

DOI: 10.12737/article\_5c506202c385c3.43864616

<sup>1,\*</sup>Воронов В.В.<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

\*E-mail: voronoff\_82@mail.ru

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОПОКОВИДНОГО МЕРГЕЛЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОБЕТОНА

**Аннотация.** Пенобетон в настоящее время является одним из эффективных строительных материалов, что обусловлено как комплексом его улучшенных тепло- и механофизических свойств, так и высокой производительностью строительно-монтажных работ при его использовании.

Основными недостатками, ограничивающими применение пенобетона в качестве конструктивно-теплоизоляционного материала, являются низкие прочностные показатели и высокие усадочные деформации, что связано с природой формирования структуры пенобетона. Для решения этой важнейшей задачи необходимо разработать специальные композиционные вяжущие.

Применение специальных композиционных вяжущих нового поколения, в основу проектирования которых заложены принципы, заключающиеся в целенаправленном управлении технологией на всех её этапах: в использовании активных минеральных добавок, разработке оптимальных составов, применении химических модификаторов, использовании механохимической активации компонентов, а также оптимизации процесса структурообразования матрицы за счет интенсификации процессов поризации и твердения, позволит значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики пенобетона.

**Ключевые слова:** пенобетон, композиционные вяжущие, опоковидный мергель, процессы структурообразования, физико-механические свойства.

Наиболее распространенным вяжущим, которое используется во всем мире является портландцемент. Но в ближайшие 20 лет в развитых странах на 80 % изменится номенклатура выпускаемых строительных материалов и потребуются композиционные вяжущие (КВ) применительно к каждой группе композитов нового поколения. Получение высокоэффективных КВ нового поколения сопровождается использованием сложных составов компонентов с целью получения высококачественных бетонов разного функционального назначения с улучшенными, а иногда и с принципиально новыми свойствами и определенной, заранее заданной структурой [1–3].

В основу проектирования современных КВ для пенобетона заложены принципы, заключающиеся в целенаправленном управлении технологией на всех ее этапах: в использовании активных минеральных добавок, разработке оптимальных составов, применении химических модификаторов, использовании механохимической активации компонентов, а также оптимизации процесса структурообразования матрицы за счет интенсификации процессов поризации и твердения, что позволяет получать композиты повышенной прочности с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками [4].

Для придания КВ для пенобетона высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик применяют различные активные минеральные добавки. Обязательным условием эффективного применения минеральных добавок

является их совместимость как с портландцементом, так и с пенообразователем. Важное значение имеет минеральный состав и химическая активность добавок по отношению к портландцементу. По генетическому происхождению все добавки разделены на природные и техногенные, которые претерпели различную обработку и имеют вследствие этого различную энергетическую способность [5]. Как правило, природные добавки в зависимости от генезиса обладают только пуццолановыми способностями разнообразной химической активности.

Особый интерес представляет карбонатно-кремнистая порода – опоковидный мергель, ранее не применяющийся при производстве КВ. Его использование в качестве минеральной добавки позволит расширить сырьевую базу доступного и дешевого сырья, снизить расход энергоемкого и дорогостоящего компонента вяжущего – портландцемента, управлять процессами структурообразования в зависимости от номенклатуры выпускаемых материалов, и создать комфортную среду обитания.

Целью проведенных исследований являлась разработка состава композиционного вяжущего (КВ) с использованием опоковидного мергеля для повышения эффективности пенобетона.

Выполнение экспериментальных исследований проводилось в Белгородском государственном технологическом университете имени В.Г. Шухова на кафедре СММК, в испытательном

центре «БелГТАС-сертитис». При этом использовались существующие базовые методы исследования, включая современные физико-химические методы анализа, РФА, лазерной гранулометрии, растровой электронной и оптической микроскопии и др. Для получения специальных КВ для пенобетона применялась рационально подобранная смесь портландцемента ЦЕМ II/A–Ш 42,5 Н (ГОСТ 31108–2003) ОАО «Себряковцемент» и тонкодисперсного опоковидного мергеля Хворостянского месторождения, находящегося в 30 км от г. Губкина Белгородской области.

Опоковидный мергель (ОМ) представляет собой карбонатно-кремнистую породу, содержащую кальцит – 35–38 %, смешаннослойные глинистые образования – 10–20 %, цеолиты – 10–20 %, опал – до 15% (рис. 1).

Текстура мергелей изотропная, структура пелитоморфнозернистая, глобулярная, реликтово органогенная. Естественная влажность породы – 21–26 %; пористость – около 47 %. Представляется, что именно такая горная порода может быть идеальным компонентом в составе КВ для повышения эффективности пенобетонных для монолитного строительства. Специфический состав этой породы позволяет предположить положительное влияние таких КВ на всех этапах строительства: от формирования структуры твердеющей системы (кратность и стойкость пены, сроки

схватывания) до твердения композитов в условиях строительства и эксплуатации.

Важным свойством минеральных добавок является гидравлическая активность, обуславливающая возможность их применения в составе КВ. В составе опоковидного мергеля ею обладают аморфный кремнезем и цеолиты (табл. 1). Он характеризуется высоким содержанием оксида кремния  $\text{SiO}_2$  (34,92 %) и оксида кальция  $\text{CaO}$  (30,52 %).

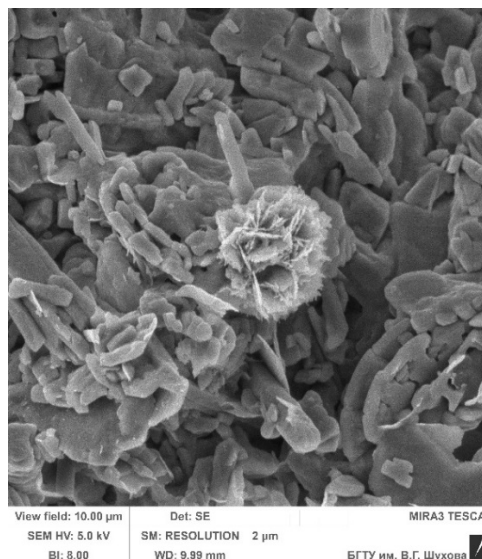


Рис. 1. Микроструктура опоковидного мергеля

Таблица 1

#### Химический состав опоковидного мергеля

Материал	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	ппп
Опоковидный мергель	30,6	4,61	6,31	0,21	1,02	30,52	0,12	0,37	21,9

В результате проведенного РФА было выявлено, что кристаллическая фаза опоковидного мергеля представлена кварцем ( $d = 4,27; 3,353; 2,29; 2,13; 1,98; 1,82 \dots \text{Å}$ ), кальцитом  $\text{CaCO}_3$  ( $d=3,042; 2,847; 2,500; 2,288; 2,096; 1,915; 1,878 \dots \text{Å}$ ), глинистыми минералами (рис. 2)

Высокое содержанием оксидов кремния в составе тонкомолотого ОМ способствует при обычных температурах связыванию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющемуся при гидратации алита с образованием гидросиликатов кальция типа  $\text{CSH}(\text{V})$ , т.е. он обладает пуццолановой активностью и может быть использован при производстве КВ [6].

Таблица 2

#### Активность опоковидного мергеля по поглощению $\text{CaO}$

Вид добавки	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Активность по поглощению $\text{CaO}$ (титрование), мг/г
Опоковидный мергель	469	73,2

В работе определение пуццолановой активности ОМ проводилось по традиционной методике – по количеству  $\text{CaO}$ , которое поглощает 1 г минеральной добавки за 30 суток. Эксперимент проводили до прекращения изменения количества гидроксида кальция, поглощенного минеральной добавкой (табл. 2).

Для установления энергии (электроповерхностных свойств) на поверхности частиц ОМ в воде были измерены электрокинетические потенциалы, играющие важную роль при формировании коагуляционной структуры цементного геля и физико-химических процессов, обуславливающих возникновение кристалло-гидратной структуры затвердевшего КВ [7]. Величины электрокинетического потенциала ОМ определены на оборудовании MALVER ZETASIZER NANO ZS при помощи методики M3-PALS, измерения и расчеты результатов в котором производятся в автоматическом режиме.

Анализ приведенных данных показал (табл. 3), что на поверхности частиц ОМ преобладают отрицательно заряженные активные центры, но

также содержатся доли % положительно заряженных (электронноакцепторных) центров). Средняя величина  $\xi$ -потенциала составляет  $-9,67\text{ mV}$ ,

но усредненные значения  $\xi$ -потенциала не в полной мере объясняют их влияние на процессы структурообразования КВ.

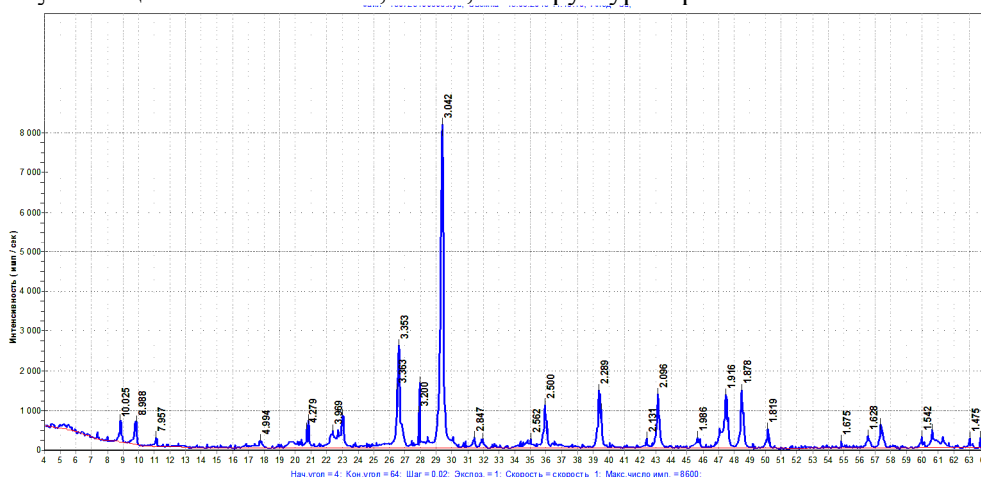


Рис. 2. РФА опоквидного мергеля (ОМ)

Таблица 3

Среднее значение  $\xi$ -потенциала опоквидного мергеля

Материал	$\xi$ -потенциал, mV	ЭП, мкм·см/В·с	$\alpha$ , мкСм/см
Опоквидный мергель	$-9,67 \pm 0,19$	$-0,7581 \pm 0,0144$	$0,0730 \pm 0,0014$

Основным породообразующим минералом ОМ является органогенный кальцит (среднее содержание – 35...38 %), частицы которого содержат на своей поверхности преимущественно положительно заряженные активные центры. Остальные составляющие минералы (среднее содержание – 62...65 %, представленные опалом, смешанослойными образованиями и цеолитом) имеют отрицательно заряженную поверхность частиц. Но ввиду того, что разрушение пород проходит по наиболее слабым местам, в данном случае глинистым минералам, частицы кальцита покрыты последними. Это и предопределяет заряд поверхности частиц мергеля в целом. Поэтому в реальных условиях при взаимодействии компонентов КВ с водой необходимо учитывать влияние на процессы структурообразования как

отрицательно заряженных активных центров на поверхности ОМ, так и положительно заряженных.

Оптимизацию состава и структуры КВ осуществляли поэтапно. С целью установления рационального количества ОМ в состав вяжущего вводили различные его дозировки (от 2,5 до 12,5 %) при соответствующем уменьшении количества портландцемента. Предварительно ОМ был высушен, раздроблен в лабораторной щековой дробилке и измельчен в шаровой мельнице до удельной поверхности  $469\text{ м}^2/\text{кг}$ . Совместный помол компонентов вяжущего осуществлялся в течение одного времени. После помола, используя метод лазерной гранулометрии, определялся гранулометрический состав КВ (рис. 3).

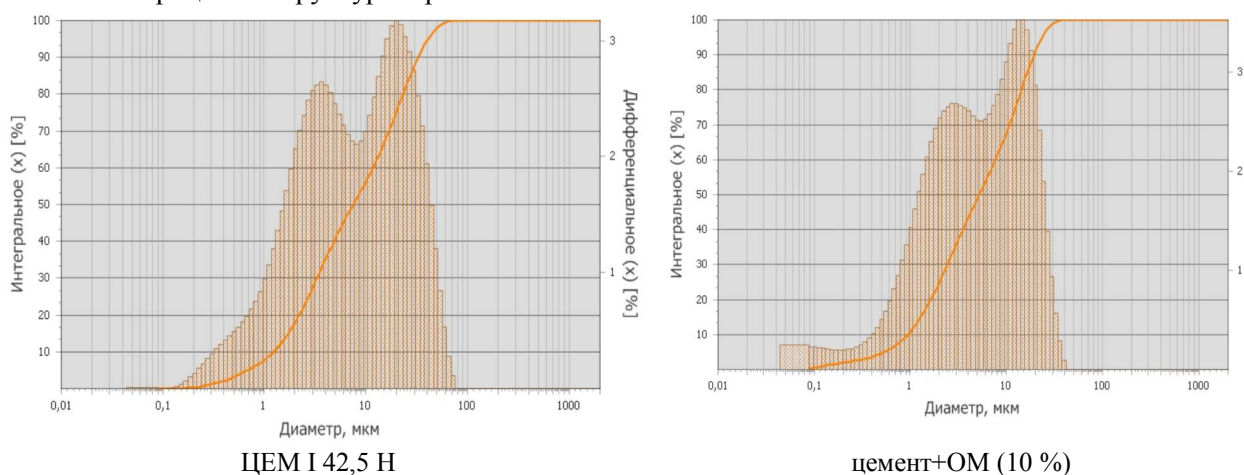


Рис. 3. Гранулометрический состав портландцемента (а) и КВ(б)

Было установлено, что у КВ по сравнению с портландцементом наблюдается смещение графика из области крупных частиц (100 мкм) в область более мелких (до 60 мкм), снижение фракции частиц с 85 % до 75 % в области 3...6 мкм с увеличением мелкой фракции частиц в области 0,06...0,5 мкм, что указывает на повышенную дисперсность, способствующую оптимизации гранулометрического состава КВ, ускорению процесса их структурообразования и, как следствие, повышению прочности. Затем, посред-

ством смешивания КВ с водой, формовались образцы-кубики размером 3×3×3 см (по шесть образцов каждого состава) с уплотнением на встряхивающем столике. Водотвердое отношение (В/Т) для каждого состава было постоянным и составляло 0,24. Через сутки производилась распалубка и извлеченные из форм образцы подвергались тепловлажностной обработке в пропарочной камере по режиму 1+6+1 ч при температуре 80°C, по окончании которой образцы подвергались испытаниям (табл.4)

Таблица 4

#### Физико-механические свойства КВ с добавкой опоковидного мергеля

№ п/п	Состав, масс. %		S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	d ср., мкм	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Рсж, МПа
	Цемент	Опоковидный мергель				после ТВО
1	100	–	515	3.9	1932	49,4
2	97,5	2,5	530	3.7	1920	51,9
3	95	5	560	3.6	1917	52,4
4	92,5	7,5	582	3.5	1892	61,3
5	90	10	608	3.3	1870	64,2
6	87,5	12,5	621	3.1	1862	54,3

Было выявлено, что с ростом содержания ОМ снижается плотность КВ, так как его истинная плотность (2600 кг/м<sup>3</sup>) ниже истинной плотности цемента (3100 кг/м<sup>3</sup>). Рациональное содержание ОМ в составе затвердевшего КВ составило 10 %, что обеспечивает в 1,3 раза прирост прочности по сравнению с цементным камнем.

Для получения сравнительных данных осуществляли совместный помол сырьевых компонентов КВ до удельной поверхности 550 м<sup>2</sup>/кг. Тонкий помол компонентов КВ приводит к уве-

личению их водопотребности и флокуляции частиц при затворении водой, в результате чего значительное количество его зерен не гидратируется. Для улучшения физико-механических свойств КВ применяли суперпластификатор (СП) Muraplast FK 19 (0,1 % от массы цемента), обеспечивающий возможность управления структурообразованием в пластичном состоянии и в процессе твердения. Эффективность СП устанавливали по снижению водопотребности теста нормальной густоты. Добавка вводилась с водой затворения (табл.5).

Таблица 5

#### Составы и физико-механические характеристики затвердевших вяжущих в зависимости от состава

№ п/п	Состав, %		S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Без добавки СП							
	ПЦ	ОМ		НГ %	Сроки схватыв. начало/конец мин	Рсж, МПа, в сроки					
						7 сут	ΔРсж %	28 сут	ΔРсж %	Про пар	Δ Рсж %
СП Muraplast FK 19 (0.1%)											
1	100	-	324	18	28/160	64,8	118	75.9	121	53,0	118
2	100	-	556	18,5	25/186	84,5	154	91.2	146	73.0	164
3	90	10	551	23	15/168	75,3	138	79.3	126	57,4	129

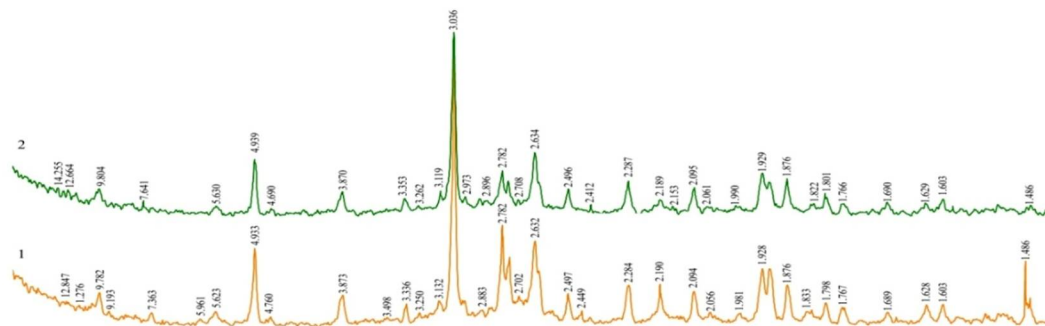
В результате проведенных испытаний было выявлено: при введении СП Muraplast FK 19 определяющее влияние на прочность затвердевшего камня оказывает его дефлокулирующее действие, что сопровождается значительным снижением (на 28–31 %) нормальной густоты теста, ускорением начала схватывания и повышением (на 21–27 %) предела прочности при сжатии

по сравнению с КВ без СП. По сравнению с без добавочным портландцементом предел прочности при сжатии затвердевшего КВ в 7 суточном возрасте увеличивается на 38 %, в 28 суточном возрасте на 26 %, пропаренных образцов на 29 % Достигнутый уровень физико-механических показателей КВ соответствует требованиям к вяжущим

щим, применяемым для производства строительных материалов, изделий и конструкций из пенобетона со значениями предела прочности при сжатии в 28 суточном возрасте 64,8–79,3 МПа.

Эксплуатационные характеристики затвердевших КВ характеризуются микроструктурой и

составом новообразований. В работе были проведены комплексные исследования фазового состава, процессов гидратации и структурообразования затвердевших вяжущих методами РФА и электронной микроскопии. Анализ дифрактограмм гидратированного цемента и КВ с ОМ в возрасте 28 суток, представлен на рис. 4.



1 – ПЦ 3; 2 – ПЦ+ ОМ;

Рис. 4. РФА затвердевших вяжущих: ПЦ (1) и КВ с ОМ (2)

Было выявлено, что основными их составляющими являются: негидратированные клинкерные минералы  $C_3S$  – ( $d=2,76; 2,19.. \text{Å}$ ) и  $C_2S$  – ( $d=2,78; 2,74; 2,19.. \text{Å}$ );  $Ca(OH)_2$  – ( $d=4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69.. \text{Å}$ );  $CaCO_3$  – ( $d=3,85; 3,35; 3,04; 2,78; 2,49; 2,28; 2,09; 1,93.. \text{Å}$ ); эттрингит – ( $d=9,7; 5,6; 4,92.. \text{Å}$ ); частично закристаллизованный тоберморито-подобный гидросиликат кальция  $CSH(B)$  – ( $d=9,8; 4,9; 3,07; 2,85; 2,80; 2,40; 2,00; 1,83.. \text{Å}$ ); гидроалюминаты и гидроферриты кальция, твердые растворы комплексных соединений и др.

При твердении КВ карбонатные минералы могут химически взаимодействовать с  $C_3A$  и продуктами его гидратации с образованием гидрокарбоалюминатных фаз –  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$  ( $d=7,6; 3,80; 2,86; 1,66.. \text{Å}$ ). Многие отражения новообразований накладываются друг на друга.

Гидратационная активность КВ обеспечивается высокой удельной поверхностью и механически активированными поверхностными слоями зерен цемента и тонких фракций ОМ, а также очень тонкими оболочками (порядка 2 мкм), возникающими в процессе гидратации вяжущих на их зернах, что обеспечивает физико-механические показатели. ОМ в составе КВ приводит к увеличению объемной концентрации гидратных новообразований за счет взаимодействия  $Ca(OH)_2$  с его активными компонентами.

О количественном отношении продуктов гидратации можно косвенно судить по интенсивности дифракционных отражений:  $Ca(OH)_2$  – ( $d=4,93 \text{ Å}$ ). В образцах гидратированного КВ с ОМ интенсивность отражений и количество  $Ca(OH)_2$  убывает в 1,7 раза в сравнении с цементным камнем.

В результате связывания  $Ca(OH)_2$  и вывода его из сферы реакции ускоряется гидролиз клинкерных минералов  $C_3S$  и  $C_2S$  и их количество также существенно уменьшается.

Одновременно увеличивается количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа  $CSH(B)$ , что положительно сказывается на прочности затвердевших КВ. При наличии низкоосновных гидроалюминатов кальция ( $C_2AH_8$ ) в 2 раза меньше образуется эттрингита, чем из алюминатных фаз с основностью 3-4. При разбавлении портландцемента минеральной добавкой снижается процентное содержание  $C_3A$ .

В присутствии СП Muraplast FK 19 в составе КВ с ОМ процесс гидратации ускоряется. В результате кристаллизации различных новообразований, плотно формирующихся на поверхности зерен ОМ, как на подложке, в образцах, затвердевших КВ образуется более плотная и совершенная, без видимых дефектов, микроструктура. Происходит более густое зарастание межзернового пространства и пор, что приводит к повышению прочности затвердевших КВ по сравнению с гидратированным цементом (рис. 5).

Таким образом, приведенные в статье результаты исследований подтвердили возможность использования ОМ в качестве минеральной добавки в составе КВ. Наличие в его составе цеолита и опала, наряду с кальцитом и смешанно-слоистыми образованиями, позволяет ускорить процесс схватывания смеси в оптимальном временном параметре. При твердении КВ аморфные составляющие ОМ реагируют с выделяющимся при твердении алита  $Ca(OH)_2$ , формируя гидросиликаты кальция второй генерации и другие новообразования, уплотняющие микроструктуру

твердеющей матрицы и, как следствие, повышающие стабильность композиций. КВ с опоковид-

ным мергелем можно рекомендовать при производстве пенобетона для монолитного строительства.

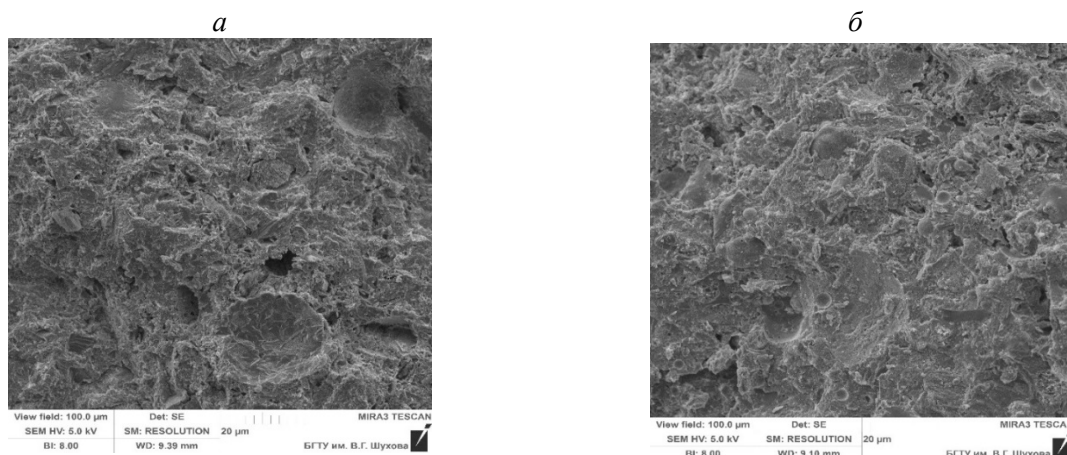


Рис. 5. Микроструктура гидратированного цемента (а) и КВ с ОМ (б)

**Источники финансирования.** Государственная программа Российской Федерации «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы, Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, в рамках Плана фундаментальных научных исследований Минстроя России и РААСН, тема 7.5.1.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.: Изд. АСВ, 2006. 526 с.

2. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего, будущего // Строительные материалы. 2013.

*Информация об авторах*

**Воронов Василий Васильевич**, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: voronoff\_82@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в декабре 2018 г.

© Воронов В.В., 2019

*1.\*Voronov V.V.*

*<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov  
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46*

*\*E-mail: voronoff\_82@mail.ru*

#### COMPOSITE BINDERS WITH THE USE OF MARL FOR THE PRODUCTION OF FOAM CONCRETE

**Abstract.** Currently, the foam concrete is one of the most effective building materials, due to its improved thermal and mechanical properties, high performance of construction and installation works during its utilization.

The main disadvantages that limit the use of foam concrete as a structural and thermal insulation material are low strength characteristics and high shrinkage deformation. This is due to the nature of formation the foam concrete structure. To solve this important problem, it is necessary to develop special composite binders.

*The use of special composite binders of new generation, the design of which is based on the following principles: the use of active mineral additives, the development of optimal compositions, the use of chemical modifiers, the use of mechanochemical activation of components, as well as the optimization of matrix formation process due to the intensification of curing process and hardening will significantly improve the physical, mechanical and operational characteristics of the foam concrete.*

**Keyword:** foam concrete, composite binders, marl, processes of structure formation, physical and mechanical properties.

#### REFERENCES

1. Lesovik V.S. Improving the efficiency of production of building materials, taking into account the genesis of rocks. M.: Izd. ACV. 2006, 526 p.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimov N.R. Construction and mineral binders of the past, present, future. Construction materials, 2013, no. 5, pp. 57–59.
3. Sakharov G.P., Skorikov E.P. Non-autoclaved energy-efficient porous concrete of natural hardening. News of universities. Building, 2005, no. 7, pp. 49–54.
4. Shakhova L.D. Foam concrete technology. Theory and practice: monograph. M.: Publishing house Association of construction universities, 2010, 248 p.
5. Lesovik V.S., Shakhova L.D., Kucherov D.E. Classification of active mineral additives for composite binders, taking into account their genesis. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2012, no. 3, pp. 10–14.
6. Mchedlov-Petrosyan O.P. Chemistry of non-organic building materials. M.: Stroizdat, 1989, 304 p.
7. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Surface forces. M: Science. 1985, 398 p.

#### *Information about the authors*

**Voronov, Vasily V.** Postgraduate student. E-mail: voronoff\_82@mail.ru. Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova Str. 46.

*Received in Desember 2018*

#### **Для цитирования:**

Воронов В.В. Композиционные вяжущие с применением опоковидного мергеля для производства пенобетона // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. №1. С. 21–27. DOI: 10.12737/article\_5c506202c385c3.43864616

#### **For citation:**

Voronov V.V. Composite binders with the use of marl for the production of foam concrete. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2019, no. 1, pp. 21–27. DOI: 10.12737/article\_5c506202c385c3.43864616