

УДК 691.545

Ермилова Е.Ю. – аспирант

E-mail: lizabeta_91@list.ru

Камалова З.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: zlesik@mail.ru

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Гуляева Р.И. – кандидат химических наук, старший научный сотрудник

E-mail: gulroza@mail.ru

Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук

Адрес организации: 620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня

Аннотация

Постановка задачи. Целью работы явилось исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированной глины Новоорского месторождения Оренбургской области и известняка Добрятинского месторождения Владимирской области (с содержанием кальцита 99 %) на продукты гидратации композиционного цементного камня в возрасте 28 суток.

Результаты. С помощью рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии установлен состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой на основе термоактивированной глины и известняка в возрасте 28 суток твердения.

Выводы. Установлено, что введение 20 % комплексной добавки на основе термоактивированной полиминеральной глины и известняка приводит к существенному снижению содержания портландита, увеличению количества новообразований в виде низкоосновных гидросиликатов кальция и гидрокарбоалюминатов кальция, стабилизирующих этtringит, а также гидрокарбосиликатов кальция, находящихся в аморфной фазе, что приводит к увеличению прочностных характеристик. Это также возможно благодаря доступному алюминию из термоактивированных глин.

Ключевые слова: комплексные добавки, карбонатные породы, известняк, полиминеральная термоактивированная глина, композиционный цемент, цементный камень, РФА, ДСК.

Введение

Несмотря на введение с 2003 года в России ГОСТа 31108-2003, согласно которому из 12 возможных разновидностей портландцемента, 11 – портландцементы с содержанием минеральных добавок до 65 %, на сегодняшний день среднее содержание минеральных добавок в портландцементях в России составляет всего лишь 13 % [1], в то время как общемировой показатель находится на уровне 20 % [2]. Причиной этому является, с одной стороны, неумение и осторожность производителей портландцемента использовать научно-технические разработки, с другой, отсутствие доступных минеральных добавок, обладающих большими запасами, которые бы смогли удовлетворить растущую в них потребность.

В качестве одной из наиболее эффективных минеральных добавок учеными считается продукт прокаливания каолиновых глин – метакаолин, однако, его запасы ограничены не только территориально, но и количественно. Так, на долю РФ, занимающей примерно 1/9 площади суши всего земного шара, приходится всего лишь 3 % от общемировых запасов каолина. Поэтому, труды ученых в последнее время направлены на поиск и разработку эффективных пуццолановых материалов из термоактивированных

полиминеральных глин с малым содержанием каолинита и его полным отсутствием [3-5]. Вместе с тем, установлено, что совместное использование полиминеральных глин с добавками карбонатных пород приводит к возникновению синергетического эффекта, выражающегося в повышении технико-эксплуатационных показателей получаемых материалов [6-10]. В предыдущей статье [8] нами были опубликованы результаты исследований комплексных добавок на основе полиминеральной каолиновой глины и карбонатных пород на свойства композиционного цементного камня, согласно которым наибольшая эффективность была достигнута для карбонатной породы с содержанием кальцита 99 %. Для изучения влияния комплексных добавок на продукты гидратации композиционного цементного камня были проведены рентгенофазовый анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия.

Цель работы

Исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированной глины и известняка на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня в возрасте 28 суток.

Экспериментальная часть

Образцы изготавливались на портландцементе ОАО «Вольскцемент» марки ЦЕМ I 42,5 Н (табл. 1), химический состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики Вольского портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

Прочность на сжатие МПа		Свойства	
3 суток	33,5	Уд. поверхность (по Блейну)	345 м ² /кг
28 суток	51,0	Насыпная плотность	1000 г/л
После пропаривания	42,0	Нормальная густота	27,5 %
		Начало схватывания	2:50 ч:мин
		Конец схватывания	4:10 ч:мин
Минералогический состав			
Алит С ₃ S	Белит С ₂ S	Алюминаты С ₃ A	Алюмоферриты С ₄ AF
67,0	11,0	4,0	15,0

Таблица 2

Химический состав экспериментальных материалов

Химический состав (%)	Вольский ЦЕМ I 42,5Н	Новоорская глина	Добрятинский известняк
CaO	63,0	-	54,7
SiO ₂	20,5	54,1	1,1
Al ₂ O ₃	4,5	44,8	0,1
Fe ₂ O ₃	4,5	0,1	0,07
MgO	1,5	-	1,0
SO ₃	3,0	-	-
Na ₂ O	-	-	-
K ₂ O	-	-	-
Na ₂ O _{экв}	0,7	-	-
TiO ₂	-	-	-
FeO	-	-	-
MnO	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-

Для исследований была принята глина Новоорского месторождения Оренбургской области с содержанием каолинита 82,3 % и кварца 17,7 %. Химический состав исходного глинистого сырья приведен в табл. 2. Термоактивация глины выполнялась в лабораторной камерной электропечи SNOL-7,2/1100 по выбранному ранее режиму

обжига – 720 °С 1 час. В качестве карбонатной породы был выбран известняк Добрянтинского месторождения Владимирской области с содержанием кальцита 100 % (средняя плотность 2500 кг/м³). Химический состав приведен в табл. 2. Выбранные материалы размалывались в шаровой лабораторной мельнице до оптимальной удельной поверхности 500 м²/кг, подобранной экспериментально.

Для проведения эксперимента из теста нормальной плотности готовились образцы-кубики размерами 2х2х2 см, которые хранились в воде в течение 28 суток. Определение минералогического состава выбранных добавок, изменения и идентификация продуктов новообразований в процессе твердения производились с помощью рентгенофазового анализа на автоматическом рентгенодифрактометре D2 Phaser (фирмы Bruker). Использовалось CuK α излучение, монохроматизированное ($\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$) германиевым изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты выполнялись при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Анализ и построение дифрактограмм производились с использованием программы Bruker Diffrac Eva.

Эксперименты по термическому анализу образцов цементного камня проводились методом совмещенной термогравиметрии (ТГ) и сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter при непрерывном нагреве (от 40 до 1000°C) образцов массой около 35-40 мг со скоростью 10°C/мин в потоке (50 мл/мин) воздуха в тиглях из алунда с масс-спектрометрическим контролем газовой фазы.

Результаты и обсуждение

Комплексная добавка вводилась в количестве 20 % от массы портландцемента. Содержание карбонатной породы в комплексной добавке на основе полученных данных [8] составило 30 % от массы добавки.

Рентгенофазовый анализ образцов цементного камня

На рис. 1 представлен минеральный состав бездобавочного контрольного образца цементного камня по данным рентгенофазового анализа. Его состав характеризуется большими пиками непрореагировавших минералов клинкера – алита ($d=(2,748; 2,609; 2,316; 2,188)\cdot\text{\AA}$) и белита ($d=(4,655; 2,787; 2,777; 2,293; 2,195; 2,050; 2,028; 1,980)\cdot\text{\AA}$). Дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d=(7,312; 4,260; 3,178; 2,672)\cdot\text{\AA}$ соответствуют гидроалюмосиликатам кальция. Наблюдается присутствие небольшого содержания кальцита ($d=(3,037; 2,494; 1,913; 1,877)\cdot\text{\AA}$), непрореагировавшего гипса ($d=(7,818; 4,113; 3,058)\cdot\text{\AA}$) и образовавшегося этtringита ($d=(9,826; 5,934)\cdot\text{\AA}$). Присутствие гидромосульфалюмината кальция характеризуется дифракционными максимумами с межплоскостными расстояниями $d=(9,002; 3,432; 2,973)\cdot\text{\AA}$.

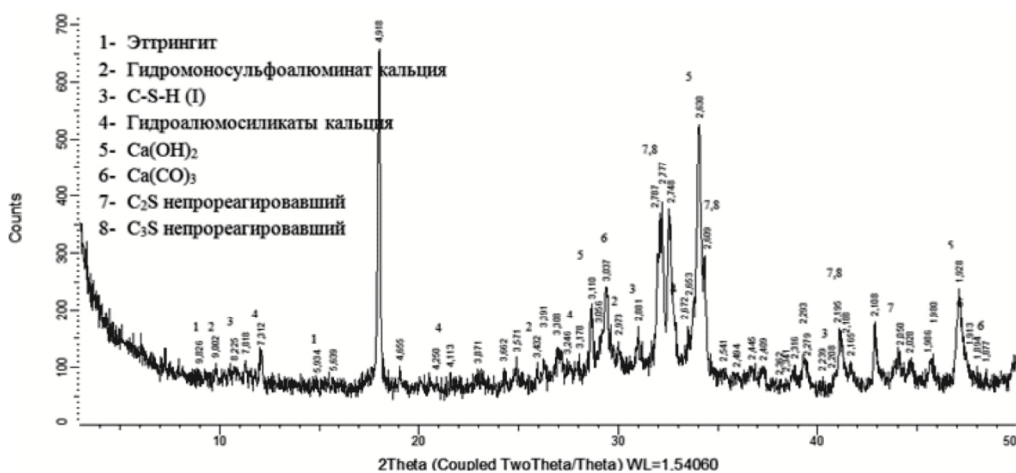


Рис. 1. Рентгенограмма образца контрольного состава цементного камня

Дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d=(8,225; 3,871; 2,881; 2,208) \cdot \text{Å}$ характерны для низкоосновных гидросиликатов кальция С–S–Н (I).

Как видно на рис. 1, количество портландита значительно, чему соответствуют дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d=(4,918; 3,110; 2,630; 1,928) \cdot \text{Å}$. Содержание аморфной фазы составляет 34,7 % от массы образца.

На рис. 2 представлена рентгенограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной минеральной добавкой на основе термоактивированной каолиновой Новоорской глины и Добрянтинского известняка с содержанием кальцита 99 %. Большая часть дифракционных максимумов с наибольшей интенсивностью относится к карбонату кальция известняка с межплоскостными расстояниями $d=(3,859; 3,041; 2,494; 2,283; 2,096; 1,877) \cdot \text{Å}$.

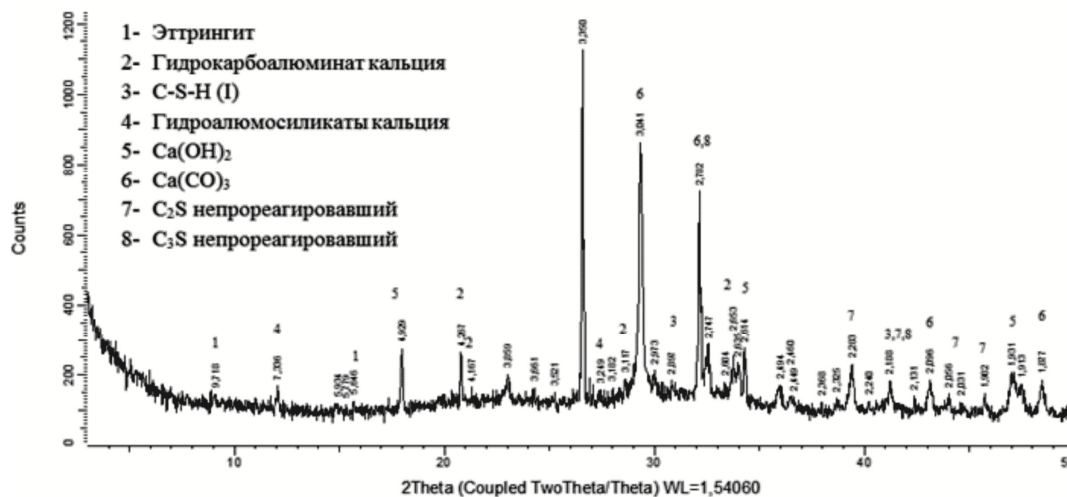


Рис. 2. Рентгенограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавки

Дифрактограмма указывает на большое наличие карбоалюминатных фаз. Наблюдается полный переход гидромосульфалюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (11-12)\text{H}_2\text{O}$) в портландцементе на поверхности частиц CaCO_3 в гидромонаркарбоалюминаты кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot (11-12)\text{H}_2\text{O}$) [11], которые характеризуются дифракционными максимумами с межплоскостными расстояниями $d=(4,267; 4,167; 3,661; 3,521; 3,117; 2,653) \cdot \text{Å}$ [10]. Стоит отметить, количество известняка и его активность достаточны, чтобы весь гидрополукарбоалюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot (11-12)\text{H}_2\text{O}$) превратился в гидромонаркарбоалюминат кальция [10].

В составе композиционного цементного камня с комплексной добавкой наблюдается небольшое содержание этtringита ($d=(9,718; 5,646) \cdot \text{Å}$), примерно такое же, как и у контрольного состава. Содержание портландита ($d=(4,929; 2,614; 1,931) \cdot \text{Å}$) почти в 5 раз ниже по сравнению с контрольным образцом. Дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d=(7,336; 3,249) \cdot \text{Å}$ соответствуют гидроалюмосиликатам кальция, содержание которых меньше, чем в контрольном образце. Практически такое же количество клинкерных минералов, как в составе контрольного образца, остается негидратированными, о чем свидетельствуют дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d=(2,782; 2,449; 2,188; 1,982) \cdot \text{Å}$, характерными для белита и $d=(2,747; 2,635) \cdot \text{Å}$, характерными для алита. Большая часть новообразований находится в виде низкоосновных слабозакристаллизованных гидросиликатов С–S–Н (I) ($d=(2,897; 2,188) \cdot \text{Å}$) и аморфных гидроалюмосиликатов типа С–А–S–Н и гидрокарбосиликатов [12], что подтверждается увеличением аморфной фазы до 43 %, что на 10 % выше по сравнению с контрольным образцом.

Дифференциально-сканирующая калориметрия образцов цементного камня

На рис. 3 представлена термограмма образца контрольного состава цементного камня. При $70,03 \text{ °C}$ наблюдается эндотермический эффект, который может быть связан с потерей свободной воды из цементного камня [13]. Также на кривой ДТГ видно, что

рядом находится еще один эндоэффект (100-125 °С), который не совсем четко выражен на кривой ДСК. Он связан с потерей адсорбционной воды [13]. Небольшой эндотермический пик на кривой ДСК в диапазоне температур 125-150 °С связан с дегидратацией этtringита [13,14]. Эндотермический эффект с температурным максимумом при 460,65 °С характеризуется разложением гидроксида кальция с потерей массы 1,86 %.

Эндотермический эффект с температурным максимумом при 680,0 °С характеризуется разложением карбоната кальция, образовавшегося при твердении образца, с потерей массы 4,82 % [14]. В целом, при нагревании образца до 1000 °С общая потеря массы составляет 20,54 %.

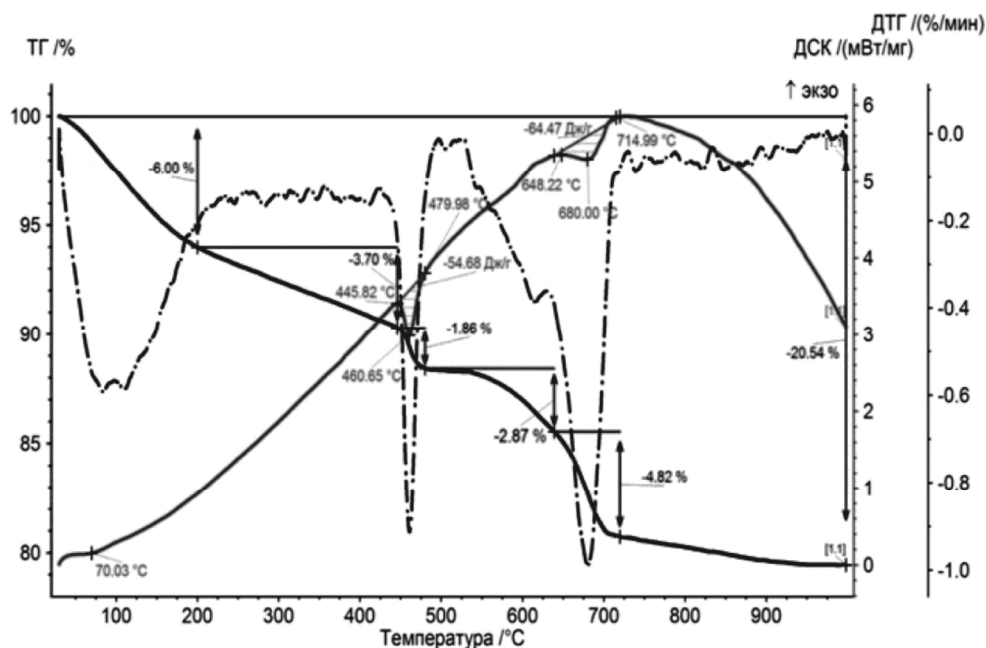


Рис. 3. Термограмма образца цементного камня контрольного состава

На рис. 4 на термограмме образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавкой наблюдается эндотермический эффект с температурным максимумом при 108,1 °С, который объединяет несколько эндоэффектов, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Он связан с потерей свободной и адсорбционной воды низкоосновными гидросиликатами типа С–S–Н (I) [13], а также алюминийзамещенными гидросиликатами. В диапазоне температур 150-175 °С небольшой эндоэффект связан с дегидратацией этtringита. Потеря массы при до 317,4 °С составляет 8,96 %.

Следующий эндотермический эффект наблюдается при температурном максимуме при 449,0 °С и характеризуется разложением портландита [14]. Величина теплового эффекта разложения портландита составляет 42,03 Дж/г, что на 13 Дж/г меньше по сравнению с образцом контрольного состава. Этот факт свидетельствует о происходящей пуццолановой реакции.

Эндотермический эффект с температурным максимумом при 740,6 °С характеризуется разложением реликтового карбоната кальция известняка. Небольшой выступ в диапазоне температур 680-700 °С характеризует разложение образовавшегося карбоната кальция в процессе гидратации и твердения цементного камня с комплексной добавкой. Потеря массы составляет 6,78 %. В целом, при нагревании образца до 1000 °С общая потеря массы составляет 19,44 %.

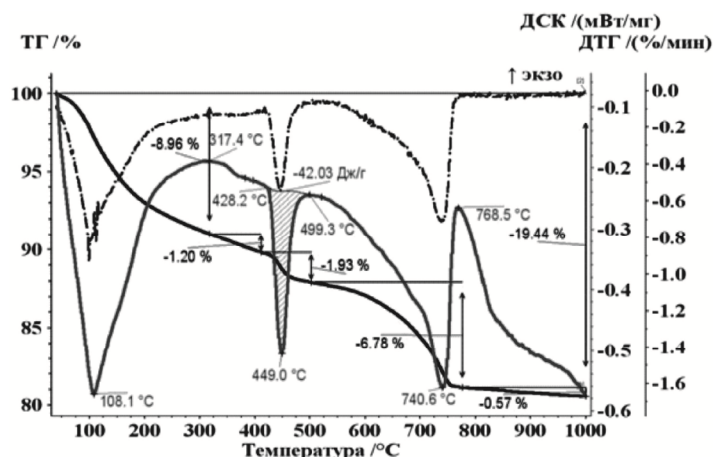


Рис. 4. Термограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавкой

Заключение

С помощью методов рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что введение комплексных добавок на основе полиминеральной термоактивированной глины с содержанием каолинита 82 % и карбонатной породы с содержанием кальцита 99 % приводит к образованию гидрокарбоалюминатов кальция, стабилизирующих образование этtringита и придающих прочность цементному камню. Также установлено, что введение комплексных добавок приводит к увеличению количества низкоосновных гидросиликатов кальция типа C–S–H (I) и гидрокарбосиликатов кальция, находящихся в аморфном состоянии.

Список библиографических ссылок

1. Fleiger K., Hoenig V., Wolter A. Oxyfuel: prospects and limits // *International Cement Review*. 2014. № 8. P. 71–74.
2. Скобло Л. И. Цементная промышленность на постсоветском пространстве – сегодня: взгляд изнутри // *Цемент и его применение*. 2016. № 1. С. 28–29.
3. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Research*. 2011. № 41. P. 1244–1256.
4. Шульце С. Е., Рикерт Й. Свойства цементов с прокаленными глинами в качестве основного компонента // *Цемент и его применение*. 2016. № 1. С. 152–156.
5. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Рахимов Р. З., Стоянов О. В., Савинков С. А. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакаолина в композиционных портландцементных // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. т. 18. № 4. С. 175–179.
6. Скибстед Й., Даи З., Расмуссен К. Е., Гарг Н. Термическая активация и пуццолановая активность кальцинированных глин для использования в портландцементных с добавками // *Цемент и его применение*. 2016. № 1. С. 144–151.
7. Кунтер В., Даи Ч., Скибстед Й. Термодинамическое моделирование в системе портландцемент–метакаолин–известняк: потенциальные факторы, влияющие на механические свойства // *Цемент и его применение*. 2015. № 3. С. 119–124.
8. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Гильфанов Р. М. Исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированных глин и карбонатных пород на свойства композиционного цемента // *Известия КГАСУ*. 2016. № 4 (38). С. 344–350.
9. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone // *Cement and Concrete Research*. 2012. Vol. 42. P. 1579–1589.
10. Стеенберг М., Херфорт Д., Поульсен С. Л., Скибстед Й., Дамтофт Й. С. Композиционный цемент на основе портландцемента, известняка и прокаленной глины // *Цемент и его применение*. 2014. № 5. С. 44–49.

11. Ramachandran V. C., Chun mei Z. Influence of CaCO_3 on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate, *Cemento*. 1986. № 3. P. 129–152.
12. Козлова В. К., Маноха А. М., Скакун В. П., Малова Е. Ю., Божок Е. В. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками // *Цемент и его применение*. 2014. № 4. С. 102–105.
13. Макарова И. А., Лохова Н. А. Физико-химические методы исследования строительных материалов: учебное пособие. 2-е изд. перераб. и доп. Братск: Издательство Братского государственного университета, 2011. 139 с.
14. Рамачандран В. С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цементов. М.: Стройиздат, 1977. 408 с.

Ermilova E.Yu. – post-graduate student

E-mail: lizabeta_91@list.ru

Kamalova Z.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: zlesik@mail.ru

Rakhimov R.Z. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Gulyaeva R.I. – candidate of chemical sciences, senior researcher

E-mail: gulroza@mail.ru

Institute of Metallurgy Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

The organization address: 620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsen st., 101

The research of the influence of complex additives based on calcined clays and carbonate fillers on the composition of hydration products of blended cement stone

Abstract

Problem statement. The aim of this work was to study the influence of complex additives based on the calcined clay of Novoorsk deposits from Orenburg region and limestone of Dobryatinsk deposits from the Vladimir region (with a content of calcite 99 %) on the hydration products of blended cement stone at the age of 28 days.

Results. Using X-ray diffraction and differential scanning calorimetry the composition of hydration products of blended cement stone with a complex additive based on the calcined clay and limestone at the age of 28 days of curing was studied.

Conclusions. It is established that the introduction the 20 % of the complex additive based on the calcined clay and limestone leads to a significant decrease the content of portlandite, an increase in the number of tumors in the form of low-calcium hydrosilicates and calcium hydrocarboalumosilicates, stabilizing ettringite and calcium hydrocarbosilicates located in the amorphous phase, as visible an increase in compressive strength. This effect was amplified due to the additional alumina provided by the calcined clay reaction.

Keywords: complex additive, carbonate filler, calcined clays, blended cement, limestone, cement stone, XRD, DSC.

References

1. Fleiger K., Hoenig V., Wolter A. Oxyfuel: prospects and limits // *International Cement Review*. 2014. № 8. P. 71–74.
2. Scoble L. I. Cement industry in the former Soviet Union today: an inside look // *Tsement i ego primenenie*. 2016. № 1. P. 28–29.
3. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Research*. 2011. № 41. P. 1244–1256.
4. Schulze S. E., Rickert Y. The properties of cements with calcined clays as a main component // *Tsement i ego primenenie*. 2016. № 1. P. 152–156.

5. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. Savinkov S. A. Thermally-activated clay as an alternative replacement of metakaolin in composite Portland cement // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2015. vol. 18. № 4. P. 175–179.
6. Skibsted Y., Dai, Z., Rasmussen, K. E., Garg N. Thermal activation and pozzolanic activity of calcinated clay for use in Portland cement with additives // Tsement i ego primeneniye, 2016, № 1. P. 144–151.
7. Kunter V., Dai Ch., Skibsted Y. Thermodynamic modeling in the system of Portland cement–metakaolin–limestone: potential factors affecting mechanical properties // Tsement i ego primeneniye. 2015. № 3. P. 119–124.
8. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Gilfanov R. M. A study of the influence of complex additives based on the calcined clays and carbonate rocks on the properties of blended cement // Izvestiya KGASU. 2016. № 4 (38). P. 344–350.
9. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone// Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42. P. 1579–1589.
10. Steenbergen M., Herford D., Poulsen S. L., Skibsted Y., Damtoft Y. C. Blended cement based on Portland cement, limestone and calcined clay // Cement i ego primeneniye. 2014. № 5. P. 44–49.
11. Ramachandran V. C., Chun mei Z. Influence of CaCO_3 on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate // Cemento. 1986. № 3. P. 129–152.
12. Kozlova V. K., Manoha A. M., Likhosherstov A. A., Manuilov E. V., Malova E. Y. Features composition of hydration products of Portland cement with a carbonate-composite additives // Cement i ego primeneniye. 2014. № 4. P. 103–105.
13. Makarova I. A., Lokhova N. Physico-chemical methods for research of construction materials: training manual. Bratsk : Publisher Bratsk State University, 2011. 139 p.
14. Ramachandran, V. S. Application of differential thermal analysis in chemistry of cement. M. : Stroyizdat, 1977. 408 p.