

УДК 691.327

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Хохряков О.В. – кандидат технических наук

Сибгатуллин И.Р. – инженер

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Текучесть порошков композиционных цементов (ТМЦ и ЦНВ) и их минеральных компонентов

Аннотация

Исследовано изменение свойств порошков композиционных цементов: тонкомолотых (ТМЦ) и низкой водопотребности (ЦНВ) с кремнеземистым (молотый кварцевый песок) и карбонатным (молотый известняк) наполнителями в зависимости от тонкости помола ($S_{уд}$, см²/г). Показателями их текучности явились диаметр «распыла» порошка (D , см) при его гравитационном истечении из цилиндрической емкости и угол естественного откоса (ϕ , град) образующегося конуса. Показано повышение подвижности всех вяжущих и их компонентов с увеличением дисперсности порошков $S_{уд}$ от 3000 до 6000 см²/г, при одновременном снижении их относительной плотности. Подвижность порошков ЦНВ-50 с введением при помоле суперпластификатора С-3 выше на 8-10 %, чем у ТМЦ-50.

Ключевые слова: композиционные цементы, молотый кварцевый песок и известняк, удельная поверхность, текучесть, диаметр распыла, угол естественного откоса.

Текучесть (или сыпучесть) порошкообразных материалов – комплексная реологическая характеристика, зависящая от плотности, гранулометрии, формы частиц и состояния их поверхности. Определяющими являются силы трения и сцепления частиц между собой, в порошковом материаловедении именуемые общим термином аутогезия. Она обусловлена электростатическими, адгезионными и ван-дер-ваальсовыми силами межчастичного взаимодействия [1, 2], которые затрудняют течение порошков и определяют такие показатели, как насыпная плотность, текучесть, внутреннее трение и др.

В технологии производства минеральных вяжущих и их применения для изготовления материалов и изделий подвижность (текучесть) порошкообразных продуктов играет первостепенную роль при их транспортировке, дозировании (истечении из расходных бункеров), при заполнении силосов, осаждении в циклонах и фильтрах. Данные о подвижности этих порошков необходимы при проектировании и конструировании емкостного (в т.ч. складского) оборудования.

Свойства порошков портландцемента, кварца, известняка и других наполнителей, влияние интенсификаторов помола и других функциональных ПАВ – эти вопросы прямо относятся к производству и применению тонкомолотых цементов (ТМЦ) и цементов низкой водопотребности (ЦНВ).

Известно [2-4], что с увеличением дисперсности измельчаемого твердого минерального материала возрастает роль поверхностной энергии частиц и эффектов поверхностного взаимодействия с другими компонентами системы. При сухом механическом измельчении твердых тел меняются топологические состояния получаемых порошков, подобно тому, как при нагревании простых веществ протекают фазовые превращения вплоть до критического состояния. Эти состояния дисперсного слоя характеризуются как псевдофазовые [4]. Так, псевдотвердый слой частиц обладает упругостью, псевдожидкое состояние – текучестью: способностью вытекать из сосуда через вертикальные и горизонтальные отверстия в нем при приложении нагрузки, критическое состояние характеризуется порогом агрегирования частиц и предельным измельчением до уровня наночастиц.

Наблюдаемое заметное снижение плотности упаковки частиц при измельчении материалов на пороге их агрегирования объясняется разной зависимостью сил межмолекулярного притяжения и отталкивания от размера и плотности упаковки частиц. Потенциальная энергия и силы отталкивания с уменьшением размера частиц растут быстрее, чем потенциальная энергия и силы притяжения [2].

Насыпная плотность γ_n – масса единицы объема свободно насыпанного порошка – зависит от формы и размера частиц, состояния их поверхности, фракционного состава и плотности самого материала. Относительная насыпная плотность определяется по формуле:

$$\tau_n = \gamma_n / \gamma_k,$$

где γ_k – истинная или консолидированная плотность.

Многочисленными исследованиями показано, что с ростом удельной поверхности насыпная плотность (абсолютная и относительная) сильно снижается. У полидисперсных порошков она выше, чем у монодисперсных, поскольку возможно размещение мелких частиц в пустотах более крупных. Например, τ_n для бифракционных порошков с размером частиц, различающихся на порядок, может достигать до 0,86, в трифракционных смесях – 0,9, в четырехфракционных до 0,95-0,97. При этом различие в размерах частиц должно составлять три-четыре порядка [1].

При высыпании порошка на плоскость он не растекается, как жидкость, а образует конус с углом ϕ , называемым углом естественного откоса. Обычно уменьшение размера частиц, усложнение их формы приводит к росту ϕ (иногда его отождествляют с углом внутреннего трения).

Ниже показано изменение относительной плотности τ_n , диаметра расплыва (D , см) и угла естественного откоса (ϕ , град) порошков портландцемента, известняка и кварцевого песка в зависимости от тонины помола, характеризуемой удельной поверхностью.

Исследуемые материалы: измельченный в порошок известняк Добрянтинского месторождения Владимирской области (ООО «Карбонат») следующего состава, %: CaCO_3 – 93,8, MgCO_3 – 4,8, глинистые примеси – 1,4; молотый кварцевый песок (ПО «Нерудматериалы», г. Казань) и портландцемент ПЦ500Д0 производства ОАО «Вольскцемент». Помол материалов осуществляли в центробежно-эллиптической мельнице Активатор-4м до значений удельной поверхности $S_{уд}$, равной 3000, 4500 и 6000 $\text{см}^2/\text{г}$ без и с добавлением при помоле 2 % (масс) суперпластификатора С-3. Измельчению не подвергали порошок портландцемента, имевший исходную удельную поверхность 3000 $\text{см}^2/\text{г}$. Совмещение его с С-3 проводили тщательным перемешиванием, а далее мололи совместно.

Текучесть порошков оценивали с помощью металлического цилиндра диаметром 25 мм, высотой 55 мм ($V_{ц}=27 \text{ см}^3$), который заполняли соответствующим порошком, снимали «горбушку» вровень с верхним краем и взвешивали, затем плавно поднимали цилиндр вверх – порошок вытекал, образуя конусообразную насыпь диаметром D и высотой H . Зная массу m , по формуле $\gamma_n = m/V_{ц}$ определяли насыпную плотность. Угол естественного откоса определяли по формуле $\phi = \arctg(H/0,5D)$.

Таблица 1

Свойства порошков при $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$ (числитель) и $S_{уд}=6000 \text{ см}^2/\text{г}$ (знаменатель)

№ п/п	Показатели порошков	Ед. изм.	Портландцемент	Кварцевый песок (молотый)	Известняк (молотый)
1	Истинная плотность γ_k	г/см ³	3,0	2,65	2,75
2	Насыпная плотность γ_n	г/см ³	$\frac{1,02}{0,84}$	$\frac{1,06}{0,76}$	$\frac{1,05}{0,83}$
3	Относительная плотность τ_n	-	$\frac{0,34}{0,27}$	$\frac{0,4}{0,29}$	$\frac{0,38}{0,3}$
4	«Расплыв» цилиндра D	см	$\frac{7,4}{8,1}$	$\frac{7,7}{7,85}$	$\frac{7,3}{7,9}$
5	Угол естественного откоса ϕ	град	$\frac{27}{26}$	$\frac{25}{24}$	$\frac{27}{26}$

Изменения свойств индивидуальных порошков ПЦ, кварцевого песка, известняка при сухом помоле (без добавок С-3) от $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$ до 6000 $\text{см}^2/\text{г}$ представлены в табл. 1. Из неё следует, что увеличение вдвое $S_{уд}$ снижает насыпную плотность всех трех материалов и увеличивает их текучесть (растет «расплыв» – снижается угол естественного откоса). Существенных количественных отличий между порошками на фоне этой общей тенденции

не наблюдается. Причиной понижения насыпной плотности ПЦ, кварца и известняка на 21, 39 и 26 %, соответственно, и роста текучести является наличие в полидисперсной структуре этих порошков тонких и «сверхтонких» частиц, силы отталкивания между которыми, о чём указывалось выше [2-4], превышают силы притяжения.

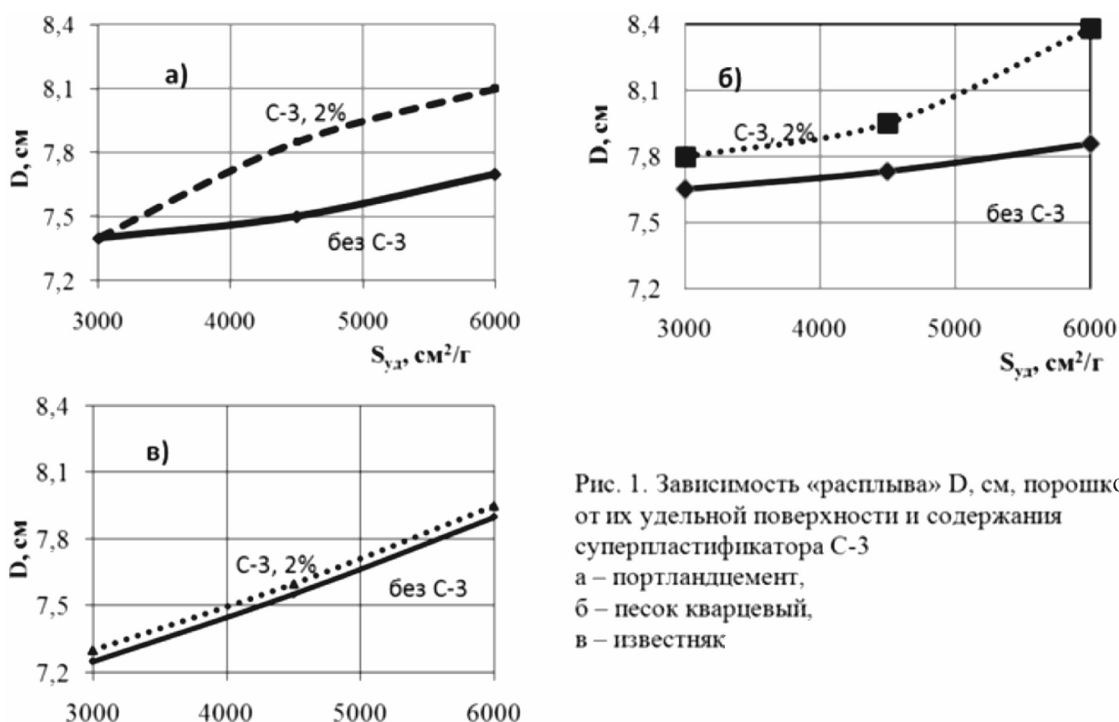


Рис. 1. Зависимость «расплыва» D , см, порошков от их удельной поверхности и содержания суперпластификатора С-3
а – портландцемент,
б – песок кварцевый,
в – известняк

Как видно из рис. 1, с увеличением удельной поверхности «текучесть» (D , см) порошкообразных материалов непрерывно возрастает. Причем её росту (на 8-10 %) способствует суперпластификатор С-3, который вводили при совместном помоле с минеральными материалами. Наибольшую эффективность С-3 показал в молотом кварцевом песке, меньшую – в молотом известняке, что, очевидно, определяется их поверхностным зарядом [4]. Вероятно, суперпластификатор, являясь анионоактивным веществом, увеличивает отрицательный заряд кварца и, соответственно, силы отталкивания, повышая подвижность порошка. Положительно заряженные частицы известняка, адсорбируя молекулы суперпластификатора, сближаются, что приводит к увеличению сил трения. В связи с этим «расплыв» порошка известняка почти не меняется с введением при помоле С-3.

Зависимость насыпной плотности (τ_n) и угла естественного откоса (ϕ) от $S_{уд}$ представлены на рис. 2.

Видно, что увеличение удельной поверхности приводит к уменьшению относительной насыпной плотности порошков. При этом влияние суперпластификатора на этот показатель незначительно, а в случае молотого известняка не проявляется совсем.

Увеличение «расплыва» порошков закономерно отражается на изменении угла ϕ (его снижении). Как и в случае D , см, τ_n влияние С-3 на ϕ известняка не проявляется.

Поскольку основной задачей данной работы является оценка и сравнение реологических свойств порошков композиционных цементных вяжущих – ТМЦ и ЦНВ с применением в качестве наполнителей молотых кварцевого песка и известняка, на рис. 3 представлены зависимости τ_n , D и ϕ от $S_{уд}$. Тонкомолотые цементы ТМЦ-Д50КР (кремнеземистый) и ТМЦ-Д50КБ (карбонатный) получали совместным помолом (одно- и двухстадийным, соответственно) портландцемента и наполнителя в соотношении 1:1 по массе; ЦНВ-50КР получали совместным измельчением ПЦ и кварцевого песка (1:1 по массе) «в присутствии» 2 % С-3, ЦНВ-50КБ получали двухстадийным помолом: вначале ПЦ с С-3, затем домолом с известняком, как и в других вяжущих до $S_{уд}$ 3000, 4500 и 6000 cm^2/g .

Зависимости свойств двух типов композиционных вяжущих (ЦНВ-50 и ТМЦ-50) представлены на рис. 3.

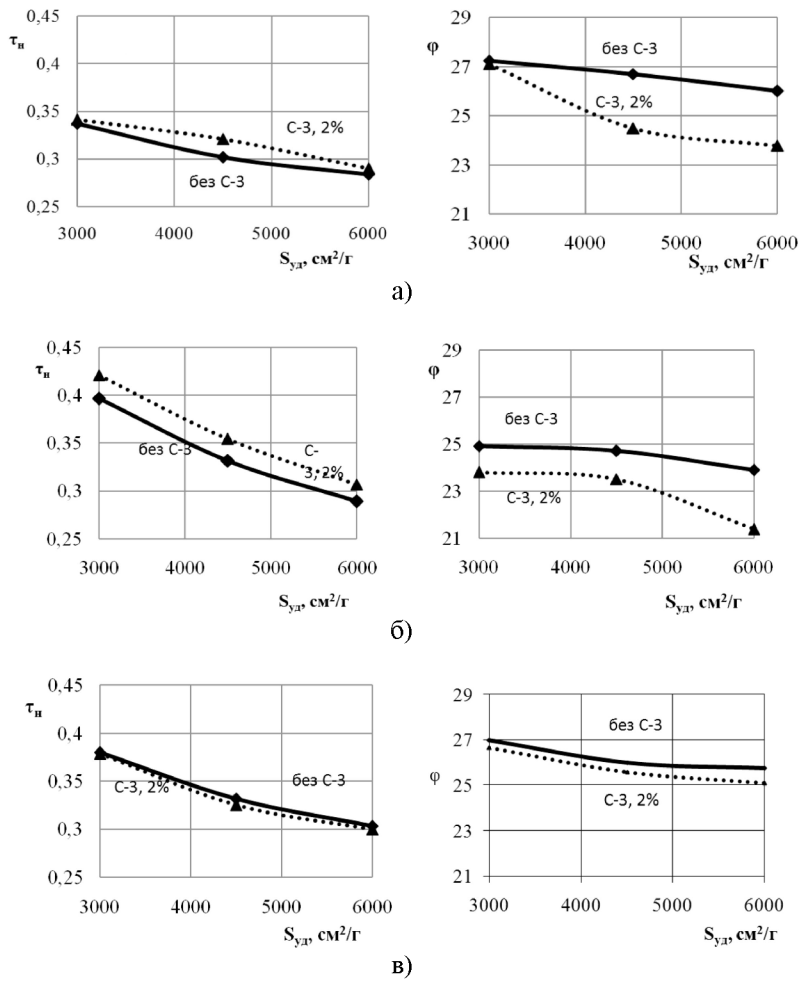


Рис. 2. Зависимости относительной плотности τ_n и угла естественного откоса ϕ , град, порошкообразных материалов от удельной поверхности и содержания C-3: а – портландцемент, б – песок кварцевый, в – известняк

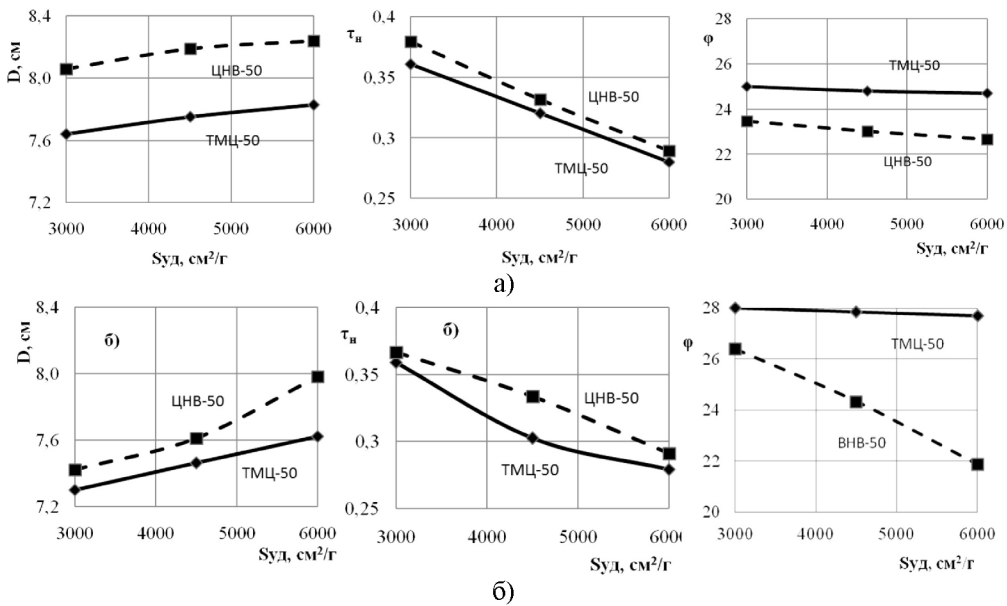


Рис. 3. Зависимости диаметра расплыва D , относительной плотности τ_n и угла естественного откоса ϕ «кремнеземистых» (а) и «карбонатных» (б) тонкомолотых вяжущих от $S_{уд}$

Характер изменения плотности и реологических параметров ЦНВ и ТМЦ коррелирует с зависимостями этих свойств индивидуальных порошков, а именно с увеличением удельной поверхности подвижность возрастает, а относительная плотность снижается. Судя по D и φ , суперпластификатор в ЦНВ-50 способствует увеличению текучести в сравнении с ТМЦ-50 и так же как в индивидуальных порошках ПЦ и кварца (рис. 2) увеличивает насыпную плотность τ_n . Примечательно, что С-3 очень мало влияет на свойства молотого известняка, но в карбонатном ЦНВ его действие проявляется отчетливо.

Для количественной сравнительной оценки свойств порошков ТМЦ-50 и ЦНВ-50 их показатели представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства порошков ТМЦ-Д50КР ЦНВ-50
при $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$ (числитель) и $S_{уд}=6000 \text{ см}^2/\text{г}$ (знаменатель)

№ п/п	Наименование вяжущего	τ_n	D , см	φ , град
1	ТМЦ-Д50КР	0,36	7,65	25,0
		0,28	7,8	24,5
2	ЦНВ-50КР	0,38	8,1	23,5
		0,29	8,3	22,5
3	ТМЦ-Д50КБ	0,36	7,3	28,0
		0,28	7,6	27,5
4	ЦНВ-50КБ	0,37	7,4	26,3
		0,29	8,0	21,5

Все четыре композиционных вяжущих имеют относительную насыпную плотность выше, чем у бездобавочного ПЦ500Д0 ($\tau_n=0,34$ и $0,27$), больший «расплыв» D (кроме карбонатных) и меньший угол естественного откоса φ . Это обеспечивает им технологические преимущества при транспортировке, дозировании и складировании. При этом ЦНВ-50 несколько превосходит ТМЦ-50 по плотности и реологическим параметрам (С-3 увеличивает подвижность на 8-10 %).

Список литературы

1. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.
2. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
3. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972. – 240 с.
4. Хархардин А.Н., Кашибадзе В.В. Топологические свойства микро- и нанодисперсных материалов // Известия вузов. Строительство, 2009, № 5. – С. 109-113.
5. Зайченко Н.М. Адсорбция анионных суперпластификаторов на поверхности минеральных добавок и мономинералов портландцементного клинкера. Влияние поверхностного заряда // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Збірник наукових праць. – Одесса, 2009, Вип. 35. – С. 168-176.

Khozin V.G. – doctor of technical science, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Khohryakov O.V. – candidate of technical science

Sibgatullin I.R. – engineer

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Fluidity of powders of composite cements (TMC and CNV) and their mineral components

Resume

In work such important characteristic of powdery materials as fluidity (or flowability) is investigated. It is complex rheological characteristic depending on density, a fractional structure, a form of particles and a condition of their surface. Forces of a friction and coupling

of particles among themselves, in powder materials science called by the general term an autogeziya are defining.

It is obvious that mineral knitting and their applications for manufacturing of materials and products mobility (fluidity) of powdery products plays a paramount role production technologies at their transportation, dispensing (the expiration from account bunkers), during the filling of silos, sedimentation in cyclones and filters. Data on mobility of these powders are necessary at design and designing capacitor (including warehouse) the equipment.

We studied properties of powders of a cement, quartz, limestone and on their basis of it is thin the groundcements and cements of low water requirement. Change of such characteristics of powders as relative density, diameter «spread» (by D , cm) and a corner of a natural slope (φ , a hail) depending on their specific surface and the content of S-3 supersoftener is defined.

Keywords: composite cements, ground quartz sand and limestone, specific surface, fluidity, diameter spread, corner of a natural slope.

References

1. Andrievsky R.A. Powder materials technology. – M.: Metallurgy, 1991. – 205 p.
2. Uryev N.B. Highly concentrated disperse systems. – M.: Chemistry, 1980. – 320 p.
3. Hodakov A.N. Thin crushing of construction materials. – M.: Stroyizdat, 1972. – 240 p.
4. Harhardin A.N., Kashibadze V.V. Topological properties micro- and nanodisperse materials // News of high schools. Building, 2009, № 5. – P. 109-113.
5. Zaychenko N.M. Adsorption of anionny supersofteners on a surface of mineral additives and monominerals of a cement klinker. Influence of a superficial charge // Bulletin odessa state academy of architecture and construction. Collection of scientific works. – Odessa, 2009, Vip. 35. – P. 168-176.