

ТЕРЕШКИН И. П., РУМЯНЦЕВ А. В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И ХИМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ С СУЛЬФАТНО-СИЛИКАТНОЙ ДОБАВКОЙ**

Аннотация. Представлены результаты исследований по влиянию сульфатно-силикатной добавки на физико-механические свойства и химическое сопротивление композитов на основе цементных вяжущих. Показана возможность получения на основе цеолитосодержащей породы добавки, позволяющей повышать прочность композитов в процессе твердения.

Ключевые слова: сульфатно-силикатный продукт, сульфатно-силикатная добавка, цеолитосодержащая порода, цемент, бетоны, модификация, прочность.

TERESHKIN I. P., RUMYANTSEV A. V.

**PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES AND CHEMICAL
RESISTANCE OF COMPOSITES BASED ON CEMENT BINDERS
AND SULFATE-SILICATE ADDITIVE: AN EXPERIMENTAL STUDY**

Abstract. The article provides the test results the effect of sulfate-silicate additive on the physical and mechanical properties and chemical resistance of composites based on cement binders. The tests show a possibility of obtaining an additive based on zeolite-containing rock, which increases the strength of composites at hardening.

Keywords: sulfate-silicate product, sulfate-silicate additive, zeolite-containing rock, cement, concrete, modification, strength.

Современные технологии получения строительных изделий и конструкций на основе цементных бетонов предъявляют постоянно увеличивающиеся требования к сырьевым составляющим бетонов, обеспечивающим: получение самоуплотняющихся, готовых к применению бетонных смесей, позволяющих получать бетонные композиты требуемой прочности в заданные сроки твердения; снижение энергоемкости технологии бетона при одновременном повышении его качества и долговечности; повышение несущей способности и эксплуатационной надежности строительных конструкций на их основе и т. д. [1; 2].

Бетоны, как известно, представляют собой строительные конгломераты, которые получают при совмещении минеральных, органических и комплексных вяжущих с гранулированными заполнителями, изначально образующие готовую к применению бетонную смесь, затем – каменный материал. Заданные состав и свойства бетонной смеси (в последующем бетонного композита) могут быть обеспечены только при стабильном

зерновом составе исходных заполнителей, гарантированного качества вяжущего вещества и комплексной модификацией сырьевых смесей.

В данной работе были проведены исследования влияния сульфатно-силикатной добавки (ССД) на основе цеолитосодержащей породы, полученной по запатентованной технологии [1], на основные физико-механические свойства цементных композитов. Добавку получали путем обжига сырьевой смеси, состоящей из цеолитосодержащей породы Атяшевского месторождения, серной кислоты и воды [1; 2]. При этом цеолитосодержащая порода Атяшевского месторождения имела следующий состав, мас. %: $\text{SiO}_2 - 70.87 \div 58.66$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8.98 \div 12.34$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4.37 \div 6.24$, $\text{CaO} - 10.64 \div 14.51$, $\text{MgO} - 1.84 \div 2.14$, $\text{K}_2\text{O} - 2.48 \div 3.05$, $\text{TiO}_2 - 0.48 \div 1.65$, $\text{Na}_2\text{O} - 0.2 \div 0.85$, $\text{F}_2\text{O}_3 - 0.14 \div 0.56$.

Соотношения компонентов сырьевой смеси для сульфатно-силикатного продукта, мас. %: цеолитосодержащая порода – 40–50; концентрированная серная кислота – 35–40; вода – остальное.

Обжиг сырьевой смеси осуществляли при температуре близкой к 500 °С в течение 40 минут.

Получение добавки (продукта) для цементных вяжущих осуществляли следующим образом: вначале готовили сырьевую смесь – цеолитосодержащую породу размельчали и увлажняли водой. Затем в полученную смесь вводили концентрированную серную кислоту. По истечении одних суток, необходимых для окончания протекания химических реакций, сырьевую смесь подвергали термической обработке при температуре 480÷500 °С в течение 40÷50 минут. После обжига полученный сульфатно-силикатный продукт (сульфатно-силикатная добавка) охлаждали, размалывали и вводили в цементное вяжущее.

В состав получаемого сульфатно-силикатного продукта (ССП) входят реакционноспособные к минералам цемента вещества, позволяющие значительно ускорить гидратацию составляющих цемента и повышать прочность цементных композитов с такой добавкой [1; 2].

Для изучения влияния сульфатно-силикатного продукта на механические и физические свойства цементных композиций были исследованы механические характеристики наполненных композитов и характеристики структуры их порового пространства. Наполняли цементные композиции сульфатно-силикатной добавкой (ССД) в количестве 5 и 9% от массы вяжущего. Водоцементное отношение составляло 0,28. Испытания образцов композиций проводились в возрасте 28 суток после нормального твердения. Результаты определения механических свойств композиций с добавкой приведены в таблице 1. Данные, характеризующие структуру пор цементного камня, представлены в таблице 2.

Физико-механические характеристики композиций

№	Свойство, единица измерения	Композиции без наполнения	Композиции, наполненные ССП в количестве 5%	Композиции, наполненные ССП в количестве 9%
1	Твердость, Т, МПа	154,44	176,94	180,58
2	Модуль деформации, E_{g15} , МПа	2357,84	2863,46	2952,28
3	Равновесный модуль упругости, $E_{уб}$, МПа	22080,35	27634,48	326332,02
4	Условно-мгновенный модуль упругости, E_0 , МПа	24106,71	30282,17	33405,83
5	Доля упругой составляющей в общей деформации, ϵ_y	0,1166863	0,1038918	0,0943891
6	Доля высокоэластичной составляющей деформации, $\epsilon_{вэ}$	0,0056819	0,0048193	0,0043989
7	Доля пластической составляющей деформации, $\epsilon_{пл}$	0,8776318	0,8912889	0,901212
8	Предельная деформация разрушения, $\epsilon_{пр}$	0,01753	0,01653	0,016362
9	Предельная пластическая деформация материала, $\epsilon_{пл.пр}$, МПа·с	0,01562	0,01403	0,01391
10	Коэффициент структуры, $K_{стр.}$	15,61	27,94	24,51
11	Коэффициент энергоемкости материала, $K_{эн}$, Дж/м ³	0,7242	0,892	0,791
12	Коэффициент пластичности, $K_{пл}$	0,0769	0,0753	0,0753
13	Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа	41,31	47,33	48,31

По величине значений твердости и равновесного модуля упругости цементные композиции с сульфатно-силикатной добавкой можно отнести к группе твердых и жестких материалов. Диаграммы сжатия исследуемых композиций, представленные на рисунке 1, и данные, приведенные в таблице 1, показывают, что модуль упругости композиций с добавкой повышается на 30%. По значениям деформационных характеристик, состоящих из упругой, высокоэластичной и пластической составляющих, видно, что у наполненных композиций основными являются пластические, то есть необратимые деформации. Упругое последствие при этом практически отсутствует. Значения предельной деформации разрушения при напряжениях сжатия и предельной пластической деформации позволяют отнести исследуемые композиции к хрупким и непластичным материалам. Подобный вывод подтверждают величины коэффициента пластичности таких композитов.

Характеристики поровой структуры цементных композиций

№	Свойство, единица измерения	Композиции без наполнения	Композиции, наполненные ССД в количестве 5%	Композиции, наполненные ССД в количестве 9%
1	Водопоглощение по массе, $W_b, \%$	13,91	15,6	19,13
2	Объемное водопоглощение, $W_0 \%$	28,81	28,35	31,86
3	Равновесное поглощение, $W_p \%$	8,37	12,92	16,76
4	Истинная пористость, $\Pi_i \%$	29,02	35,34	39,28
5	Коэффициент микропористости, K_M	0,607	0,956	0,981
6	Показатель среднего размера пор, λ_2	2,445	2,204	3,352
7	Однородность пор по размерам, α	0,551	0,654	0,691

По энергоемкости цементные композиции с сульфатно-силикатной добавкой относятся к среднеэнергоемким и обладают достаточно развитой пространственной структурой. Наполнение композиций ускорителем твердения способствует повышению коэффициента энергоёмкости до 25%, что обуславливает их более высокую прочность (см. табл. 1 и рис. 1).

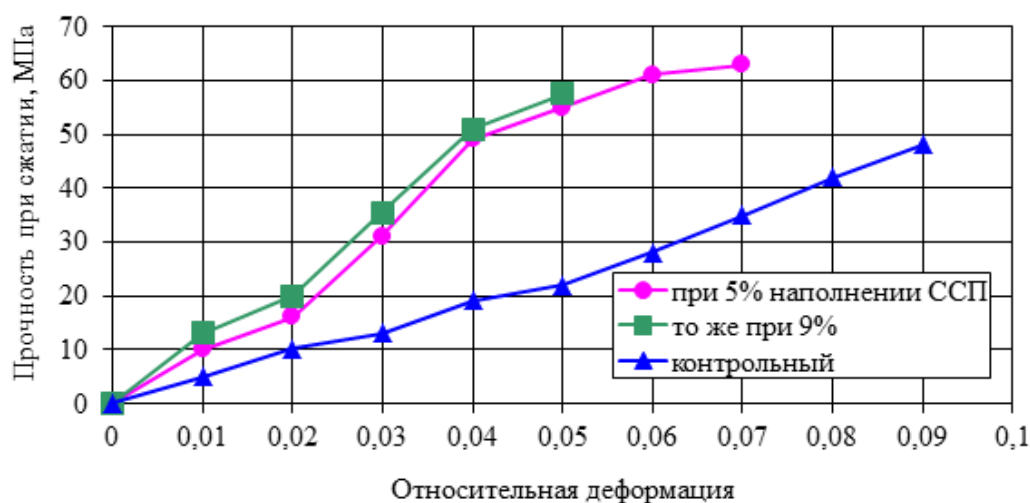


Рис. 1. Зависимость относительных деформаций цементных композитов от напряжений сжатия.

Коэффициент структуры цементных композиций с ССП выше, чем у ненаполненных цементных композиций, почти в два раза. Это может свидетельствовать о более оптимальной организации их поровой структуры. Вместе с тем, наполнение композиций сульфатно-силикатной добавкой приводит к увеличению их водопоглощения и истинной пористости. Увеличение показателей этих характеристик происходит тем значительней, чем выше содержание в цементном вяжущем сульфатно-силикатного наполнителя. Значения коэффициента микропористости и показатель дифференциации пор по размерам таких композитов свидетельствуют о преобладании в поровой структуре цементного камня на

основе композиции с ССП, преимущественно, большего количества микропор и повышении степени их однородности. Однако величина замкнутых пор в них при этом снижается, что может способствовать повышению проницаемости композитов, приводя к снижению химической стойкости, что подтверждается результатами экспонирования в растворе 2%-ной серной кислоты (см. рис. 2, 3). Поэтому в комплексе с разработанной добавкой при изготовлении высокопрочного цементного композита необходимо применять поверхностно-активные вещества – пластификаторы, способствующие снижению водопотребности сырьевых смесей и повышению плотности цементных композитов. Такой подход будет способствовать большему раскрытию потенциала использования разработанного сульфатно-силикатного продукта в цементных системах.

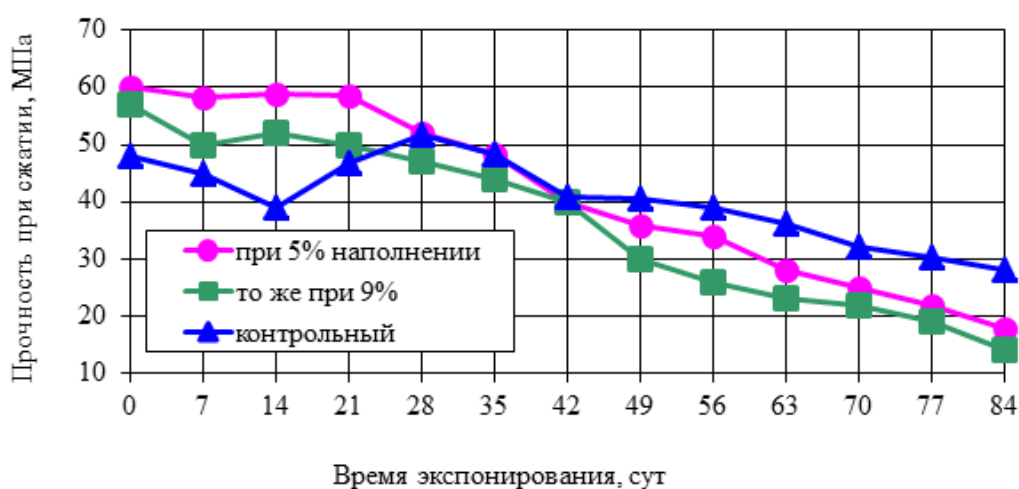


Рис. 2. Влияние сульфатно-силикатной добавки на прочность цементных композиций при экспонировании в 2%-ном растворе серной кислоты.

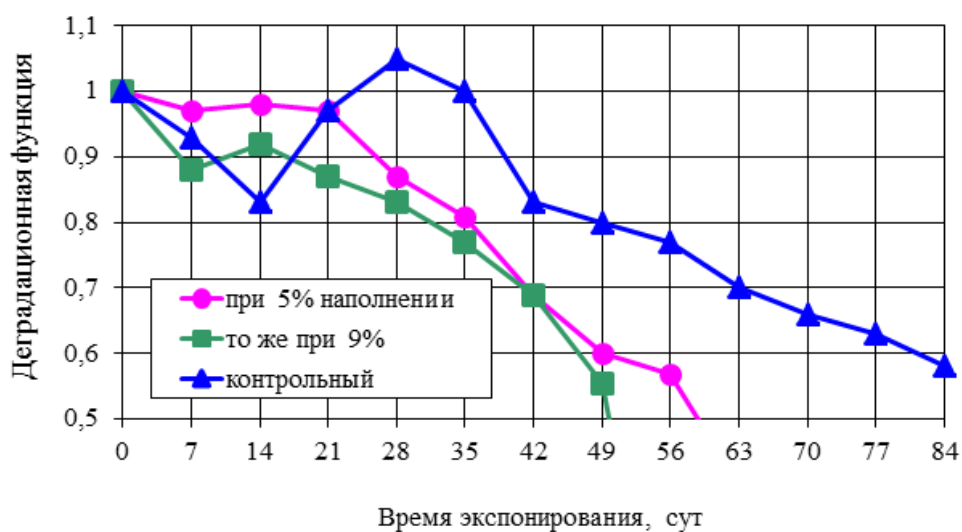


Рис. 3. Химическое сопротивление цементных композиций с сульфатно-силикатной добавкой (среда выдерживания – 2%-ный раствор серной кислоты).

На заключительном этапе исследований по оптимизации цементных композиций с ССД были получены математические модели прочности и пористости цементного камня, которые позволили определить оптимальный состав модифицированного полиминерального вяжущего (МПВ): портландцементный клинкер (90%), добавка-ССД (7,5%), пластификатор (1,1%), остальное – гипсовый камень. Оптимальная тонкость помола комплексного цементного вяжущего составляла 10–12%, что соответствовало рядовой промышленной тонкости помола. Было проведено сравнение свойств композиций на основе МПВ оптимального состава и цементной композиции на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н. В результате было установлено снижение водотвердого отношения до 20%. Прочность при сжатии исследуемых композиций на основе комплексного вяжущего составила на 30% больше прочности контрольных образцов. Доказано, что введение сульфатно-силикатной добавки в минеральные цементные вяжущие открывает новые возможности в получении высокопрочных композитов с нормируемой суточной прочностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терешкин И. П. Разработка вяжущих низкой водопотребности для стендовых технологий: дисс. ...канд. тех. наук. – Саранск, 2001. – 244 с.
2. Кильдеев И. Р., Панчина А. А., Терешкин И. П. Эффективная добавка для цементных сырьевых смесей на основе природных цеолитосодержащих пород Республики Мордовия [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2016. – №5. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/effektivnaya-dobavka-dlya-cementnyx-syrevyx-smesej-na-osnove-prirodnux-ceolitosoderzhashhix-porod-respubliki-mordoviya>.