

Кинетика твердения геополимерного вяжущего на основе горных пород

Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза

Аннотация: Исследовано влияние различных факторов на кинетику твердения геополимерного вяжущего на основе измельченных отходов добычи и переработки магматических горных пород. В качестве факторов, определяющих темпы набора прочности, исследованы вид и дозировка минеральных добавок к вяжущему – доменный гранулированный шлак, а также состав активатора твердения, дисперсность компонентов и температура твердения. Получены аналитические зависимости, описывающие влияние исследованных факторов на прочность геополимерных вяжущих.

Ключевые слова: геополимер, кинетика твердения, отходы добычи и переработки магматических горных пород, доменный шлак.

Предложенный французским исследователем термин «геополимер» [1] означает неорганический полимерный материал, который получают в результате активации щелочными или кислотными компонентами алюмосиликатных или других сырьевых материалов. В качестве сырья для получения геополимеров используются шлаки, золы, метакраун, полевошпатные породы [1, 2].

Одной из причин сдерживающих широкое применение этих вяжущих является недостаточно полное представление о процессах, протекающих в геополимерах при их твердении и эксплуатации [1, 3].

Важным аспектом структурообразования вяжущих считается кинетика их твердения. Исследование влияния различных факторов на кинетику твердения - один из способов изучения процессов структурообразования [4]. Кроме того, темпы набора прочности являются основным технологическим свойством вяжущих и материалов на их основе.

Цель работы - исследование влияния различных факторов на прочность и кинетику твердения геополимерных вяжущих на основе измельченных отходов дробления гранита с добавкой гранулированного шлака.

Для исследований было использовано геополимерное вяжущее на основе измельченного отсева гранита с добавкой гранулированного шлака ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», которая измельчалась до различной удельной поверхности. В качестве активатора твердения применялось натриевое жидкое стекло с $M_c=2,7$, в которое вводилось различное количество NaOH для снижения силикатного модуля.

Для изготовления бетона использовались отсев дробления гранитного щебня фракций 2,5-0,63 мм и кварцевый песок фракции 0,16-0,63 мм.

Анализ прочности при сжатии R геополимерного вяжущего на основе измельченного гранита с 25 % добавкой шлака при различной удельной поверхности этих компонентов вяжущего (см. таблицу) показал, что кинетика твердения может быть описана уравнением вида $R = (\exp(a + b \cdot \ln \tau))^2$, где a и b – эмпирические коэффициенты; τ – продолжительность твердения, сут. Значения коэффициентов уравнений для вяжущих с различной удельной поверхностью приведены в таблице.

Таблица

Прочность растворов, приготовленных на вяжущих с различной удельной поверхностью компонентов

№ состава	Удельная поверхность компонентов, m^2/kg		Прочность при сжатии, МПа, при испытании в различные сроки			Коэффициенты уравнения	
	гранит	шлак	3 сут	7 сут	28 сут	a	b
1	200	200	6,4	11,8	29,8	0,350	0,546
2	200	300	7,8	13,6	33,4	0,321	0,676
3	200	400	9,5	16,1	35,9	0,301	0,793
4	300	200	7,3	12,9	31,4	0,327	0,640
5	300	300	9,8	16,1	33,8	0,290	0,806
6	300	400	12,4	18,4	38,6	0,260	0,963
7	400	200	7,6	13,4	31,3	0,322	0,665
8	400	300	10,1	16,0	36,2	0,286	0,834
9	400	400	12,5	20,1	41,0	0,255	0,997

Статистическая обработка совокупности значений удельных поверхностей гранита $S_{уд}^Г$ и шлака $S_{уд}^Ш$, а также коэффициентов a и b позволила установить следующие зависимости:

$$a = 0,447 - 9,774 \cdot 10^{-4} S_{уд}^Ш + 1,32 \cdot 10^{-6} \cdot S_{уд}^{Ш^2};$$

$$b = 2,36 \cdot 10^{-3} S_{уд}^Ш + 6,69 \cdot 10^{-4} S_{уд}^Г + 2,74 \cdot 10^{-6} \cdot S_{уд}^Г \cdot S_{уд}^Ш + 4 \cdot 10^{-6} \cdot S_{уд}^{Ш^2}$$

Полученные уравнения позволяют оптимизировать тонкость помола отсева дробления гранита и шлака с учетом заданной кинетики твердения геополимерного вяжущего с добавкой 25 % шлака. Для оптимизации дисперсности компонентов вяжущего с другой дозировкой шлака необходимо получение соответствующих экспериментальных данных.

Исследование влияния на прочность мелкозернистого геополимерного бетона варьирования доли шлака в вяжущем в интервале от 15 до 20 %, активатора твердения от 10 до 15 % в пересчете на сухое вещество и дополнительно количества щелочи в активаторе твердения в интервале от 3 до 5 % в пересчете на вяжущее позволило получить математические модели зависимости прочности при различных условиях твердения от перечисленных факторов:

$$R_{60} = 17,2 + 1,4 \cdot X_1 + 2,3 \cdot X_2 - 0,6 \cdot X_3;$$

$$R_{80} = 29,088 + 4,5375 \cdot X_1 + 2,2375 \cdot X_2,$$

где R_{60} , R_{80} – прочность мелкозернистого бетона, твердевшего в течение 16 часов при температуре 60 и 80 °С, соответственно;

X_1 , X_2 , X_3 , – соответственно доля шлака в вяжущем, дозировка активатора и количество щелочи в относительных единицах.

Кинетика твердения геополимерных материалов определяется скоростью деструкции сырьевых материалов в гиперщелочной среде и синтезом новой структуры полимерного типа [1]. Общеизвестно, что на эти

процессы определяющее влияние оказывают рецептурный и температурный факторы. Однако структурообразование геополимерных и других видов вяжущих в значительной степени зависит от деструктивных процессов, которые протекают одновременно с геополимеризацией. Одна из возможных причин образования дефектов структуры - аутогенная усадка, которая в геополимерном вяжущем намного выше, чем в портландцементе [5, 6].

Дискуссия о сбросах прочности твердеющих вяжущих началась еще в 30-е годы прошлого столетия [7]. Однако, несмотря на значительный объем результатов системных исследований [8, 9], большинство исследователей не признают немонотонный характер твердения вяжущих, а колебания прочности объясняют неоднородной природой материала.

Исследования кинетики твердения геополимерного мелкозернистого бетона были проведены на мелкозернистом бетоне, образцы из которого испытывались в течение 28 суток каждые сутки. В каждый срок испытывалось по 2 образца. Результаты определения прочности и график изменения средних значений приведены на рисунке.

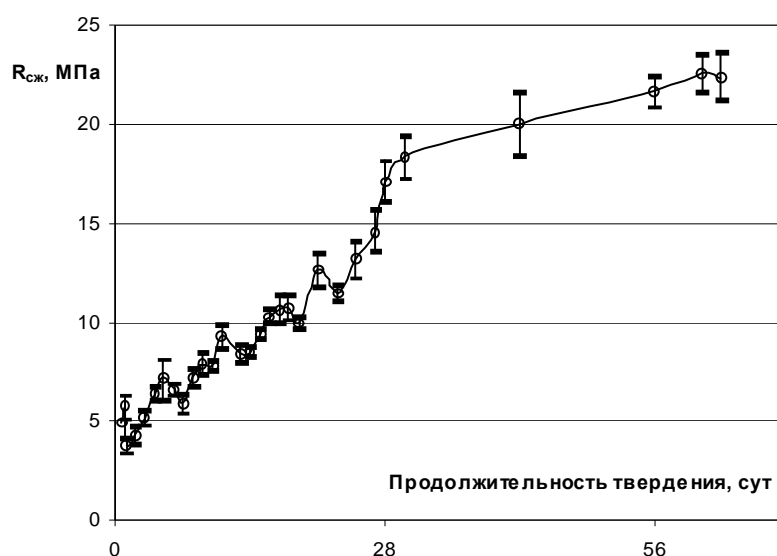


Рис. – Прочность мелкозернистого геополимерного бетона и график изменения средних значений

На рисунке видно, что немонотонный характер роста прочности геополимерного бетона нельзя объяснить только статистической погрешностью. Для объяснения немонотонного роста прочности возможно использование гипотезы циклического накопления макродефектов в геополимерной матрице в результате развития аутогенной усадки в стесненных условиях и роста внутренних напряжений с последующим «залечиванием» образовавшихся трещин за счет диффузионного переноса [10] в них цементирующего вещества.

Полученные аналитические зависимости, описывающие влияние исследованных факторов на прочность геополимерных вяжущих, позволяют формализовать требования к технологическим режимам производства геополимерных строительных изделий и конструкций.

Литература

1. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications, 4th edition. Saint Quentin, France: Geopolymer Institute, 2015. 644 p.
2. Muttashar M., Lokuge W., Karunasena W. Geopolymer concrete: the green alternative with suitable structural properties // 23rd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials. Byron Bay, Australia. 2014. pp. 101-106.
3. Шляхова Е.А., Акопян А.Ф., Акопян В.Ф. Применение метода рентгенофазового анализа для изучения свойств модифицированного шлакощелочного вяжущего // Инженерный Вестник Дона, 2012, №4, Ч.2 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395/.
4. Eroshkina N., Korovkin M. The Effect of the Mixture Composition and Curing Conditions on the Properties of the Geopolymer Binder Based on Dust Crushing of the Granite // Procedia Engineering. 2016. Vol. 150. pp. 1605-1609.
5. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. Усадка геополимерного вяжущего на различных этапах его структурообразования // Инженерный вестник Дона, 2016, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3620.

6. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. Влияние параметров состава минерально-щелочного вяжущего на прочность и усадку бетона // Вестник ВолгГАСУ. Серия: Строительство и архитектура. 2012. № 27. С. 78-83.

7. Кинд А.В., Журавлев В.Ф. Электропроводность твердеющего цемента // Цемент. 1932. № 9-10. С. 21-26.

8. Малинина Л.А., Залипаев И.В. Исследование кинетики роста прочности бетона в процессе пропаривания // Вопросы общей технологии и ускорение твердения бетона. М. : Стройиздат, 1969. С. 102-115.

9. Рост прочности бетона при пропаривании и последующем твердении / Под ред. С.А. Миронова. М.: Стройиздат, 1973. 95 с.

10. Калашников В.И, Ананьев С.В., Калашников С.В. Структурно-топологический анализ композиционных вяжущих // Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Изд-во ПДЗ, 2006. С. 78-84.

References

1. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications, 4th edition. Saint Quentin, France: Geopolymer Institute, 2015. 644 p.

2. Muttashar M., Lokuge W., Karunasena W. 23rd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials. Byron Bay, Australia. 2014. pp. 101-106.

3. Shlyakhova E.A., Akopyan A.F., Akopyan V.F. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №4, Ch.2 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395/.

4. Eroshkina N., Korovkin M. Procedia Engineering. 2016. Vol. 150. pp. 1605-1609.

5. Eroshkina N.A., Korovkin M.O. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3620.



6. Eroshkina N.A., Korovkin M.O. Vestnik VolgGASU. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura. 2012. № 27. pp. 78-83.
7. Kind A.V., Zhuravlev V.F. Tsement. 1932. № 9-10. pp. 21-26.
8. Malinina L.A., Zalipaev I.V. Voprosy obshchey tekhnologii i uskorenie tverdeniya betona [Questions of general technology and the acceleration concrete hardening]. M.: Stroyizdat, 1969. pp. 102-115.
9. Rost prochnosti betona pri proparivanii i posleduyushchem tverdenii [The growth of concrete strength by steaming and later hardening]. Pod red. S.A. Mironova. M.: Stroyizdat, 1973. 95 p.
10. Kalashnikov V.I., Anan'ev S.V., Kalashnikov S.V. Novye energo- i resursosberegayushchie naukoemkie tekhnologii v proizvodstve stroitel'nykh materialov: materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. Penza: Izd-vo PDZ, 2006. pp. 78-84.