

СПОСОБЫ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЭФФЕКТИВНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ

© Саламанова Мадина Шахидовна (а), Муртазаева Тамара Сайд-Альвиевна (б), Гацаев Зураб Шарудиевич (с), Исмаилова Зулихан Хасановна (д)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, с.н.с. лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов. ГГНТУ имени академика М.Д. Миллионщикова, Российская Федерация, г. Грозный; madina_salamanova@mail.ru
- (б) Академия наук Чеченской Республики, Российская Федерация, г. Грозный; tomamurtazaeva@mail.ru
- (с) ГГНТУ имени академика М.Д. Миллионщикова, Российская Федерация, г. Грозный; gacaev_195@mail.ru
- (д) ГГНТУ имени академика М.Д. Миллионщикова, Российская Федерация, г. Грозный; ismailova-z-h@mail.ru

Аннотация. В данной работе рассмотрены вопросы влияния совместимости многокомпонентных систем на свойства строительных композитов. Установлены зависимости изменения физико-механических характеристик многокомпонентных систем от таких количественных показателей, как вид вяжущего, вид минерального порошка и их соотношения. Проведена оценка степени эффективности минеральных добавок-порошков с использованием критерия механической активности минеральных тонкодисперсных компонентов. Доказано, что применение минеральных порошков различной природы с удельной поверхностью в пределах от 300 до 700 м²/кг позволяет экономить цементную составляющую многокомпонентных систем, не в ущерб свойств, при этом коэффициент эффективности от их использования изменяется от 0,8 до 1,9.

Результаты, представленные в настоящей статье, получены в рамках исследований по реализации научного проекта № 05. 607.21.0320. "Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья" получившего поддержку Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMTFI60719X0320.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, совместимость, коэффициент эффективности, активность, минеральные добавки

METHODS FOR ESTIMATING THE DEGREE OF EFFICIENCY OF MINERAL POWDERS WHEN OBTAINING MULTI-COMPONENT BINDING SYSTEMS

© **Salamanova Madina Shahidovna (a), Murtazaeva Tamara Said-Alvievna (b), Gatsaev Zurab Sharudievich (c), Ismailova Zulikhan Khasanovna (d)**

- (a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Science.
Grozny State Oil Technical University by Acad. M.D. Millionshikov, Russian Federation,
Grozny; senior researcher laboratory metals, alloys and composite materials,
madina_salamanova@mail.ru
- (b) Academy of Sciences of the Chechen Republic, Russian Federation, Grozny,
tomamurtazaeva@mail.ru
- (c) Grozny State Oil Technical University by Acad. M.D. Millionshikov, Russian Federation,
Grozny; gacaev_195@mail.ru
- (d) Grozny State Oil Technical University by Acad. M.D. Millionshikov, Russian Federation,
Grozny; ismailova-z-h@mail.ru

Abstract. This paper discusses the influence of the compatibility of multicomponent systems on the properties of building composites. Dependences of the change in the physical and mechanical characteristics of multicomponent systems on such quantitative indicators as the type of binder, the type of mineral powder and their ratio have been established. The degree of efficiency of mineral additives-powders was evaluated using the criterion of mechanical activity of fine mineral components. It has been proven that the use of mineral powders of various nature with a specific surface in the range from 300 to 700 m² / kg allows saving the cement component of multicomponent systems, without compromising properties, while the efficiency coefficient from their use varies from 0.8 to 1.9

This work was supported by the project No. 05. 607.21.0320. "Development of innovative structural composite materials based on clinkerless binders of alkaline activation using off-grade natural and secondary raw stuff" in the frame of Federal target program "Studies and developments in the prioritized fields of development of R&D complex of Russia for the years 2014-2020". Unique identifier: RFMTFI60719X0320.

Key words: multicomponent systems, compatibility, efficiency factor, activity, mineral additives

Вопросы совместимости компонентов многокомпонентной системы (МНС) зачастую являются противоречивыми и могут способствовать проявлению неуправляемых эффектов, как замедленное нарастание прочностных показателей в начальные сроки схватывания, высокое воздухововлечение и прочее. Многокомпонентные системы «портландцемент – ПАВ» носят весьма сложный характер [3, 5], и совместимость можно охарактеризовать, как способность частиц ПАВ при взаимодействии с компонентами цементной системы определять заданные технологические свойства формовочных смесей и бетонов в течение определенного времени.

Многочисленными исследованиями [1, 2, 6 - 10] установлены зависимости изменения физико-механических характеристик многокомпонентных систем от таких количественных показателей, как вид вяжущего, вид минерального порошка и их соотношения (рисунок 1).

Кривая 1 описывает изменения зависимости прочности на сжатие многокомпонентной системы с цементной, олигомерной, битумной, керамической, металлической матрицы от содержания минерального порошка. При небольшой степени наполнения системы, можно увидеть существенное снижение прочности на сжатие до 22 МПа. Объяснению, такому отрицательному эффекту, может послужить явное нарушение структуры, которое привело к упадку показателя прочности отвержденной многокомпонентной системы. Анализируя результаты работ, можно отметить, что данная закономерность, свойственна в основном для полимерных систем с применением высокомолекулярных связующих [7], металлов и сплавов [8], характеризующихся после реакций полимеризации и охлаждения абсолютно плотной и непроницаемой структурой.

Кривая 2 в виде параболы описывает зависимость прочности на сжатие от содержания и активности тонкодисперсного порошка многокомпонентных систем с использованием матрицы из минеральных вяжущих. Максимум на этой кривой показывает формирование межфазной зоны контакта происходит при соотношении объема наполнителя и вяжущего системы (Ψ_H/Ψ_B) в пределах 0,1 до 0,4.

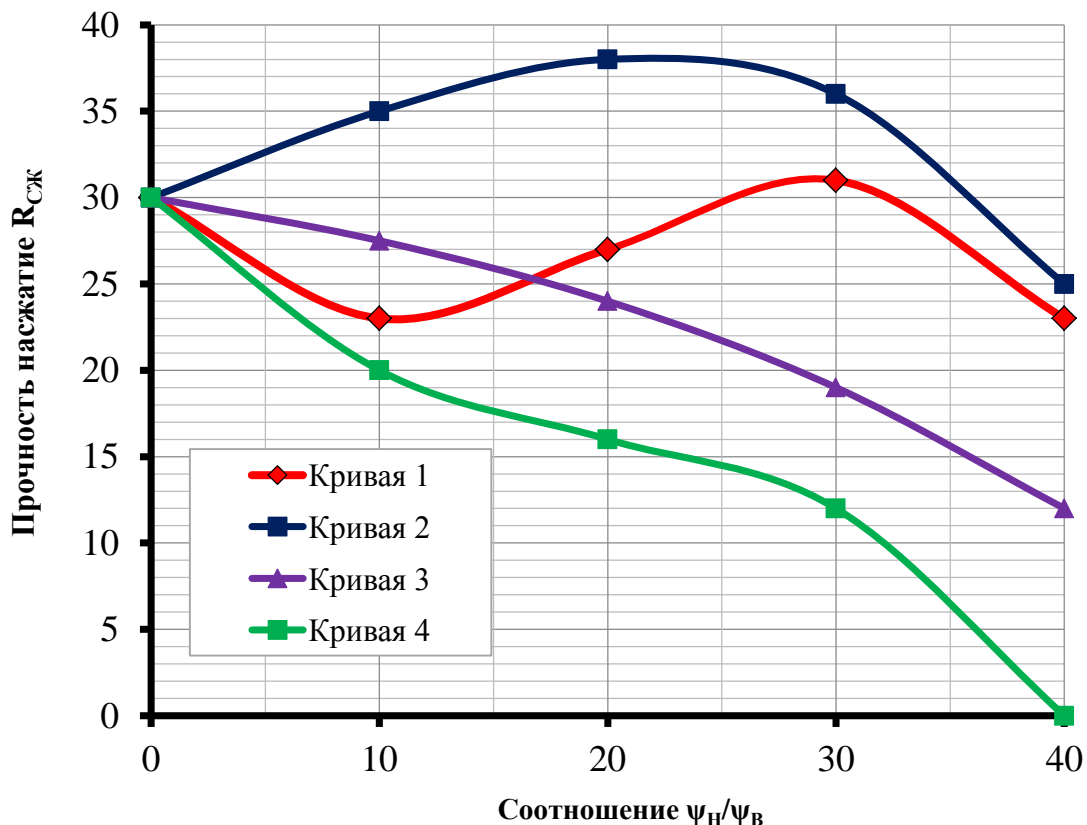


Рис. 1. Кривые зависимости прочности на сжатие от соотношения «минеральный порошок/связующее» (Ψ_H/Ψ_B)

Изменение прочностных характеристик наполненных систем на основе минеральных вяжущих также описываются кривой 3 и экспоненциальной зависимостью Ψ_H/Ψ_B кривой 4. Необходимо выделить, что все кривые при снижении доли связующего и увеличении содержания минерального порошка направлены вниз, что связано с формированием законтрактной структуры многокомпонентной системы.

Для определения степени эффективности минеральных добавок-порошков в получении многокомпонентных систем и формировании свойств предложен показатель

механической активности минеральных тонкодисперсных компонентов в битумных композициях K [11]:

$$K = P_K \cdot \left(\frac{S_{уд}}{S^*} \right)^m \quad (1)$$

где S^* - показатель суммарной поверхности минеральной добавки- порошка, при котором 1 грамм битума будет полностью в диффузионно-структурированном состоянии;

$S_{уд}$ - показатель удельной поверхности минеральной добавки-порошка, $\text{см}^2/\text{г}$;

m — показатель, определяющий пористость и гранулометрический состав минеральной добавки-порошка;

P_K - показатель свойств битумных композиций в диффузионно-структурированном состоянии.

Показатель механической активности минеральных тонкодисперсных компонентов определяет структурно-механические свойства битумно-минеральных композиций, при оптимальном содержании порошка в тонкодисперсном состоянии [13].

Для определения степени активности [14] многокомпонентных мелкозернистых систем, был введен коэффициент цементирующей эффективности, показывающий влияние минеральных добавок-порошков на прочность бетонных композитов $K_{цэ}$:

$$K_{цэ} = \left(\frac{W_D}{W_H} - 1 \right) \cdot \frac{Ц}{МД} \quad (2)$$

где W_D , W_H – водоцементные отношения многокомпонентной и традиционной систем, одинаковой прочности;

$$\frac{Ц}{МД} = 1 \quad \text{для минеральных добавок осадочного происхождения};$$

$$\frac{Ц}{МД} = 1,5 \quad \text{для минеральных добавок вулканического происхождения}.$$

В работе приводятся [10] ориентировочные значения $K_{цэ}$ для многих минеральных добавок в тонкодисперсном состоянии (табл. 1).

Процесс приготовления многокомпонентной вяжущей системы, требует проведения экспериментальных исследований, которые и позволят выявить оптимальную дозировку минеральных добавок в тонкодисперсном состоянии, эффективный показатель удельной поверхности, также определяют опытным путем. Рекомендуется приготавливать рецептуры бетонных композитов, наполненных минеральной добавкой в системе с цементом $МД/(Ц+МД)$:

–осадочные горные породы – 10, 20, 30 и 40 %;

–вулканические горные породы природные и искусственные – 10, 20, 30, 40 и 50 %;

– зола-унос с повышенным содержание CaO – 20, 30, 40, 50 и 60 %;

– глинистые минералы: каолинит, монтмориллонит – 4, 8 и 12%.

Ориентировочные значения коэффициента цементирующей эффективности

№ п/п	Минеральные добавки-порошки	Коэффициент $K_{цэ}$
1	Зола-унос кислой природы	1,1-1,3 / 0,7-0,8
2	Зола-унос высоко кальцинированная	0,8-0,9 / 0,5-0,6
3	Отвальная зола кислой природы	0,4-0,7 / 0,2-0,3
4	Молотый кварцевый порошок	0,2-0,3 / 0,1-0,6
5	Диатомиты, трепелы, опока	2,0-3,0 / 1,2-1,7

Расчет водоцементного отношения в многокомпонентных системах осуществляют по формуле:

$$W_D = W_H \left(1 + K_{цэ} \cdot \frac{MД}{Ц} \right) \quad (3)$$

где W_D , W_H – водоцементные отношения многокомпонентной и традиционной систем, одинаковой прочности;

$K_{цэ}$ – коэффициент цементирующей эффективности.

Оптимальная дозировка минерального порошка принимается по максимальному значению прочностных показателей бетонного композита.

НИИЖБ предложил более упрощенную оценку эффективности минеральных порошков в многокомпонентной вяжущей связке. И эффективность многокомпонентной системы оценивается возможностью экономить дорогой и энергоемкий портландцемент: За критерий эффективности минеральных добавок \mathcal{E}_ϕ принимается снижение расхода цемента $\mathcal{E}_ц$, который определяется по формуле [11, 12]:

$$\mathcal{E}_\phi = \mathcal{E}_ц = \frac{\frac{Ц_1}{R_1} - 0,6 \cdot \frac{Ц_2}{R_2}}{0,4 \cdot \frac{Ц_1}{R_1}} \quad (4)$$

где \mathcal{E}_ϕ – критерий эффективности минеральных порошков;

$\mathcal{E}_ц$ – экономия цемента;

$Ц_1$ – расход цемента в ненаполненной системе, кг/м³;

R_1 – прочность ненаполненной системы, МПа;

$Ц_2$ – общий расход цемента и минерального порошка в наполненной системе, кг/м³;

R_2 – прочность наполненной многокомпонентной системы, МПа.

Анализ проведенных исследований в этом направлении [10, 11] показал, что эффективней оценивать использование минеральных добавок-порошков в многокомпонентных вяжущих связках по степени экономии цемента. В зависимости от предлагаемого подхода оценивания эффективности минеральные порошки можно разделить на следующие группы:

- шлаки черной металлургии, позволяющие экономить цемент более 60%;
- зола-унос ТЭС, микрокремнезем и др., позволят экономить цемент до 40 – 60%

– природные минеральные добавки различного происхождения, позволят экономить цемент от 10–40%.

Следовательно, эффект от применения минеральных тонко – и ультрадисперсных добавок желательно оценивать по следующим параметрам, таким как прочность бетонного композита и экономия цементной составляющей в системе. В работе [12] в многокомпонентную систему входит и химическая добавка, поэтому необходимо учитывать действие пластифицирующей добавки на изменение свойств композита.

Коэффициент эффективности МНС рекомендуется определять по формуле:

$$K_{\text{Э}} = \frac{R_i}{\sqrt{[C_i + 32 \cdot (C_i - C_K)]} \cdot 100} \quad (5)$$

где R_i – предел прочности бетонного композита «цемент – минеральный порошок – заполнитель – вода» относительно предела прочности бетонного композита «цемент – С-3 – заполнитель – вода»;

C_i – расход портландцемента в вяжущей связке «цемент – минеральный порошок» относительно расхода портландцемента в вяжущей связке с «цемент – С-3»;

32 – коэффициент, показывающий экономию портландцемента при использовании добавки С-3:

$$K_{\text{Ц}} = \frac{C_0 - C_K}{C_0 \cdot C_K} \cdot 100 \quad (6)$$

где C_0 — расход портландцемента в композиции без добавки С-3, кг;

C_K – расход портландцемента в композиции с добавкой С-3, кг;

C_K – расход суперпластификатора С-3, кг.

Таким образом, можно отметить, что применение минеральных порошков различной природы с удельной поверхностью в пределах от 300 до 700 м²/кг позволит нам экономить цементную составляющую многокомпонентных систем, не в ущерб свойств, при этом коэффициент эффективности от их использования изменяется от 0,8 до 1,9. По показателю эффективности минеральные порошки можно условно разделить на эффективные – $K_{\text{Э}} > 1,2$ и неэффективные – $K_{\text{Э}} < 1,2$.

Проведенный анализ позволит установить эффективность использования многокомпонентных систем, для получения строительных композитов, как на основе портландцементных связок, так и бесклинкерных вяжущих активированных щелочным затворителем. И наиболее рациональной можно считать оценку эффективности по прочности бетонного композита с использованием минеральных порошков, к тому же это будет и подтверждением совместимости всех компонентов многокомпонентной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабков В.В. Структурообразование и разрушение цементных бетонов [Текст] / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, СМ. Капитонов, П.Г. Комохов // Уфа.ТУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002. 376с.
2. Высоцкий С.А. Оптимизация состава бетонов с дисперсными минеральными добавками [Текст] / С.А. Высоцкий, М.И. Бруссер, А.М. Царик, В.П. Смирнов // Бетон и железобетон, 1990, №2. С. 7-9.

3. Муртазаев С-А.Ю. Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционно-активного минерального компонента [Текст] / С-А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С-А. Муртазаева // Строительные материалы, 2016. № 8. С. 74-80.
4. Рахимова Н.Р. Состояние и перспективные направления развития исследований и производства композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов [Текст] / Н.Р. Рахимова // Строительные материалы, 2008. №9. С. 77-80.
5. Саламанова М.Ш. Разработка составов долговечных бетонов с использованием композиционного вяжущего [Текст] / М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С-А. Муртазаева, М.С-М. Хубаев // Научное обозрение, 2016. №10. С. 56-65.
6. Ушеров-Маршак А.В., Першина Л.А. Циак М. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками. Ч. 1 [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак, Л.А. Першина, М. Циак // Цемент. 2002. № 6. С. 6-9; ч. II. Количественная оценка // Цемент. 2003. № 1. С. 38-40.
7. Hardjito D. On the development of fly ash-based geopolymer concrete / D. Hardjito, S. Wallah, D. Sumajouw, B. Rangan // ACJ Materials Journal, 2004. vol.101. №6. Pp. 467-472.
8. Lecomte I. Micro-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement / I. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois // J. Eur. Cer. Soc., 2006. Vol. 26. Pp. 789-3797.
9. Mage M. Efficiency Factors for Condensed Silica Fume in Concrete Proceedings of Canwet / M. Mage // ACJ Third International Conference. Fly ash, silica fume, slag and Natural Pozzolans in concrete (Trondheim), 1989. №2. Pp. 783-798.
10. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Alashanov A., Ismailova Z. Features of Production of Fine Concretes Based on Clinkerless Binders of Alkaline Mixing (Особенности получения мелкозернистых бетонов на основе бесклинкерных вяжущих щелочного затворения) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod: 2019. Pp. 385-388.
11. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsayev M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. Pp. 500-503.
12. Rakhimova N.R. Properties of the slag-alkaline bindings - specific surface and granulometric of ground blast furnace slags relation / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Band 1. Weimar, 2009. Pp. 1-0499-0504.

REFERENCES

1. Babkov V.V. Structural formation and destruction of cement concrete [Text] / V.V. Babkov, V.N. Mokhov, SM. Kapitonov, P.G. Komokhov // Ufa. TUP "Ufa polygraph plant", 2002. 376p.
2. Vysotsky S.A. Optimization of the composition of concretes with dispersed mineral additives [Text] / S.A. Vysotsky, M.I. Brusser, A.M. Tsarik, V.P. Smirnov // Concrete and reinforced concrete, 1990. no. 2. Pp.7-9.
3. Murtazaev S.-A.Yu. High-quality modified concretes using a binder based on a reactive mineral component [Text] / S-A.Yu. Murtazaev, M. Sh. Salamanova, R.G. Bisultanov, T.S.-A. Murtazaeva // Building materials, 2016.No. 8. Pp.74-80.
4. Rakhimova H.P. State and promising directions of development of research and production of composite slag-alkaline binders, solutions and concretes [Text] / N.R. Rakhimova // Building materials, 2008. №9. Pp. 77-80.
5. Salamanova M.Sh. Development of compositions of durable concrete using a composite binder [Text] / M.Sh. Salamanova, R.G. Bisultanov, T.S.-A. Murtazaeva, M.S.-M. Khubaev // Scientific Review, 2016. No. 10. Pp. 56-65
6. Ushero-Marshak A.V., Pershina L.A. Tsiak M. Compatibility of cements with chemical and mineral additives. Part 1 [Text] / A.V. Ushero-Marshak, L.A. Pershina, M. Tsiak // Cement. 2002. No. 6. P. 6-9; Part II. Quantitative assessment // Cement. 2003. No. 1. Pp. 38-40.
7. Hardjito D. On the development of fly ash-based geopolymers concrete / D. Hardjito, S. Wallah, D. Sumajouw, B. Rangan // ACJ Materials Journal, 2004. vol.101. №6. Pp. 467-472.
8. Lecomte I. Micro-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement / I. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois // J. Eur. Cer. Soc., 2006. Vol. 26. Pp. 789-3797.
9. Mage M. Efficiency Factors for Condensed Silica Fume in Concrete Proceedings of Canwet / M. Mage // ACJ Third International Conference. Fly ash, silica fume, slag and Natural Pozzolans in concrete (Trondheim), 1989. №2. Pp. 783-798.
10. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Alashanov A., Ismailova Z. Features of Production of Fine Concretes Based on Clinkerless Binders of Alkaline Mixing // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod, 2019. Pp. 385-388.
11. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsayev M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging //Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. Pp. 500-503.
12. Rakhimova N.R. Properties of the slag-alkaline bindings - specific surface and granulometric of ground blast furnace slags relation / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Band 1. Weimar, 2009. Pp. 1-0499-0504.