

УДК 691.32

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Кононова О.В., Черепов В.Д.

*ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет»,
Йошкар-Ола, e-mail: CherepovVD@volgatech.net; ov-kononova@mail.ru*

Исследованы закономерности структурообразования искусственного камня на основе отсевов дробления карбонатных пород. Учитывались следующие условия: состав формовочной смеси, параметры прессования и условия твердения. Исследовались составы с содержанием цемента 10...20%. Режим прессования оптимизировался по содержанию цемента, влажности формовочной смеси и величине прессующего давления. Установлено, что для получения качественного долговечного искусственного камня необходимо учитывать зерновой состав отсевов дробления, вероятность появления микротрещин при формовке, а также низкую водостойкость отсевов дробления карбонатных пород. Наиболее рациональным решением выявленных проблем признано применение модифицирующей добавки Пенетрон Адмикс. Установлено положительное влияние влажных условий твердения для повышения водостойкости и морозостойкости искусственного камня. Результаты исследования решают задачу комплексного использования отсевов дробления карбонатных пород в строительстве.

Ключевые слова: структурообразование, искусственный камень, отсевы дробления карбонатных пород, влажность формовочной смеси, прессующее давление, Пенетрон Адмикс, условия твердения, морозостойкость, водостойкость

CARBONATE ROCKS CRUSHING SCREENINGS BASED ARTIFICIAL STONE STRUCTURE FORMATION

Kononova O.V., Cherepov V.D.

*Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola,
e-mail: ov-kononova@mail.ru, CherepovVD@volgatech.net*

The carbonate rocks crushing screenings based artificial stone structure formation investigated. The following conditions were taken into account: the moldable mixture composition, the pressing options and hardening conditions. The compounds with 10...20% cement content studied. The pressing options were optimized due the cement content, moisture content and the moldable mixture pressing value. Found that durable artificial stone can be manufactured considered the crushing screenings grain structure, the probability of micro cracks emerging during molding process, as well as carbonate rocks crushing screenings low water resistance. The Penetron Admix powder addition considered to be the most rational solution of mentioned problems. The hardening in wet conditions positive effect was found to improve the artificial stone water resistance and hardness. The study results solve the task of the carbonate rocks crushing screenings complex use in constructing.

Keywords: structure formation, artificial stone, carbonate rocks crushing screenings, moldable mixture humidity, pressing value, Penetron Admix, hardening conditions, frost resistance, water resistance

К числу важнейших современных задач в области строительного материаловедения относится задача разработки и внедрения в производство высокоэффективных, ресурсосберегающих технологий, ориентированных на комплексное использование местных минеральных ресурсов и отходов промышленного производства. В частности, особого внимания заслуживает вопрос комплексного использования карбонатных осадочных пород, поскольку природные запасы этого сырья широко распространены на территории России. Отсевы дробления карбонатных пород (ОДКП) составляют в среднем около 40% разрабатываемой породы. Комплексное использование низкопрочных карбонатных пород – относительно редкое явление. Карбонатные породы поволжского региона отличаются высокой неоднородностью по плотности и минералогическому составу. Их плотность ва-

рьируется в пределах 1570...2690 кг/м³, водопоглощение по массе, соответственно, в интервале 16,8...0,5%, коэффициент водостойкости – 0,8...0,5. Широко распространены доломиты и доломитизированные известняки. Содержание MgCO₃ в пределах одного месторождения изменяется от 5 до 30%, содержание примесей глины в отдельных случаях достигает 6%. Сложность применения ОДКП в производстве искусственного строительного камня состоит также в том, что значительная их часть характеризуется низкой водостойкостью. Таким образом, проблема рационального применения ОДКП остается сегодня актуальной. Выполненные исследования посвящены изучению закономерностей структурообразования прессованного искусственного каменного материала на основе низкопрочных и неводостойких отсевов дробления карбонатных пород.

Цель исследования – теоретически и экспериментально исследовать структурообразование искусственного камня на основе ОДКП и обосновать условия, при которых возможно комплексное использование ОДКП для получения атмосферостойкого искусственного каменного материала.

В процессе экспериментальных исследований решались следующие задачи:

- изучить влияние параметров формования и модифицирующих добавок на формирование свойств искусственного каменного материала на основе ОДКП;

- исследовать закономерности изменения свойств прессованного каменного материала на основе ОДКП под воздействием модифицирующих добавок.

Материалы и методы исследования

В качестве вяжущего был использован портландцемент с удельной поверхностью 350 м²/кг, изготавливаемый помолом среднеалюминатного портландцементного клинкера производства ЗАО «Ульяновскцемент» с добавкой двуводного сульфата кальция в количестве 4,5% от массы цемента. При изготовлении искусственного строительного камня в качестве основного сырья использовались отсеvy дробления карбонатных пород Коркатовского карьера республики Марий Эл (РМЭ) с содержанием глинистых примесей 6%. В качестве мелкого заполнителя применялся природный кварцевый песок Студенковского карьера РМЭ с модулем крупности 1,9. Свойства прессованных образцов-цилиндров диаметром 70 мм и высотой 70 мм определялись через 28 суток их твердения в нормальных условиях.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследовано влияние прессующего давления, содержания цемента, воды, ОДКП и природного кварцевого песка на свойства искусственного камня на основе ОДКП. Результатом оптимизации процесса прессования является образование структуры искусственного каменного материала с достаточной и равномерной степенью уплотнения и достижение высоких физико-механических и эксплуатационных свойств.

Теоретическими исследованиями установлено, что для повышения физико-технических свойств мелкоштучных изделий из цементно-карбонатных композиций применяют методы вибропрессования мелкоштучных изделий на автоматизированных линиях с установками Besser, Hess. Исследованиями Б.В. Талпа, В.И. Седлецкого, Н.И. Бойко, В.Д. Котляра подтверждена целесообразность использования метода полусухого гиперпрессования из смесей с пониженным содержанием вяжущего вещества (цемента) – 8...12 масс. % [2]. В вопросах оптимизации технологии прессования сре-

ди многих факторов наиболее значимыми являются: зерновой состав минеральной части, влажность сырьевой смеси и удельное давление прессования. Формовочная влажность должна обеспечивать качественное уплотнение прессованием и достаточную сыпучесть формовочной смеси, необходимую для обеспечения равномерности засыпки пресс-форм [3]. Сыпучесть ухудшается при повышении содержания фракций размером < 0,16 мм. Особенностью ОДКП РМЭ является присущая им неоднородность зернового состава, в котором содержание фракций размером < 0,16 мм изменяется в пределах от 35 до 60% [4].

Предельно достижимый показатель относительной плотности сырца как отношение средней плотности прессованного материала к истинной плотности твердой фазы лимитируется содержанием формовочной влажности и зависит от зернового состава твердой фазы [1, 3]. Характерным отличием технологии прессования является имеющее место упругое расширение прессуемого изделия, достигающее в ряде случаев 2% и более в направлении хода штампа после снятия давления, а также в боковые стороны после извлечения из пресс-матрицы [1, 3]. Очевидно, что конечное фактическое значение величины упругого расширения зависит от сил сцепления между частицами прессуемого материала, а также от объема защемленного воздуха. Сцепление частиц и объем защемленного воздуха в значительной степени регулируются содержанием цемента, воды и зерновым составом ОДКП. Частичное защемление воздуха приводит к возникновению внутренних напряжений, являющихся причиной появления микротрещин на начальной стадии твердения прессованного цементосодержащего материала. Объем защемленного воздуха растет по мере увеличения содержания тонкодисперсных фракций в ОДКП. Ранее проведенными нами исследованиями показано, что зерновой состав ОДКП с повышенным содержанием тонкодисперсных фракций (до 60%) можно улучшать добавлением 30...50% природного кварцевого песка [4].

Экспериментально установлено, что при использовании прессующего давления 15...20 МПа на основе немодифицированных ОДКП и цемента в количестве 10...20% от массы сухих материалов можно получить композиционный материал с пределом прочности при сжатии 5...20 МПа и средней плотностью в пределах 2000 кг/м³. На основании проведенного эксперимента рациональной признана формовочная влажность 11...14% от массы сухих материалов.

Нормальные карбонаты кальция и магния, составляющие основу карбонатных пород, малорастворимы. Недостаточная водостойкость искусственного камня на основе ОДКП обусловлена присутствием в их составе тонкодисперсных частиц размером < 0,05 мм в количестве до 50%, представленной каменной мукой – продуктом выветривания карбонатных пород и примесью до 6% глинистых минералов. Согласно уравнению Томсона Кельвина из условия равенства химических потенциалов растворимость твердого вещества с выпуклой поверхностью c выше, чем растворимость c_0 плоских поверхностей того же вещества:

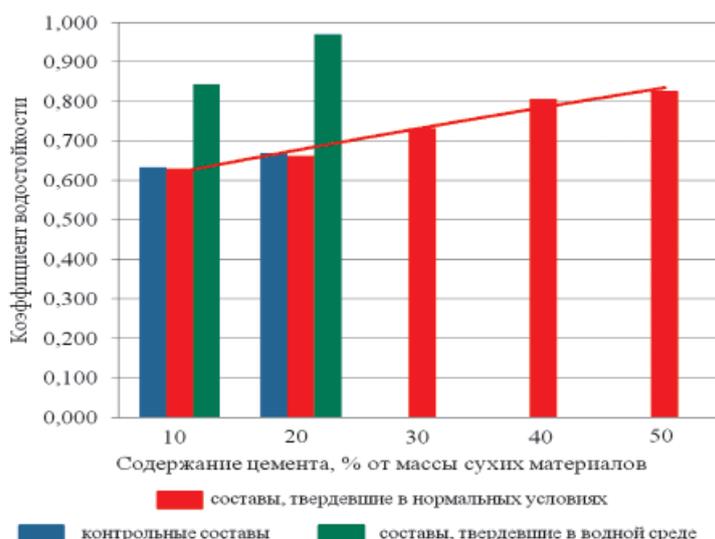
$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{2\sigma M}{r\rho RT}\right),$$

где σ – межфазное поверхностное натяжение; M – молярная масса твердого вещества; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; r – радиус средней кривизны поверхности раздела фаз (для шарообразных частиц r равен их радиусу); ρ – плотность вещества. Таким образом, для ОДКП характерна более высокая растворимость и связанная с ней пониженная водостойкость. Применение в качестве сырья ОДКП оказывает влияние на снижение водостойкости прессованного искусственного камня, чем существенно ограничивает область его применения.

Изучено влияние предварительной модификации отсеков дробления карбонатных пород 1...3%-м водным раствором фтори-

стоводородной кислоты. Установлено, что модификация значительно повышает прочность композиционных материалов. Прирост прочности при сжатии прессованных при давлении 15 МПа составов, содержащих 20% цемента, за счет модификации отсеков дробления составил 28%. Под влиянием химического модификатора уплотняется структура композиционного материала. При содержании цемента 20% модификация способствовала снижению водопоглощения с 16 до 14%. Химическое взаимодействие на границе фаз обеспечило образование прочных и водостойких соединений CaF_2 и MgF_2 . Однако коэффициент водостойкости модифицированного искусственного камня остался в пределах 0,6...0,7.

Для повышения водостойкости прессованного искусственного каменного материала на основе ОДКП при расходе цемента 10...20% в составы формовочных смесей была введена добавка Пенетрон Адмикс производства ООО «Завод гидроизоляционных материалов «Пенетрон»» в количестве 1% от массы цемента. Влияние условий твердения на водостойкость искусственного камня исследовано в рамках технологии, предусматривающей твердение образцов в нормальных условиях и в условиях погружения в водную среду через 72 часа после формовки. Влияние условий твердения образцов на коэффициент водостойкости при различном содержании цемента приведено на рисунке в сравнении с контрольными составами, не содержащими Пенетрон Адмикс.



Влияние добавки Пенетрон Адмикс, содержания цемента и условий твердения на коэффициент водостойкости прессованного искусственного каменного материала

Водостойкость и водонепроницаемость искусственного прессованного материала зависит не столько от объема образующихся

кристаллогидратов в поровом пространстве искусственного камня при его твердении, сколько от количества и размера кристал-

лов. В процессе гидратации происходит снижение влажности в поровом пространстве искусственного камня полусухого прессования. Это способствует разрушению и перекристаллизации образовавшихся на начальной стадии твердения кристаллов этtringита в более крупные кристаллы, что приводит к увеличению пористости и снижению водостойкости искусственного камня. В соответствии с законом Гиббса – Фольмера чем меньше критический размер зародыша кристаллизации $r_{кр}$ при кристаллизации гидратных образований из пересыщенных водных растворов, тем больше количество и меньше размер образующихся кристаллов:

$$r_{кр} = \frac{12}{\ln \frac{c}{c_0}} \frac{\sigma M}{\rho RT}.$$

Снижение степени пересыщения поровой жидкости c/c_0 при насыщении водой структуры искусственного камня в процессе твердения понижает критический размер зародышей кристаллизации $r_{кр}$, способствуя стабилизации мелкозернистой структуры кристаллогидратов. Мелкозернистое строение стабильных кристаллогидратов приводит к надежному уплотнению порового пространства и повышению водонепроницаемости и водостойкости искусственного камня [5]. Насыщение порового пространства водой стабилизирует существование большого количества мелких кристаллов этtringита.

Пенетрон Адмикс способствует размещению зародышей кристаллогидратов в поровом пространстве искусственного камня. Поступление воды в поровое пространство искусственного камня при твердении приводит к снижению концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе до такого уровня, при котором высокоосновные гидроалюминаты кальция становятся нестабильными. В результате происходит связывание глинозема в скрытокристаллический гидросульфат алюминат кальция трехсульфатной формы в обводненных порах и капиллярах. Накопление мелкодисперсных стабильно существующих кристаллов этtringита сопровождается их интенсивным срастанием, увеличением плотности, непроницаемости, повышением водостойкости и морозостойкости искусственного каменного материала [5].

Изделия, полученные методом прессования из ОДКП, несут в себе дефекты в виде микротрещин, понижающих их морозостойкость. Залечивание микротрещин введением добавки Пенетрон Адмикс – эффективный способ устранения микротрещин и повышения плотности структуры.

Результаты проведенных экспериментов показывают возможность получения водостойкого и морозостойкого прессованного искусственного каменного материала на основе ОДКП при расходе цемента 10...20% с прочностью при сжатии 25,0...30,0 МПа при использовании добавки Пенетрон Адмикс на основе технологии, предусматривающей погружение образцов в водную среду через 72 часа после формовки.

Важнейшее влияние на формирование эксплуатационных свойств исследуемого материала оказывают параметры его поровой структуры. Результаты исследования средней плотности материала, определенные в соответствии с ГОСТ 12730.1-78, подтверждают факт уплотнения структуры материала. Установлено, что средняя плотность материала под влиянием модификатора увеличивается на 5%. Исследована микроструктура модифицированного искусственного каменного материала на основе отсева дробления карбонатных пород. Микрофотографии структуры искусственного камня показывают, что в присутствии добавки Пенетрон Адмикс она существенно уплотняется.

Сравнительные исследования показывают, что применение добавки Пенетрон Адмикс в качестве химического модификатора прессованного каменного материала позволяет повысить прочность изделий на 16,5% при содержании цемента 10% от массы сухих материалов и на 18,8% при содержании цемента 20% по сравнению с аналогичными составами материала без модификатора.

Определены основные физико-механические и эксплуатационные характеристики рациональных составов прессованного каменного материала на основе ОДКП, модифицированного добавкой Пенетрон Адмикс при расходе цемента 10...20% (прочность при сжатии 20...25 МПа, коэффициент водостойкости > 0,8, морозостойкость – F50, средняя плотность – 2100 кг/м³, общая пористость 20–23%, водопоглощение по массе 6,5...6,2%, удельная эффективная активность естественных радионуклидов менее 370 Бк/кг). В ходе проведения сравнительных исследований установлено, что разработанный материал не уступает по качеству силикатному кирпичу марки М200, но при этом обладает более высокой водостойкостью.

Выводы

1. Наиболее рациональным решением в вопросе использования ОДКП в производстве прессованного искусственного строительного камня признано применение модифицирующей добавки Пенетрон Адмикс.

2. Установлено положительное влияние влажных условий твердения для повышения водостойкости и морозостойкости искусственного камня. Результаты исследования решают задачу комплексного использования отсевов дробления карбонатных пород в строительстве.

Список литературы

1. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Гиперпрессованный кирпич [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-146-kirpich/11.htm> (дата обращения: 20.11.2012).
3. Кондратенко В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства. – М.: Композит, 2005. – 512 с.
4. Кононова О.В., Черепов В.Д. Модифицированный искусственный камень на основе отсевов дробления карбонатных пород // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1; URL: <http://www.science-education.ru/107-8295> (дата обращения: 05.02.2013).
5. Мошкова С.В. Разработка составов сухих строительных смесей гидроизоляционного назначения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. – 18 с.

References

1. Ahverdov I.N. *Osnovy fiziki betona* [Fundamentals of Physics concrete]. Moscow, Strojizdat, 1981. 464 p.

2. *Giperpressovannyj kirpich* [hyperpressed brick]. Available at: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-146-kirpich/11.htm> (accessed 20 november 2012).

3. Kondratenko V.A. *Keramicheskie stenovye materialy: optimizacija ih fiziko-tehnicheskix svojstv i tehnologicheskix parametrov proizvodstva* [Ceramic wall materials: optimizing their physical and technical properties and technological parameters of production]. Moscow, Kompozit, 2005. 512 p.

4. Kononova O.V., Cherepov V.D., *Modern problems of science and education*, 2013, no. 1, Available at: www.science-education.ru/107-8295.

5. Moshkovskaja S.V. *Razrabotka sostavov suhix stroitel'nyh smesej gidroizoljacionnogo naznachenija* [Development of formulations of dry building mixes waterproofing destination]. Moscow, 2000. 18 p.

Рецензенты:

Салихов М.Г., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой автомобильных дорог, ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет», г. Йошкар-Ола;

Минаков Ю.А., д.т.н., профессор кафедры строительных материалов и технологии строительства, ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет», г. Йошкар-Ола.

Работа поступила в редакцию 23.07.2014