

В.В. БЕЛОВ, д-р техн. наук, И.В. ОБРАЗЦОВ, П.В. КУЛЯЕВ, инженеры,
Тверской государственной технической университет

Методология проектирования оптимальных структур цементных бетонов

Процесс получения высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих строительных материалов ставит перед исследователями ряд задач, в числе которых разработка оптимальных составов, рецептур, технологических режимов и многие другие. Для получения строительного материала с требуемыми характеристиками необходимо оценивать его свойства и уметь их регулировать. Существуют различные методики достижения оптимальных составов бетона и строительных смесей. Большинство методик базируется на аппроксимации зерновой структуры — представлении ее системой твердых сфер и на математическом расчете гранулометрического состава. Многие способы реализуются методами компьютерного моделирования.

Авторами выбран и реализован на примере цементных бетонов [1], а также гипсовых строительных композитов [2, 3] и сухих строительных смесей для получения неавтоклавного газобетона [4] эффективный метод расчета оптимальной гранулометрии заполнителя, базирующийся на компьютерном подборе состава смеси различных по зерновым характеристикам компонентов. В основу метода заложен принцип подбора случайных объемных долей смешиваемых компонентов известного зернового состава и последующая проверка приближения суммарного расчетного состава к эталонной гранулометрической кривой [5]. Метод модернизирован дополнительным алгоритмом автоматического поиска наилучшего решения, позволяющим уменьшать погрешность вычислений при достижении n -го числа удовлетворяющих решений. В математическую основу программы заложено модифицированное уравнение эталонной кривой Функа–Дингера, которое наиболее точно описывает реальную дисперсную систему с учетом наличия мелких фракций и различной формы зерен:

$$\frac{G_{\text{пр}}}{100} = \alpha + (1 - \alpha) \frac{X^n - D_{\text{мин}}^n}{D_{\text{макс}}^n - D_{\text{мин}}^n},$$

где $G_{\text{пр}}$ — количество частиц (%), прошедших через сито размером X , мм; $D_{\text{макс}}$ — наибольшая крупность зерна в смеси, мм; $D_{\text{мин}}$ — наименьшая крупность зерна в смеси, мм; n — коэффициент распределения, оказывающий влияние в основном на содержание средних фракций; α — коэффициент, учитывающий форму зерен; для частиц реальных сыпучих систем, по данным многих исследователей, может изменяться в пределах от 0,08 до 0,14, при этом чем сильнее форма зерен отличается от идеальной сферической формы, тем большую долю в зерновом составе должна занимать меньшая фракция.

При переходе от макро- к микроструктуре строительных композитов раскрывается признак самоподобия системы или фрактальный характер структуры [6]. Однако принцип формирования структуры на микроуровне отличается тем, что упаковка тонкодисперсных частиц зависит не столько от гравитационных сил, сколько от сил поверхностного взаимодействия.

Пространственно-структурная топология определяет координацию ближайшего окружения частицы

в трехмерном пространстве координационным числом и плотностью их упаковки в системе. В пространственно-структурной топологии существуют разные физические модели, используемые в зависимости от точности описания законов упаковки сыпучих фракций композитов, — стержни, сферы, многосторонние геометрические фигуры с гладкой или шероховатой поверхностью. Задача выбора модели состоит в том, чтобы наиболее полно отразить поведение сыпучей системы с различными фракциями разной степени дисперсности. Известно, что с точки зрения пространственно-структурной топологии возможно выделить три типа структуры бетона в зависимости от отношения объема вяжущего $V_{\text{вяж}}$ к объему наполнителя $V_{\text{нап}}$: 1 — законтактную; 2 — контактную; 3 — порфиновую, в том числе и на микроуровне, что на примере бинарной системы вяжущее — наполнитель и при $D_{\text{вяж}} < D_{\text{нап}}$ можно проиллюстрировать рис. 1.

Законтактная структура (рис. 1, а) формируется при высоком $V_{\text{нап}}/V_{\text{вяж}}$ при условии $V_{\text{вяж}} \ll V_{\text{нап}}$, когда жесткий каркас наполнителей связан вяжущим в точечных контактах между ними, частички наполнителя не покрыты сплошной оболочкой вяжущего, а межчастичные пустоты не заполнены вяжущим. Такая структура является непрочной, характеризуется малым координационным числом и неплотной упаковкой частиц. Порфиновая структура (рис. 1, в) формируется при условии $V_{\text{вяж}} > V_{\text{нап}}$, при этом $V_{\text{нап}}/V_{\text{вяж}} < 1$, частицы наполнителя плавают в вяжущем. Оптимальной с позиции экономии компонентов и плотности структуры является контактная структура (рис. 1, б) с повышенным отношением $V_{\text{нап}}/V_{\text{вяж}}$ при условии $V_{\text{вяж}} < V_{\text{нап}}$. Частицы наполнителя создают жесткий скелет, соприкасаясь между собой через тонкий слой вяжущего, при этом каждая частичка наполнителя покрыта слоем вяжущего, а межчастичные пустоты заполнены вяжущим [7].

Система с контактной структурой является системой заполненного типа, при этом поровое пространство между частицами наполнителя в свою очередь заполнено частицами тонкодисперсной вяжущей части. Система заполненного типа характеризуется условием $V_{\text{зап.зеп}} \ll V_{\text{зап.пуст}}$, где $V_{\text{зап.зеп}}$ — объем заполняющих

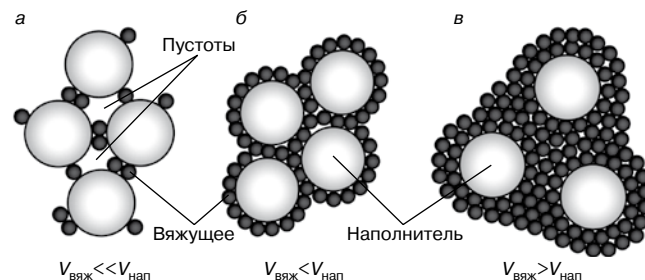


Рис. 1. Пространственно-структурная топология бинарной дисперсной системы на уровне вяжущей части: а — законтактная структура; б — контактная структура; в — порфиновая структура

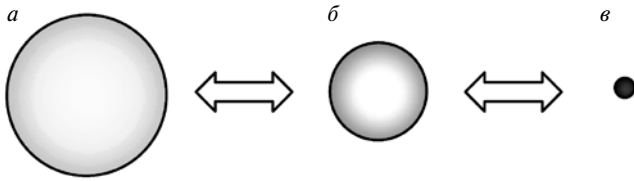


Рис. 2. Соотношение размеров и наименование фракций в функциональной топологии: *а* – скелетная (раздвигаемая) фракция; *б* – раздвигаемо-раздвигающая фракция; *в* – раздвигающая фракция

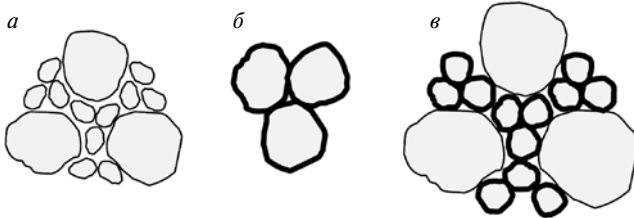


Рис. 3. Синтез представления взаимодействия фракций в комбинации пространственно-структурной, аффективной и функциональной топологий: *а* – раздвижка зернами меньших размеров зерен больших размеров; *б* – раздвижка прослойкой вяжущего; *в* – раздвижка зерен больших размеров зернами меньших размеров, а последних – прослойкой вяжущего

зерен; $V_{\text{зап.пуст}}$ – объем межзерновых пустот. При $V_{\text{зап.зер}} \gg V_{\text{зап.пуст}}$ система заполненного типа перейдет в систему раздвинутого типа, характеризуемую порфировой структурой. Перечисленные определяющие соотношения относятся к классификации сыпучей части композита в аффективной топологии, учитывающей взаимодействие и взаимное влияние между частицами. Другим типом топологических структур является так называемая функциональная топология (рис. 2).

Следующий тип топологических структур представляет собой комбинацию пространственно-структурной, аффективной и функциональной топологии (рис. 3).

Для описания топологических схем вводятся специальные коэффициенты: коэффициент раздвижки, характеризующий степень раздвигаемости фракций больших размеров фракциями меньших размеров, и коэффициент ϕ , учитывающий степень заполненности межзерновых пустот фракциями меньшего размера, вычисляемый экспериментально по специальной методике. При $\phi > 0$ сумма насыпных объемов фракций бинарной или тернарной системы аффективной топологии будет превышать 1 м^3 , а при $\phi = 0$ эта сумма будет равна 1 м^3 . Для всех трех подвидов аффективных схем в случае нефракционированной смеси можно составить именно бинарную и тернарную схемы упаковки, а в случае фракционированных смесей добавляется еще четвертная схема упаковки сухой фракции.

Например, при соотношении дисперсного наполнителя и цемента по массе $0,15 : 0,85$ (истинная плотность $2,6$ и $3,1 \text{ г/см}^3$; размер частиц $3,4$ и $7,2 \text{ мкм}$ соответственно) соотношение крупных и мелких частиц составляет примерно $0,5$, т. е. на одну крупную частицу цемента приходится две мелкие частицы наполнителя [8] (рис. 4, *а*). При этом частицы вяжущего контактируют между собой вследствие того, что частицы дисперсного наполнителя преимущественно располагаются во вмещающих пустотах крупных цементных частиц, а их взаимная агрегация, выражающаяся в преимущественном налипании частиц наполнителя на зерна вяжущего из-за небольшого различия их размеров, ожидается несущественной.

Для вяжущих систем, в которых размер зерен наполнителя значительно меньше размера зерен вяжущего, оптимальной и возможной становится конфигурация, которая характеризуется отсутствием возможности непосредственного взаимного контактирования частиц

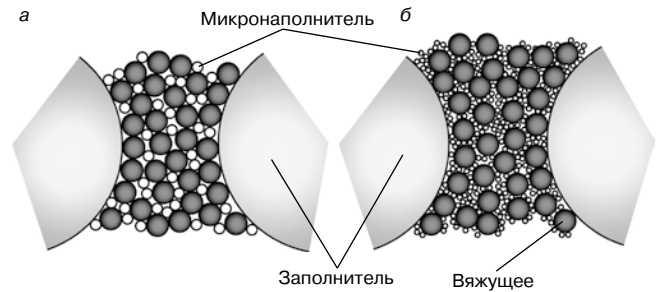


Рис. 4. Пространственно-структурная топология взаимного расположения частиц цемента и дисперсного наполнителя: *а* – дисперсность минерального наполнителя незначительно превышает дисперсность цемента; *б* – дисперсность минерального наполнителя значительно выше дисперсности цемента

цемента между собой за счет расположения частиц микронаполнителя вокруг частиц цемента вследствие преимущественного налипания частиц наполнителя (рис. 4, *б*) на зерна вяжущего [8].

Авторами проведен ряд экспериментов, в которых изменялись варианты изготовления образцов с различными режимами технологии обработки фракций, в том числе совместный помол известняковой крошки, цемента и суперпластификатора СП-1 в качестве вяжущей части. Гранулометрический подбор фракций известнякового заполнителя производился в соответствии с зависимостью Функа–Дингера. Водоцементное отношение и массовые доли фракций известняка и цемента в экспериментах были постоянными. Соотношение тонкомолотого известняка и цемента в составе вяжущего принималось в равных массовых долях – по 50% каждый. Образцы-кубы $7 \times 7 \times 7 \text{ см}$ твердели в пропарочной камере по режиму $1,5+8+2$ при максимальной температуре 85°C . Экспериментальные данные показали, что совместный помол играет важную роль при формировании вяжущей части. Строго дозированное использование суперпластификатора СП-1 (не более 1% от массы цемента и известняка) существенно повышает прочностные свойства бетона на карбонатном наполнителе, особенно в начальной стадии твердения. Совместный помол сырьевых компонентов в течение 30 мин дал наибольший показатель прочности, в среднем на 30% превышающий прочность образцов с другими вариантами приготовления сырьевой смеси (рис. 5).

Совместный помол суперпластификатора СП-1 с известняковой крошкой и цементом примерно на 40% снижает расход дорогостоящего цемента и соответственно стоимость одного кубического метра бетона. Дополнительным эффектом использования суперпластификатора и тонкодисперсного минерального компонента является высокая технологичность сырьевой смеси, увеличенные сроки хранения, сравнительно быстрый набор прочности и низкая расслаиваемость смеси [9].

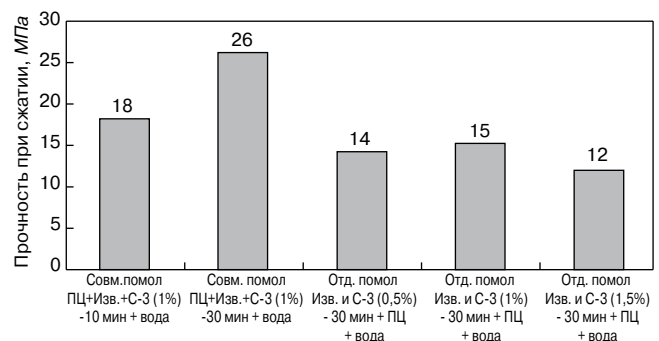


Рис. 5. Диаграмма прочности образцов бетона на тонкомолотом карбонатном наполнителе

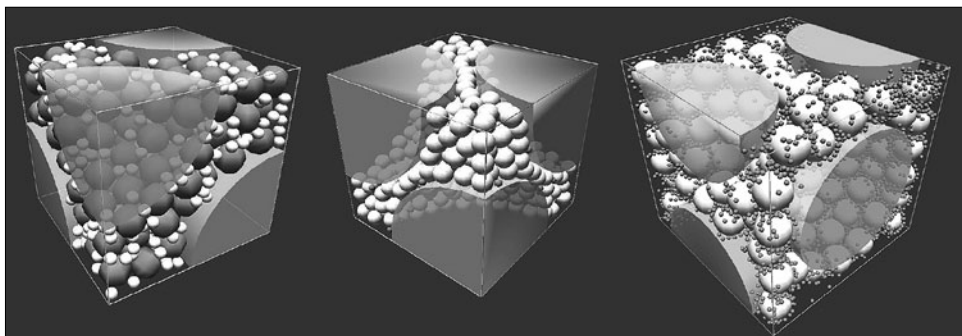


Рис. 6. Модели заполненного порового пространства при различных соотношениях диаметров частиц

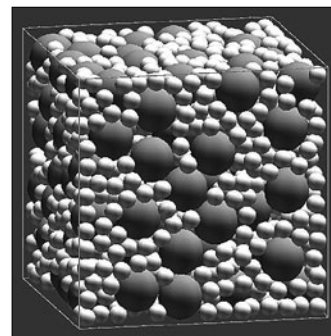


Рис. 7. Модель бинарной тонкодисперсной системы при $D_{вяз} > D_{нап}$

Аналитически оценить параметры дисперсной структуры композита на микроуровне возможно, применяя методы компьютерной геометрической реконструкции с учетом физических законов взаимодействия частиц. Авторами разработано программное средство, позволяющее установить начальные параметры системы, рассчитать пространственное расположение элементов системы с учетом физических принципов взаимодействия частиц – гравитационных и поверхностных сил, а также методом суммирования столкновений элементов рассчитать фактическое количество контактов частиц при определенной степени заполнения ими элементарного объема.

Согласно алгоритму программы в декартовой системе координат создается элементарная кубическая ячейка с размером ребра 50–100 мкм. По выбору пользователя в ячейке создается условный скелет из крупных зерен заполнителя (0, 2, 4, 6 и 8 зерен), которые формируют конфигурацию порового пространства. Пользователь назначает величину зазора между зернами макроскелета, тем самым имитируя раздвижку зерен заполнителя. Затем создается бинарный массив сфер, имитирующий дисперсную систему вяжущее+заполнитель (рис. 6). Пользователь задает диаметры сфер, их количество, а также плотность. Сферы распределяются случайным образом в пространстве макропоры. Одновременно на все сферы бинарной системы действуют физические законы – упругое соударение, гравитация и силы поверхностного притяжения. Пользователь может регулировать физические параметры – коэффициенты динамического и статического трения сфер, толщину слоя мел-

ких частиц, притягиваемых к крупным (1–5 слоев), а также наличие сил тяжести, действующих на частицы, вычисляемых по их массам с учетом ускорения свободного падения.

После сбалансирования сил, действующих на систему сфер, пользователь отключает симуляцию физических законов динамики, переводя модель в статическое состояние и в основном цикле программы последовательно рассчитывается количество контактов между частицами по схемам: наполнитель–вяжущее–наполнитель, вяжущее–вяжущее, наполнитель–наполнитель. Все параметры модели сводятся в таблицу и сохраняются в файл, откуда передаются в программу Microsoft Excel для статистической обработки. В процессе расчета программа отображает массовые и объемные доли компонентов. Задавая количества сфер, можно приблизительно подобрать реальные вещественные пропорции компонентов. Чтобы построить модель тонкодисперсной части строительного композита, необходимо знать плотности компонентов и их удельные поверхности, по которым можно вычислить средний диаметр сфер:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}$$

где ρ – истинная плотность дисперсной фазы, кг/м³; $S_{уд}$ – удельная поверхность дисперсной фазы, м²/кг.

С помощью разработанной программы рассчитаны модели бимодальной тонкодисперсной смеси цемента и молотого известняка в элементарной ячейке 50×50×50 мкм с различными соотношениями диамет-

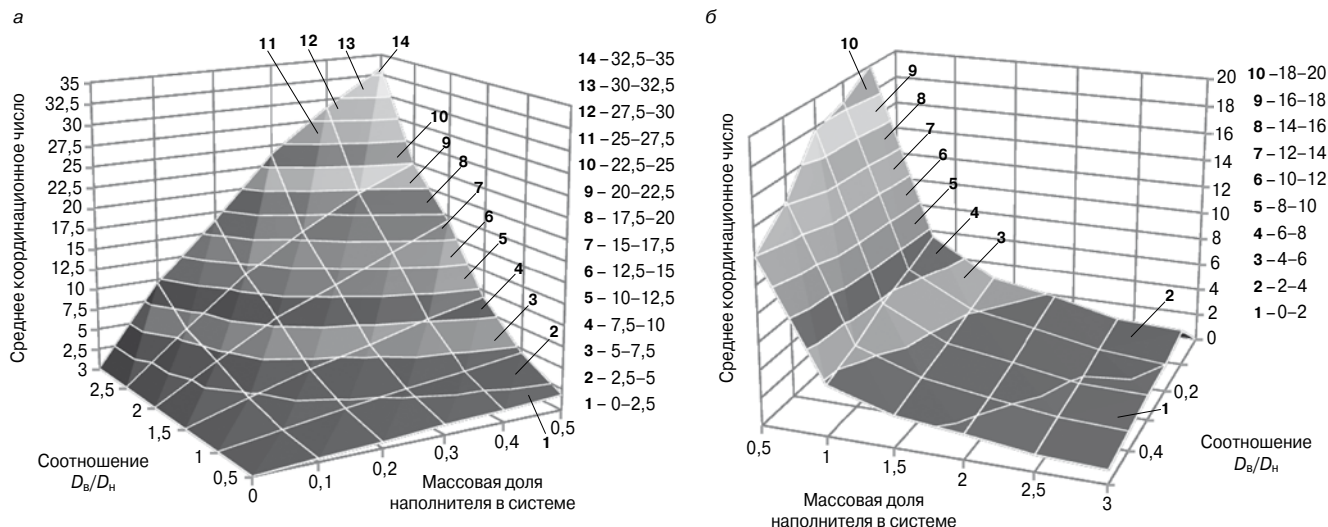


Рис. 8. Среднее число контактов частиц: а – зерен вяжущего с зернами наполнителя в зависимости от массового содержания наполнителя в системе и соотношения диаметров зерен; б – зерен наполнителя с зернами вяжущего в зависимости от массового содержания наполнителя в системе и соотношения диаметров зерен

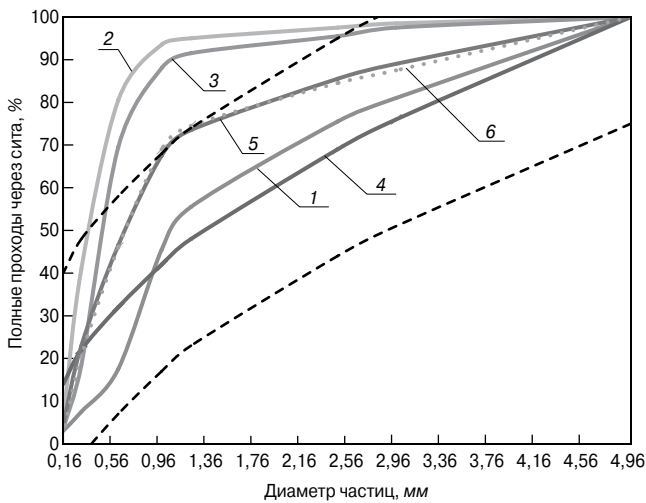


Рис. 9. Гранулометрические данные заполнителя: 1 – песок № 1 (повышенной крупности); 2 – песок № 2 (мелкий); 3 – песок для контрольного состава; 4 – кривая Функа $\alpha=0,14$; $n=0,5$; 5 – опт. смесь (расчетная кривая); 6 – опт. смесь (эксперим. кривая); - - - - - погрешность расчета

ров частиц вяжущего и наполнителя ($D_{\text{вяж}} < D_{\text{нап}}$, $D_{\text{вяж}} = D_{\text{нап}}$ и $D_{\text{вяж}} > D_{\text{нап}}$), а также с разными массовыми долями компонентов. В каждой конфигурации смеси соблюдалось условие полного заполнения частицами элементарной ячейки. Целью расчета моделей являлось установление аналитических зависимостей между средним количеством контактов частиц (координационным числом) и изменением соотношений диаметров и массовых долей компонентов. На рис. 7 изображена модель бинарной тонкодисперсной системы.

По расчетным данным моделей были установлены зависимости координационных чисел зерен от геометрических характеристик системы и массовых соотношений компонентов (рис. 8).

Системы с малым отношением диаметров зерен вяжущего к диаметрам зерен наполнителя ($D_{\text{вяж}} < D_{\text{нап}}$) характеризуются высокими координационными числами зерен наполнителя по отношению к зернам вяжущего и малыми координационными числами зерен наполнителя в отношении друг друга. Уменьшение диаметров $D_{\text{вяж}}$ по отношению к $D_{\text{нап}}$ снижает количество контактов наполнителя между собой, при этом зерна вяжущего обволакивают зерна наполнителя и среднее координационное число зерен вяжущего по отношению друг к другу возрастает. Для соразмерных зерен вяжущего и наполнителя ($D_{\text{вяж}} = D_{\text{нап}}$) содержание наполнителя в неболь-

ших количествах (10–20 мас. %) характеризуется в среднем окружением одной частицы наполнителя шестью частицами вяжущего, а количество контактов наполнителя между собой не превышает два, при этом частицы вяжущего в большинстве контактируют между собой. При дальнейшем увеличении в системе массового содержания наполнителя возрастает координационное число зерен известняка по отношению друг к другу. Для систем, в которых зерна вяжущего крупнее зерен наполнителя ($D_{\text{вяж}} > D_{\text{нап}}$), при содержании наполнителя 10–20 мас. % среднее координационное число зерен наполнителя по отношению к зернам вяжущего значительно снижается, при этом зерна вяжущего имеют высокие координационные числа по отношению к наполнителю. При увеличении соотношения диаметров среднее координационное число зерен вяжущего значительно возрастает: повышение дисперсности наполнителя и увеличение его массового содержания в системе приводят к обволакиванию зерен вяжущего частичками наполнителя. Увеличение содержания наполнителя в системе более 30 мас. % повышает образование контактов зерен наполнителя между собой, при этом число эффективных контактов зерен вяжущего с зернами наполнителя снижается.

С целью установления функциональной взаимосвязи между рецептурными параметрами приготовления сырьевых смесей и свойствами мелкозернистого бетона был проведен ряд экспериментов. В качестве исследуемых материалов применялись: природный песок Старицкого месторождения Тверской области (мелкий, средний и повышенной крупности); портландцемент М-500 активностью 53,9 МПа с удельной поверхностью 350 м²/кг; молотый известняк с удельной поверхностью 400 м²/кг; гиперпластификатор Melflux 1641F. Расчет оптимальной зерновой смеси песка производился с помощью разработанной авторами компьютерной программы «Подбор оптимальной granulометрии заполнителя». В качестве эталонной кривой была задана granulометрическая кривая Функа с параметрами $\alpha=0,14$ и $n=0,5$ (рис. 9). Пустотность оптимизированной смеси составила 38,5%. Фракция мельче 0,16 мм была отсеяна и не применялась в составе заполнителя при приготовлении бетонной смеси.

Для получения функциональных зависимостей свойств бетона от рецептурных параметров выбран трехфакторный планированный эксперимент типа В- D_{13} . В качестве переменных факторов выбраны: количество вяжущей части (15–25%); содержание известняка в вяжущей части (0–10%); количество добавки гиперпластификатора по массе вяжущей части (0–1,5%).

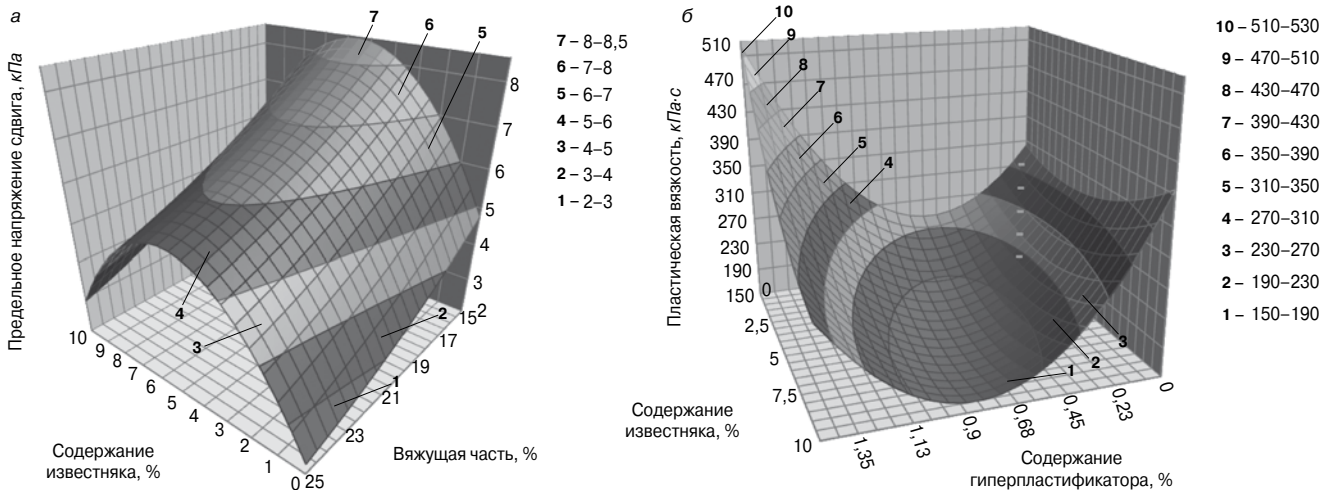


Рис. 10. Зависимости предельного напряжения сдвига и пластической вязкости от рецептурных факторов

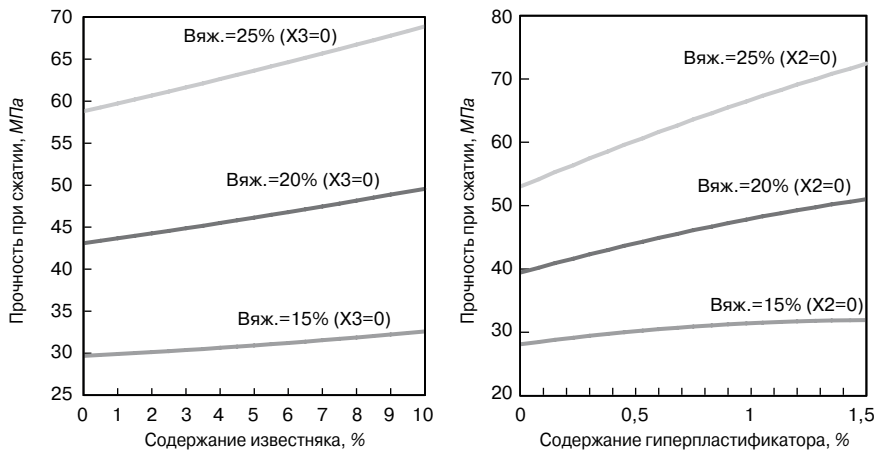


Рис. 11. Зависимость прочности бетона при сжатии в возрасте 28 сут нормального твердения от рецептурных факторов

Контролировались следующие выходные параметры: водовязущее отношение, необходимое для придания смеси одинаковой удобоукладываемости (по осадке конуса); предельное напряжение сдвига τ_0 , кПа; пластическая вязкость η , кПа·с; плотность бетонного камня ρ_6 , кг/м³; предел прочности бетона при сжатии в возрасте 28 сут нормального твердения $R_{сж}$, МПа. Согласно плану эксперимента изготовлено десять опытных составов бетона и один контрольный. По рассчитанным математическим моделям построены функциональные поверхности для всех исследуемых свойств (рис. 10, 11).

Результаты эксперимента показали, что для достижения оптимальной удобоукладываемости смеси, не вызывающей расслоения, необходимо увеличивать содержание гиперпластификатора. Гиперпластификатор Melflux 1641F значительно снижает водопотребность бетонной смеси, при этом количества воды хватает для реакции гидратации вяжущего, что в результате дает прирост прочности бетона. Анализ реологических характеристик показал, что снижение пластической вязкости наблюдается при концентрации добавки порядка 0, 8% от массы вяжущей части, что улучшает перемещаемость и удобоукладываемость бетонной смеси. Предельное напряжение сдвига снижается при увеличении дозировки добавки, что согласуется с данными независимых исследователей, например [10]. Увеличение общей доли вяжущей части значительно способствует повышению прочности и плотности бетона. Максимальная плотность бетона наблюдается при доле вяжущего 20–22%. Оптимизация гранулометрического состава заполнителя и введение в вяжущую часть молотого карбонатного наполнителя влияют на уменьшение водопотребности смеси, что объясняется оптимальной конфигурацией зерновой структуры смеси, однако значительное влияние на уменьшение водопотребности оказывает действие гиперпластификатора.

Введение в систему карбонатного наполнителя способствует снижению вязкости и предельного напряжения сдвига и, как следствие, уменьшению структурной прочности бетонной смеси. Полученные данные подтверждают пластифицирующее действие карбонатного наполнителя – образование плотных контактов с зернами вяжущей части; в результате с увеличением содержания молотого известняка прочностные характеристики бетона возрастают. Максимальная плотность структуры характерна для содержания известняка порядка 4–6% от доли вяжущей части. Экспериментальные данные об эффективном влиянии карбонатного наполнителя на свойства структуры согласуются с модельными показателями в границах применяемых соотношений компонентов системы.

Для обеспечения необходимых реологических параметров минеральной (известняковой) матрицы оптимальное значение удельной поверхности карбонатного микронаполнителя должно составлять от 500 до 1000 м²/г. При этом подтверждается вывод [9], что фракционный состав и дисперсность в целом наполнителя влияют на оптимальное содержание как минерального (карбонатного), так и химического (супер- и гиперпластификаторы) модификаторов смеси.

Таким образом, решая задачи подбора состава бетона для различных критериев оптимальности – экономии сырьевых материалов или повышения технико-эксплуатационных показателей материалов, необходимо

направленно варьировать рецептурные параметры, подбирая требуемые соотношения компонентов, и согласовывать их с выходными свойствами материала.

Ключевые слова: оптимальная гранулометрия, плотная упаковка зерен, оптимальная рецептура, карбонатный наполнитель, компьютерное моделирование.

Список литературы

1. Белов В.В., Смирнов В.В. Строительные композиты из оптимизированных минеральных смесей. Тверь: Изд-во ТвГТУ, 2012. 112 с.
2. Белов В.В., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Бурьянов А.Ф. Закономерности влияния зернового состава на свойства сырьевых смесей пресованных гипсовых материалов // Строительные материалы. 2011. № 6. С. 4–5.
3. Белов В.В., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Полеонова Ю.Ю., Бурьянов А.Ф. Использование отходов природного гипсового камня в производстве безобжиговых материалов // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 28–30.
4. Белов В.В., Курятников Ю.Ю., Образцов И.В. Сухие готовые смеси для получения газозолотона с оптимизированной структурой связующей матрицы // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 94–97.
5. Статюха Г.А., Телицына Н.Е., Суруп И.В. Оптимизация гранулометрического состава наполнителей для сухих строительных смесей // Східноєвропейський журнал передових технологій. 2007. № 5/3 (29). С. 23–26.
6. Воробьев В.А., Илюхин А.В., Бокарев Е.И. Кластерные структуры и теория перколяции в компьютерном материаловедении строительных композиционных материалов // Российская академия архитектуры и строительных наук. Вестник отделения строительных наук. Вып. 15. Москва–Орел–Курск. 2011. С. 185–189.
7. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Топологические модели структуры и структурных элементов строительных композиционных материалов // Цемент и его применение. 2011. № 6. С. 62–65.
8. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.
9. Сивков С.П. Современные тенденции в производстве цемента в РФ // Российский ежегодник СССР. 2011. С. 76–80.
10. Несветаев Г.В., Давидюк А.Н. Гиперпластификаторы Melflux для сухих строительных смесей и бетонов // Строительные материалы. 2010. № 3. С. 38–39.