

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКОЙ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

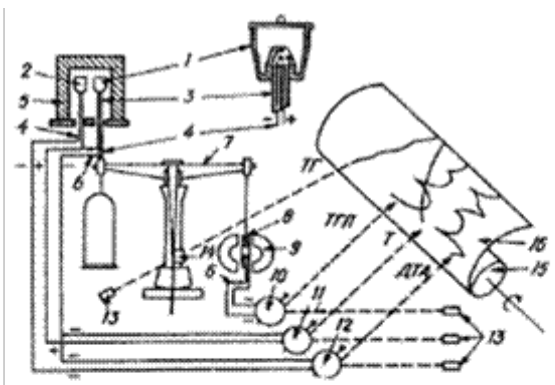
Ксеншкевич Л.Н., Уварова А.И. (Одесская государственная академия строительства  
и архитектуры г. Одесса)

**Проведені фізико-хімічні методи дослідження цементного каменю на в'язучому з добавкою мікрокремнезему, що піддавалось механохімічній активації. Виявлено вплив концентрації мікрокремнезему на міцність цементного каменю на активованому в'язучому.**

По своему химическому составу микрокремнезем состоит в основном из аморфного кремнезема. Размер частиц МК не превышает 0,01-0,1 мкм, что в сотни раз мельче зерен портландцемента. Столь высокая дисперсность МК позволяет ему активно участвовать в процессах структурообразования твердеющего портландцемента, химически взаимодействовать с известью, образующейся при гидратации алита [1]. Появляющиеся при этом новообразования в виде гидросиликатов кальция снижают пористость цементного камня, повышают его прочность.

Задачей исследований было проведение дифференциально-термического анализа (ДТА) цементного камня с добавкой микрокремнезема, вяжущее которого подвергалось механохимической обработке. В качестве контроля испытывались образцы цементного камня, вяжущее которого не подвергалось активации.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Сущность метода заключается в измерении разностей температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении (дифференциальной температуры) [2].



**Рис. 1** Дериватограф Q – 1500D:

1 – тигель для образца; 2 – тигель для инертного вещества; 3 – фарфоровая трубка; 4 – термопары; 5 – электрическая печь; 6 – нескручивающийся провод; 7 – весы; 8 – катушка; 9 – магнит; 10 – гальванометр для ТГП; 11 – гальванометр для измерения температуры; 12 – гальванометр для ДТА; 13 – лампы; 14 – оптическая щель; 15 – цилиндр для фоторегистрации; 16 – фотобумага

В качестве установки для ДТА использовался дериватограф Q – 1500D системы Паулик-Паулик-Эрдей, представляющий собой многофункциональную систему для термического анализа, позволяющую на одной ленте получить термогравиметрическую (ТГ – изменение массы образца при его нагревании), дифференциально-термическую (ДТА) и температурную (Т) кривые.

Прибор, показанный на рис.1, включает аналитические весы, печь, устройство для регулирования температуры печи по заданной программе, тигли для образца и эталона, регулятор напряжения и гальванометрический самописец, работающий по принципу «световой луч — фотобумага».

ДТА проводили с целью определения температуры, при которой изменяется физическое состояние вещества или ее химический состав. Для проведения экспериментальных исследований применялся

чистоклинкерный портландцемент марки 500 (клинкер производства Одесского цементного завода). В качестве активной добавки к портландцементу использовался микрокремнезём (МК) Никопольского завода ферросплавов. Концентрация микрокремнезема в портландцементе колебалась от 0 до 10%. В качестве разжижителя использовался суперпласти-фикатор С-3 в количестве 1% от массы портландцемента.

Скоростная обработка производилась в трибоактиваторе [3] при скорости вращения ротора 2800 об/мин. Для контроля готовились цементные смеси аналогичных составов без скоростного смешения.

Масса образцов становила 1000 мг, чувствительность за шкалой ТГ- 200 мг, за шкалой ДТА – 250 мкВ, за шкалой ДТГ – 500 мкВ. Образцы исследовали в атмосфере воздуха со скоростью нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Проведенный термический анализ контрольных образцов 1 и образцов на мехеноактивированном вяжущем 2 ( в обоих случаях содержание МК=0%, температура твердения  $t=20^{\circ}\text{C}$ ) показал, что первый эндотермический эффект, появляется в области температур 20 –  $455^{\circ}\text{C}$ , с максимумом при температуре  $150^{\circ}\text{C}$ . Вследствие испарения воды для образца 1 потеря массы на этой стадии составляет 5,4%, а для образца 2 – 5,2%.

Второй эндотермический эффект, наблюдается вследствие распада гидроокиси кальция и для образца 1 находится в области температур 455 –  $585^{\circ}\text{C}$ , а для образца 2 – в области температур 455 –  $615^{\circ}\text{C}$ . Потеря массы образцов на этой стадии одинаковая и составляет 1,8%.

Третий эндотермический эффект, соответствующий процессу распада карбоната кальция и выделению воды гидрокарбо-алюмосиликатами, на термограмме образцов проявляется в области температур 615 –  $900^{\circ}\text{C}$ .

Для образца 1 потеря массы на этой стадии составляет – 2 %, а для образца 2 – 3% (рис. 2, 3).

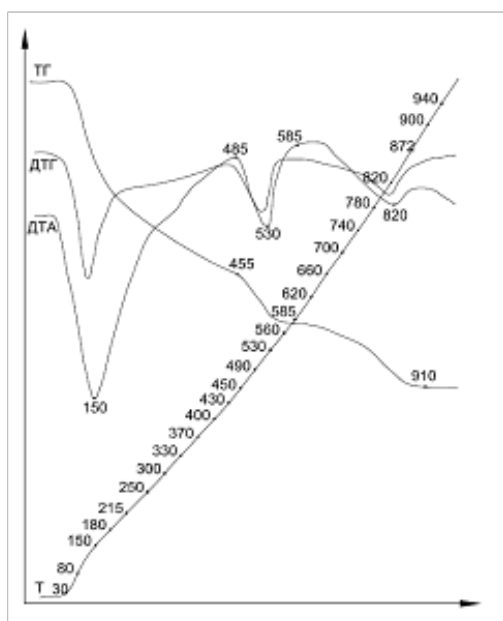
На термограммах образца 3 (содержание МК=10%, контроль) и 4 (содержание МК=10%, вяжущее активированное ) присутствуют три ярко выраженных эндотермических эффекта. Согласно данным дифференциально-термогравиметрического анализа (кривая ДТА) первый эффект на термограммах образцов наблюдается в области температур 20- $470^{\circ}\text{C}$  и соответствует процессу выделения физико- и химически связанной влаги. Второй эндотермический эффект, который проявляется в области температур 470 –  $555^{\circ}\text{C}$ , соответствует процессу распада  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с выделением воды ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Согласно данным термогравиметрического анализа (кривая ТГ) потеря массы образца 3 на этой стадии составляет 0,6%, а для образца 4 она составляет 1%. Это свидетельствует о повышенном содержании в образце 4 несвязанной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

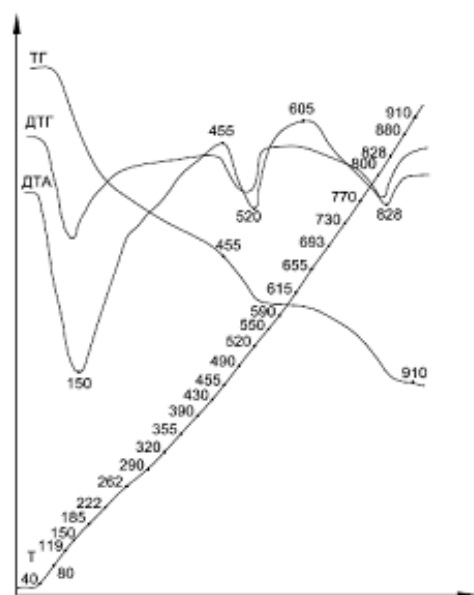
Третий эндотермический эффект проявляется в области температур 600 –  $875^{\circ}\text{C}$  и соответствует процессу распада карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Потеря массы образца 3 на этой стадии составляет 2%, а для образца 4 – 2,3% (рис. 4, 5)

Наряду с ДТА исследовалось влияние механохимической активации и концентрации МК на изменение механических характеристик цементного камня.

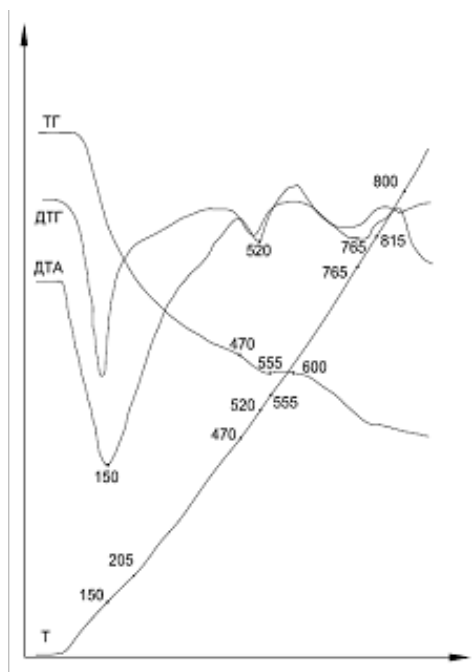
После активации цементосодержащие композиции твердели в нормальных условиях. Испытания образцов проводились через 3, 7, 28 суток.



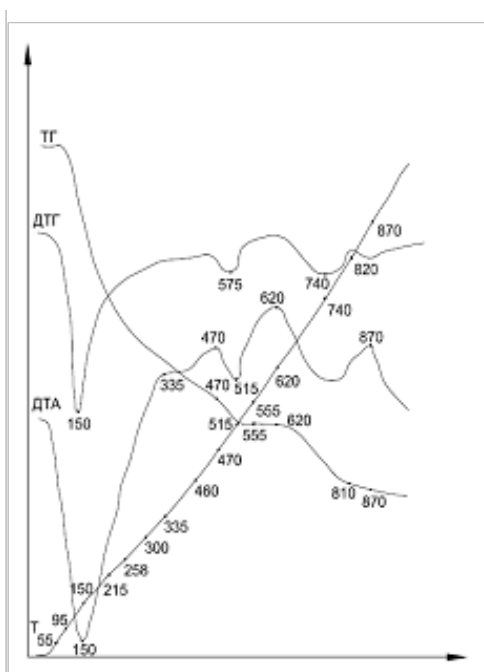
**Рис. 2** Данные термогравиметрического анализа образца 1



**Рис. 3** Данные термогравиметрического анализа образца 2



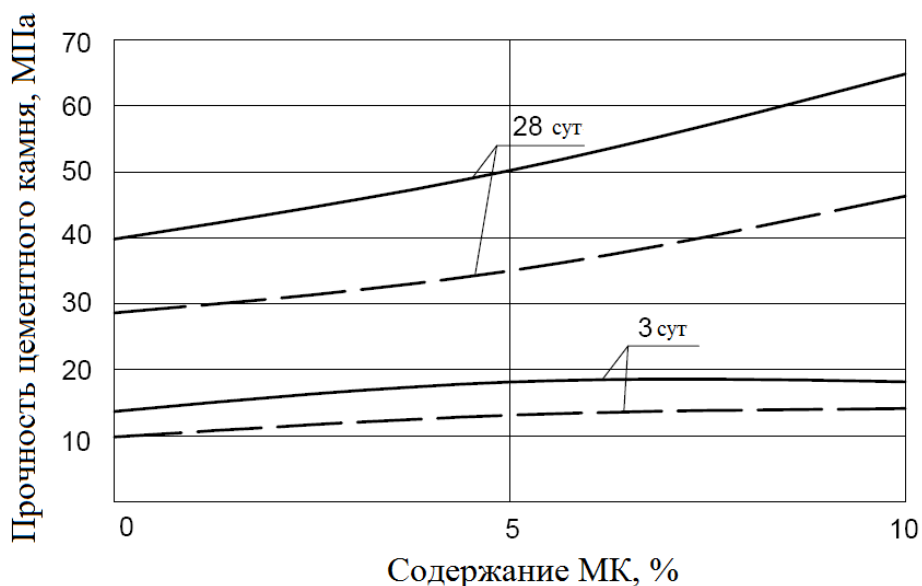
**Рис. 4** Данные термогравиметрического анализа образца 3



**Рис. 5** Данные термогравиметрического анализа образца 4

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что механоактивация цементосодержащих композиций ведёт к повышению прочности цементного камня во всем исследуемом диапазоне (3,7 и 28 суток), рис. 6, 7.

Выявлено влияние микрокремнезема на прочность при сжатии цементного камня на механоактивированном вяжущем. Повышение концентрации микрокремнезема в вяжущем от 0 до 10% приводит к увеличению прочности цементного камня с 39,8 до 64,8 МПа, т.е. больше чем на 60%.



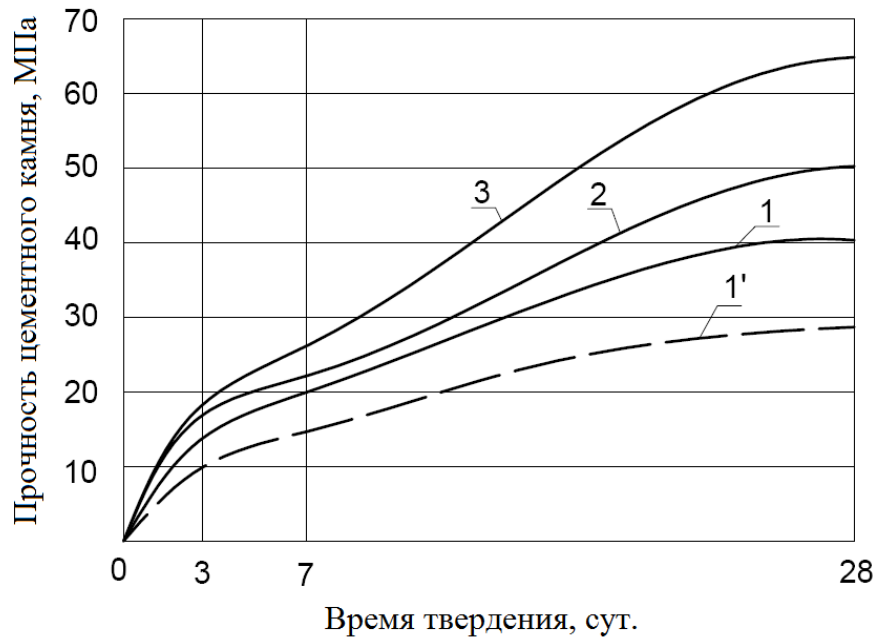
**Рис.6** Влияние содержания микрокремнезема на прочность цементного камня

--- контроль;  
— цементный камень на механоактивированном вяжущем

Механохимическая обработка цементной суспензии, содержащий 10% микрокремнезема, позволяет получить цементный камень с прочностью при сжатии в 2,2 раза выше по сравнению с прочностью контрольных образцов (активация отсутствует, содержание МК=0%).

### **Выводы**

Проведенные опыты подтвердили участие микрокремнезема в физико-химических и физико-механических процессах организации структуры твердеющего цементного вяжущего. Механохимическая активация зёрен цемента и микрокремнезема обеспечивает как ускорение процессов структурообразования, так и повышение механических характеристик цементного камня.



**Рис. 7** Кинетика нарастания прочности цементного камня  
 - - - - традиционного приготовления (контроль);  
 ————— механоактивация  
 Содержание МК: 1', 1 - 0%, 2 - 5%, 3 - 10%

## SUMMARY

**Physical and chemical methods of research a cement stone on knitting with an additive of micro-silica, subject of mechanical activated are conducted. Concentration influence of micro-silica on durability of a cement stone on the activated knitting is revealed.**

### *Литература*

1. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. - №7. – 1992. – С.4-7.
  2. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. /- М.: Наука, 1980.
- Барабаш І.В. Механохімічна активація мінеральних в'язущих речовин.- Навчальний посібник.- Одеса. Астропрінт, 2002. - 100с.