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.

Журавлева А.А., студентка 4 курса ИСА

Научный руководитель –

Иноземцев А.С., инженер-испытатель НОЦ «Нанотехнологии», руководитель научного кружка «Наномодифицированные облегченные высокопрочные бетоны» ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»

ПОЛЫЕ МИКРОСФЕРЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ БЕТОНОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ^{*}

Строительство уникальных зданий и сооружений является признанной тенденцией в архитектуре и градостроительной политике, что приводит к повышению требований к строительным материалам по физико-механическим и эксплуатационным свойствам. Перспективным направлением для строительной индустрии является разработка многофункциональных строительных материалов, обладающих специальными эксплуатационными свойства. Одним из таких направлений является разработка конструкционных материалов с низкой средней плотностью и высокой прочностью.

Как известно, для создания прочных бетонов необходим подбор компонентов, который бы обеспечивал высокие прочностные показатели заполнителя, цементного камня и в контактной зоне. Мировой опыт [1...8] показывает, что решения поставленной задачи возможно за счет создания бетонов на легких заполнителях обладающих высокой собственной прочностью. Наилучшие результаты по удельной прочности легких бетонов достигнуты с применением полых микросфер.

Полые микросферы представляют собой серый или белый порошок из сферических частиц размером от 10 до 500 мкм, насыпной плотностью от 150 до 500 кг/м³ и коэффициентом теплопроводности 0,06...0,10 Вт/м·К. Выделяют две группы микросфер: алюмосиликатные (керамические) и стеклянные. Их химический состав определяется содержанием сырьевых компонентов и способом получения. Алюмосиликатные микросферы (ценосферы) добывают на ТЭС, где зола от сгорания угля удаляется в виде водной пульпы. Другая часть сырьевого рынка ориентируется на промышленном производстве стеклянных микросфер. Большинство полых стеклянных микросфер производится путем пропускания мелких частиц, содержащих порообразователь, через высокотемпературную зону [9].

Типичный химический состав полых стеклянных и алюмосиликатных микросфер представлены в таблице 1 [10...12].

Таблица 1 – Химический состав стеклянных и алюмосиликатных микросфер

Стеклянные микт	осферы	Алюмосиликатные микросферы		
Ингредиенты	% (масс.)	Ингредиенты	% (масс.)	
SiO_2	6080	SiO_2	5065	
Na ₂ O	516	Al_2O_3	2535	
CaO	525	Fe ₂ O ₃	2,510	

 $^{^*}$ Печатается при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-565.2012.1.

$K_2O + Li_2O$	516	CaO	0,26
MgO	015	MgO	0,52
MnO_2	010	Na ₂ O, K ₂ O	0,34,0
B_2O_3	020	Углерод	0,012,0
P_2O_5	05		

Благодаря своим свойствам микросферы имеют разнообразное применение в различных сферах промышленности. Они используются как наполнитель неорганических строительных материалах, легких и сверхлегких бетонах, для изготовления стеновых блоков, сухих строительные смеси, известковых растворов, модифицированных цементов, штукатурок, износостойких покрытий для полов промышленных помещений, в красках, изоляционных кровельных и звукозащитных и декоративных материалах, а также для мастик при герметизации трещин и швов, герметиков того микросферы шпатлевок, Кроме применяются т.д. в автомобилестроении, химической, аэрокосмической и нефтяной промышленности, керамике и других отраслях [12].

Из [13] известно, что равновесное напряжение, возникающее в стенке сферического сосуда, толщиной t=R-r (здесь R — внешний радиус сферы, r — внутренний радиус сферы; p — давление) равно

$$\sigma = \frac{pr}{2t}$$
.

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

$$p = \frac{2\sigma t}{r}$$
.

Результаты моделирования теоретической прочности легкого бетона на микросферах приведены на рисунке 1.

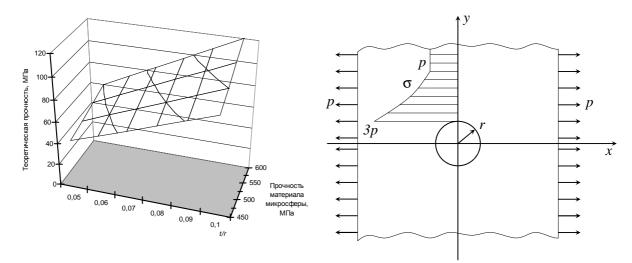


Рисунок 1. Теоретическая прочность легкого бетона на микросферах

Рисунок 2. Распределение напряжений в пластине с отверстием

Анализ рисунка 1 показывает, что при обеспечении идеального контакта по границе раздела фаз при использовании стеклянных микросфер можно достичь высоких значений прочности легкого бетона. Нарушение сплошности контакта на границе «цементный камень – микросфера» будет способствовать существенному снижению

прочности материала. Нарушение контакта по границе раздела фаз идентична аналитической задаче определения напряженно-деформированного состояния пластины с отверстием (рисунок 2).

Распределение напряжений в зоне отверстия подчиняется зависимости:

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

Таким образом, для достижения прочной структуры легкого бетона на полых микросферах целесообразно применять наполнитель с наименьшим диаметром частиц. Для обеспечения снижения напряжений на границе раздела фаз цементного камня и микросфер следует применять компоненты, обеспечивающие повышение адгезии, поскольку при приложении нагрузки контактная зона наполнителя и цементноминеральной матрицы испытывает экстремальные напряжения, которые приводят к трещинообразованию и последующему разрушению структуры.

Исследования влияния вида и марки микросфер на прочность легких бетонов показывает, что полые стеклянные микросферы, аморфные по природе, имеют более высокий как предел прочности при сжатии, так и удельную прочность (рисунок 3). Это объясняется более прочной структурой материала оболочки микросфер и меньшим размером частиц, средний размер которых 30...35 мкм, что обеспечивает формирование более плотноупакованной структуры.

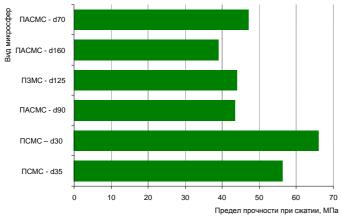


Рисунок 3. Влияние вида и размера частиц полых микросфер на прочность легких бетонов: ПСМС – полые стеклянные микросферы; ПАСМС – полые алюмосиликатные микросферы; ПЗМС – полые золомикросферы; d70, d160, d125 и т.д. – средний размер частиц 70 мкм, 160 мкм, 125 мкм и т.д.

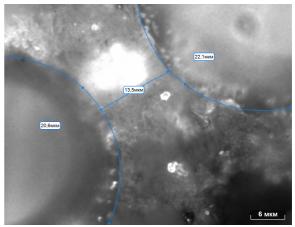


Рисунок 4. Микрофотография цементноминеральной прослойки между частицами полых алюмосиликатных микросфер (увеличение 2000×) для составов средней плотностью 1300 кг/м³

Важно, чтобы объем цементно-минеральной матрицы равномерно распределялся по всей поверхности частиц микросфер, обеспечивая сцепление частиц наполнителя. На рисунке 4 видно, что в составах средней плотностью $1300~{\rm kr/m^3}$ микросферы радиусом $21,0\pm0,5~{\rm mkm}$ имеют прослойку $13,5~{\rm mkm}$, т.е. ее толщина вокруг одной частицы алюмосиликатной микросферы — $6,75~{\rm mkm}$. Учитывая, что средний диаметр частиц полых микросфер равен $70~{\rm mkm}$, а объемное содержание цементно-минеральной матрицы в бетоне составляет 0,455, то равномерное распределение по поверхности всех частиц заполнителя обеспечивается при толщине $8,71~{\rm mkm}$. Поскольку теоретические и экспериментальные данные соотносятся между собой, то структуру разработанных

составов высокопрочного легкого бетона можно характеризовать высокой равномерностью распределения по объему.

Проведены исследования влияния содержания полых алюмосиликатных микросфер на структуру высокопрочных легких бетонов средней плотностью 1300 кг/м³. Анализ таблицы 2 показывает, что увеличение содержания наполнителя правильной формы, приводит к закономерному снижению плотности и одновременному росту удельной прочности. Это можно объяснить сокращением в составе бетона зерен кварцевого заполнителя неправильной угловатой формы, которые выступают центрами концентрации внутренних напряжений и развития трещин.

Таблица 2 – Влияние содержания микросфер на структуру и свойства ВПЛБ

		Объемное	Толщина		Предел	
	№		цементно-	Средняя	прочности при	Удельная
	п/п	содержание микросфер,	минеральной	плотность,	сжатии (1 сутки	прочность,
	11/11	микросфер, %.	прослойки,	$\kappa\Gamma/M^3$	после ТВО),	МПа
		70.	МКМ		МПа	
Ī	1	0,438	11,15	1462	45,9	31,1
Ī	2	0,485	9,81	1356	46,5	34,6
	3	0,532	8,71	1252	45,3	36,2

Анализ зависимостей физико-механических свойств высокопрочных легких бетонов от содержания микросфер по различным структурным критериям, представленный в [14], показывают, что увеличение содержания микросфер изначально приводит к снижению прочности материала, что в согласно теории перколяции соответствует первому порогу перколяции. В дальнейшем при достижении второго порога перколяции формируется каркас с достаточно плотным расположением микросфер, при котором трещины интенсивно ветвятся, что увеличивает энергетические затраты на разрушение и снижает скорость изменения прочности. Кроме того, увеличение содержания микросфер сопровождается уменьшением доли кварцевого песка, имеющего неправильную угловатую форму (рисунок 5), что обеспечивает сокращение участков концентрации внутренних напряжений.

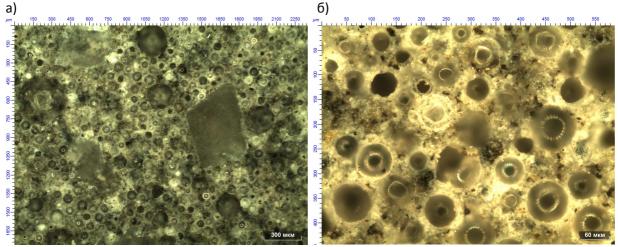


Рисунок 5. Микрофотография структуры высокопрочных легких бетонов a – увеличение 50^{\times} , б – увеличение 200^{\times} .

Исследования микросфер как заполнителя для цементных систем [15...17] показывают, что полые стеклянные микросферы обладают аморфной по природе

оболочкой, незначительно кородирующие в щелочной среде, с высокой прочностью и не большим размером зерен. Однако гладкая и близкая к идеальной сфере форма частиц требует решения задачи по увеличению адгезионной прочности цементноминеральной матрицы. Алюмосиликатные микросферы имеют меньшую прочность, но за счет неправильной сферической поверхности, обладающей пуццоланической активностью, способствуют упрочнению зоны контакта цементного камня и заполнителя.

Микросферы, имея низкую насыпную плотность, в низковязких водонасыщеных системах поднимаются в верхние слои, что не допустимо. Применение поликарбоксилатных пластификаторов типа Melflux, обладающих высоким водоредуцирующим и пластифицирующим эффектом, позволяет получить стабильную, равномерную бетонную смесь умеренной подвижности без расслоения не зависимо от объемной степени наполнения микросфер. Установлено, что высокоподвижные бетонные смеси позволяют получать бетоны с плотноупакованными частицами микросфер, что обеспечивает формирование структуры с марочной прочностью до 70 МПа.

Таким образом, показано, что применение полых алюмосиликатных и стеклянных микросфер, обладающих близкой к идеальной сфере формой и не большими размерами, позволяет получать высококачественные бетон с заданными показателями физико-механических свойств, которые могут сочетать плотноупакованную структуру с низкой средней плотностью и высокие прочностные характеристики. Совокупность этих свойств позволяет применять такие бетоны в качестве конструкционного материала с высокими теплофизическими характеристиками (λ <0,7 Вт/мК), что существенно расширяет область применения легких бетонов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

- 1. Брайд С.П. Производство и характеристики легких бетонов с использованием ценосфер / Брайд С.П., Шукла А., Бозе А. // Journal of materials science. 2002. Т. 37. С. 4217–4225.
- 2. Альдуаиж Дж. Легкий бетон в жарких прибрежных районах / Альдуаиж Дж., Альшале Х., Акуэ М. Н., Эллаити Х. // Cement and Concrete Composites. 1999. Т. 21. N5-6. С. 453-458.
- 3. Россигноло Д. Свойства высокопрочных легких бетонов для сборных конструкций с Бразильским легким заполнителем / Россигноло Д., Агнесини М., Мораис Д. // Cement and Concrete Composites. 2003. Т. 25. С. 77–82.
- 4. Ясар Э. Прочностные свойства легких бетонов, изготовленных из базальтовой пемзы и золы-уноса/ Ясар Э, Атис Ц.Д., Килис А., Гульсен Х. // Materials Letters. 2003. Т. 57. С. 2267–2270.
- 5. Технический отчет Ishikawajimaharima // Оценка усталостной долговечности сборных плит из легкого высокопрочного бетона. 2004. Т.44. №2. С. 83–90.
- 6. Андрианов А.А. Состав, ползучесть высокопрочного легкого бетона из смесей высокоподвижной и литой консистенции с модификаторами на органоминеральной основе / Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Москва: ФГУП НИЦ «Строительство», 2007. 15 с.
- 7. Пат. 2355656 С2 РФ, МПК С04В28/02. Бетонная смесь / Пономарев А.Н., Юдович М.И.; опубл. 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: 19.03.2013).

- 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 РФ 2205802 Медведев Е.Ф. Раствор для изготовления стеклянных микросфер 19.04.2001.
- 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». $-2008. N \cdot 2. C.53-66$.
- 12. Бухарова С.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие. / Бухарова С.В., Кулик С.Г., Чалых Т.И., Шевченко В.Г. Москва: Издательство «Химия», 1981. 736 с.
- 13. Варданян Г.С., Андреев В.И., Атаров Н.М., Горшков А.А. Сопротивление материалов с основами теории упругости и пластичности Москва: АСВ, 1995. С. 398.
- 14. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Наномодифицированный конструкционный высокопрочный легкий бетон // «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернетжурнал». Москва: ООО «ЦНТ «НаноСтроительство», №1 2013. С.24-38.
- 15. Орешкин Д.В., Сугкоев А.И. Теплоизоляционный материал с полыми микросферами для условий ММП / Сб. докл.: Долговечность и защита конструкций от коррозии. М.: НИИЖБ, 1999, С. 601-608.
- 16. Саградян А.А., Зимакова Г.А. Исследование пуццоланической активности зольных микросфер // Известия. Высших учебных заведений. Строительство. 2012. №2. С. 43-47.
- 17. Кретова У.В. Эффективные теплоизоляционные цементные растворы с алюмосиликатными полыми микросферами / Автореф. дисс. канд. техн. наук. Москва: $\Phi\Gamma$ БОУ ВПО «МГСУ», 2012.-22 с.
- 18. Клочков А.В. Конструкционно-изоляционные кладочные смеси с применением микросфер / Автореф. дисс. канд. техн. наук. Санкт-Петербург: ФГБОУ ВПО «СПбГАСУ», 2012.-22 с.