

# ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ШУНГИТА НА ПРОЧНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

## INFLUENCE OF ULTRASONIC MECHANOACTIVATION OF SHUNGITE ON STRENGTH OF FINE-GRINED CONCRETE

D.Sc. Rubanik V.<sup>1</sup>, Prof. D.Sc. Volochko A.<sup>4</sup>, Can.Sc. Shilin A.<sup>1</sup>, D.Sc. Rubanik V.jr.<sup>1</sup>, Can.Sc. Shilina M.<sup>3</sup>, Rubanik O.<sup>2</sup>  
 Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus<sup>1</sup>  
 Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus<sup>2</sup>  
 Vitebsk State University named after P.M. Masherova, Vitebsk, Belarus<sup>3</sup>  
 Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus<sup>4</sup>

E-mail: ita@vitebsk.by, v.v.rubanik@tut.by

**Abstract:** The present paper focuses on the development of composition of fine-grined concrete in order to study and define the influence of ultrasonic mechanoactivation on strength properties of cement. It is shown that small (up to 3%) additives of shungite subjected to ultrasonic treatment increase concrete strength.

**Keywords:** SHUNGITE, CONCRETE, ULTRASONIC MECHANOACTIVATION, STRENGTH OF CONCRETE

### 1. Введение

Шунгитовый минерал был открыт более двух веков назад, в 1878 г. и назван в честь поселка Шуньга на берегу Онежского озера в Карелии (Россия). Он является природным композитом, имеющим углеродную и силикатную составляющие (таблица 1) и в последнее время привлекает внимание ученых всего мира [1]. Шунгиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой подразделяются на малоуглеродистые шунгитосодержащие (до 5 масс.% C), среднеуглеродистые шунгитистые (5–25 масс.% C) и высокоуглеродистые шунгитовые (25–80 масс.% C) [2]. Сумма (C + Si) в шунгитах Зажогинского месторождения находится в пределах 83–88 масс.% по данным атомно-эмиссионной спектроскопии.

Таблица 1 Химический состав шунгитов Зажогинского месторождения

Химический элемент, компонент	Содержание, масс. %
SiO <sub>2</sub>	57,0
TiO <sub>2</sub>	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0
FeO	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49
MgO	1,2
MnO	0,15
CaO	0,3
Na <sub>2</sub> O	0,2
K <sub>2</sub> O	1,5
S	1,2
C	30,0
H <sub>2</sub> O	1,7

Наиболее важной и интересной особенностью шунгита является наличие в минерале фуллеренов, недавно открытой формы углерода, крайне редко встречающейся в природе нашей планеты и в основном получаемой искусственно по дорогостоящей технологии [3].

Сложный химический состав и структура шунгита, особенности шунгитового углерода дают минералу ряд полезных свойств: высокую механическую прочность, электропроводность, ингибирование процессов коррозии, наличие макро- и мезопор, сорбционные, каталитические и бактерицидные свойства и многие другие (табл. 2), которые находят все более широкое применение во многих сферах человеческой деятельности: при создании новых керамических и композиционных материалов, для экранирования электромагнитного излучения, в строительстве, в водоочистке и водоподготовке, для очистки воздуха, для электрохимического восстановления цветных металлов, в сельском хозяйстве, в фармакологии и косметологии и др.

Таблица 2 Основные свойства шунгита

Свойства	Значение
Плотность	2,1...2,4 г/см <sup>3</sup>
Пористость	до 5%
Прочность на сжатие	1000...1200 кгс/см <sup>2</sup>
Механическая прочность:	
- в сухом составе	1180...2380 кг/см <sup>2</sup>
- в водонасыщенном составе	1110...2270 кг/см <sup>2</sup>
- после замораживания и оттаивания	720...2250 кг/см <sup>2</sup>
Истираемость	0,4...0,6 кг/см <sup>2</sup>
Сопротивляемость удару	9,0...47,5 кг/см <sup>2</sup>
Водопоглощение	0,01-3,5%
Развитая внутренняя поверхность	до 20 м <sup>2</sup> /г
Электропроводность	1500 См/м
Радиоактивность	79,93 Бк/кг
Морозостойкость	Г-300
Адсорбционная активность:	
- по фенолу	14 мг/г
- по термолитным смолам	20 мг/г
- по нефтепродуктам	более 40 мг/г

Вышесказанное делает шунгит перспективным материалом для изучения и дальнейшей разработки экологически

безопасных низкостоймых технологий в медицине, металлургии, радиоэлектронике, строительстве, сельском хозяйстве и других сферах.

## 2. Результаты и обсуждение

В большинстве случаев [4] элементарным фрагментом структуры шунгитового углерода является глобула с размерами порядка 100 Å. Элементы структуры могут быть окружены случайной сеткой атомов углерода и атомами примесей, они могут быть ориентированы как случайным образом, так и собираться в пачки, волокна, пакеты, слои, т.е. упорядочены настолько, что может проявляться анизотропия физических свойств. В углеродных глобулах распределены вода, микроэлементы, дифильная битумоидная органика, фуллерены в форме  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и нанотрубки. Т.е. при практическом использовании шунгит необходимо измельчать для чего его подвергают помолу в вибромельницах. Однако добиться максимальной степени измельчения шунгита таким образом не удастся. Нами предложено шунгит после помола в вибромельнице подвергать ультразвуковой обработке в жидкостной среде в кавитационном режиме.

Для этого был использован шунгит Зажогинского месторождения (п. Толвуя, Республика Карелия), имеющий следующий химический состав, мас. %:  $SiO_2$ -57;  $TiO_2$  - 0,2;  $Al_2O_3$ -4;  $FeO$  - 2,5;  $MgO$ -1,2;  $CaO$ -0,3;  $Na_2O$ -0,2;  $K_2O$ -1,5;  $S$ -1,2;  $C$ - 30;  $H_2O$ . Первый образец шунгита подвергался помолу в вибромельнице в течение 3 ч, второй образец – после помола в вибромельнице в течение 3 ч был подвергнут дополнительной ультразвуковой обработке (УЗО) в течение 10 мин. И тот и другой шунгит вводили в раствор нафталинсульфонового суперпластификатора СЗ (ТУ ВУ 190669631.009-2011, ООО Фрэймхаустрэйд, Минск) в воде. Полученные суспензии использовали в дальнейшем в качестве жидкости затворения цементно-песчаных смесей.

Перед затворением бетонов было изучено распределение частиц шунгита в водном растворе СЗ и определено время отстаивания полученных суспензий. Однородность частиц в перемешиваемых шунгитовых суспензиях определяли с помощью автоматического фотоседиментометра ФСХ-4 (Россия) (таблица 3).

Таблица 3 Распределение частиц шунгита (%) в водных растворах СЗ

Диаметр частиц, мкм	после смешивания		после смешивания через 4 ч		после смешивания через 7 суток	
	без УЗО	с УЗО	без УЗО	с УЗО	без УЗО	с УЗО
3	69,5	68,1	54,5	82,7	24,4	75,8
5	68,3	49,6	48,7	80,3	19,6	69,5
7	67,9	47,2	47,2	80	2,6	67,2
10	67,4	45,9	45,9	79,6	0	64,5
14	66,7	44,7	45,1	78,9	0	61
20	65,6	43	43,9	78	0	58,9
28	64,1	40,5	42,3	76,6	0	56,3
40	61,7	36,6	39,7	74,5	0	54,2
63	56,9	30,4	34,7	70,1	0	50,2
100	48,8	20	26,2	62,4	0	43,2
140	39,7	8,3	16,8	53,4	0	35,2
180	30,1	0	8,5	43,8	0	26,8
250	0	0	0	0	0	0

О кинетической устойчивости судили по времени расслоения суспензий и толщине отстоявшегося слоя. Установлено, что суспензия без УЗО шунгита, сразу после введения в водный раствор  $C_3$  расслаивается, т.е. она седиментационно неустойчива. После УЗО размеры частиц шунгита уменьшаются (таблица 3). Однако суспензии, содержащие обработанный ультразвуком шунгит, сразу после

введения в воду также характеризуются неустойчивостью и быстрым отстаиванием.

Через 4 часа нахождения в контакте шунгита с водными растворами СЗ наблюдается небольшое увеличение размера частиц шунгита, обработанного ультразвуком, то есть УЗО способствует не диспергирующему, а флокулирующему эффекту частиц шунгита в водных растворах СЗ. Интересный факт был зафиксирован для суспензий, в которых необработанный шунгит находился в контакте с суперпластификатором в течение 7 суток. Через 7 суток выдерживания шунгита фиксировалось существенное снижение размера его частиц (таблица 3), при этом содержание частиц размером более 3 мкм уменьшалось в 2 раза, до 24 %. Изучение поведения частиц шунгита при длительном контакте с водными растворами нафталинсульфонового суперпластификатора, а также исследование поведения в портландцементных составах суспензий, длительно хранившихся до введения в бетоны имеет практическое значение ввиду длительности процесса получения бетонов.

Суспензии шунгита в водном растворе СЗ, сразу после его введения, были использованы в качестве жидкостей затворения цементно-песчаных смесей, полученных при смешивании добавочного портландцемента марки М 500 Д 20, произведенного на Белорусском цементном заводе, г. Костюковичи, Беларусь (ГОСТ 10178-85) с песком (использован песок, высушенный до постоянной массы и отсеянный до фракций 0,16 – 3 мм 1 класса карьера «Крапужино», Логойского района). Массовое соотношение «цемент/песок» составляло 1:1,5, водоцементное соотношение - 0,36. Цемент характеризовался коэффициентом нормальной густоты – 0,273, плотностью зерен 3200 – 3250  $kg/m^3$ , удельной поверхностью – 300 – 330  $m^2/kg$  (ГОСТ 310.3). Песок имел модуль крупности 2,2, среднюю плотность 2650  $kg/m^3$ , плотность в виброуплотненном состоянии 1746  $kg/m^3$ , водопоглощение – 0,66%, удельную поверхность 8,9  $m^2/kg$ .

После затворения цементно-песчаных смесей суспензиями шунгита в водных растворах суперпластификатора СЗ, содержание шунгита в пластифицированном бетоне варьировалось в пределах 0,5-7 % от массы цемента. Для оптимизации шунгитосодержащих составов, с помощью стандартных гостированных методик исследованы некоторые свойства полученных цементно-песчаных растворов и бетонов на их основе.

Сроки схватывания и нормальная густота цементно-песчаных смесей (ЦПС) при температуре 20°C определены с помощью прибора Вика по ГОСТ 310.3-76. Нормальная густота ЦПС составляла - 27,3%, начало схватывания – 150–170 мин, окончание – 240–250 мин. Присутствие шунгита в портландцементных составах способствовало повышению плотности цементного теста. По этой причине были определены воздухововлечение и плотность ЦПС. Значения воздухововлечения при введении различного количества шунгита варьировались в пределах 6 - 11,6 %.

Для определения плотности и прочности при сжатии мелкозернистых бетонов из ЦПС формовали кубы размером 2 x 2 x 2 см и отверждали их в нормальных температурно-влажностных условиях ( $T = 20 \pm 2^\circ C$ , относительная влажность - 80–90 %). Далее образцы подвергали испытаниям в соответствии с ГОСТ 12730.1-78 (определение плотности) и ГОСТ 10 180-90 (определение прочности при сжатии). При этом значения  $\sigma_{сж}$  определяли, как на ранних стадиях твердения бетонов (через 1 и 3 суток), так и через 7 и 28 суток твердения. В обоих методах определялось среднее арифметическое по шести значениям указанных показателей образцов. Коэффициенты вариации плотности и прочности бетонов составляли, соответственно,  $\pm 2,5$  % и  $\pm 3,5$  %. Величины плотности шунгитосодержащих бетонов

изменялись в пределах 1,95-2,17 г/см<sup>3</sup>, прочность при сжатии в 28-суточном возрасте в интервале 26-52 МПа.

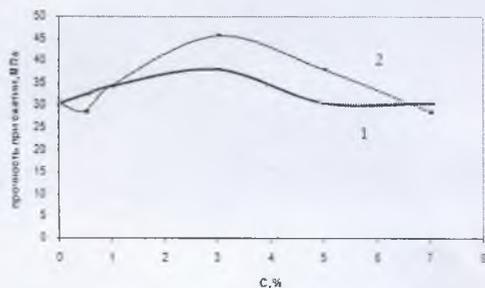


Рис. 1 Зависимость прочности бетона от содержания шунгита в 7-суточном возрасте: 1 – шунгит без УЗО, 2 – шунгит после УЗО

На ранней стадии твердения бетонов, модифицированных шунгитом, не было выявлено различий между поведением бетонов, содержащих обработанный и необработанный шунгит. При введении до 1 % шунгита прочность на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) снижалась, в среднем, на 12 %, с увеличением содержания шунгита более 1%, она увеличивалась на ~ 15 %. Более существенные различия наблюдались для образцов, обработанных и необработанных ультразвуком через 7 суток твердения. При использовании шунгита подвергнутого УЗО прочность повышалась по сравнению с ненаполненными бетонами на 50 % (рис. 1, кр. 2). Установлен факт более интенсивного твердения и набора прочности бетонов, содержащих более 0,15 % шунгита, на их ранних стадиях твердения, который может быть объяснен слабым их подкислением, приводящим к интенсификации гидратации клинкерных минералов и повышению прочностных свойств бетонов. Важным для практического применения является также установление факта, что в 7-суточном возрасте при содержании шунгита 0,05 % наблюдается повышение прочности шунгитосодержащих бетонов по сравнению с контрольными в 2 раза. Сохранение первоначального размера частиц приготавливаемой и обработанной ультразвуком суспензии в течение 36 суток позволяет использовать ее в технологической цепочке приготовления бетонов.

Значительное повышение прочности цементного камня с шунгитом можно объяснить с позиций взаимодействия тонкодисперсного шунгита с продуктами гидратации цемента и образованием кристаллов гидрокарбоалюминатов кальция, которые могут служить «зародышами кристаллизации» и эпитаксической подложкой для формирования новых соединений. В результате этого в портландцементных системах формируются водонерастворимые кристаллогидраты, которые являются частью структуры бетона, уплотняют ее, заполняют поры, капилляры, трещины бетона, а также препятствуют фильтрации воды даже при наличии высокого гидростатического давления.

## Заключение

Таким образом, незначительные добавки мелкодисперсного шунгита подвергнутого ультразвуковой механоактивации позволяют улучшить прочностные свойства бетона, что является перспективным направлением в строительной области.

## Литература

1. Филиппов, М.М. Шунгитосодержащие породы Онежской структуры. - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. - 93 с.
2. Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород / в кн.: Геология и полезные ископаемые Карелии. - Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. Вып. 10. С. 120-128.
3. Золотухин, И.В. Фуллерит - новая форма углерода // Соросовский образовательный журнал. - 1996.- №2. - С. 51-56.
4. Волков, И.А. Версия о фуллереновой природе пористости глобулярных шунгитов Карелии / И.А. Волков, И.А. Кушмар // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симп., 2-7 июня 1998 г. - Петрозаводск: Карельский научный центр Российской академии наук, Институт геологии, 2000. - С. 121-124.