DOI: 10.34031/2618-7183-2019-2-6-20-28

*Карников Е.Г., старший преподаватель,
Лукутцова Н.П. *, доктор технических наук, профессор,
Соболева Г.Н., кандидат технических наук, доцент,
Головин С.Н.,
Черенкова Ю.С.,*

Брянский государственный инженерно-технологический университет, Россия

**Ответственный автор E-mail: alexem87@yandex.ru*

ВЛИЯНИЕ МИКРОНАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ ПРИРОДНОГО ВОЛЛАСТОНИТА НА СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

Аннотация: исследовано влияние микронаполнителей из природного волластонита на свойства мелкозернистого бетона (МЗБ). На основе волластонита разработан комплексный микронаполнитель с размерами частиц до 100 мкм, получаемый путем совместного измельчения с кварцевым песком в соотношении 3:1 в шаровой мельнице в присутствии анионного поверхностно-активного вещества нафталин-формальдегидного типа С-3 и гидрофобизатора стеарата кальция технического С-17. Суспензию волластонита с модальным диаметром частиц 405 нм, получали путем предварительного помола волластонита и анионного поверхностно-активного вещества в шаровой мельнице, с их дальнейшей ультразвуковой обработкой в активаторе ванного типа. Получены математические модели зависимостей прочности при сжатии и изгибе мелкозернистого бетона от содержания исходных компонентов микронаполнителей. Установлено, что комплексный микронаполнитель приводит к повышению прочности мелкозернистого бетона при изгибе в 2 раза, при сжатии в 1,7 раза при его содержании в составе мелкозернистого бетона в количестве 10%. Суспензия волластонита повышает прочность при изгибе мелкозернистого бетона до 3,1 МПа, при сжатии до 57,8 МПа. Результаты качественного рентгенофазового анализа показали, что при введении наполнителей суммарная интенсивность дифракционных максимумов не полностью гидратированных зерен алита C_3S , белита C_2S и их совокупностей в цементном камне с волластонитом снижается в 1,5-2 раза по сравнению с контрольным составом. Что, скорее всего, связано с повышением адсорбционной и реакционной способности аморфизированного поверхностного слоя волластонита после измельчения в шаровой мельнице и ультразвукового диспергирования. Кроме того, частицы волластонита с размерами частиц в диапазоне от 13,36 мкм до 0,405 нм являются центрами кристаллизации, а игольчатая их форма способствует микроармированию структуры кристаллизующимися новообразованиями цементного камня.

Ключевые слова: мелкозернистый бетон, природный волластонит, микронаполнитель, суспензия, структура, прочность

Введение

Известно, что основными способами обеспечения коррозионной стойкости композиционных материалов на основе цементного вяжущего являются повышение их плотности и прочности [1].

К природным силикатам кальция, представляющим интерес для современного материаловедения, относится волластонит инертный минерал подкласса цепочечных силикатов $Ca_3[Si_3O_9]$ метаморфического происхождения, применение которого в строительных композитах позволяет значительно улучшить их свойства [2-8]. Среди природных минералов волластонит отличается высокой стойкостью к водным растворам и растворам хлористых солей, поэтому был выбран в качестве наполнителя для разрабатываемого коррозионно стойкого мелкозернистого бетона.

Целью исследования на первом этапе работы является изучение влияния микронаполнителя из природного волластонита на прочность мелкозернистого бетона.

Методы и материалы

Исходными материалами для разработки микронаполнителей выбраны следующие: кварцевый песок ООО «Агростройинвест» (г.Брянск, Россия), волластонит марки М325 производства компании Nysominerals (США), анионное поверхностно-активное вещество нафталин-формальдегидного типа – суперпластификатор С-3 (ТУ 5870-002-58042865-03) и гидрофобизатор стеарат кальция технического С-17 С36Н70О4Са, представляющего собой смесь кальциевых солей стеариновой кислоты и синтетических жирных кислот (ТУ 24.1-14308351-003-2003).

Волластонит представляет собой порошок белого цвета плотностью 2814 кг/м³ (рис. 1). Для него характерно наличие удлиненных пластинчатых и игольчатых кристаллов, при раскалывании которых образуются зерна игольчатой формы.

Рис. 1. Природный волластонит

Fig. 1. Natural wollastonite

Получение порошкового микронаполнителя производилось путем помола в течение 30 минут волластонита и кварцевого песка в соотношении 3:1 в шаровой мельнице с добавлением С-3 (1%) и гидрофобизатора стеарата кальция технического (1%).

Суспензию волластонита получали путем ультразвуковой обработки комплексного микронаполнителя в активаторе ванного типа УЗВ-13/150-ТН-РЭЛТЕК при частоте 35 кГц и температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 15 мин с добавлением в качестве стабилизатора С-3 (0,25%).

Исследование влияния разработанных комплексного наполнителя и суспензии волластонита на физико-технические характеристики мелкозернистого бетона проводились на образцах размерами $40 \times 40 \times 160$ мм, изготовленных из цемента марки ЦЕМ I 42,5Н ОАО «Белорусский цементный завод» (г. Костюковичи, Республика Беларусь). Заполнителем служил кварцевый песок ООО «Агростройинвест» с модулем крупности 1,5 (г. Брянск, Россия). Образцы твердели в нормальных условиях в течение 28 суток.

Дисперсность микронаполнителя определяли на лазерном анализаторе частиц Microsizer 201.

Вещественный состав микронаполнителей разрабатывался методом ортогонального центрального трехфакторного математического планирования эксперимента с помощью компьютерных программ UROFRY, Excel и Sigma Plot. Прочность при сжатии и изгибе определяли по стандартным методикам.

Химический анализ поверхности скола образца мелкозернистого бетона проводили при помощи электронной микроскопии и энергодисперсионного спектрометра на растровом микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, рентгенофазовый анализ - по методу порошковой дифрактометрии на приборе ДРОН-3М.

Результаты и обсуждения

Введение в состав микронаполнителя поверхно-активных веществ обосновано их положительным влиянием на интенсификацию процесса помола. Ранее авторами было установлено, что использование анионного ПАВ нафталин-формальдегидного типа в процессе диспергирования кварцевого песка, способствует образованию частиц более «правильной» окатанной формы в результате разрушения его кристаллической структуры по линиям микротрещин, возникающих под влиянием ударных воздействий в шаровой мельнице [9]. При механическом воздействии в процессе измельчения волластонита в присутствии С-3 расщепление его частиц происходит по плоскостям спайности с образованием игольчатых кристаллов, имеющих форму, близкую к правильной с аморфизированной поверхностью. Гранулометрический анализ микронаполнителя, предварительно молотого совместно с ПАВ нафталин-формальдегидного типа показал, повышение его удельной поверхности от $20402 \text{ см}^2/\text{см}^3$ до $32604 \text{ см}^2/\text{см}^3$, т.е. в 1,6 раза и снижение модального диаметра частиц от 13,36 мкм до 10,31 мкм в 1,3 раза, что доказывает эффективность его использования при помоле волластонита (рис. 2).

Рис. 2. Гистограммы распределения частиц микронаполнителя на основе волластонита по размерам:

а – исходный волластонит, б – волластонит, молотый совместно с С-3

Fig. 2. Histograms of the size distribution of microfill particles based on wollastonite: a - initial wollastonite, b - wollastonite, ground together with C-3

Добавление при помоле в состав порошкового микронаполнителя гидрофобизатора на основе смесей кальциевых солей стеариновой и синтетических жирных кислот С-17 позволяет интенсифицировать процесс измельчения за счет уменьшения адгезии между отдельными частицами. Стеарат кальция способствует повышению удельной поверхности модифицированного микронаполнителя от 10668 см²/см³ до 12696 см²/см³, т.е. более чем 1,2 раза. Гистограмма распределения частиц комплексного микронаполнителя на основе волластонита, кварцевого песка и добавок от размера частиц представлена на рис. 3.

Рис. 3. Гистограмма распределения частиц комплексного микронаполнителя по размерам

Fig. 3. Histogram of the size distribution of complex microfill particles

Ультразвуковая обработка волластонита в активаторе ванного типа выявила понижение модального диаметра частиц наполнителя от 13,36 мкм до 0,405 мкм, что связано с разрушением агрегатов и частиц, имеющих дефекты структуры под воздействием кавитации в водной среде ПАВ (рис. 4).

Рис. 4. Гистограмма распределения частиц волластонита с С-3 по размерам после ультразвуковой обработки

Fig. 4. Histogram of the distribution of wollastonite particles with C-3 in size after ultrasonic treatment

Для установления зависимостей прочности мелкозернистого бетона от содержания его компонентов использовался центральный композиционный ортогональный план полного факторного эксперимента, связывающий параметры оптимизации: прочность при изгибе и сжатии с переменными факторами: содержанием волластонита ($B=X_1$), С-3 ($C-3=X_2$) и стеарата кальция ($СК=X_3$).

При проведении эксперимента интервалы варьировались в следующих пределах: волластонит – от 10 до 20%, С-3 – от 0 до 1,0%, стеарат кальция – от 0 до 1,0%.

Функции отклика прочности при изгибе ($y_1 = R_{из}$) и сжатии ($y_2 = R_{сж}$) мелкозернистого бетона от рассматриваемых факторов описываются следующими полученными уравнениями:

$$y_1 = 2,187 + 0,08x_1 + 0,13x_2 - 0,14x_3 - 0,14x_1^2 - 0,89x_2^2 + 0,34x_3^2 + 0,1x_1x_2 - 1,175x_2x_3 \quad (1)$$

$$y_2 = 28,533 + 1,55x_1 + 1,05x_2 + 3,7x_3 + 0,35x_1^2 + 9,8x_2^2 + 1,85x_3^2 + 2,375x_1x_2 + 3,125x_1x_3 + 4,313x_2x_3 \quad (2)$$

Для суспензии волластонита рассматривались такие переменные факторы, как содержание в водной среде порошка комплексного волластонита (x_1), С-3 и порошка комплексного волластонита (x_2) и С-3 (x_3).

При проведении эксперимента интервалы варьировались в следующих пределах: x_1 – от 10 до 30%, x_2 – от 10 до 30%, x_3 – от 0,25 до 0,75%.

Функции отклика прочности при изгибе ($y_3 = R_{из}$) и сжатии ($y_4 = R_{сж}$) мелкозернистого бетона от влияющих факторов имеют следующий вид:

$$y_3 = 2,373 - 0,21x_1 - 0,315x_2 - 0,13x_3 + 0,23x_1^2 + 0,185x_2^2 + 0,05x_3^2 - 0,225x_1x_2 + 0,125x_1x_3 - 0,075x_2x_3 \quad (3)$$

$$y_4 = 22,817 - 0,5x_1 - 5,75x_2 - 1,625x_3 + 2,65x_1^2 + 6,4x_2^2 + 3,925x_3^2 + 1,438x_1x_2 + 2x_1x_3 + 4,625x_2x_3 \quad (4)$$

Номограммы зависимостей механических показателей МЗБ от исследуемых факторов приведены для комплексного микронаполнителя на рис. 5 и 6, для суспензии волластонита на рис. 7 и 8.

Рис. 5. Прочность при изгибе МЗБ в зависимости от содержания комплексного микронаполнителя
Fig. 5. Bending strength of fiber fine-grained concrete in dependence on the content of the complex micro-filler

Рис. 6. Прочность при сжатии МЗБ в зависимости от содержания комплексного микронаполнителя
Fig. 6. Compressive strength of fiber fine-grained concrete in dependence on the content of the complex micro-filler

Рис. 7. Зависимость прочности при изгибе МЗБ от содержания суспензии волластонита

Рис. 7. Dependence of bending strength of fiber fine-grained concrete on wollastonite suspension content

Рис. 8. Зависимость прочности при сжатии МЗБ от содержания суспензии волластонита

Рис. 8. Dependence of at compression strength of fiber fine-grained concrete on wollastonite sus-pension content

Установлено, что комплексный микронаполнитель на основе волластонита приводит к повышению прочности МЗБ при изгибе в 2,1 раза (4,3 МПа), а при сжатии в 1,7 раза (50,1 МПа), при его содержании в количестве 10% от массы цемента.

Суспензия волластонита позволяет получить МЗБ с прочностью при изгибе 3,1 МПа и при сжатии 57,8 МПа. Выявлено, что наилучшие показатели прочности МЗБ имеет при содержании в его составе суспензии волластонита в количестве 5% от массы цемента, при концентрации волластонита в водной среде стабилизатора С-3 – 0,3%.

Данные качественного рентгенофазового анализа показали, что образцы цементного камня контрольного состава и с микронаполнителем на основе волластонита характеризуются практически равнозначной интенсивностью отражения портландита [d, нм: 0,4935; 0,2634; 0,2617; 0,1926; 0,1798; 0,1629; 0,1492]. В то же время, при введении микронаполнителей на основе волластонита, суммарная интенсивность дифракционных максимумов не полностью гидратированных зерен алита C_3S [d, нм: 0,3042; 0,1770], белита C_2S [d, нм: 0,2889; 0,1982] и их совокупностей [d, нм: 0,2783; 0,2751; 0,2188] в цементном камне снижается в 1,5-2 раза (рис. 9).

Рис. 9. Рентгенограмма мелкозернистого бетона:

а – без микронаполнителя, б – с микронаполнителями на основе wollastonite

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of fiber fine-grained concrete:

a - without micro-filler, b - with micro-fillers based on wollastonite

Это вызвано, скорее всего, аморфизированным характером поверхности wollastonite после измельчения в шаровой мельнице и ультразвукового диспергирования в активаторе ванного типа. Образующаяся в результате измельчения разрыхленная структура поверхностного слоя частиц способствует его реакционной и адсорбционной способности. Кроме того, частицы wollastonite с размерами частиц в диапазоне от 13,36 мкм до 0,405 нм являются центрами кристаллизации, а игольчатая их форма способствует микроармированию структуры кристаллизующимися новообразованиями цементного камня.

Химический анализ поверхности скола образца мелкозернистого бетона, модифицированного микронаполнителями на основе wollastonite, выявил характер распределения химических элементов, свойственных образующимся в результате твердения бетона минералов, в структуре исследуемого образца (рис. 10, 11).

Рис. 10. Поверхность скола образца модифицированного мелкозернистого бетона

Fig. 10. Chipped surface of a sample of unified fiber fine-grained concrete

Согласно графикам распределения химических элементов, представленным на рис. 11 и в точках 1 и 2 (рис. 10) наблюдается высокое содержание таких химических элементов как кальций, кислород и кремний, что дает основание утверждать о присутствии в данных точках wollastonite $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Как видно из рисунка 10, структура модифицированного МЗБ достаточно плотная и хорошо закристаллизована, что в совокупности с другими показателями свойств, подтверждает эффективность разработанных микронаполнителей.

Рис. 11. Графики распределения химических элементов на поверхности образца скола модифицированного мелкозернистого бетона а) спектр 1, б) спектр 2.

Fig. 11. Graphs of the distribution of chemical elements on the surface of a cleaved sample of modified fiber fine-grained concrete a) spectrum 1, b) spectrum 2.

Выводы

Таким образом, на первом этапе работы исследовано влияние микронаполнителей из природного волластонита на прочность мелкозернистого бетона.

На основе волластонита разработаны комплексный микронаполнитель с размерами частиц до 100 мкм и суспензия волластонита с модальным диаметром частиц 405 нм.

Получены математические модели зависимостей прочности при сжатии и изгибе мелкозернистого бетона от содержания исходных компонентов микронаполнителей.

Установлено, что комплексный микронаполнитель, при его содержании в составе МЗБ в количестве 10%, приводит к повышению прочности при изгибе в 2 раза, при сжатии в 1,7 раза. Суспензия волластонита повышает прочность МЗБ при изгибе до 3,1 МПа, а при сжатии до 57,8 МПа.

Показана положительная роль микронаполнителей из волластонита на формирование структуры мелкозернистого бетона.

Литература

1. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / Под общей ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
2. Волластонитовое сырьё и области его применения (обзор) / Г.М. Азаров, Е.В. Майорова, М.А. Обори-на, А.В. Беляков // Стекло и керамика. 1995. №9. С. 13 – 16.
3. Черноглазова Т.В., Гирс А.М. Волластонит и перспективы его промышленного использования // Промышленность Казахстана. 2000. №3. С. 30 – 35.
4. Ladoo R.B. Wollastonit – a new industrial mineral // Engineering and Mining. November. 1950. P. 12 – 19.
5. О применении волластонита в производстве композиционных строительных материалов и изделий на основе цемента / В.И. Эйрих, С.В. Березовский, Н.П. Тарантул, И.Н. Иорамшвили и др. // Строительные материалы. 1996. №1. С. 14 – 17.

6. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, В.А. Колзунов и др. // Химическая технология. 2009. Т. 10. №3. С. 143 – 149.
7. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит (уникальное минеральное сырьё многоцелевого назначения). М.: Руда и металлы, 2003. 142 с.
8. Шарифов А., Камолов Г. Твердение волластонитсодержащих бетонов в различных условиях // Архитектура и строительство Узбекистана. 1967. №10. С. 36 – 38.
9. Карпиков Е.Г., Лукутцова Н.П., Соболева Г.Н. Улучшение морфологии микронаполнителей для получения эффективного мелкозернистого бетона // Актуальные проблемы современной строительной науки и образования Материалы всероссийской научно-практич. конфер. 2017. С. 224 – 229.

References

1. Moskvina V.M., Ivanov F.M., Guzeev E.A. Korroziya betona i zhelezobetona, metody ih zashchity. Pod obshchey red. V.M. Moskvina. M.: Strojizdat, 1980. 536 p. (rus)
2. Azarov G.M., Majorova E.V., Oborina M.A., Belyakov A.V. Vollastonitovoe syr'yo i oblasti ego primeneniya (obzor). Steklo i keramika. 1995. 9. P. 13 – 16. (rus)
3. Chernoglazova T.V., Giros A.M. Vollastonit i perspektivy ego promyshlennogo ispol'zovaniya. Promyshlennost' Kazakhstana. 2000. 3. P. 30 – 35. (rus)
4. Ladoo R.B. Wollastonit – a new industrial mineral. Engineering and Mining. November. 1950. P. 12 – 19.
5. Ejrih V.I., Berezovskij S.V., Tarantul N.P., Ioramashvili I.N. O primenении vollastonita v proizvodstve kompozicionnyh stroitel'nyh materialov i izdelij na osnove cementa. Stroitel'nye materialy. 1996. 1. P. 14 – 17. (rus)
6. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Bulanov S.B., Kolzunov V.A. Monosilikaty kal'ciya kak komponenty kompozicionnyh materialov. Himicheskaya tekhnologiya. 2009. 10 (3). P. 143 – 149. (rus)
7. Tyul'nin V.A., Tkach V.R., Ejrih V.I., Starodubcev N.P. Vollastonit (unikal'noe mineral'noe syr'yo mnogocелеvogo naznacheniya). M.: Ruda i metally, 2003. 142 p. (rus)
8. SHarifov A., Kamolov G. Tverdenie vollastonitsoderzhashchih betonov v razlichnyh usloviyah. Arhitektura i stroitel'stvo Uzbekistana. 1967. 10. P. 36 – 38. (rus)
9. Karpikov E.G., Lukutcova N.P., Soboleva G.N. Uluchshenie morfologii mikronapolnitelej dlya polucheniya effektivnogo melkozernistogo betona. Aktual'nye problemy sovremennoj stroitel'noj nauki i obrazovaniya Materialy vserssijskoj nauchno-praktich. konfer. 2017. P. 224 – 229. (rus)

*Karpikov E.G., Senior Lecturer,
Lukutsova N.P. *, Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Soboleva G.N., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Golovin S.N.,
Cherentsova Yu.S.,
Bryansk State Engineering Technological University, Russia*

*Corresponding author E-mail: alexem87@yandex.ru

EFFECT OF MICROFILLERS BASED ON NATURAL WOLLASTONITE ON PROPERTIES OF FINE-GRAINED CONCRETE

Abstract: the possibility of obtaining effective highly dispersed additives from natural wollastonite is substantiated and their influence on the properties of fine-grained concrete is investigated. On the basis of wollastonite, a complex micro-filler with particle sizes up to 100 microns was developed, obtained by joint grinding with quartz sand in a 3:1 ratio in a ball mill in the presence of an anionic surfactant naphthalene-formaldehyde type C-3 and a calcium stearate hydrophobizer technical C-17. A suspension of wollastonite with a modal particle diameter of 405 nm was obtained by pre-grinding wollastonite and anionic surfactant in a ball mill, with their further ultrasonic treatment in a bath-type activator. Mathematical models of the dependence of compression and bending strength on the content of the initial components are developed. It is established that the complex microfill leads to an increase in the strength of fine-grained concrete in bending by 2 times, in compression by 1.7 times with its content in the composition of fine-grained concrete in the amount of 10% by weight of cement. Wollastonite suspension increases the bending strength of fine-grained concrete to 3.1 MPa, compression to 57.8 MPa. The results of qualitative x-ray phase analysis showed that the total intensity of diffraction maxima of not fully hydrated alite C_3S , belite C_2S grains and their aggregates in cement stone with wollastonite decreases by 1.5-2 times compared to the control composition. This is most likely due to the amorphous nature of the wollastonite surface after grinding in a ball mill and ultrasonic dispersion in a bath-type activator. In addition, such particles are the centers of crystallization. Their needle-like shape contributes to the reinforcement of the structure by crystallizing new formations of cement stone.

Keywords: fine-grained concrete, natural wollastonite, micro-filler, suspension, structure, strength

Для цитирования: Карпиков Е.Г., Лукутцова Н.П., Соболева Г.Н., Головин С.Н., Черенкова Ю.С. Влияние микронаполнителей из природного волластонита на свойства мелкозернистого бетона // Строительные материалы и изделия. 2019. Том 2. №6. С. 20 – 28. DOI: 10.34031/2618-7183-2019-2-6-20-28

For citation: Karpikov E.G., Lukutsova N.P., Soboleva G.N., Golovin S.N., Cherentsova Yu.S. Effect of microfillers based on natural wollastonite on the properties of fine-grained concrete. Construction Materials and Products. 2019. 2 (6). P. 20 – 28. DOI: 10.34031/2618-7183-2019-2-6-20-28

Поступила в редакцию 5 сентября 2019 г.
Принята в доработанном виде 1 ноября 2019 г.
Одобрена для публикации 2 декабря 2019 г.

Received: September 5, 2019.
Revised: November 1, 2019.
Accepted: December 2, 2019.