

УДК 666.9.035: 666.942.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВИРОВАНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНА

Приходов Д.А., Баранов В.Н., Никифорова Э.М., Гильманшина Т.Р.

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: pramid1985@mail.ru

Для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных строительных материалов применили метод механоактивирования компонентов бетонной смеси в планетарной шаровой мельнице. Механическое активирование находит все более широкое применение в качестве высокоэффективного способа улучшения физико-механических свойств бетонов и сокращения до 40% количества портландцемента в бетонной смеси. Для активации цемента рассмотрена возможность применения графита. Выявлена закономерность увеличения в 2,8 раза суммарной доли частиц размером до 20 мкм в сравнении с исходными зернами вяжущего при продолжительности активирования 10 минут, при этом общая доля фракций менее 20 мкм соответствует 100% мас. Выявлено оптимальное время механоактивирования (10 мин), обеспечивающее достижение максимума удельной поверхности портландцемента. При данном времени активирования выявлен и максимальный прирост прочности на сжатие бетонного камня. Распределение по размерам частиц цемента при его совместном механоактивировании с графитом является более однородным по сравнению с цементным вяжущим без добавки. В смеси цемента с графитом после совместного 10-минутного механоактивирования наблюдается увеличение содержания зерен средней крупности (5–10 мкм), что положительно сказывается на росте прочности бетона после нормального твердения на 28 сутки (48 МПа).

Ключевые слова: портландцемент, графит, планетарная шаровая мельница, механоактивирование, прочность на сжатие, интенсификация, фракционный состав

STUDY OF INFLUENCE AT PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES AT ACTIVATING OF PORTLAND CEMENT

Prikhodov D.A., Baranov V.N., Nikiforova E.M., Gilmanshina T.R.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: pramid1985@mail.ru

To improve physicomaterial and operational properties of the composite building materials a method of mechanical activation of the concrete mix components in a planetary ball mill was applied. A mechanical activation is becoming more widely used as a highly effective method for improving the physicomaterial properties of concrete and as a mean to reduce to 40% of the quantity of Portland cement in a concrete mix. To activate the cement application of graphite was considered. The regularity of increasing by 2,8 times of the total proportion of particles up to 20 microns comparing to the initial binder grains after 10 minutes of activation was identified, in this case the overall proportion of fraction up to 20 microns corresponding to 100% of weight. The optimal time of mechanical activation (10 min) was found, such time provides the maximum surface area of Portland cement. At such time of the activation the maximum increase of compressive strength of the concrete blocks was identified. Particle size distribution of cement if it is mechanically activated with the graphite is more homogeneous comparing with a cement binder without additives. In the cement mix with graphite after 10 minutes of joint mechanical activation an increase in the content of grains of average size (5–10 microns) is observed, this has a positive effect on the growth of concrete strength after normal hardening during 28 days (48 MPa).

Keywords: Portland cement, graphite, a planetary ball mill, mechanical activation, compressive strength, intensification, fractional composition

Цемент представляет собой тонкомолотый порошок с высокоразвитой удельной поверхностью 350–400 м²/кг и неоднородным фракционным составом [1]. Роль каждой фракции в процессе набора прочности камня зависит от ее содержания в бетонной смеси. Наиболее активной частью портландцемента, влияющей на прирост прочности на начальных стадиях твердения, являются фракции размером 1–20 мкм [3], отличающиеся большим содержанием гексагональных и призматических кристаллов трехкальциевого силиката 3CaO·2SiO₂ (алита), степень гидратации которого на 28 сутки при температуре 20 °С достигает 80% [7]. Трехкальциевый силикат определяет высокую прочность портландцемента.

Более крупные фракции портландцемента представляют собой балластную часть вяжущего и в первые 3–6 месяцев практически не участвуют в наборе марочной прочности бетона [3].

Для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных строительных материалов применяют различные методы предварительной обработки вяжущих компонентов бетонной смеси путем их активирования различными методами: химическими [11], акустическими [4], ультрафиолетовым облучением [9] и т.д. В настоящее время развиваются исследования по электромагнитным методам активации, направленным на интенсификацию гидратации отдельных клинкерных ми-

нералов [4]. Общими недостатками данных методов активирования являются трудоёмкость и потребность в дооснащении технологической цепочки дорогостоящим специальным оборудованием.

Механическое активирование (механоактивирование) находит все более широкое применение в качестве высокоэффективного способа улучшения физико-механических свойств бетонов и сокращения до 40% количества портландцемента в бетонной смеси [5, 10].

В работе исследован процесс механоактивирования портландцемента в планетарной шаровой мельнице с целью исследования его влияния на физико-механические и эксплуатационные свойства бетона. Для активации цемента рассмотрена возможность применения графита.

Материалы и методы исследования

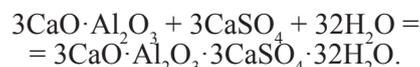
Для механоактивирования применяли портландцемент марки ПЦ-500Д0 производства ООО «Топкинский цемент» с удельной поверхностью 346 м²/кг. С целью активации цемента использовали графит марки ГЛС-3. Механоактивацию портландцемента проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400MA при перегрузке 26,8г, частоте вращения планетарного диска – 400 об/мин, соотношении скоростей 1: – 3. Для уменьшения намола материала к оснастке использовали размольный стакан из хромистой стали. В качестве мелющих тел использовали шары из хромистой стали в количестве 25 шт. диаметром 20 мм и общей массой 998 г. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала – 7,5:1. Время механоактивации вяжущего варьировали от 5 до 20 минут. Для определения размера частиц и удельной поверхности сыпучих материалов использовали лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec с диапазоном измерений от 80 нм до 2000 мкм. Механическую прочность материала оценивали путем определения предела прочности

при сжатии стандартных кубических образцов с длиной ребра 100 мм в соответствии с ГОСТ 10180-2012, проведенного на прессе ВМ-3,5.

Результаты исследования и их обсуждение

Планетарная шаровая мельница обладает наибольшей активирующей способностью за счет действия так называемых сил Кориолиса [2]. Разница скоростей между шарами и размольным стаканом приводит к взаимодействию сил трения и удара и тем самым способствует высвобождению максимальной кинетической энергии [8].

Гранулометрический состав исходных и активированных зерен цемента представлен на рис. 1. Выявлена закономерность увеличения в 2,8 раза суммарной доли частиц размером до 20 мкм в сравнении с исходными зёрнами вяжущего при продолжительности активирования 10 минут, при этом общая доля фракций до 20 мкм соответствует 100% мас. При оценке эффекта активирования учитывалось, что для высокопрочных цементов принято считать достаточным содержание данных фракций не менее 70% мас. [3]. Установлено также трехкратное увеличение содержания частиц цемента размером до 1 мкм. Мелкие фракции (5 мкм и менее) оказывают решающее влияние на прочность цемента в первые сутки твердения, обусловленное высоким содержанием этtringита [6], образующегося в ходе реакции



Трехкальциевый алюминат через 1 сутки нормального твердения успевает прореагировать до 80% [7].

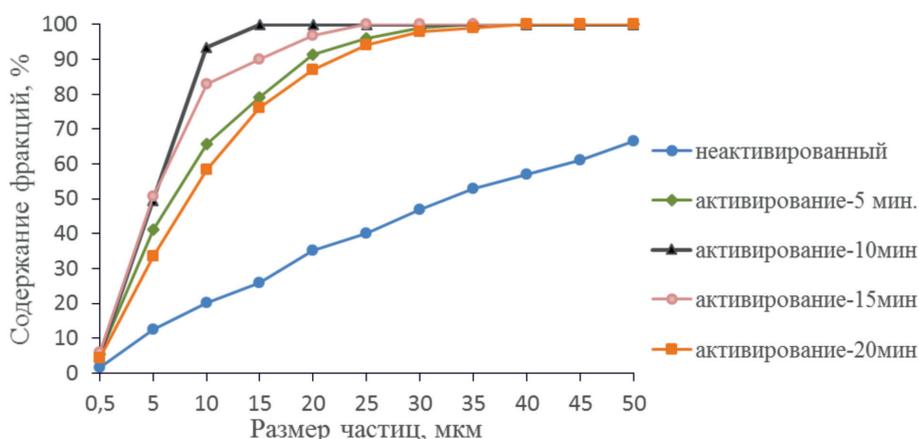


Рис. 1. Зависимость содержания фракций в цементе от продолжительности активирования

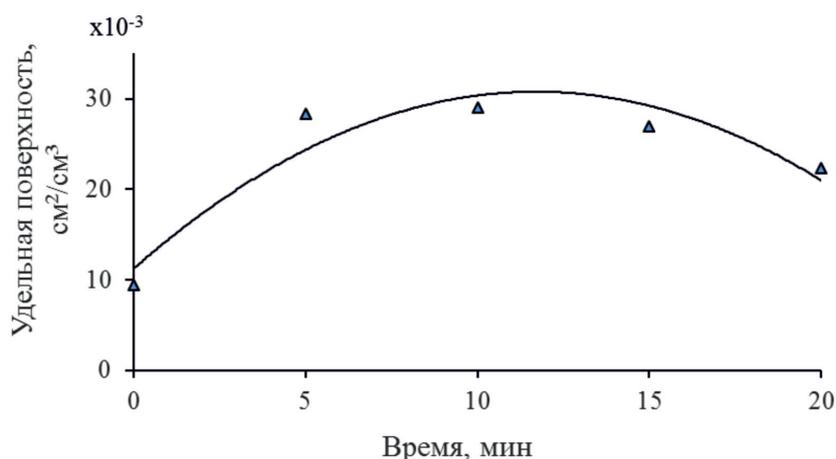


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности цемента от продолжительности активирования

Изменение технологических свойств бетонной смеси и прочности бетонного камня на 28 сутки в зависимости от времени активации

Время активации	Средний размер частиц, мкм	Механическая прочность бетона на сжатие, МПа	Растекаемость цементного раствора, см
0 минут	38,938	38,0	185
5 минут	8,506	30,8	165
10 минут	5,144	48,6	135
15 минут	5,767	35,7	150
20 минут	10,007	24,8	160

Кинетика роста удельной поверхности единицы объема цемента, определение которой производили оптическим методом с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette 22, представлена на рис. 2. Максимум удельной поверхности достигнут при времени механоактивирования 10 минут. При увеличении периода активирования наблюдается закономерное снижение суммарной поверхности порошка за счет агрегации переизмельченных частиц.

Закономерно предположить, что процесс механоактивирования цемента, связанный с изменениями фракционного состава и величины удельной поверхности частиц цемента, положительно отразится на его прочности. Результаты испытаний бетонной смеси на растекаемость, а также физико-механические свойства бетона на 28 суток нормального твердения в зависимости от времени активирования и среднего размера частиц представлены в таблице. Максимальный прирост прочности на сжатие достигнут после 10 минут механоактивирования вяжущего в планетарной ша-

ровой мельнице. При этом водоцементное отношение поддерживалось на постоянном уровне 0,4.

Улучшение прочностных характеристик бетона является следствием повышения количества активных адсорбционных центров на поверхности образующегося порошка цемента, отвечающих за его реакционную активность [8]. Данные центры возникают в результате разрушения молекулярных упаковок на участках дефектов и разрыхлений метастабильной фазы при декомпенсации межмолекулярных сил. Однако эта тенденция наблюдается до определенной величины удельной поверхности и дальнейшая обработка цемента в планетарной мельнице (более 10 минут) приводит к потере активности. Установленные закономерности увеличения активности цементных частиц от времени обработки в активаторе находят подтверждение [6, 12].

Выявлено уменьшение растекаемости цементного раствора с уменьшением среднего размера частиц цемента (таблица). Это подтверждает тот факт, что увеличение

удельной поверхности цемента приводит к уменьшению толщины гидратного слоя вокруг цементного зерна [7]. При повышении тонкости помола цемента с целью сохранения подвижности цементного раствора выявлена необходимость либо увеличения расхода воды, либо применения механоактивирования цемента в присутствии модифицирующих добавок [6], а именно графита. Повышение количества воды затворения приводит к снижению прочности цементных композиций и к повышению пористости.

В соответствии с классификацией, предложенной научной школой И.А. Рыбьева [8], графит относится к группе на-

полнителей с нейтральной поверхностью, поэтому он не влияет на количество кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда в цементном растворе. Активацию портландцемента оценивали по изменению его гранулометрического состава.

Механоактивирование графита марки ГЛС-3 осуществлено в планетарной мельнице Retsch PM400MA. Кривые распределения частиц по размерам приведены на рис. 3.

Механоактивация графита способствует увеличению содержания в нем частиц размером до 1 мкм с 3,5 до 6%, при этом наблюдается существенное снижение среднего размера частиц с 60 до 14 мкм.

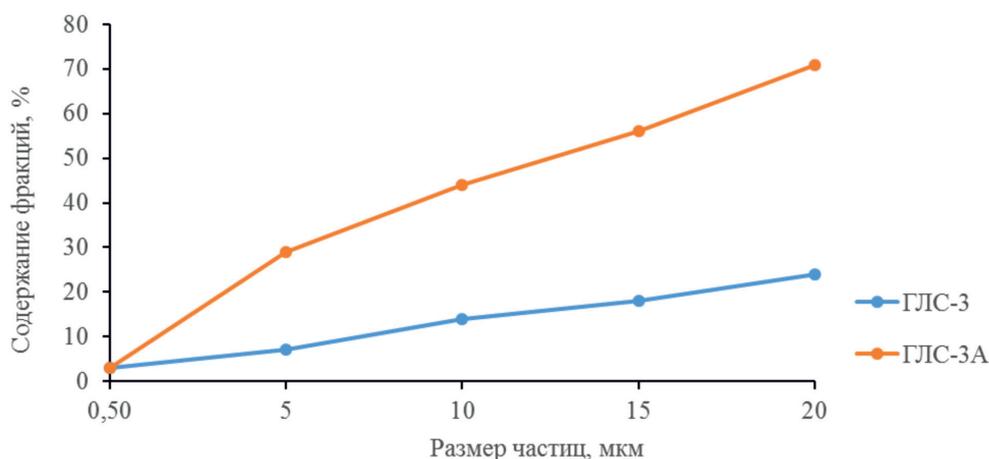


Рис. 3. Фракционный состав графита ГЛС-3 (без активирования) и ГЛС-3А (активированного)

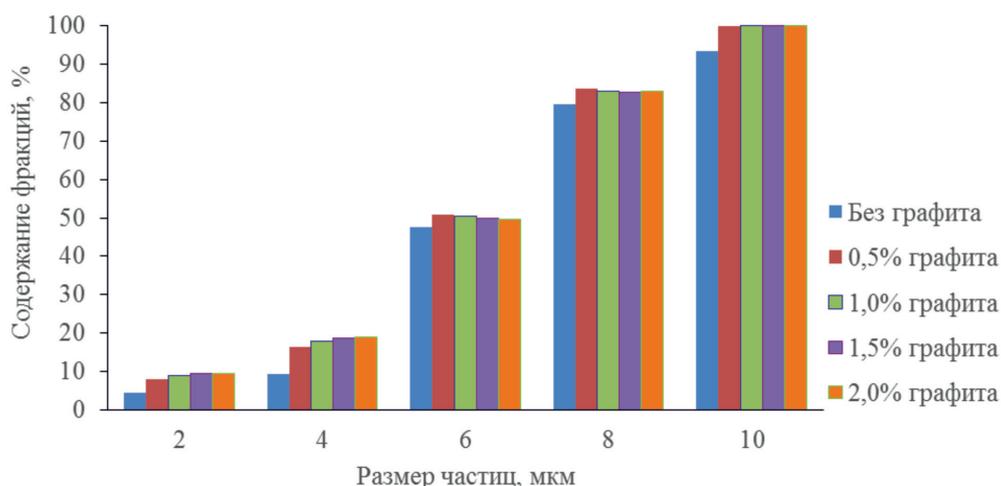


Рис. 4. Изменение фракционного состава смеси цемента с графитом

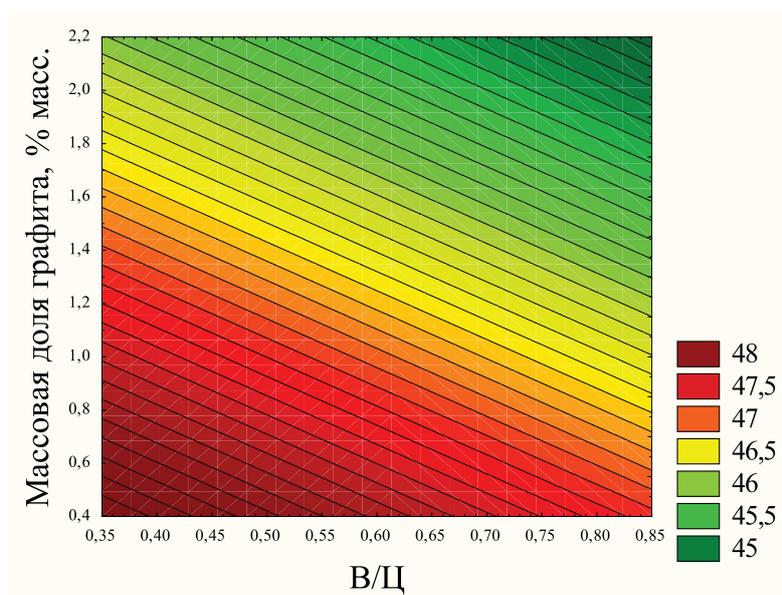


Рис. 5. Зависимость прочности бетона от водоцементного соотношения и содержания графита

С целью дополнительной активации процесса помола цемента исследованы смеси вяжущего с графитом в количестве до 2% мас. Экспериментально установлено, что при содержании графита до 0,5% мас. достигается средний размер частиц смеси цемента с графитом в 5 мкм. Гранулометрический состав смеси цемента с графитом ГЛС-3 после их совместного 10-минутного механоактивирования в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400MA приведен на рис. 4.

Анализ данных (рис. 4) свидетельствует, что распределение по размерам частиц цемента при его совместном механоактивировании с графитом является более однородным по сравнению с цементным вяжущим без добавки.

В смеси цемента с графитом после совместного 10-минутного механоактивирования наблюдается увеличение содержания зерен средней крупности (5–10 мкм), что положительно скажется на прочности бетона.

Зависимость прочности бетона на сжатие после 28 суток нормального твердения от водоцементного соотношения (В/Ц) в бетонной смеси и содержания графита приведена на рис. 5. Водоцементное соотношение варьировалось от 0,4 до 0,8, содержание графита от 0,5 до 2% мас. На фиксированном уровне поддерживали время механоактивирования (10 минут).

Из полученной зависимости следует, что максимальная марочная прочность бетона при сжатии в 48 МПа (на 28 суток в условиях нормального твердения) достигается

при содержании графита от 0,5 до 1,0% мас. и водоцементном отношении от 0,4 до 0,6.

Заключение

Для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных строительных материалов применили метод механоактивирования компонентов бетонной смеси в планетарной шаровой мельнице. Выявлена закономерность увеличения суммарной доли частиц цемента размером до 20 мкм в сравнении с исходными зёрнами вяжущего при продолжительности активирования 10 минут. При увеличении периода активирования выявлен эффект закономерного снижения суммарной поверхности порошка за счет агрегации переизмельченных частиц. Механоактивирование графита способствует увеличению содержания в нем частиц размером до 1 мкм, при этом наблюдается существенное снижение среднего размера частиц с 60 до 14 мкм. Экспериментально установлено, что распределение по размерам частиц цемента при его совместном механоактивировании с графитом является более однородным по сравнению с цементным вяжущим без добавки. При содержании графита от 0,5 до 1,0% мас. и водоцементном отношении в бетонной смеси от 0,4 до 0,6 достигнута максимальная прочность бетонного камня.

Список литературы

1. Афанасьева В.Ф. Эффективность цементов: факторы качества // Технологии бетонов. – 2014. – № 2. – С. 12–15.

2. Буренина О.Н. Влияние способа измельчения на активность ингредиентов бетонной смеси / О.Н. Буренина, Н.Н. Давыдова, А.В. Андреева, М.Е. Саввинова // Электронный научный журнал КубГАУ. 30.09.2015. URL: <http://ej.kubagro.ru/2015/07/pdf/70.pdf> (дата обращения: 30.10.2016).

3. Волженский А.В. Смешанные цементы повторного помола и бетоны на их основе [Текст] / А.В. Волженский, Л.Н. Попов. – Москва: Госстройиздат, 1961. – 107 с.

4. Дворкин Л.И. Активация цементных систем как этап получения качественного бетона [Электронный ресурс] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // M350.ru: сайт. – URL: <http://m350.ru/articles/more/v/id/93> (дата обращения: 04.11.2016).

5. Елькина И.И. Влияние механоактивации цемента на прочность прессованных материалов на основе шламов промывки дробленых магматических пород // Строительство и техногенная безопасность. – 2014. – № 52. – С. 41–46.

6. Ибрагимов Р.А., Пименов С.И. Влияние механохимической активации на особенности процессов гидратации цемента // Инженерно-строительный журнал. – 2016. – № 2. – С. 3–12.

7. Красовский П.С. Физико-химические основы формирования структуры цементных бетонов [Текст] / П.С. Красовский. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2013. – 204 с.

8. Лукутцова Н.П. Теоретические и технологические аспекты получения микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгитосодержащих пород для бетона [Текст] / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин. – Брянск: Изд-во БГИТА, 2013. – 231 с.

9. Ядыкина В.В., Лукаш Е.А. Изменение поверхностных свойств наполнителей и цементных композитов под воздействием ультрафиолетового облучения / Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 50–51.

10. Sarfo-Ansah J. Comparative Study of Chemically and Mechanically Activated Clay Pozzolana / J. Sarfo-Ansah, E. Atiemo, K. Appiah Boakye, Z. Momade // Materials Sciences and Applications. – 2014. – № 5. – P. 86–94.

11. Sobolev K. Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag // Cement&Concrete Composites. – 2005. – № 27. – P. 848–853.

12. Weibel M., Mishra R.K. Comprehensive understanding of grinding aids // Materials. Grinding. – 2014. – № 6. – P. 28–39.

References

1. Afanaseva V.F. Jeftektivnost cementov: faktory kachestva // Tehnologii betonov. 2014. no. 2. pp. 12–15.

2. Burenina O.N. Vlijanie sposoba izmelchenija na aktivnost ingredientov betonnoj smesi / O.N. Burenina, N.N. Davydova, A.V. Andreeva, M.E. Savvinova // Jelektronnyj nauchnyj zhurnal KubGAU. 30.09.2015. URL: <http://ej.kubagro.ru/2015/07/pdf/70.pdf> (data obrashhenija: 30.10.2016).

3. Volzhenskij A.V. Smeshannye cementy povtornogo pomola i betony na ih osnove [Tekst] / A.V. Volzhenskij, L.N. Popov. Moskva: Gosstrojizdat, 1961. 107 p.

4. Dvorkin L.I. Aktivacija cementnyh sistem kak jetap poluchenija kachestvennogo betona [Jelektronnyj resurs] / L.I. Dvorkin, O.L. Dvorkin // M350.ru: sayt. URL: <http://m350.ru/articles/more/v/id/93> (data obrashhenija: 04.11.2016).

5. Elkina I.I. Vlijanie mehanoaktivacii cementsa na prochnost pressovannyh materialov na osnove shlamov promyvki droblennyh magmaticheskikh porod // Stroitelstvo i tehnogennaja bezopasnost. 2014. no. 52. pp. 41–46.

6. Ibragimov R.A., Pimenov S.I. Vlijanie mehanohimicheskoj aktivacii na osobennosti processov gidratacii cementsa // Inzhenerno-stroitelnyj zhurnal. 2016. no. 2. pp. 3–12.

7. Krasovskij P.S. Fiziko-himicheskie osnovy formirovaniya struktury cementnyh betonov [Tekst] / P.S. Krasovskij. Habarovsk: Izd-vo DVGUPS, 2013. 204 p.

8. Lukutcova N.P. Teoreticheskie i tehnologicheskie aspekty poluchenija mikro- i nanodispersnyh dobavok na osnove shungitosoderzhashhikh porod dlja betona [Tekst] / N.P. Lukutcova, A.A. Pykin. Brjansk: Izd-vo BGITA, 2013. 231 p.

9. Jadykina V.V., Lukash E.A. Izmenenie poverhnostnyh svojstv napolnitelej i cementnyh kompozitov pod vozdejstviem ultrafioletovogo obluchenija / Stroitelnye materiala. 2007. no. 8. pp. 50–51.

10. Sarfo-Ansah J. Comparative Study of Chemically and Mechanically Activated Clay Pozzolana / J. Sarfo-Ansah, E. Atiemo, K. Appiah Boakye, Z. Momade // Materials Sciences and Applications. 2014. no. 5. pp. 86–94.

11. Sobolev K. Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag // Cement&Concrete Composites. 2005. no. 27. pp. 848–853.

12. Weibel M., Mishra R.K. Comprehensive understanding of grinding aids // Materials. Grinding. 2014. no. 6. pp. 28–39.