УДК 666.972.7

Р.А. ИБРАГИМОВ, канд. техн. наук (rusmag007@yandex.ru), В.С. ИЗОТОВ, д-р техн. наук (v\_s\_izotov@mail.ru) Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

## Влияние механохимической активации вяжущего на физико-механические свойства тяжелого бетона

Приведены данные о влиянии механохимической активации вяжущего на физико-механические свойства цементного раствора и бетона. Установлено оптимальное время механохимической активации в роторно-пульсационном аппарате. Показано, что активация вяжущего приводит к существенному повышению прочности цементных композитов, особенно в ранние сроки твердения, что актуально для монолитного строительства. Так, в первые сутки твердения прочность при сжатии увеличивается на 249%, а в марочном возрасте — на 66% по сравнению с контрольным составом. Механохимическая активация цементной суспензии приводит к формированию более мелкокристаллической структуры цементного камня, что способствует увеличению долговечности и прочности получаемых композитов.

Ключевые слова: механохимическая активация, роторно-пульсационный аппарат, бетон, цементные композиты.

R.A. IBRAGIMOV, Candidate of Sciences (Engineering) (rusmag007@yandex.ru), V.S. IZOTOV, Doctor of Sciences (Engineering) (v\_s\_izotov@mail.ru) Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

## Influence of Mechanical-Chemical Activation of a Binder on Physical-Chemical Properties of Heavy-Weight Concrete

Data on the influence of mechanical-chemical activation of the binder on the physical-mechanical properties of cement mortar and concrete are presented. The optimal time of mechanical-chemical activation in a rotor-pulsation apparatus has been established. It is shown that the activation of the binder leads to a significant improvement in the strength of cement composites, especially at early stages of hardening, which is important for monolithic construction. Thus, in the first days of hardening the compressive strength is increased by 249%, at the grade age – by 66% in comparison with the control composition. The mechanical-chemical activation of cement suspension leads to the formation of a more finely crystalline structure of cement stone that makes it possible to increase the durability and strength of composites obtained.

Keywords: mechanical-chemical activation, rotor-pulsation apparatus, concrete, cement composites

В последнее время широко применяются различные методы активации вяжущего и сырьевых компонентов для улучшения физико-механических характеристик цементных композитов [1]. Одним из таких направлений является механохимическая активация (МХА) вяжущего.

Установлено, что механохимическая активация вяжущего позволяет не только увеличить скорость гидратации и твердения, но и ускорить структурообразование и повысить активность вяжущих композиций [2].

Повысить активность вяжущих композиций можно с помощью разработанной авторами установки [3], которая позволяет доизмельчать и активировать вяжущее, что приводит в итоге к существенному повышению прочности строительных композитов.

В большинстве случаев МХА вяжущего производится в мельницах или измельчителях различного типа с добавлением или без использования модифицирующих добавок. Разработка роторно-пульсационных аппаратов (РПА) привела к возможности активировать цемент совместно с водой затворения, т. е. цементно-водную суспензию [4]. Однако в связи с недостаточной изученностью вопросов структурообразования и гидратации активированных цементных систем широкое использование РПА в технологии бетонных и железобетонных изделий затрудняется [5—7].

Авторами определены физико-механические свойства цементных растворов и бетонов, в технологии получения которых использовалась МХА вяжущего в РПА 0.8-55A-2.2УЗ, производимого по ТУ 5132-001—70447062.

Для эксперимента использовался: портландцемент ЦЕМ III/А 32,5Н Ульяновского завода, отвечающий требованиям ГОСТ 31108—2003; обогащенный песок Камского месторождения с модулем крупности 2,7; щебень гранитный фракции 5—20 мм. В качестве модифицирующей добавки использовался нафталинформальдегидный суперпластификатор Реламикс Т-2, производимый по ТУ 5870-002-14153664—04 в количестве 1% от массы цемента.

При определении влияния МХА на физикомеханические свойства цементных растворов состава 1:3 эксперимент проводили следующим образом: расчетное количество цемента предварительно перемешивалось с расчетным количеством воды затворения совместно с суперпластификатором, и затем суспензия загружалась в бункер РПА для активации в течение от 1 до 4 мин. Дальнейшая продолжительность активации цементной суспензии приводит к существенному повышению ее температуры — до 60°С, значительному сокращению сроков схватывания и к резкому повышению вязкости суспензии. Водоцементное отношение всех составов — 0,355. В качестве контрольного образца принят состав с исследуемой добавкой, но без механохимической активации. Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

Проанализировав кривые рис. 1, можно заключить, что при активации цементной суспензии от 1 до 4 мин предел прочности при изгибе цементного раствора повышается на 65–127% (от 1,42 до 3,22 МПа) в первые сутки твердения; на 7–12% (от 5,86 до 6,5 МПа) в возрасте 28 сут; предел прочности при сжатии повышается на 59–112% (от 6,12 до 13,02 МПа) в первые сутки твердения и на 4–14% (от 40,04 до 45,62 МПа) в проектном возрасте. Следует отметить, что чем больше МХА цементной суспензии, тем выше прирост прочности раствора в ранние сроки твердения.

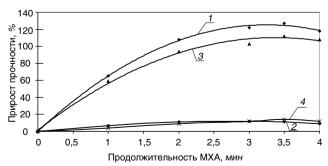


Рис. 1. Влияние МХА вяжущего на прочность при сжатии и изгибе цементного раствора: 1 – прочность при изгибе на 1-е суг; 2 – прочность при изгибе на 28-е суг; 3 – прочность при сжатии на 1-е суг; 4 – прочность при сжатии на 28-е сут



№ п/п	Дозировка добавки, %	Время МХА, мин	В/Ц	Средняя плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Прочность бетона при сжатии, МПа		
					1-е сут	3-е сут	28-е сут
1	-	-	0,42	2420	8,13* 100	23,2* 100	42,8* 100
2	1	_	0,31	2472	<u>15</u> 185	39,2 169	59,8 140
3	1	2	0,31	2492	<u>28,4</u> 349	59,4 256	71,2 166
* Нал чертой привелено среднее значение показателя: пол чертой – относительное значение показателя в % от контрольного							

Оптимальное время МХА с точки зрения как повышения физико-механических показателей цементного раствора, так и снижения износа рабочих органов РПА составляет 2 мин.

Экспериментально установлено, что наиболее оптимальная доля портландцемента при МХА составляет 50% от его общей массы [8].

Для подтверждения полученных результатов изучено влияние МХА цементной суспензии на физикомеханические свойства тяжелого бетона в присутствии добавки Реламикс Т-2.

Эксперимент проводили следующим образом: предварительно 50% расчетного количества цемента перемешивали с водой затворения, содержащей суперпластификатор — Реламикс Т-2 (в количестве 1% от общей массы цемента) и далее цементную суспензию подвергали МХА в РПА в течение 2 мин. Затем в полученную суспензию добавляли оставшуюся часть цемента, крупный и мелкий заполнитель и перемешивали в бетоносмесителе в течение 5 мин. Для исследования принят следующий состав бетонной смеси кг/м³: цемент — 490, песок — 555, щебень — 1315. Расход воды корректировался из условия обеспечения равной подвижности бе-

тонной смеси (осадка конуса 7—9 см) во всех составах. Испытаниям подвергались образцы-кубы с ребрами 10 см. Результаты испытаний приведены в таблице.

Сопоставив результаты таблицы, видно, что применение добавки Реламикс Т-2 (состав № 2) приводит к повышению прочности бетона в суточном возрасте на 85% (с 8,1 до 15 МПа), в возрасте 3 сут — на 69% (от 23,2 до 39,2 МПа), а в возрасте 28 сут — на 40% (от 42,8 до 59,8 МПа) по сравнению с контрольным составом. Повышение прочности бетона сопровождается повышением плотности (на 2%) во все сроки твердения.

Еще более существенный прирост прочности бетона при сжатии обеспечивается с использованием МХА цементной суспензии в присутствии добавки Реламикс Т-2 (состав № 3). В этом случае прирост прочности бетона на первые сутки твердения составляет 249% (от 8,1 до 28,4 МПа), на 156% — на 3-и сут твердения (от 23,2 до 59,4 МПа) и на 66% в возрасте 28 сут (от 42,8 до 71,2 МПа). Повышение прочности бетона сопровождается повышением его плотности на 3% по сравнению с контрольным составом.

Таким образом, эффективность диспергации цемента в роторно-пульсационном аппарате существенно повышается в присутствии суперпластификатора: увеличи-

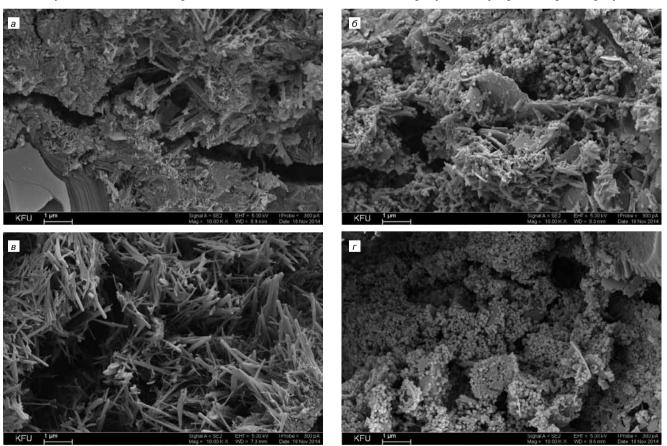


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки исследуемых образцов, увеличение 10000×: а – контрольный состав; б – контрольный состав, подвергнутый МХА; в – состав с добавкой Реламикс Т-2; г – состав с добавкой Реламикс Т-2, подвергнутый МХА

Walesnanel Malesnalel вается плотность бетона, резко возрастает прочность, особенно в первые сутки нормально-влажностного твердения, что, вероятно, связано со спецификой формирования микроструктуры цементного камня в бетоне.

С этой целью изучена структура цементного камня с помощью электронного микроскопа, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-MAX. Разрешение спектрометра 127 эВ. Съемка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении 5 кэВ. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжение 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мм, глубина зондирования составила менее 1 мкм. Проводился скол цементного камня, который напылялся сплавом Au/Pd в соотношении 80/20 на высоковакуумной установке Quorum T150 ES. Электронно-микроскопические снимки представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, цементный камень в контрольном составе выражен крупнокристаллической структурой, в которой имеются микротрещины. При МХА цементной суспензии наблюдается формирование мелкокристаллической структуры цементного камня, при этом, по данным элементного анализа, часть гидросиликатов кальция (СSH) преимущественно низкоосновного типа формируется в виде мельчайших шарообразных глобул, в которых исходные частицы имеют размер порядка 300—500 нм.

## Список литературы

- Морозов Н.М., Степанов С.В., Хозин В.Г. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама // Инженерно-строительный журнал. 2012. № 8 (34). С. 67—71.
- Урханова Л.А., Содномов А.Э. Регулирование физико-механических свойств композиционных материалов механохимической активацией вяжущих // Строительные материалы. 2007. № 11. С. 42—44.
  Уваров В.А., Шаптала В.Г., Шаптала В.В.,
- 3. Уваров В.А., Шаптала В.Г., Шаптала В.В., Овчинников Д.А. Новое направление механоактивации цемента // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 3. С. 68–73.
- Qian J., Shi C., Wang Z. Activation of blended cements containing fly ash // Cement and Concrete Research. 2001. Vol. 31. No. 8, pp. 1121–1127.
- Андреева А.В., Давыдова Н.Н., Буренина О.Н., Петухова Е.С. Улучшение качества мелкозернистого бетона путем механоактивации цемента // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2013. № 94. С. 451–460.
- 6. Машкин Н.А., Гутарева Н.А., Зибницкая Н.Е., Урусова Т.А., Шарыпов П.Ю. Влияние активирования цементно-песчаных суспензий на физико-механические свойства мелкозернистых бетонов // Известия вузов. Строительство. 2012. № 11–12. С. 26–33.
- Kumar S., Bandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T.C., Kumar R. Improved processing of blended slag cement through mechanical activation // Journal of Materials Science. 2004. Vol. 39. No. 10, pp. 3449–3452.
- 8. Ибрагимов Р.А., Пименов С.И., Изотов В.С. Влияние механохимической активации вяжущего на свойства мелкозернистого бетона // Инженерностроительный журнал. № 2 (54). 2015. С. 63–69.
- 9. Sajedi F. Effect of curing regime and temperature on the compressive strength of cement-slag mortars // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 36, pp. 549–556.
- Соловьев В.И., Ткач Е.В., Серова Р.Ф., Ткач С.А., Тоимбаева Б.М., Сейдинова Г.А. Исследование пористости цементного камня, модифицированного комплексными органоминеральными модификаторами // Фундаментальные исследования. 2014. № 8. С. 590—595.

Введение пластифицирующей добавки в состав цементного камня ( $\epsilon$ ) приводит к образованию в порах цементного камня гидросульфоалюмината кальция (ГСАК), что обусловливает увеличение темпа набора прочности бетона в ранние сроки [9–10]. МХА модифицированной цементной суспензии ( $\epsilon$ ) приводит к образованию субмелкокристаллической структуры цементного камня, образованию шарообразных глобул — гидросиликатов кальция меньших размеров (порядка 100 нм) и в большем количестве по сравнению с составом  $\epsilon$ . Формирование мелкокристаллической однородной структуры цементного камня обусловливает высокие физико-механические показатели цементных композитов, особенно в ранние сроки твердения.

Таким образом, по результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- механохимическая активация цементной суспензии приводит к резкому росту прочности цементных растворов и бетонов, особенно в ранние сроки твердения, что чрезвычайно актуально для монолитного строительства:
- повышение темпов роста прочности бетона обусловлено формированием однородной и мелкокристаллической структуры цементного камня, уменьшением размеров формирующихся гидросиликатов кальция и увеличением их общего количества.

## References

- 1. Morozov N.M., Stepanov S.V., Khozin V.G. Uskoritel of curing of concrete on the basis of galvanic slime. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. 2012. No. 8 (34), pp. 67–71. (In Russian).
- Urkhanova L.A., Sodnomov A.E. Regulation of physical and mechanical properties of composite materials mechanochemical activation binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 11, pp. 42–44. (In Russian).
- 3. Uvarov V.A., Shaptala V.G., Shaptala V.V., Ovchinnikov D.A. The new direction of mechanical activation of cement. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova.* 2013. No. 3, pp. 68–73. (In Russian).
- 4. Qian J., Shi C., Wang Z. Activation of blended cements containing fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2001. Vol. 31. No. 8, pp. 1121–1127.
- Andreeva A.V., Davydova N.N., Burenina O.N., Petukhova E.S. Improvement of quality of fine-grained concrete by cement mechanoactivation. *Politematicheskii setevoi elektronnyi nauchnyi zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2013. No. 94, pp. 451–460. (In Russian).
- Mashkin N.A., Gutareva N.A., Zibnitskaya N.E., Urusova T.A., Sharypov P.Yu. Influence of activation of cement and sand suspensions on physicomechanical properties of fine-grained concrete. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo.* 2012. No. 11–12, pp. 26–33. (In Russian).
   Kumar S., Bandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T.C.,
- Kumar S., Bandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T.C., Kumar R. Improved processing of blended slag cement through mechanical activation. *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. No. 10, pp. 3449–3452.
   Ibragimov R.A., Pimenov S.I., Izotov V.S. Vliyanie
- 8. Ibragimov R.A., Pimenov S.I., Izotov V.S. Vliyanie mekhanokhimicheskoi aktivatsii vyazhushchego na svoistva melkozernistogo betona. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. 2015. No. 2 (54), pp. 63–69. (In Russian).
- 9. Sajedi F. Effect of curing regime and temperature on the compressive strength of cement-slag mortars. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 36, pp. 549–556.
- 10. Solov'ev V.I., Tkach E.V., Serova R.F., Tkach S.A., Toimbaeva B.M., Seidinova G.A. Research of porosity of the cement stone modified by complex organomineralny modifiers. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014. No. 8, pp. 590–595. (In Russian).

19

