

Для цитирования: Иноземцев, А.С. Полые микросферы – эффективный заполнитель для высокопрочных легких бетонов [Текст] / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Промышленное и гражданское строительство. 2013. №10. С.80-83.

УДК 691.322 + 691-405.8

ПОЛЫЕ МИКРОСФЕРЫ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЛЁГКИХ БЕТОНОВ*

Александр Сергеевич Иноземцев¹, Евгений Валерьевич Королев²

¹аспирант, инженер-испытатель НОЦ «Нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «МГСУ», 8-499-188-04-00, InozemtcevAS@mgsu.ru

²д.т.н., проф., советник РААСН, директор НОЦ «Нанотехнологии», ФГБОУ ВПО «МГСУ», 8-499-188-04-00, KorolevEV@mgsu.ru

В работе представлены результаты исследований по применению полых стеклянных и алюмосиликатных микросфер в качестве заполнителя для лёгких бетонов. На основе и моделирования установлены предпосылки получения прочных бетонов с применением полых микросферах. Показаны результаты исследования реологических характеристик разработанных лёгких бетонных смесей. Установлено, что уменьшение суммарной площади поверхности сухих компонентов за счёт введения микросфер в состав мелкозернистых бетонов приводит к снижению подвижности бетонной смеси. Обоснованы причины повышенной водопотребности смесей на полых микросферах и увеличения прочности предлагаемых бетонов при увеличении объёмного содержания лёгкого заполнителя. Указаны преимущества полых стеклянных и керамических микросфер и предпосылки их применения для получения высокопрочных лёгких бетонов.

Ключевые слова: полые микросферы, высокопрочный лёгкий бетон, лёгкий бетон конструкционного назначения

HOLLOW MICROSPHERES IS EFFICIENT FILLER FOR HIGHSTRENGTH LIGHTWEIGHT CONCRETE*

Inozemtcev A.S., Korolev E.V.

The paper presents the results of studies hollow glass and aluminum-silicate microspheres as filler for lightweight concrete. Demonstrates theoretical assumptions for preparation of highstrength lightweight concrete by hollow fillers. Show the results of study of the rheological characteristics developed lightweight concrete. Increasing the volume content of lightweight aggregate increases water demand and strength highstrength lightweight concrete. Identified advantages of hollow glass and ceramic microspheres and prerequisites applications for produce high-strength lightweight concrete. Proved the possibility of the practical implementation production of lightweight concrete with high compressive strength.

Key words: hollow microspheres, highstrength lightweight concrete, lightweight for constructing, efficient filler

ВВЕДЕНИЕ

Повышение требований к строительным материалам по физико-механическим и эксплуатационным свойствам приводит к необходимости по-

* Печатается при поддержке гранта Президента МД-6090.2012.8.

иска эффективных компонентов для их производства. Применение заполнителей, минеральных добавок, модификаторов обосновывается решением конкретных технологических задач: улучшение требуемых показателей функциональных свойств, решение экономических и экологических задач. В настоящее время наиболее актуальным становится направление по разработке многофункциональных строительных материалов, обладающих расширенным набором эксплуатационных свойств. Так, учёными из разных стран [1...3] осуществляются исследования, направленные на разработку технологии производства лёгких бетонов с высокой прочностью. Однако существующая сырьевая база до последнего времени не позволяла добиваться значимых результатов в этом направлении.

Для создания прочных бетонов необходимо обеспечить высокие прочностные показатели заполнителя, цементного камня и границы раздела фаз. Мировой опыт [4...8] показывает, что решения поставленной задачи возможно за счёт создания бетонов на лёгких заполнителях, обладающих высокой удельной прочностью (отношение предела прочности при сжатии к относительной плотности).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе использовались полые микросферы, которые представляют собой серый или белый порошок из сферических частиц размером от 10 до 500 мкм, насыпной плотностью от 150 до 500 кг/м³, прочностью от 10 до 100 МПа и коэффициентом теплопроводности 0,06...0,10 Вт/м·К. Выделяют две группы микросфер: алюмосиликатные (керамические) и стеклянные. Их химический состав определяется химическим составом сырьевых компонентов и способом получения. Алюмосиликатные микросферы (ценосферы) добывают на ТЭС, а стеклянные микросферы производятся путём принудительного пропускания мелких частиц стеклянной шихты, содержащих порообразователь, через высокотемпературную зону [9].

Типичный химический состав полых стеклянных и алюмосиликатных микросфер представлен в табл. 1 [10, 11].

Табл. 1. Химический состав стеклянных и алюмосиликатных микросфер

Стеклянные микросферы		Алюмосиликатные микросферы	
Оксиды	% (мас.)	Оксиды	% (мас.)
SiO ₂	60...80	SiO ₂	50...65
Na ₂ O	5...16	Al ₂ O ₃	25...35
CaO	5...25	Fe ₂ O ₃	2,5...10
K ₂ O + Li ₂ O	5...16	CaO	0,2...6
MgO	0...15	MgO	0,5...2
MnO ₂	0...10	Na ₂ O, K ₂ O	0,3...4,0
B ₂ O ₃	0...20	Углерод	0,01...2,0
P ₂ O ₅	0...5		

Для исследования физико-химических свойств микросфер использовали тензиометр K100 KRUSS, который позволяет определять смачиваемость порошков методом поднятия жидкости по капилляру (метод Вашбурна). Методом сорбции азота на анализаторе NOVA 2200e Quantachrome определяли объём

ём и размер пор, используя обработку данных по Баррету–Джойнеру–Халенде (Barret–Joynep–Halenda) (ВЖН). Свойства бетонных смесей и бетона определяли по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И СУЖДЕНИЯ

Моделирование прочности композиционных материалов, наполненных полыми микросферами, показывают (рис. 1), что при обеспечении требуемой адгезии на границе раздела фаз цементного камня и заполнителя можно достичь высоких значений прочности бетона при существенном снижении его средней плотности. Так, известно, что равновесное напряжение, возникающее в стенке сферического сосуда, толщиной $t = R_f - r$ (здесь R_f – внешний радиус сферы, r – внутренний радиус сферы; p – давление), равно:

$$\sigma = \frac{pr}{2t}. \quad (1)$$

При известных значениях σ , R_f , t и обеспечении идеального контакта по границе раздела фаз можно ориентировочно рассчитать прочность материала, которую можно достичь, используя выбранные микросферы:

$$R_B = 2G \frac{t/R_f}{1 - t/R_f}. \quad (2)$$

Результаты моделирования прочности лёгкого бетона на микросферах приведены на рис. 1.

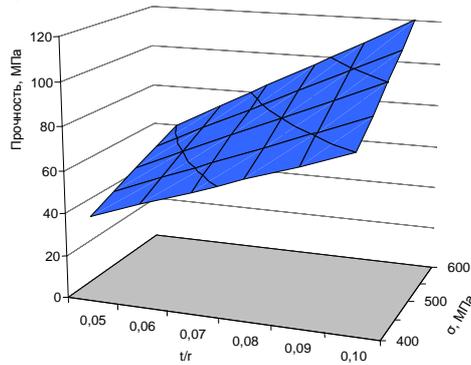


Рис. 1. Расчетная прочность лёгкого бетона на микросферах

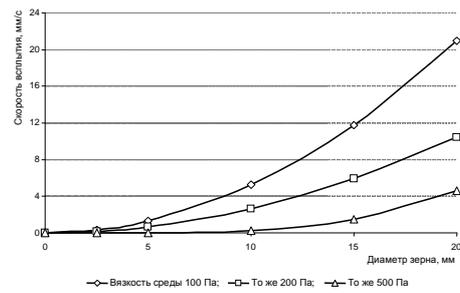


Рис. 2. Влияние размера частиц и вязкости среды на скорость всплытия

Нарушение сплошности контакта на границе «цементный камень – микросфера» способствует существенному снижению прочности материала. Указанное, например, следует из решения аналитической задачи определения напряженно-деформированного состояния пластины с отверстием. Распределение напряжений в зоне отверстия подчиняется зависимости:

$$(\sigma_{xx})_{x=0} = p \left(1 + \frac{r^2}{2y^2} + \frac{3r^4}{2y^4} \right). \quad (3)$$

Важной технологической задачей является также обеспечение однородности распределения микросфер по объему изделия. Вследствие естественного различия в плотностях легкого заполнителя и вязких матрицы композитные смеси будут склонны к расслоению. Скорость всплытия легкого заполнителя описывается законом Стокса (рис. 2).

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g \Delta \rho}{\mu}, \quad (4)$$

где V_s – скорость движения частицы, r – радиус частицы, g – ускорение свободного падения, $\Delta\rho$ – разность плотности частиц и плотности среды, μ – динамическая вязкость среды.

Очевидно, что предотвратить расслоение бетонной смеси до завершения процесса раннего структурообразования возможно только малоподвижных матриц и частицами заполнителя малого размера.

Таким образом, для достижения прочной структуры лёгкого бетона на полых микросферах целесообразно применять наполнитель с наименьшим диаметром частиц, а также имеющих высокую удельную прочность и прочность контакта.

В НОЦ «Нанотехнологии» МГСУ разработаны составы лёгкого бетона на полых алюмосиликатных микросферах со средней плотностью 1300...1500 кг/м³ и прочностью до 70 МПа [12, 13]. При этом для обеспечения высокой прочности необходимо обеспечить заданную подвижность бетонной смеси. Очевидно, что в дисперсных системах, где отсутствует крупный заполнитель подвижность смесей, будет зависеть от множества факторов: В/Ц отношения, применяемых пластификаторов и суммарной площади поверхности всех компонентов. Так, известно, что увеличение площади поверхности компонентов приводит к увеличению расхода воды, утончается пленка и снижается «смазывающий» эффект.

Табл. 2. Технологические и физико-механические свойства бетонной смеси и бетона

№ п/п	Средняя плотность, кг/м ³	Содержание микросфер по отношению к цементу МС/Ц	Суммарная площадь поверхности частиц в 1 м ³ бетона, м ²	Расчётная толщина плёнки воды, мкм	Диаметр расплыва, мм	Предел прочности при сжатии, МПа
1	2309,9	0,00	768174	0,286	>> 255	106,68
2	2172,4	0,07	741088	0,300	> 255	85,44
3	1985,0	0,15	718543	0,313	255,00	69,30
4	1771,4	0,25	690975	0,329	208,75	57,76
5	1586,7	0,31	669043	0,344	157,00	50,85
6	1428,7	0,40	656545	0,353	107,75	37,20

На основании полученных экспериментальных данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод о нарушении указанной зависимости для смесей, содержащих полые микросферы. При увеличении в составе бетона доли микросфер, заменяющих более крупные компоненты в виде кварцевого песка, площадь поверхности всех сухих компонентов на 1 м³ уменьшается, но изменение подвижности имеет обратную зависимость: с уменьшением площади поверхности сухих компонентов подвижность смеси также снижается. Очевидно, что такое изменение связано с большой водопотребностью микросфер.

Это подтверждают проведенные исследования по определению смачиваемости полых микросфер методом поднятия жидкости по капилляру (метод Вашбурна). Результаты представленные, представленные на рис. 3, показывают, что исследуемые микросферы как стеклянные, так и керамические по сравнению с кварцевым песком имеют худшую смачиваемость, которая харак-

теризуется тангенсом угла наклона прямой $m^2=f(t)$. При этом для расчета краевого угла смачивания используется уравнение Вашбуерна:

$$\cos(\theta) = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{2 \cdot \eta}{\sigma \cdot k_k}, \quad (4)$$

где m^2/t – приращение массы в столбе с порошком во времени, ρ – плотность жидкости, η – вязкость жидкости, σ – поверхностное натяжение жидкости, k_k – капиллярная постоянная.

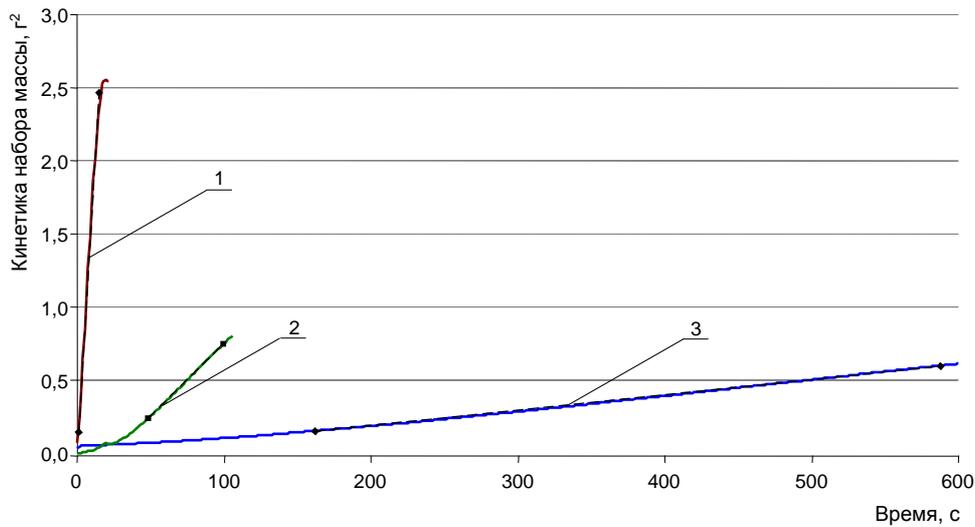


Рис. 3. Кинетика подъёма жидкости по капилляру, наполненному порошком: 1 – кварцевый песок; 2 – микросферы стеклянные; 3 – микросферы керамические

Очевидно, что используемые порошки имеют определённую шероховатость поверхности, которая оказывает закономерное влияние на кинетику смачивания и оцениваемые характеристики поверхностного явления. В соответствии с уравнением Венцеля–Дерягина

$$\cos(\theta)_{\text{ш}} = k_{\text{ш}} \cos(\theta)_0, \quad (5)$$

(здесь $\theta_{\text{ш}}$ и θ_0 – краевой угол на шероховатой и гладкой поверхности соответственно; $k_{\text{ш}}$ – коэффициент шероховатости) повышение шероховатости усиливает смачиваемость или несмачиваемость поверхности (табл. 3).

Увеличение фактической площади смачивания закономерно влияет на расход воды $V_{\text{в}}$:

$$\frac{V_{\text{в}}}{h_{\text{в}}} = S_{\text{ф}} = k_{\text{ш}} \cdot \pi d_0^2, \quad (6)$$

где $h_{\text{в}}$ – толщина плёнки воды, d_0 – диаметр частицы.

Табл. 3. Краевой угол смачивания исследуемых порошков в жидкостях с различным поверхностным натяжением

№ п/п	Наименование материала	$k_{ш}$	При $\sigma = 72,8$ мН/м			
			$\cos(\theta_{ш})$	$\theta_{ш}$	$\cos(\theta_0)$	θ_0
1	Кварцевый песок	1,15	0,869	28,15	0,999	2,07
2	Микросферы керамические	6,66	0,012	89,30	0,080	85,46
3	Микросферы стеклянные	4,52	0,203	78,26	0,917	23,44

Обозначение: σ – поверхностное натяжение жидкости

В [14] высокая водопоглощающая способность микросфер объясняется диффузией воды внутрь благодаря наноразмерной поровой структуре материала стенки, связанной с технологическими особенностями получения наполнителя. Однако, исследование поровой структуры микросфер показало, что изотерма десорбции азота согласно классификации по Брунауэру, Демингу и Тэллеру [15] соответствует Типу III (рис. 4). Это редкий вид изотерм, вогнутых относительно всей оси P/P_0 . Она характеризует малую энергию взаимодействия адсорбированного газа с поверхностью вещества, присущую непористым материалам.

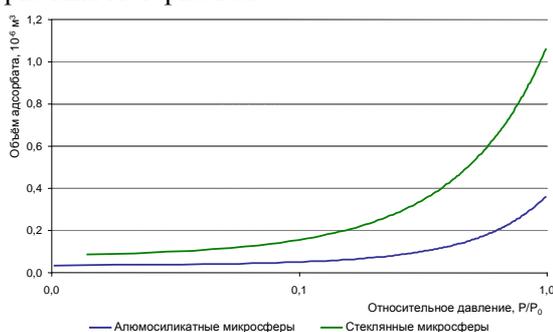


Рис. 4. Изотерма десорбции полых алюмосиликатных микросфер

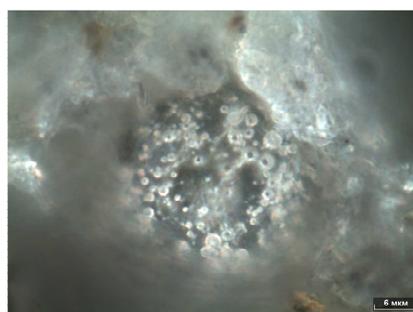


Рис. 5. Микрофотография рельефа поверхности алюмосиликатных микросфер в структуре высокопрочного лёгкого бетона (увеличение 2000 \times)

Согласно методу Баррета–Джойнера–Халенды (Barret–Joyner–Halenda) (ВЖН), позволяющему определить объём и размер пор твёрдых материалов по изотерме сорбции газа, алюмосиликатные микросферы имеют дефекты поверхности размером 40,9 нм в количестве $3,84 \cdot 10^{-6}$ м³/кг. Такое чрезвычайно низкое объёмное содержание дефектов нанометрового размера, которым можно пренебречь, свидетельствует об отсутствии развитой поровой структуры, которая бы способствовала капиллярному подосу воды внутрь микросферы. На микрофотографии рельефа поверхности керамических микросфер видно, что они не имеют пор, но обладают микрорельефом (рис. 5) в виде полусферических объектов, наличие которых связано с технологией получения самих сфер.

Таким образом, на основании проведенных исследований смачиваемости порошков и результатов, полученных с помощью анализатора NOVA 2200e Quantachrome о шероховатости поверхности, можно сделать вывод, что кера-

мические и стеклянные микросферы не обладают пористой структурой, а увеличение расхода воды в составах высокопрочных лёгких бетонов связано с шероховатостью стенки. Резервы повышения эффективности применения микросфер заключены в управлении поверхностными явлениями, для которого целесообразно применять как традиционные способы – применение ПАВ, так и новые подходы – например, использование наномодификаторов [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что:

1. Применение полых алюмосиликатных и стеклянных микросфер, обладающих близкой к идеальной сфере формой с микрорельефной поверхностью и не большими размерами до 500 мкм, позволяет получать высококачественные лёгкие бетон с заданными показателями физико-механических свойств, которые могут сочетать плотноупакованную структуру с низкой средней плотностью и высокими прочностными характеристиками. Показаны теоретические предпосылки получения прочных лёгких бетонов на полых микросферах.

2. Алюмосиликатных и стеклянные микросферы не обладают пористой структурой, а увеличение расхода воды в составах высокопрочных лёгких бетонов связано с шероховатостью стенки. Повышение эффективности применения микросфер возможно за счет управления поверхностными явлениями путем применения, как традиционных способов (ПАВ), так и новых подходов (например, использование наномодификаторов).

3. Совокупность физических свойств полых микросфер позволяет применять их в качестве заполнителя для приготовления однородной и стабильной бетонной смеси, которая при твердении образует композит с высокими показателями эксплуатационных характеристик. Доказана возможность практической реализации обозначенных теоретических предпосылок получения лёгких бетонов на полых микросферах с высокой прочностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. McBride S.P., Shukla A., Bose A. Processing and characterization of a lightweight concrete using cenospheres. *Journal of materials science*. – 2002. – Vol. 37. – P. 4217-4225.
2. Андрианов А.А. Состав, ползучесть высокопрочного лёгкого бетона из смесей высокоподвижной и литой консистенции с модификаторами на органоминеральной основе / Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Москва: ФГУП НИЦ «Строительство». 2007. 15 с.
3. Rossignolo J.A., Agnesini M., Morais J. Properties of highperformance LWAC for precast structures with Brazilian lightweight aggregates. *Cem. Con. Compo.* – 2003. – Vol. 25. – P. 77-82.
4. Alduaij J., Alshaleh Kh., Haque M. N., Ellaithy Kh., Lightweight concrete in hot coastal areas. *Cement and Concrete Composites*. – 1999. – Vol. 21. – №5-6. – P. 453-458.
5. Yasar E., Atis C. D., Kilic A., Gulsen H. Strength properties of lightweight concrete made with basaltic pumice and fly ash. *Materials Letters*. – 2003. – Vol. 57. – P. 2267-2270.
6. Technical Report Ishikawajimaharima. Evaluation of fatigue durability precast PC slab lightweight high-strength. 2004-3. – Vol. 44. – №2. – P. 83-90.
7. Пат. 2355656 С2 РФ, МПК С04В28/02. Бетонная смесь / Пономарев А.Н., Юдович М.И. – Оpubл. 20.05.2009. – 3 с.
8. Фиговский О.Л. Успехи применения нанотехнологий в строительстве / Фиговский О.Л., Бейлин Д. А., Пономарев А.Н. // «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал». Москва: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. №3. С. 6-22. URL: <http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 20.08.2013).
9. Assoc Prof WEE Tiong-Huan Recent developments in lightweight high strength concrete with and without aggregates”, The Third International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, University of British Columbia, Vancouver, Canada. 22-24 August 2005.
10. Патент 2205802 РФ, МПК С03В8/00. Раствор для изготовления стеклянных микросфер / Медведев Е.Ф. – Оpubл. 19.04.2001. – 6 с.
11. Дрожжин В.С. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций / Дрожжин В.С., Шпирт М. Я., Данилин Л. Д., Куваев М. Д., Пикулин И. В., Потёмкин Г. А., Редюшев С. А. // Журнал «Химия твердого тела». 2008. – №2. – С.53-66.
12. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Прочность наномодифицированных высокопрочных лёгких бетонов // «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал». 2013. №1. С. 24-38.
13. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Особенности реологических свойств высокопрочных лёгких бетонов на полых микросферах // Вестник МГСУ. 2013. №6. С. 100-108.
14. Barbare N., Shukla A., Bose A. Uptake and loss of water in a cenosphere-concrete composite material // *Cement and Concrete Research*. 2003. – Vol. 33. – P. 1681-1686.
15. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. 1999. – 470 с.

Об авторах: **Иноземцев Александр Сергеевич** — аспирант кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов», инженер-испытатель НОЦ «Нанотехнологии», **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, InozemcevAS@mgsu.ru, 8-499-188-04-00;

Королев Евгений Валерьевич — доктор технических наук, профессор, советник РААСН, директор НОЦ «Нанотехнологии», проректор по учебной работе **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, KoroleEV@mgsu.ru, 8-499-188-04-00.

About the authors: **Inozemtcev Aleksandr Sergeevich** — postgraduate student department «Technology binders and concrete», engineer SEC «Nanotechnology», **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 129337, Russian Federation, Moscow, 26 Yaroslavskoe shosse, InozemtcevAS@mgsu.ru, +7-499-188-04-00;

Korolev Evgenii Valerievich — doctor of the technical sciences, professor, advisor of RAASN, director of SEC «Nanotechnology», vice rector on educational work, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 129337, Russian Federation, Moscow, 26 Yaroslavskoe shosse, KoroleEV@mgsu.ru, +7-499-188-04-00.