

Для цитирования: Курбанов Р.М., Хаджишалапов Г.Н., Хежев Т.А. ЖАРОСТОЙКОЕ АКТИВИЗИРОВАННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2016;42 (3):175-182. DOI:10.21822/2073-6185-2016-42-3-175-182

For citation: Curbanov R.M., Hadzhishalapov G.N., Hezhev T.A. INTENSIFY HEAT-RESISTANT BINDER BASED ON PORTLAND CEMENT. Herald of Dagestan State Technical University. Technical Sciences. 2016;42 (3): 175-182. (In Russ.) DOI:10.21822/2073-6185-2016-42-3-175-182

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

УДК 691.34

DOI: 10.21822/2073-6185-2016-42-3-175-182

Курбанов Р.М.³, Хаджишалапов Г.Н.¹, Хежев Т.А.²

^{1,3} Дагестанский государственный технический университет,
367015 г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 70,
¹e-mail: yarus-x@mail.ru

² Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М.Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
²e-mail: hejev_tolya@mail.ru

³e-mail: osstikk@mail.ru

ЖАРОСТОЙКОЕ АКТИВИЗИРОВАННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Аннотация. Цель. В статье приводятся результаты исследования жаростойкого вяжущего на основе портландцемента с тонкомолотой добавкой из местного минерального сырья. **Методы.** Активация вяжущего осуществляется на планетарной мельнице «Активатор – 4М». Активация вяжущего повышает прочность жаростойкого бетона за счет повышения химической активности связки «портландцемент – тонкомолотая добавка» до механохимической добавки. **Результат.** Определено, что тонкомолотые добавки приводят к образованию легкоплавких и, тем самым, снижают температуру применения жаростойких бетонов на портландцементе. **Вывод.** Доказано, что высокая механохимическая прочность образцов жаростойкого бетона на активированном вяжущем обуславливается процессами повышения химической активности материалов, входящих в связку «портландцемент – тонкомолотая добавка», что создает благоприятные условия для твердения жаростойкого бетона.

Ключевые слова: активация, мельница, активатор, вяжущее, добавка, реакция, бетон

Ramazan M. Curbanov³, Gadzhimagomed N. Hadzhishalapov¹, Tolia A. Hezhev²

Daghestan State Technical University,
70 I. Shamil Ave, Makhachkala, 367015,

¹e-mail: yarus-x@mail.ru,

Kabardino-Balkarian State University H.M. Berbekova,
173, Chernyshevskogo Ave, Nalchik.

²e-mail: hejev_tolya@mail.ru,

³e-mail: osstikk@mail.ru

INTENSIFY HEAT-RESISTANT BINDER BASED ON PORTLAND CEMENT

Abstract. Aim. The article presents the results of a study of heat-resistant binder based on Portland cement with the addition of a local mill ground minerals. **Methods.** Activation is carried out on a planetary mill "Activator - 4M". Activation of the binder increases the strength of heat-resistant concrete by increasing the reactivity bundles "Portland is the active fine additive" to the mechano-

chemical additive. Results. It is determined that the mill ground additives result in the formation of low-melting and thereby reduce the temperature of the use of heat-resistant concrete with Portland cement binder. Conclusion. It is proved that high mechanochemical strength refractory concrete samples on activated binder is caused by the process of increasing the chemical activity of the materials included in a bundle of "Portland cement is the active fine additive" which creates favorable conditions for hardening of heat-resistant concrete

Key words: activation, mill, activator, bindle, admixture, reaction, cement, heat-resistant

Введение. Известно, что нагревание образцов из бетона на основе портландцемента до 330°C ведет к снижению прочности почти в два раза по сравнению с начальной. При обезвоживании трехкальциевого гидроалюмината происходит частичное разложение на CaO и C_3A , что влияет на прочность образцов. Чем выше содержание C_3A в образце, тем больше снижается его прочность [1]. При дальнейшем нагревании образцов гидротированный трехкальциевый алюминат продолжает разлагаться (590°C) с выделением свободного оксида кальция. Этот процесс нарушает кристаллическую решетку C_3A , структура камня разрыхляется, и прочность его резко снижается [1].

Цементный камень приобретает жаростойкие свойства благодаря введению в состав тонкомолотых минеральных добавок, к которым предъявляются определенные требования: добавки должны связывать свободный оксид кальция, устраняя вероятность его гашения, не образовывать с минералами портландцемента легкоплавких веществ, быть устойчивым к воздействию высоких температур, уменьшать усадку гидротированного портландцемента при нагревании, повышать жаростойкие свойства портландцемента [3].

Для связывания свободного оксида кальция в цементном камне достаточно вводить 25 – 30% тонкомолотой добавки [6]. Другие исследователи считают, что увеличение количества тонкомолотой добавки до 100% и более приводят к улучшению прочности цементного камня после нагревания до высоких температур. В тоже время известно, что многие тонкомолотые добавки приводят к образованию легкоплавких эвтектик и, тем самым, снижают температуру применения жаростойких бетонов на портландцементе [5].

Изучая и анализируя реакцию синтеза силикатов кальция известные ученые в области материаловедения Бутт и Тимашев [2] применяли в качестве известковых компонентов $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ и CaO сделали вывод, что наиболее активной формой является CaO , полученный из $Ca(OH)_2$. Именно такая форма оксида кальция присутствует в нагретом камне. Взаимодействие CaO с кремнеземистыми и глинистыми компонентами начинается только при температуре 400 - 600 °С, активно протекая при более высоких температурах [5]. При длительном нагревании появление свободного оксида может наблюдаться и при температуре 250°C и выше. В связи с этим возникает необходимость применения более активных добавок.

По данным Тарасовой [3] в работах, посвященных составам жаростойкого бетона на основе силикат-глыбы и жидкого стекла, указывается, что твердение последних происходит при взаимодействии со многими веществами, в том числе с $Ca(OH)_2$, двухкальциевым силикатом и портландцементом. Отмечая высокую активность взаимодействия жидкого стекла и твердых его растворов (силикат - глыбы) с силикатными материалами, Тарасова [3] указывает, что при нагревании до 320°C смесей содержащих C_3S шамот и силикат – глыбы появляется экзотермический эффект, связанный с появлением новообразования.

Постановка задачи. В связи с высокой стоимостью жаростойких вяжущих материалов, таких как глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, жидкое стекло, фосфатная связка и другие, особый интерес представляет жаростойкое вяжущее, полученное на основе портландцемента марки 500 с тонкомолотой добавкой из боя обыкновенного глиняного кирпича Каспийского кирпичного завода.

Методы исследования. Анализ литературных данных [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11] показал, что свободный оксид кальция может находиться в цементном камне при длительном нагревании до 250°C. При температуре до 250°C CaO может взаимодействовать лишь с активными ми-

неральными добавками, которые признаны нежелательными для жаростойкого бетона из-за большой водопотребности и значительной усадки цементного камня. Для обеспечения устойчивости цементного камня при температурах выше 250°C считается целесообразным использование добавки, содержащей силикат натрия.

Из-за нежелательности использования активных минеральных добавок, связанных большой водопотребностью и значительной усадкой цементного камня, для обеспечения устойчивости цементного камня при температуре выше 250°C авторами предлагается механо-химическая активация связки «портландцемент – тонкомолотая добавка» на планетарной мельнице «Активатор – 4М».

В предложенный нами состав жаростойкого вяжущего входит портландцемент производства завода «Серебряковцемент» Волгоградской области ГОСТ 31108 – 2003 минералогический и химический состав которого приведен в таблицах 1 и 2, и тонкомолотая добавка на основе боя обыкновенного глиняного кирпича Каспийского кирпичного завода Республики Дагестан, минералогический и химический состав которой приведен в таблицах 3 и 4 [10].

Таблица 1 - Химический состав портландцемента

SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
20,72	2,60	5,07	4,71	63,42	1,19	0,33	0,55	1,41

Таблица 2 - Минералогический состав портландцемента

Минералы	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Количество, %	64,9	12,0	5,3	15,0

Таблица 3- Химический состав боя глиняного кирпича

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CO ₂	Ba	TiO ₂
43,02	16,20	7,40	8,41	1,36	1,54	4,01	0,77	5,25	0,66

Таблица 4 - Минералогический состав боя глиняного кирпича

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
48,9	2,7	15	8,8	6,4	0,2	5,1	8,4	2,3	0,7	0,3	0,75

Минералогический состав базальтового заполнителя для жаростойкого бетона Дагестанского месторождения приведен в таблице 5.

Таблица 5 - Минералогический состав базальтового гравия

Название минералов	Ферримонтморилит	Гипс	Каолинит	Кварц	Галит	Гидрослюда
Содержание в %	51,4%	21,9%	5,7%	4,5%	4,0%	1,3%

Для получения активизированного вяжущего применяли планетарную мельницу Активатор-4М (производство Новосибирского завода ЗАО «Активатор»).

Активатор-4М (мельница), которая приведена на рис.1, управляется от персонального компьютера при помощи программы «Активатор» через конвекторы RS485/RS232.

На мельнице установлен электродвигатель, 1450 об/мин, 15 Квт, включаемый, через комплект контроля скорости вращения (инвертор Toshiba VF11-4150PL, 400В, 3ф.), который обеспечивает плавное регулируемое повышение оборотов двигателя до номинального, предо-

храняет от перегрузки при старте, что позволяет производить помол материала при различных ускорениях мелких тел. Мельница снаряжена четырьмя стальными барабанами по 1300 мл. каждый.



Рисунок 1 - Планетарная мельница «Активатор-4М» с инвертором Toshiba VF11-415OPL.400B,3Ф

Преимущества Активатора-4М перед другими мельницами для помола твердых веществ заключаются в возможности помола до механохимических реакций.

Для механохимической активации нами предложен следующий состав вяжущего, который приведен в таблице 6.

В научно-исследовательской лаборатории строительных материалов Центра «Экспертиза и аудит в строительстве» были изготовлены образцы-кубики жаростойкого бетона размер 7*7*7 см из вяжущего крупного и мелкого заполнителя базальтового гравия, состав которого приведен также в таблице 6.

Таблица 6 - Состав заполнителя базальтового гравия

№	Наименование компонентов	Расход кг/м ³	Тонкость помола г/см ²	Крупность зерен мм.	% от вяжущего
1	Активизированное вяжущее	400	6500+6700	—	—
2	Цемент	280	6500+6700	—	70
	Добавка	120	6500+6700	—	30
3	Крупный заполнитель базальтовый гравий	350	—	3 – 5	—
4	Мелкий заполнитель базальтовый песок	300	—	0,2 – 1,0	—
5	Пластифицирующая добавка СП – 1	2	—	—	8

Результаты испытания образцов вяжущего и жаростойкого бетона на прочность на основе активизированного вяжущего при нагреве до 200, 400, 600 и 800°C приведен на рисунках 2 и 3.

Показатели прочности бетона на 52 ÷ 54% выше, чем образцов бетона вяжущего без активации.

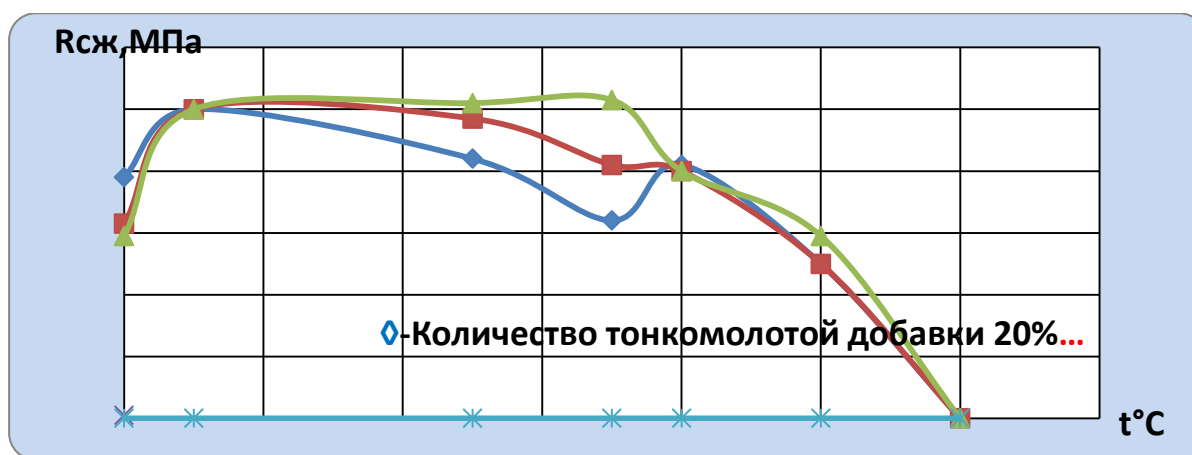


Рисунок 2. Зависимость прочности образцов вяжущего от температуры нагрева и количества тонкомолотой добавки, после механохимической активации (добавка суперпластификатор СП-1)



Рисунок 3. Зависимость прочности образцов жаростойкого бетона от температуры нагрева

Обсуждение результатов. Увеличение прочности образцов более 50% объясняется тем, что механохимическая активация вяжущей связки «портландцемент – тонкомолотая добавка» влечет за собой увеличение плотности растворной части бетона. Это связано с повышенной активностью тонкомолотой добавки и доведения её до механохимической реакции.

При измельчении вяжущего характерно аккумулялирование энергии на поверхности раздела фаз, связанное с отсутствием связей между частицами. Это приводит к ускорению протекания химических реакций. Увеличение поверхностной энергии вызывается, прежде всего, разрывом межатомных связей структуры. Разрыв межатомных связей происходит при помол, дроблении и истирании твердых тел [10,11,12,13,14,15].

По данным Г.С. Ходакова, при механохимической активации золы - уноса в планетарной центробежной мельнице в течении 5 – 15 минут, удельная поверхность золы увеличивается в 3 раза, а механохимическая прочность образцов повышается в 3,5 – 5 раз [7]. Высокая механохимическая прочность образцов жаростойкого бетона на активированном вяжущем обуславливается процессами повышения химической активности материалов, входящих в связку «портландцемент – тонкомолотая добавка», разрушение оболочки частиц цемента и тонкомолотой добавки при которой материал диспергируется, при этом возрастает способность СаО к взаимодействию с добавкой и создаются благоприятные условия для твердения жаростойкого бетона начиная с температуры разогрева 200°С, при этом не наблюдается сильной усадки бетона.

Анализ зависимости прочности образцов вяжущего от температуры нагрева (рис.2) с различным соотношением тонкомолотой добавки показал, что при температуре 105 °С наблюдается наибольший рост прочности бетона у составов от 20% до 40% тонкомолотой добавки.

При увеличении температуры до 700°С наблюдается снижение прочности образцов, за исключением с тонкомолотой добавкой до 40%, а при температуре 800°С прочности показателя образцов вяжущего находится в пределах до 80МПа, при дальнейшем увеличении температуры наблюдается снижение прочности образцов вяжущего до 60%.

Анализ зависимости прочности образцов жаростойкого базальтового бетона на основе активизированного вяжущего показывает, что образцы бетона с механохимической активацией имеют высокие показатели прочности по сравнению с образцами без активации вяжущего. Максимальную прочность образцы бетона имеют при температуре сушки 105°С. В дальнейшем при увеличении температуры происходит падение прочности бетона. В температурном диапазоне от 700 до 800°С прочность бетона находится от 10 до 15 МПа, что вполне удовлетворяет эксплуатационным требованиям.

Бетон обеспечивает требования к газходам туннельной печи по физико-механическим и теплофизическим показателям с температурой эксплуатации до 800°С в соответствии со СНиП. Падение прочности бетона в температурном диапазоне от 400°С до 800°С обусловлено образованием плавня в связи с наличием в составе крупного и мелкого заполнителя минералов кремнезема до 50 – 54%.

Расход воды по удобоукладываемости при осадке стандартного конуса не более 2 см. Образцы изготавливали методом вибропрессования. Сушку образцов производили после естественного твердения бетона в течение 7 суток (температура наружного воздуха 15-20°С, относительная влажность до – 100%) при 105-120°С до постоянной массы. Остаточная прочность (контрольное) после 650°С – 700°С и 60%, средняя плотность бетона естественной влажности 2400кг/м³.

Вывод. Использование активированного вяжущего на основе местного минерального сырья и базальтового заполнителя Дагестанского месторождения позволяет получить жаростойкий бетон с классом по прочности при температуре эксплуатации до 800 °С В15. Активация вяжущего снижает водопотребность растворных и бетонных смесей на 20 – 25% и сокращает время набора прочности бетона.

Библиографический список:

1. Некрасов К.Д. Влияние высоких температур на физико-химические свойства гидротированных клинкерных минералов.//сб. трудов «Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов»/ Академия наук СССР-М., -1986, -238с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцементный клинкер. М.:Стройиздат, 1967.-303 с.
3. Некрасов К.Д. Тарасова А.П. Жаростойкий бетон на портландцементе. М.: Стройиздат, 1969. - 190 с.
4. Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. М.: Промстройиздат, 1975.- 283с.
5. Жданова Н.П. Особо легкий жаростойкий бетон на быстротвердеющем портландцементе и силикат – глыбе. // сб.трудов «Физико – химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов/Академия наук СССР – М.:1986.- 85 с.
6. Sahmaran M., Yucel H.E., Demirhan S., Arik M.T., Li V.C. Combined Effect of Aggregate and Mineral Admixtures on Tensile Ductility of engineered Cementitious Composites. *ACI Journal Search*. 2012, vol.109, no. 6, pp.627 – 638.
7. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972.- 239с.
8. Бикбау М.Я., Мочалов В.Н., Чень Л. Производство механо – химически активированных цементов (вяжущих) низкой водопотребности // Цемент и его применение. 2008. -№ 3.- С. 80 – 89.

9. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В. Фундаментальные основы механохимической активации, механосинтеза и механических технологий. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009.- 343 с.
10. Сиденко М.П. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. -368 с.
11. Glazer B., Graber C., Roose C., Syrett P., Youssef C. Fly Ash in Concrete. *Perkins + Will*. 2011, 52 p.
12. Michael T., R. Hooton D., Rogers C., Fournier B. 50 Years Old and Still Going Strong *Concrete International*. 2012, vol. 34, no.1, pp. 35- 40.
13. Nishant G., Kejin W., Martin S.W. Raman spectroscopic study of the evolution of sulfates and hydroxides in cement – fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*. 2013, vol. 53, pp.91-103.
14. Chaunsali P., Peethamparan S. Novel Cementitious Binder Incorporating Cement Kiln Dust: Strength and Durability *ACI Journal Starch*. 2013, vol.110, no.3, pp.297 – 304.
15. Garcia – Mate M., De la Torre A.G., Leon – Reina L., Aranda M. Santacruz Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2013, vol. 54, pp. 13-12.

References:

1. Nekrasov K.D. The effect of high temperatures on the physico-chemical properties gidratirovannykh clinker minerals. *Akademiya nauk SSSR* [Collection of work Academy of Sciences of the USSR, the Physico-chemical and technological bases of refractory cements and concretes]. *Moscow*, 1986, 238p. (In Russian)
2. Butt J.M., Timashev M.V. Portland cement clinker. *Moscow:Stroyizdat*, 1967, 303p. (In Russian)
3. Nekrasov K.D., Tarasova A.P. Heat-resistant cement. *Moscow:Stroyizdat*, 1969, 190 p. (In Russian)
4. Nekrasov K.D., Heat-resistant concrete. *Moscow:Promstroyaudit*, 1975. 283p. (In Russian)
5. Zhdanova N. P. Super-lightweight heat-resistant concrete fast-hardening Portland cement and silicate rocks. *Akademiya nauk SSSR* [Collection of work Academy of Sciences of the USSR, the Physico-chemical and technological bases of refractory cements and concretes]. *Moscow*, 1986, 85p. (In Russian)
6. Sahmaran M., Yucel H.E., Demirhan S., Arik M.T., Li V.C. Combined Effest of Aggregate and Mineral Admixtures on Tensile Ductility of engineered Cementitious Composites. *ACI Journal Search*. 2012, vol.109, no. 6, pp.627 – 638.
7. Hodakov G.S. Fine grinding of construction materials. *Moscow: Stroyaudit*. 1972, 239 p. (In Russian)
8. Bikbau M.Y., Mochalov V.N., Chen L. The production of mechano – chemically activated cements (binders) with low water demand. *Cement i ego primenenie*. [Cement and its applications]. 2008, no. 3, pp. 80 – 89. (In Russian)
9. Boldyrev V.V., Avvakumov E.G., Boldyreva E.V. The fundamental bases of mechanochemical acti-pushed, mechanosynthesis and mechanical technologies. *Novosibirsk: Publishing house SB RAS*, 2009. 343 p. (In Russian)
10. Sidenko M. P. Grinding in chemical industry. *Moscow: Himija [Chemistry]* 1977, 368p. (In Russian)
11. Glazer B., Graber C., Roose C., Syrett P., Youssef C. Fly Ash in Concrete. *Perkins + Will*. 2011, 52 p.
12. Michael T., R. Hooton D., Rogers C., Fournier B. 50 Years Old and Still Going Strong *Concrete International*. 2012, vol. 34, no.1, pp. 35- 40.
13. Nishant G., Kejin W., Martin S.W. Raman spectroscopic study of the evolution of sulfates and hydroxides in cement – fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*. 2013, vol. 53, pp.91-103.
14. Chaunsali P., Peethamparan S. Novel Cementitious Binder Incorporating Cement Kiln Dust: Strength and Durability *ACI Journal Starch*. 2013, vol.110, no.3, pp.297 – 304.

15. Garcia – Mate M., De la Torre A.G., Leon – Reina L., Aranda M. Santacruz Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2013, vol. 54, pp.13-12.

Сведения об авторах.

Курбанов Рамазан Магомедович – соискатель, кафедра технологии и организации строительного производства.

Хаджишалапов Гаджимагомед Нурмагомедович – доктор технических наук, профессор кафедры организации строительства, современных технологий и контроля качества, декан архитектурно-строительного факультета.

Хежев Толя Амирович – доктор технических наук, профессор, кафедры строительного производства, действительный член Адыгской (Черкесской) Международной академии наук.

Authors information.

Ramazan M. Kurbanov – applicant, Department of technology and organization of construction production.

Gadzhimagomed N. Hadzhishalapov – doctor of technical science, Professor of the Department of construction management, modern technologies and quality control, the Dean of the faculty of architecture and construction.

Tolia A. Hezhev – doctor of technical science, Professor, Department of building production, member of Adyghe (Circassian)

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию 05.06.2016.

Received 05.06.2016.

Принята в печать 20.08.2016.

Accepted for publication 20.08.2016.