

Основными фазами в обожженном продукте являются кварц, рентгеноаморфная фаза, муллит, кристобалит и γ -глинозем. Муллит образуется в незначительном количестве, имеет низкую степень кристалличности, распределен в виде субмикронных включений в аморфной фазе. Диффузные низкой интенсивности характеристические максимумы кристобалита и γ -глинозема характеризуют низкую степень их кристалличности, что обуславливает их высокую активность в качестве пуццолановых составляющих строительных бетонов.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучен минералогический состав каолинов различных марок Мурзинского карьера, показано влияние минералогического состава каолина на свойства шамота.

Список литературы: 1. Шуляк Р.С. Исследование каолина Мурзинского месторождения / [Р.С. Шуляк, В.В. Примаченко, В.Л. Годлевская и др.] // Огнеупоры. – 1985. – № 11. – С. 29 – 34. 2. Шуляк Р.С. Исследование трудносжигающегося мурзинского каолина / Р.С. Шуляк, В.В. Примаченко, Э.Л. Карякина // Огнеупоры. – 1990. – № 3. – С. 20 – 25. 3. Августинник А.И. Керамика / А.И. Августинник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 4. Кашкаев И.С. Производство глиняного кирпича / И.С. Кашкаев, Е.Ш. Шейнман. – М.: Высшая школа, 1970. – 284 с. 5. Павлов В.Ф. / Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 193с.

Поступила в редколлегию 26.07.11

УДК 691.175:519.2

С. КОВАЛЬ, докт. техн. наук, проф.,
Варминско-Мазурский Университет, Ольштын, Польша

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТРИЦЫ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЕЙ «СМЕСЬ – ТЕХНОЛОГИЯ – СВОЙСТВА»

Моделюється вплив золи винесення (її кількості і дисперсності) спільно з суперпластифікатором на параметри реології цементної системи – пластичну в'язкість і граничну напругу зрушення, які визначають технологічні властивості бетонних сумішей, що самоуплотнюються.

Моделируется влияние зола уноса (ее количества и дисперсности) совместно с суперпластификатором на реологические параметры цементной системы – пластическую вязкость и предельное напряжение сдвига, определяющие технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей.

Influence of fly ash (it amount and dispersion) is modeling joint with a superplasticizer on the rheological parameters of the cement system – plastic viscosity and yield value, which qualificatory technological properties of self-compacting concrete mixture.

Современное инновационное строительство связано с использованием «самоуплотняющихся» бетонов – SCC (Self-Compacting Concrete), способных уплотняться без вибрации в густоармированных конструкциях, что определяет ряд существенных преимуществ перед обычными – экономия рабочей силы, легкость перекачиваемости бетононасосами и др. [1].

В общем виде качество смеси SCC зависит от того, удастся ли подобрать соответствующие соотношения параметров τ_0 – предельного напряжения сдвига и η – пластической вязкости, параметров, входящих в двухпараметрическую модель Бингама: $\tau = \tau_0 + \eta\gamma'$, где γ' – градиент деформаций. Требования к параметрам τ_0 и η будут зависеть от вида бетонируемого элемента. Слишком высокое значение какого-либо из реологических параметров приводит к невозможности выполнения условия самоуплотнения [2].

Повышение текучести (ограничение границы предельного напряжения сдвига τ_0) достигается в первую очередь за счет использования суперпластификаторов (SP). Однако выполнение этого условия за счет увеличения дозировки SP сверх оптимальной приводит к проблемам со стабильностью смесей. Для регулирования вязкостью смесей используются стабилизирующие добавки и минеральные компоненты [3].

Исследовано влияние переменных концентраций суперпластификатора поликарбоксилатного типа ($SP = X_2 = 0,40 \pm 0,30$ % от массы цемента) и наполнителя в виде золы уноса ($PI = X_1 = 30 \pm 10$ %) на реологические параметры минеральной матрицы самоуплотняющегося бетона, что обусловлено непосредственной связью характеристик матрицы с технологическим качеством и эксплуатационными свойствами бетонов SCC.

Так как удельная поверхность золы-уноса («*popiół lotny*» – *пол.*) польских ТЭЦ изменяется до 3 раз в зависимости от характеристик угля, технологии сжигания и типа фильтров [4], проанализировано влияние дисперсности золы уноса на реологические параметры цементной матрицы.

Для получения разных фракций использована зола унос тепловой станции «KWIDZYN S.A.» с содержанием несгоревшего угля менее 2%. Зола с исходной удельной поверхностью по Блейну $s = 270$ м²/кг была рассеяна на нормализованных ситах на три группы «монофракций» Φ : «крупная» ($\Phi_{кр} = 70 \div 100$ мкм, $s = 180$); «средняя» ($\Phi_{ср} = 45 \div 70$ мкм, $s = 260$) и «мелкая»

($\Phi_{\text{мел}} = 5 \div 45 \text{ мкм}$, $s = 320$), из которых были также получены бинарные и тройные смеси. В этом случае практически в два раза изменялась её удельная поверхность ($s = 200 \dots 500 \text{ м}^2/\text{г}$). Исходная зола содержала фракции ($24 \% \Phi_{\text{кр}} + 21 \% \Phi_{\text{ср}} + 55 \% \Phi_{\text{мел}} = 100$).

Для оценки влияния фракционного состава золы по специально синтезированному плану эксперимента [5], содержащему 15 опытных точек, варьировались доли трех фракций карбонатного наполнителя, обозначенных далее как крупная – V_1 , средняя – V_2 и мелкая – V_3 . Смесь фракций ($V_1 + V_2 + V_3$) образует смесевую систему с линейно связанными элементами (их доли связаны равенством $v_1 + v_2 + v_3 = 1$).

Вершины смесевого треугольника соответствуют трем «чистым» компонентам А ($v_A = 1; v_B = v_C = 0$), В ($v_B = 1; v_A = v_C = 0$) или С ($v_C = 1; v_A = v_B = 0$), а стороны – трем двойным системам – смесям А + В ($v_A + v_B = 1, v_C = 0$); В + С ($v_B + v_C = 1, v_A = 0$) или А + С ($v_A + v_C = 1, v_B = 0$).

Функция $Y = (v_1, v_2, v_3)$ может быть отражена как трехкомпонентная диаграмма «состав – свойство» – стандартный инструмент исследований в физической химии силикатов, в металловедении и других химико-технологических науках. Системы с группой смесевых (v_i) и группой независимых факторов (x_i) названы «смесь, технология – свойства»: *MTQ* (*mixture – technology – quality*) [6]. Отображением системы является квадрат, «скользящий» по треугольнику и фиксируемый в семи точках-центроидах (3 угла + 3 середины сторон + центр тяжести).

Полученные экспериментально-статистические модели класса «*MTQ*» структурированы по группам факторов и их взаимодействиям:

$$\begin{array}{|c|} \hline Y= \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline +A_1v_1 \\ +A_2v_2 \\ +A_3v_3 \\ \hline \text{(a)} \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline +A_{12}v_1v_2 + A_{13}v_1v_3 + A_{23}v_2v_3 \\ \hline \text{(b)} \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline +b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2 \\ \hline \text{(d)} \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline +C_{11}v_1x_1 + C_{12}v_1x_2 \\ +C_{21}v_2x_1 + C_{22}v_2x_2 \\ +C_{31}v_3x_1 + C_{32}v_3x_2 \\ \hline \text{(c)} \\ \hline \end{array}
 \quad (1)$$

В полном виде зависимости типа (1) описывают индивидуальное влияние фракций (блок а), взаимодействия в их смеси (b), межгрупповое взаимодействие (c), влияние концентраций СП и наполнителя (d). Для оценки возможного синергизма в рецептурной системе потенциально информативен эффект C_{ij} от смешивания двух фракций в блоке (c).

Реологические характеристики, входящие в формулу Бингама (пластическая вязкость η и предельное напряжение сдвига τ_0), определялись на условно «равноподвижных» цементных пастах. При изменении содержания добавок за счет корректировки количества воды достигался практически одинаковый диаметр ($D = 190 \pm 10$ мм) расплыва цементной пасты из миниконуса высотой 60 мм и диаметром в основании 100 мм.

Влияние исследуемых факторов на вязкость η (Па·с) цементной композиции при малом градиенте сдвига $\gamma' = 0,045 \text{ с}^{-1}$ адекватно описывает зависимость (2) с ошибкой $s_3 = 1,9$ при риске $\alpha = 0,05$:

$$\eta = \begin{matrix} +5,753v_1 & -3,731v_1v_2 & -2,767 v_1v_3 & +1,110v_2v_3 \\ +5,404v_2 & +0,385x_1^2 & \pm 0,0x_1x_2 & -0,411v_1x_1 & -0,136v_1x_2 \\ +5,698v_3 & +0,407 x_2^2 & & -0,741v_2x_1 & +0,211v_2x_2 \\ & & & +0,475v_3x_1 & -0,348v_3x_2 \end{matrix} \quad (2)$$

Анализ зависимости (2) указывает на то, что фракционный состав существенно влияет на вязкость смеси. При этом изменение granulometрии наполнителя приводит к изменению технологических решений о назначении оптимальных дозировок модификаторов.

На основании ЭС-модели (2) методами компьютерной графики в системе *COMPEX* [7] построены диаграммы «Рецептурные квадраты (x_i) на смесевом треугольнике (v_i)» (рис. 1). Свойства композиций, содержащих химическую и минеральную добавку в изменяемых концентрациях, отражаются изолиниями внутри квадрата. В ходе анализа рецептурные квадраты перемещаются по полю смесевого треугольника. Рассматриваемые поля свойств характеризуются обобщающими показателями: максимальным Y_{\max} , минимальным Y_{\min} и их координатами, перепадами и др. [6, 7], которые изменялись в широком диапазоне при переходе от одних фракций к другим.

Анализ координат точек η_{\min} и η_{\max} указывает на существование оптимального соотношения суперпластификатора ($SP = 1,3 \dots 1,6$ %) и наполнителя ($P1 = 25 \dots 40$ %), как и смесей «крупных» и «средних» фракций, обеспечивающих значительное понижение вязкости.

Судя по изолиниям зависимости $\delta = \eta_{\max}/\eta_{\min}$ на треугольнике, чувствительность системы к управлению granulometрией золы возрастает для индивидуальных фракций и снижается в случае бинарных и тройных.

Таким образом, использование многофракционного наполнителя может стабилизировать реологические характеристики бетонной смеси при колеба-

ниях дозировок и самого наполнителя и добавки суперпластификатора.

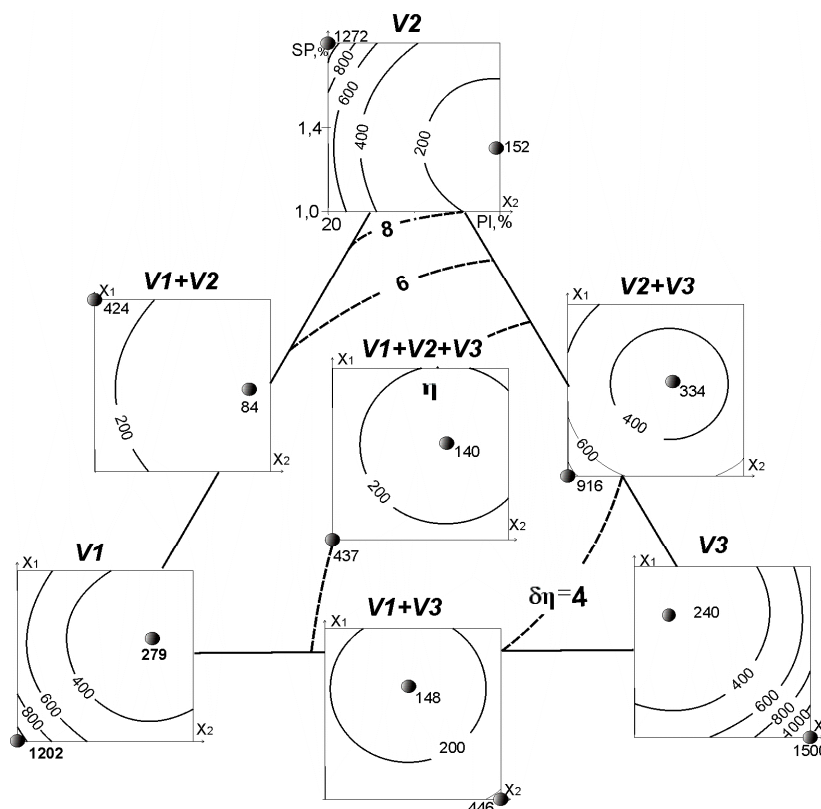


Рис. 1. Анализ влияния модификаторов на вязкость η (Па·с) при изменении фракционного состава золы

Предельное напряжение сдвига τ_0 (текучности) косвенно характеризует прочность внутренних связей между частицами. В структурированных системах для течения необходимо приложить дополнительную силу, соответствующую предельному напряжению сдвига.

Анализ модели τ_0 показал, что модификаторы действуют на предельное напряжение сдвига τ_0 несколько иначе, чем на пластическую вязкость η . В частности, минимум показателя $\tau_{0\min}$ не находится в зоне средних дозировок SP и золы, как следовало из анализа вязкости (рис. 1).

При выборе наполнителя с оптимальной удельной поверхностью учитывались имеющиеся данные [8] об эффективных значениях пластической вязкости ($\eta = 60 - 120$ Па·с) и предельного напряжения сдвига ($\tau_0 = 10 - 60$ Па) самоуплотняющихся бетонов.

С учетом вклада заполнителя в изменение реологических параметров цементной матрицы бетона (в результате повышения сил трения, адсорбции воды из раствора поверхностью заполнителей), выбор области допустимых решений для минеральной матрицы самоуплотняющегося бетона был ограничен условием $\eta \geq 200$ Па·с и $\tau_0 \leq 15$ Па.

На рис. 2 отражены особенности поиска рациональных дозировок суперпластификатора и наполнителя с учетом влияния гранулометрии последнего.

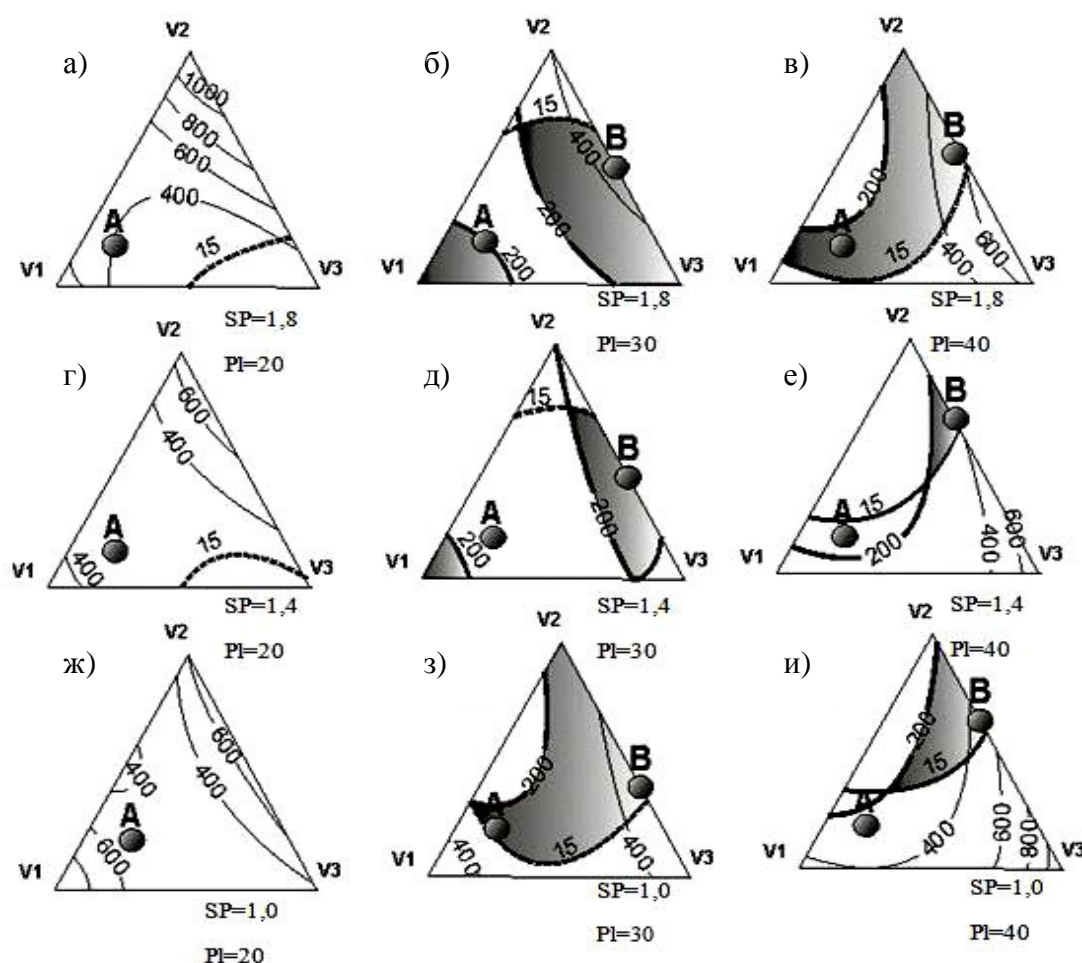


Рис. 2. Девять смесевых диаграмм, иллюстрирующих трансформации областей эффективной гранулометрии наполнителя при регулировании дозировками модификаторов

Внутри смесевых треугольников (рис. 2 а, г, ж), относящихся к низкому содержанию наполнителя ($PI = 20 \%$), одновременное выполнение условий $\eta \geq 200 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и $\tau_0 \leq 15$ не достигается в связи с высокой вязкостью раствора.

С повышением количества наполнителя образуется область эффективной гранулометрии с наилучшими показателями в точке В.

Так, на треугольнике (рис. 2з), который относится к низкому количеству суперпластификатора при содержании наполнителя $PI = 30 \%$, требуемые реологические параметры обеспечиваются в выделенной области, соответствующей или индивидуальной средней фракции или смеси этой фракции с мелкой.

В первом случае оптимальным будет наполнитель V_2 , а во втором – $0,15V_2 + 0,85V_3$.

Зона допустимых решений сохраняется, если вводить дополнительно незначительное количество крупного наполнителя, сокращая при этом содержание среднего и мелкого.

Рациональный гранулометрический состав, включающий наибольшее количество крупного наполнителя: $0,14V_1 + 0,23V_2 + 0,63V_3$.

При повышении количества наполнителя от 30 % до 40 % и одновременного сокращения расхода суперпластификатора искомая зона сокращается (рис. 2е,и) и отвечает только смеси, состоящей из средней V_2 и мелкой V_3 фракций наполнителя, которая наиболее близка к фракционному составу цемента.

Вариант оптимизированный гранулометрии 60 % Φ_{cp} + 40 % $\Phi_{мел}$ (в области «В» на смесевых треугольниках) значительно отличается от состава исходной промышленной золы 24 % $\Phi_{кр}$ + 21 % Φ_{cp} + 55 % $\Phi_{кр}$ (область «А»).

Список литературы. 1. *Okamura H.* Self-compacting concrete / *H. Okamura, K. Ozawa, M. Ouchi* // Journal of advanced concrete technology Structural Concrete. – 2003. – Vol. 1, № 1. – P. 5 – 15. **2.** *Urban M.* Metody projektowania betonow samozagęszczalnych / *M. Urban* // Materiały III Sympozjum Naukowo-Technicznego "Reologia w Technologii Betonu". – 2001. – P. 61 – 71. **3.** *Ściubidło A.* Zagospodarowanie popiołów lotnych z polskich elektrowni i elektrociepłowni poprzez modyfikację popiołów w materiały mezoporowate / *A. Ściubidło, W. Nowak, I. Majchrzak-Kuceba* // Międz. konf. EUROCOALASH. – 2008. – P. 163 – 179. **4.** *Ляшенко Т.В.* Экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация многокомпонентных рецептурно-технологических систем / *Т.В. Ляшенко, С.В. Коваль*. – К.: «Знание», 1990. – 16 с. **5.** *Вознесенский В.А.* Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / *В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков*. – К.: Высшая школа, 1989. – 328 с. **6.** *Wallevik O.H.* Rheology – a scientific approach to develop self-compacting concrete / *O.H. Wallevik* // 3 Int. Symp. on Self-compacting Concrete. – 2003. – P. 22 – 34.

Поступила в редколлегию 26.07.11