обусловлено различной величиной высвобождаемой иммобилизованной воды. Установлено, что при введении оптимального с точки зрения снижения структурной прочности и пределов текучести количества пластификатора вязкость системы на основе кварца низкой степени метаморфизма на 40–50 % ниже, чем на основе кварца осадочных пород.

В ранние сроки твердения композиционных вяжущих происходит уменьшение количества свободного $Ca(OH)_2$, что фиксируется по снижению интенсивности основных характери-

ческих отражений по данным РФА. При этом количество наиболее растворимого компонента цементного камня в прогидратированном ВНВ снижается в зависимости от типа пластификатора в следующей последовательности: С-3 → Melment → Melflux. При этом в этой же последовательности наблюдается увеличение прочности на кварце изученных генетических типов (табл. 3), что обусловлено более быстрой гидратацией вяжущего, вследствие более мелкодисперсного состава, а также лучшей пространственной укладкой частиц вяжущего. Это позволяет ускорить и улучшить их взаимодействие с клинкерными минералами при формировании новообразований.

Использование метаморфогенного кварца позволяет повысить активность композиционно-го вяжущего на 8,5 % по сравнению с ВНВ на

основе песка, и на 11 % – относительно портландцемента.

Для установления причин зависимости активности природных и техногенных песков различных видов от их генетических особенностей проведен полнопрофильный рентгенофазовый анализ с использованием программ FullProf и MAUD [6]. На основании асимметрии рентгеновских отражений сделан вывод, что исследуемые образцы кварца представлены двумя полиморфными модификациями – низкотемпературным α -кварцем и высокотемпературным β -кварцем (табл. 4) [7]. В качестве микроструктурной характеристики приведен усредненный размер областей когерентного рассеяния (ОКР) – бездефектных кристаллитов из которых состоят минеральные зерна кварца.

Таблица 3

Состав, свойства и кинетические константы для расчета прогнозируемой прочности ВНВ

№ п/п	Состав вяжущего*	Предел прочности при сжатии, МПа				U ₀ , МПа/сут	k _{кор} , МПа ⁻¹	k _{кор} , МПа
		1	3	7	28			
1	ВНВ-50 (Ц:П+Melflux)	12	31,24	35,28	52,36	15,14	0,0201	0,999
2	ВНВ-50 (Ц:П+Melment)	11,03	31,17	38,32	51,17	15,70	0,0162	0,9977
3	ВНВ-50 (Ц:П+С-3)	8,52	29,82	35,36	50,86	11,95	0,015	0,9951
4	ВНВ-50 (Ц:КВП+Melflux)	11,86	32,52	37,52	57,2	18,14	0,018	0,9973
5	ВНВ-50 (Ц:КВП+Melment)	10,08	31,86	34,88	54,21	15,57	0,0183	0,9954
6	ВНВ-50 (Ц:КВП+С-3)	7,82	28,82	33,48	52,12	11,02	0,0153	0,993

* Ц – цемент ЦЕМ I 42,5Н; П – песок Вяземского месторождения; КВП – отсев дробления кварцитопесчаника; S_{уд}(ВНВ) = 690 м²/кг; В/Ц = 0,34.

Таблица 4

Зависимость активности ТМЦ от состава кварцевого компонента

Наименование кремнеземистого компонента ТМЦ	Коэффициент качества, K _к	Минеральный состав и микроструктурные характеристики кварца			
		α -кварц		β -кварц	
		Об.%	ОКР (нм)	Об.%	ОКР (нм)
Кварцитопесчаник Лебединского месторождения	1,29	65	600	35	50
Песок Вольского месторождения	1	75		25	
Песок Нижне-Ольшанского месторождения	0,95	78		22	
Песок Вяземского месторождения	0,84	87		13	

Таким образом, установлена зависимость качества кварцевого компонента композиционного вяжущего от типа и количества полиморфных модификаций кремнезема в составе исходной породы. Показано, что при увеличении содержания высокотемпературной полиморфной модификации β -кварца, увеличивается активность кремнезема по отношению к Ca(OH)₂ в системе «кварцевый компонент – портландцемент», следствием чего является повышение активности ТМЦ.

На основании методики расчета прогнозируемой прочности вяжущих [8] (табл. 3, 5),

установлены закономерности влияния состава разработанных ВНВ и условия твердения на численные значения коэффициентов корреляции и констант кинетики роста прочности во времени. Увеличение начальной скорости твердения и уменьшение коэффициента торможения, не оказывают существенного влияния на коэффициент корреляции по уравнению теории переноса. Наибольшее влияние на кинетику твердения вяжущего оказывают пластифицирующие добавки. Установлена закономерность влияния состава ВНВ и добавок на численные значения констант твердения по уравнению теории переноса.

Таблица 5

Прогнозирование прочности вяжущего низкой водопотребности по уравнениям теории переноса с различными химическими добавками

№ п/п	Состав вяжущего	$\sigma_{расч.}$, МПа	$\sigma_{эксперим.}$, МПа	Отклонение Δ , МПа	Отклонение Δ , %
по результатам испытаний в возрасте 1, 3 и 7 суток					
1	ВНВ-50 (Ц:П+Melflux)	45,53	52,36	-6,83	-13,04
2	ВНВ-50 (Ц:П+Melment)	54,13	51,17	2,96	5,78
3	ВНВ-50 (Ц:П+С-3)	55,59	50,86	4,73	9,30
4	ВНВ-50 (Ц:КВП+Melflux)	56,08	57,20	-1,12	-1,96
5	ВНВ-50 (Ц:КВП+Melment)	48,56	54,21	-5,65	-10,42
6	ВНВ-50 (Ц:КВП+С-3)	53,93	52,12	1,81	3,47
по результатам 3 и 7 суточных испытаний					
1	ВНВ-50 (Ц:П+Melflux)	44,01	51,17	-7,16	-13,99
2	ВНВ-50 (Ц:П+Melment)	38,04	52,36	-14,32	-27,35
3	ВНВ-50 (Ц:П+С-3)	39,55	50,86	-11,31	-22,24
4	ВНВ-50 (Ц:КВП+Melflux)	41,04	57,20	-16,16	-28,25
5	ВНВ-50 (Ц:КВП+Melment)	36,89	54,21	-17,32	-31,95
6	ВНВ-50 (Ц:КВП+С-3)	36,89	52,12	-15,23	-29,22

Таким образом, разработаны составы ВНВ на основе слабо упорядоченного кварца пород зеленосланцевой фации метаморфизма. Использование композиционных вяжущих позволяет решить несколько задач: снижение расхода цемента; связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфизованной фазой кремнеземистого компонента; увеличение плотности цементного камня за счет заполнения микропор вторичными продуктами реакций пуццоланового типа и благодаря присутствию в составе вяжущего пластифицирующих добавок.

* Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках: Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова; Гранта РФФИ "Разработка новых подходов к созданию нано- и микроструктурированных строительных композитов на основе природных и техногенных полифункциональных прото- и сингенетических наносистем".

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик Р.В. Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках: дисс. ... д-ра техн. наук / Левовик Руслан Валерьевич. – Белгород, 2009. – 496 с.
2. Убеев А.В. Активированные вяжущие вещества и пути их применения / А.В. Убеев, Л.А. Урханова // Вибротехнология-92: сб. статей науч. школы стран СНГ. – Одесса, 1992. – С.93 – 96.
3. Влияние генезиса минерального напол-

нителя на свойства композиционных вяжущих / И.В. Жерновский, Н.И. Алфимова, Е.А. Яковлев, Т.Г. Юракова, Г.А. Лесовик // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 1. – С. 91–94

4. The use of mechanoactivation for nanostructuring of quartz materials / I. Zgermovsky, V. Strokova, N. Koshukhova, K. Sobolev // Nanotechnology in Construction. 4th International Symposium NICOM4. Agios Nikolaos, Crete, Greece. Vay 20–22, 2012. – P. 108–

5. Фоменко Ю.В. Мелкозернистый бетон для тротуарной плитки с пониженным высолообразованием: Дисс. ... канд. техн. наук / Фоменко Юлия Владимировна. – Белгород, 2007. – 220 с.

6. Некоторые возможности применения полнопрофильного РФА в задачах строительного материаловедения / И.В. Жерновский, В.В. Строкова, Е.В. Мирошников, А.Б. Бухало, Н.И. Кожухова, С.С. Уварова // Строительные материалы. – 2010. – № 3. – С. 102–105

7. Строкова В.В. О влиянии размерных параметров полиморфных модификациях кварца на его активность в композиционных вяжущих / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, Ю.В. Фоменко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2007. – № 3. – С. 48–49

8. Рахимбаев Ш.М. Прогнозирование долговечности строительных материалов по единичному сроку испытаний / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Авершина // Строительные материалы. – 1994. – № 4. – С. 17–18.