

Полые микросферы – эффективный наполнитель для высокопрочных легких бетонов

Александр Сергеевич ИНОЗЕМЦЕВ, аспирант, e-mail: InozemcevAS@mgsu.ru

Евгений Валерьевич КОРОЛЕВ, доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе, советник РААСН, директор НОЦ «Нанотехнологии», e-mail: korolevEV@mgsu.ru

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», 129337 Москва, Ярославское ш., 26

Аннотация. Представлены результаты исследований по применению полых стеклянных и алюмосиликатных микросфер в качестве наполнителя для легких бетонов и реологические характеристики разработанных смесей. Установлено, что уменьшение суммарной площади поверхности сухих компонентов снижает подвижность бетонных смесей за счет введения микросфер в состав мелкозернистых бетонов. Обоснованы причины повышения водопотребности смесей на полых микросферах и прочности предлагаемых бетонов при увеличении объемного содержания легкого наполнителя. Указаны преимущества полых стеклянных и керамических микросфер, а также предпосылки их использования для получения высокопрочных легких бетонов.

Ключевые слова: полые алюмосиликатные и стеклянные микросферы, высокопрочный легкий бетон конструкционного назначения, пористые структуры, наномодификаторы.

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 model 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.

Повышение требований к физико-механическим и эксплуатационным свойствам строительных материалов обусловило необходимость поиска эффективных компонентов для их производства. В настоящее время наиболее актуальным становится разработка многофункциональных строительных материалов с расширенным набором эксплуатационных свойств. Так, проводятся исследования, направленные на создание технологии производства легких бетонов с высокой прочностью [1–3]. Однако существующая сырьевая база до последнего времени не позволяла добиться значимых результатов в этой области.

Для производства прочных бетонов необходимо обеспечить высокие прочностные показатели заполнителя, цементного камня и границы раздела фаз. Мировой опыт [4–8] показывает, что решить эту задачу можно путем создания бетонов на легких заполнителях, обладающих высокой удельной прочностью.

В данной работе использовали

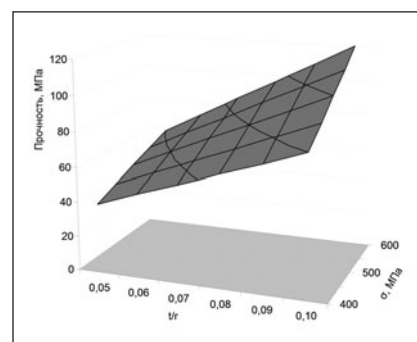
полые алюмосиликатные (керамические) и стеклянные микросферы, которые представляют собой серый или белый порошок из сферических частиц размером 10–500 мкм, насыпной плотностью 150–500 кг/м³, прочностью 10–100 МПа и коэффициентом теплопроводности 0,06–0,1 Вт/(м·К). Алюмосиликатные микросферы (ценосферы) получают на ТЭС, стеклянные микросферы производят путем принудительного пропускания мелких частиц стеклянной шихты с порообразователем через высокотемпературную зону [9]. Химический состав полых стеклянных и алюмосиликатных микросфер представлен в табл. 1 [10, 11].

Для исследования физико-химических свойств микросфер использовали тензиометр K100 KRUSS, с помощью которого определяли смачиваемость порошков методом поднятия жидкости по капилляру (метод Вашбурна), а также анализатор NOVA 2200e Quantachrome для расчета объема и размеров пор методом сорбции азота по Баррету–

Джойнеру–Халенде. Свойства бетонных смесей и бетона определяли по стандартным методикам.

Моделирование прочности композиционных материалов с полыми микросферами показывает (рис. 1), что при обеспечении требуемой адгезии на границе раздела фаз цементного камня и наполнителя можно достичь высоких значений прочности бетона при существенном снижении его средней плотности. Так, возникающее в стенке сферическо-

Рис. 1. Расчетная прочность легкого бетона на микросферах



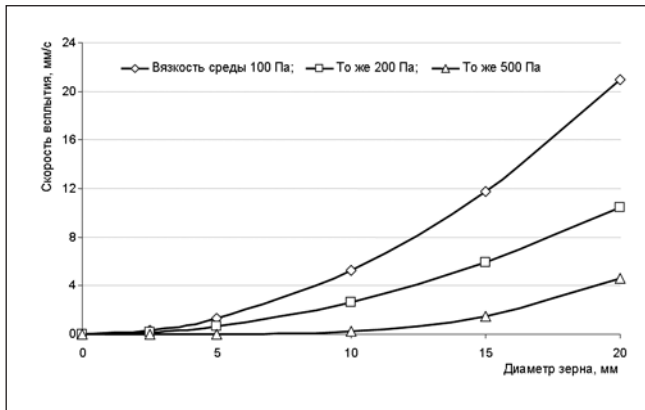


Рис. 2. Влияние диаметра частиц и вязкости среды на скорость всплытия

го сосуда равновесное напряжение находят по формуле

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

где p – давление; r – внутренний радиус сферы; t – толщина, $t = R_f - r$, R_f – внешний радиус сферы.

При известных значениях σ , R_f , t и обеспечении идеального контакта по границе раздела фаз можно ориентировочно рассчитать прочность материала

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

Нарушение сплошности контакта на границе «цементный камень – микросфера» снижает прочность материала, что следует из решения аналитической задачи определения напряженно-деформированного состояния пластины с отверстием. Распределение напряжений в зоне отверстия подчиняется зависимости

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

Важная технологическая задача – 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 (рис. 2) описывается законом Стокса

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

1. Химический состав стеклянных и алюмосиликатных микросфер

Стеклянные микросферы		Алюмосиликатные микросферы	
Оксиды	% по массе	Оксиды	% по массе
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
B ₂ O ₃	0–20	C	0,01–2
P ₂ O ₅	0–5		

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

Средняя плотность, кг/м ³	Отношение содержания микросфер к цементу	Суммарная площадь поверхности частиц в 1 м ³ бетона, м ²	Расчетная толщина пленки воды, мкм	Диаметр расплава, мм	Предел прочности при сжатии, МПа
2309,9	–	768174	0,286	> 255	106,68
2172,4	0,07	741088	0,3	> 255	85,44
1985	0,15	718543	0,313	255	69,3
1771,4	0,25	690975	0,329	208,75	57,76
1586,7	0,31	669043	0,344	157	50,85
1428,7	0,4	656545	0,353	107,75	37,2

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

Очевидно, что предотвратить расслоение бетонной смеси до завершения процесса раннего структурообразования можно только в малоподвижных матрицах с частицами заполнителя малого размера. Таким образом, для достижения прочной структуры легкого бетона на полых микросферах целесообразно применять наполнитель с наименьшим диаметром частиц и высокой удельной прочностью.

В НОЦ «Нанотехнологии» МГСУ разработаны составы легкого бетона на полых алюмосиликатных микросферах со средней плотностью 1300–1500 кг/м³ и прочностью до 70 МПа [12, 13], для чего необходимо было обеспечить заданную подвижность бетонной смеси.

Очевидно, что в дисперсных системах, где отсутствует крупный за-

полнитель, подвижность смесей зависит от множества факторов: В/Ц отношения, пластификаторов и суммарной площади поверхности всех компонентов. Известно, что увеличение площади поверхности компонентов приводит к повышению расхода воды, утончению пленки и снижению «смазывающего» эффекта.

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

Это подтверждают проведенные

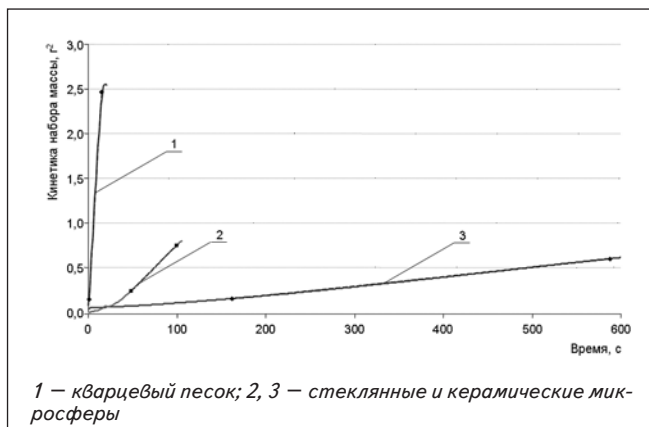


Рис. 3. Кинетика подъема жидкости по капилляру, наполненному порошком
1 – кварцевый песок; 2, 3 – стеклянные и керамические микросферы

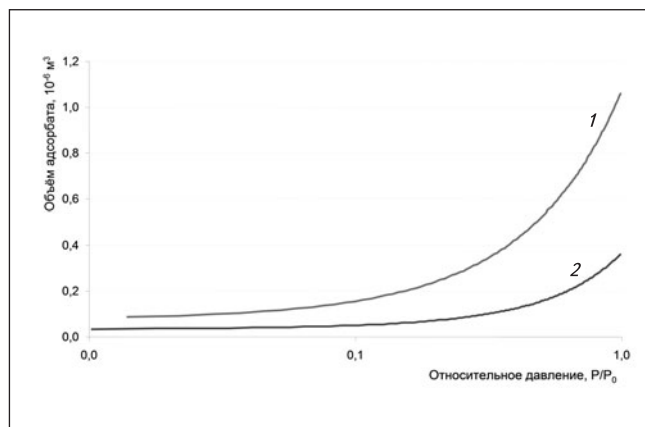


Рис. 4. Изотермы десорбции полых алюмосиликатных (1) и стеклянных (2) микросфер

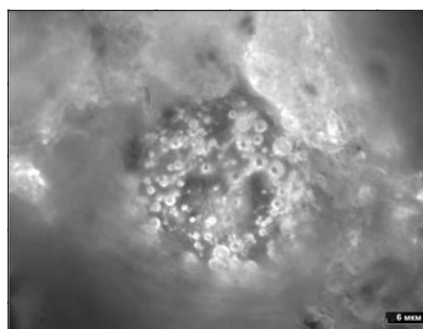


Рис. 5. Микрорельеф поверхности алюмосиликатных микросфер в структуре высокопорочного легкого бетона, ×2000

исследования по определению смачиваемости полых микросфер методом поднятия жидкости по капилляру (метод Вашбурна). Результаты показывают (рис. 3), что исследуемые стеклянные и керамические микросферы по сравнению с кварцевым песком имеют худшую смачиваемость, которая характеризуется тангенсом угла наклона прямой $m^2 = f(t)$. При этом для расчета краевого угла смачивания используется уравнение Вашбурна

$$\cos(\theta) = \frac{m^2}{t} \frac{2\eta}{\sigma k_k}, \quad (5)$$

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

Используемые порошки имели определенную шероховатость поверхности, которая оказывает закономерное влияние на кинетику смачивания и характеристики поверхностного явления. В соответствии с

3. Краевой угол смачивания в жидкостях с различным поверхностным натяжением

Материал	$k_{ш}$	$\cos(\theta_{ш})$	$\theta_{ш}$	$\cos(\theta_0)$	θ_0
Кварцевый песок	1,15	0,869	28,15	0,999	2,07
Микросферы керамические	6,66	0,012	89,3	0,08	85,46
стеклянные	4,52	0,203	78,26	0,917	23,44

Примечание. Поверхностное натяжение жидкости $\sigma = 72,8$ мН/м

уравнением Венцеля–Дерягина повышение шероховатости усиливает смачиваемость или несмачиваемость поверхности (табл. 3)

$$\cos(\theta)_{ш} = k_{ш} \cos(\theta)_0, \quad (6)$$

где $\theta_{ш}$ и θ_0 – краевой угол на шероховатой и гладкой поверхности соответственно; $k_{ш}$ – коэффициент шероховатости.

Увеличение фактической площади смачивания влияет на расход воды V_B

$$\frac{V_B}{h_b} = S_{ф} = k_{ш} \pi d_0^2, \quad (7)$$

где h_b – толщина пленки воды; d_0 – диаметр частицы.

Высокая водопоглощающая способность микросфер объясняется диффузией воды внутрь благодаря наноразмерной поровой структуре материала стенки, связанной с технологическими особенностями получения заполнителя [14]. 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 , которые характеризуют малую энергию взаимодействия адсорбированного газа с поверхностью вещества, присущую непористым материалам.

Согласно методу Баррета–Джойнера–Халенды, позволяющему определить объем и размер пор твердых 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 объемное содержание дефектов свидетельствует об отсутствии развитой поровой структуры, которая бы способствовала капиллярному подсосу воды внутрь микросферы. Поверхность керамических микросфер не имеет пор, но обладает микрорельефом в виде полусферических объектов, наличие которых связано с технологией получения самих сфер (рис. 5).

Выводы

1. Применение полых алюмосиликатных и стеклянных микросфер с близкой к идеальной сфере формой с микрорельефной поверхностью и

небольшими размерами до 500 мкм позволяет получать высококачественные легкие бетоны с заданными физико-механическими свойствами, которые могут сочетать плотноупакованную структуру с низкой средней плотностью и высокими прочностными характеристиками. Показаны теоретические предпосылки получения прочных легких бетонов на полых микросферах.

2. Алюмосиликатные и стеклянные микросферы не обладают пористой структурой, а увеличение расхода воды в составах высокопрочных легких бетонов связано с шероховатостью стенки. Повышение эффективности применения микросфер заключены в управлении поверхностными явлениями, для которого целесообразно использовать как традиционные способы (ПАВ), так и наномодификаторы [12].

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 эксплуатационными характеристиками. Доказана возможность практической реализации обозначенных теоретических предпосылок получения легких бетонов на полых микросферах с высокой прочностью.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-565.2012.1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. McBride S. P., Shukla A., Bose A.

- Processing and characterization of a lightweight concrete using cenospheres [Производство и характеристики легких бетонов с использованием ценосфер]. *Journal of materials science*. 2002. Vol. 37. P. 4217–4225.
2. Андрианов А. А. Состав, ползучесть высокопрочного легкого бетона из смесей высокоподвижной и литой консистенции с модификаторами на органоминеральной основе : автореф. дис. канд. техн. наук. М. : 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 [Свойства высокопрочных легких бетонов для сборных конструкций с бразильским легким заполнителем]. *Cement and Concrete Composites*. 2003. Vol. 25. P. 77–82.
4. Alduaij J., Alshaleh Kh., Haque M. N., Ellaithy Kh. Lightweight concrete in hot coastal areas [Легкий бетон в жарких прибрежных районах]. *Cement and Concrete Composites*. 1999. Vol. 21. No 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 [Прочностные свойства легких бетонов, изготовленных из базальтовой пемзы и золы-уноса]. *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. No 2. P. 83–90.
7. Патент 2355656 С2 РФ, МПК С04В28/02. Бетонная смесь / Пономарев А. Н., Юдович М. И. Опубл. 20.05.2009.
8. Фиговский О. Л., Бейлин Д. А., Пономарев А. Н. Успехи применения нанотехнологий в строительстве // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 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. Опубл. 19.04.2001.
11. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций / Дрожжин В. С., Шпирт М. Я., Данилин Л. Д. [и др.] // *Химия твердого тела*. 2008. № 2. С. 53–66.
12. Иноземцев А. С., Королев Е. В. Прочность наномодифицированных высокопрочных легких бетонов // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2013. № 1. С. 24–38. URL: <http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 00.00.0000)
13. Иноземцев А. С., Королев Е. В. Особенности реологических свойств высокопрочных легких 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. ■