

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

Гибридные цементы на основе метаксаолина с низким содержанием портландцемента

Аннотация

В статье представлены исследования, посвященные изучению гибридных цементов. В качестве исходных материалов использовались портландцементы М500 Д0 Вольского и Мордовского заводов с низким и средним содержанием трехкальциевого алюмината соответственно. В качестве алюмосиликатного компонента использовался метаксаолин с добавлением сульфата натрия. Приведены результаты испытания физико-механических характеристик гибридных цементов с низким содержанием портландцемента. Изучено влияние тепловлажностной обработки на прочностные свойства гибридного цемента. Установлено, что в возрасте 1 суток гибридные цементы с содержанием портландцемента 20-40 % имеют прочность в 4-2,7 и 2,6-2 раза выше, чем у бездобавочного образца Вольского и Мордовского цементов соответственно.

Ключевые слова: гибридные цементы, минеральные добавки, метаксаолин, сульфат натрия.

Введение

В последнее время, как в зарубежной, так и в отечественной литературе, все чаще встречаются исследования, посвященные так называемым «гибридным цементам» [1-2]. Вместе с тем, по мнению авторов [3-5], несколько совместно введенных в портландцемент минеральных добавок, проявляющих синергетическое влияние на процессы гидратации и свойства цементных композитов, можно назвать гибридными добавками.

По мнению авторов [1-2] гибридные портландцементы связаны с образованием в смеси портландцемент-алюмосиликатная добавка-щелочь (или соли щелочных металлов) помимо кальциево-силикатного гидрогеля, еще и натрий-алюмосиликатного гидрогеля, где алюминий играет ключевую роль в образовании геля, особенно на стадии инициации реакции. В качестве щелочных активаторов используются гидроксиды и соли (сульфаты, карбонаты) щелочных металлов (натрия, калия). Наиболее эффективным и удобным в использовании является сульфат натрия в сухом виде [1-2, 6-9].

Исследователями отмечается, что для образования натрий-алюмосиликатного гидрогеля необходимо лишь небольшое содержание активного алюминия, а дальнейшее его образование в поздние сроки обеспечивается трехкальциевым алюминатом цемента [6-7]. В связи с чем, изучение влияния алюминатности портландцемента на свойства гибридных цементов является актуальным вопросом.

В качестве источника активного алюминия чаще всего используется метаксаолин [10], в результате фрагментации алюмосиликатных компонентов которого в щелочной среде образуются алюминатные и низкополимерные силикатные анионы, из которых затем с помощью связей Si-O-Al-O-Si формируется трехмерный полимерный каркас (алюмосиликатный гидрогель). В его состав входят щелочные катионы, компенсирующие отрицательный заряд, создаваемый при встраивании тетраэдров AlO_4 между кремнекислородными тетраэдрами. Свойство встраивания щелочных катионов вместо алюминия, участвующего в образовании гетерополимерного каркаса, в структуре каркаса используется при создании геополимеров [11].

Кроме того, большое количество публикаций посвящено изучению состава и структуры продуктов гидратации в ранних этапах твердения в возрасте 1-3 суток [1-2, 6-8]. Вместе с тем, большой интерес представляет влияние тепловлажностной обработки на физико-механические показатели гибридных цементов.

Целью наших исследований явилось изучение влияния содержания трехкальциевого алюмината портландцемента на физико-механические свойства гибридных цементов на основе метаксаолина и сульфата натрия.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на портландцементях (ПЦ) марки М50-0 Д0 производства ОАО «Вольскцемент» и ОАО «Мордовцемент» (табл. 1), химический состав которых представлен в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики Вольского и Мордовского портландцементов ПЦ 500-Д0-Н

Прочность на сжатие МПа				
	3 суток	28 суток	После пропаривания	
ОАО «Вольскцемент»	33,5	51,0	42,0	
ОАО «Мордовцемент»	31,0	52,0	38,0	
Свойства				
	Уд. поверхность (по Блейну), м ² /кг	Нормальная густота	Начало / Конец схватывания (ч:мин)	
ОАО «Вольскцемент»	345	26 %	2:50 / 4:10	
ОАО «Мордовцемент»	350	26 %	2:40 / 4:00	
Минералогический состав				
	Алит C ₃ S	Белит C ₂ S	Алюминаты C ₃ A	Алюмоферриты C ₄ AF
ОАО «Вольскцемент»	67,00	11,00	4,00	15,00
ОАО «Мордовцемент»	61,56	16,07	6,20	12,68

В качестве алюмосиликатного компонента использовался Магнитогорский метаксаолин. Химический состав представлен в табл. 2. В качестве щелочного активатора использовался сульфат натрия (СН) по ГОСТ 21458-75.

Таблица 2

Химический состав экспериментальных материалов

Химический состав (%)	ОАО «Вольскцемент»	ОАО «Мордовцемент»	Магнитогорский метаксаолин ВМК-47
CaO	63,0	63,67	-
SiO ₂	20,5	20,84	54,1
Al ₂ O ₃	4,5	4,98	44,8
Fe ₂ O ₃	4,5	3,99	0,1
MgO	-	1,19	-
SO ₃	3,0	2,84	-
Na ₂ O	-	-	-
K ₂ O	-	-	-
TiO	-	-	-
ZrO	-	-	-
MnO	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-

Для описания математической модели прочностных характеристик использовался полный факторный эксперимент и контурно-графический анализ по схеме В. Клеймана (рис. 1). За варьируемые факторы были приняты содержание метаксаолина и сульфата натрия. Составы гибридных цементов приведены в табл. 3.

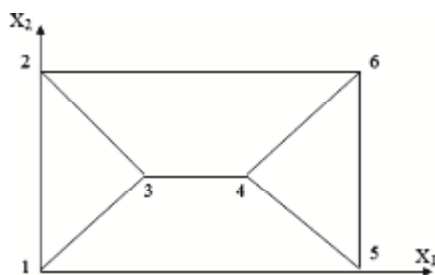


Схема Клеймана

Таблица 3

Составы гибридных цементов

№ п/п	ОАО «Вольскцемент», %	ОАО «Мордовцемент», %	Метакаолин, %	Сульфат натрия, %	В/Ц
0	100	-	-	-	0,26
00	-	100	-	-	0,26
1	80	-	20	2	0,27
2	80	-	20	6	0,27
3	60	-	40	4	0,29
4	40	-	60	4	0,31
5	20	-	80	2	0,34
6	20	-	80	6	0,34
7	-	80	20	2	0,27
8	-	80	20	6	0,27
9	-	60	40	4	0,29
10	-	40	60	4	0,31
11	-	20	80	2	0,34
12	-	20	80	6	0,34

Испытания проводились на образцах кубах 2х2х2 см. Образцы изготавливались из раствора нормальной густоты, часть из которых после 24 часов твердения испытывалась на прочность на сжатие, а часть подвергалась тепловлажностной обработке (ТВО) по стандартному режиму (2+4+6+2). Образцы после ТВО испытывались с выдержкой 4 часа.

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний представлены в табл. 4 и на рис. 1-2.

Таблица 4

Физико-механические показатели гибридных цементов

№ состава	Средняя плотность, г/см ²	Прочности при сжатии Рсж, МПа		Водопоглощение по массе, %
		1 сут	После ТВО	
0	2159	6,3	78,7	3,16
00	2154	9,5	62,2	3,20
1	2101	24,8	59,7	3,25
2	2180	23,4	50,6	3,27
3	2075	17,0	38,5	3,37
4	1872	12,0	28,0	3,41
5	1740	2,5	3,3	5,84
6	1757	3,0	3,5	5,80
7	1970	21,0	41,0	3,26
8	2126	24,4	42,2	3,28
9	2039	18,8	47,5	3,34
10	1813	10,4	18,0	3,47
11	1745	3,1	3,4	5,83
12	1754	3,2	3,6	5,82

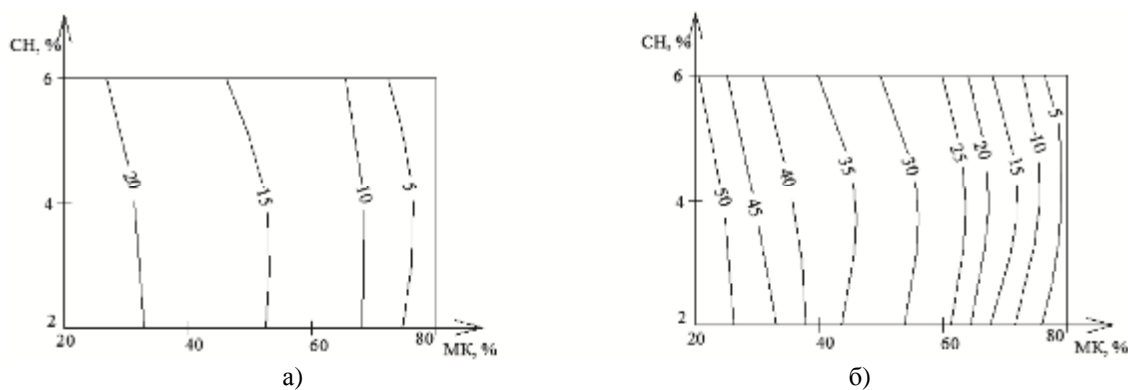


Рис. 1. Графики зависимости предела прочности на сжатие гибридных цементов на Вольском цементе М500Д0 от содержания метакаолина (МК) и сульфата натрия (СН) в % от массы вяжущего: а) в возрасте 1 суток, б) после ТВО

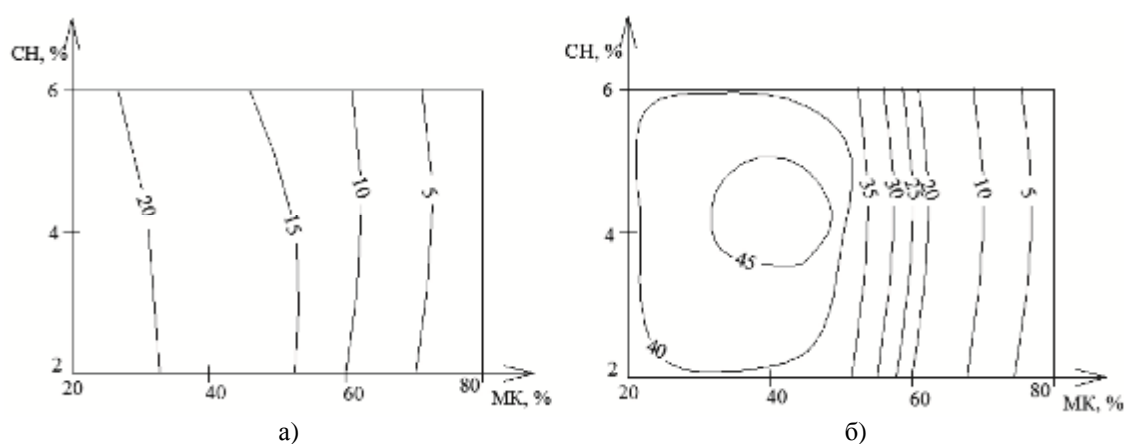


Рис. 2. Графики зависимости предела прочности на сжатие гибридных цементов на Мордовском цементе М500Д0 от содержания метакаолина (МК) и сульфата натрия (СН) в % от массы вяжущего: а) в возрасте 1 суток, б) после ТВО

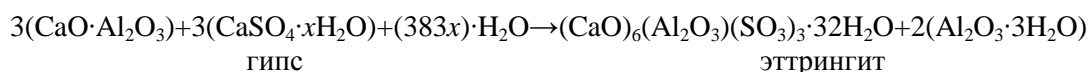
На рис. 1 представлены зависимости прочности на сжатие гибридного цемента на основе Вольского портландцемента М500 Д0 от содержания метакаолина и сульфата натрия в % от массы портландцемента в возрасте 1 суток и после ТВО. Как показывают результаты на рис. 1а, в возрасте 1 суток при содержании метакаолина 20-60 % и сульфата натрия 2-6 % от массы портландцемента, прочность по сравнению с бездобавочным образцом увеличивается в 4-2,7 раза, а при увеличении содержания метакаолина до 75 % позволяет сохранить прочность на уровне бездобавочного образца. При содержании метакаолина 80 % прочность составляет 40-48 % при содержании сульфата натрия 2 и 6 % соответственно. Вместе с тем, после ТВО наблюдается снижение прочности при содержании метакаолина 20-40 % и сульфата натрия 2-6 % на 25-50 % по сравнению с прочностью бездобавочного образца, дальнейшее увеличение содержания метакаолина приводит к еще большему снижению прочности.

Как видно из графика, представленного на рис. 2, прочность на сжатие гибридного цемента на основе Мордовского портландцемента М500 Д0 в возрасте 1 суток при содержании метакаолина 20-40 % и сульфата натрия 2-6 % увеличивается в 2,6-2 раза, а при увеличении метакаолина до 60 % остается на уровне бездобавочного образца. При содержании метакаолина 60-80 % прочность составляет 100-34 % от прочности контрольного состава соответственно. После проведения ТВО прочность гибридных цементов с содержанием метакаолина 20-50 % составляет 76-66 % от прочности контрольного образца. При этом, наибольшая прочность наблюдается при содержании метакаолина 40 % и сульфата натрия 4 %. При содержании метакаолина 50-60 % прочность снижается на 66-30 % соответственно, а при содержании метакаолина 80 % прочность составляет 5 %.

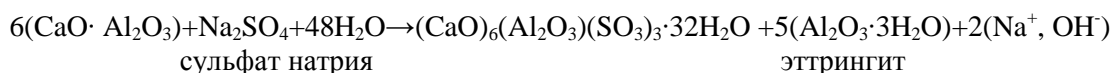
Результаты сравнения показателей прочности гибридных цементов, представленные на рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что на ранней стадии твердения наилучшие результаты по прочности наблюдаются для гибридных цементов на основе низкоалюминатного Вольского портландцемента, а после пропарки лучше показатели у гибридных цементов на среднеалюминатном Мордовском портландцементе.

Согласно данным [10] при сочетании метакаолина с сульфатом натрия образуются C-S-H фазы, при низком содержании сульфата натрия образуются AFm-фазы (моносulfаты и/или монокарбонаты) и AFt фаза (этtringит) примерно в равных пропорциях, при повышении содержания сульфата натрия количество этtringита увеличивается за счет сокращения AFm-фазы. Кроме того, содержание алюмосиликатного геля зависит от времени твердения и содержания сульфата натрия, что связано с активацией метакаолина. Авторами [7] отмечается, что реакция активации с помощью сульфата натрия идет двумя путями: 1) первоначально образовавшийся гипс переходит в этtringит; 2) переход U-фазы (тип AFm-фазы похожий на моносulfоалюминат) с образованием этtringита.

В случае использования низкоалюминатного цемента реакция гидратации в присутствии сульфата натрия будет идти по следующей схеме [10-11]:



При увеличении алюминатности в случае использования Мордовского цемента схема будет следующей [10-11]:



Повышение pH системы, приводит к возникновению двойного эффекта в реакциях гидратации. С одной стороны, ускоряется образование C-A-S-H геля. С другой стороны, увеличение pH необходимо для образования U-фазы ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{NaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) [12].

Выводы:

1. Ранняя гидратация гибридных цементов не зависит от содержания трехкальциевого алюмината, а лишь зависит от вида и количества алюмосиликатного компонента и щелочного активатора.

2. Более поздняя гидратация зависит от содержания трехкальциевого алюмината цемента, причем, большее его содержание до определенного предела, позволяет увеличить прочностные показатели гибридных цементов.

3. Установлено, что гибридные цементы с низким содержанием трехкальциевого алюмината при содержании метакаолина 20-60 % от массы портландцемента и сульфата натрия 2-6 % в возрасте 1 суток позволяют увеличить прочность гибридного цементного камня в 4-2 раза по сравнению с бездобавочным образцом.

4. Установлено, что гибридные цементы на основе портландцемента средней алюминатности при содержании метакаолина 20-50 % от массы портландцемента и сульфата натрия 2-6 % в возрасте 1 суток позволяют увеличить прочность гибридного цементного камня в 2,6-1,6 раза по сравнению с бездобавочным образцом.

5. Установлено, что тепловлажностная обработка гибридных цементов позволяет получать цементы с прочностью 50-76 % от прочности контрольного состава в зависимости от вида применяемого цемента.

6. При увеличении алюминатности исходного портландцемента гидратация гибридных цементов идет с образованием помимо этtringита, еще и U-фазы за счет повышения pH системы.

Список библиографических ссылок

1. Fernández-Jiménez A., Maltseva O., Palomo A. Characterisation of an industrial hybrid cement // NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, 2014, June 16-19, Brno, Czech Republic. – P. 45-48.
2. Garcia- Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A. Hybrid alkaline cements: hydration kinetics study during the early reaction stages // NTCC2014: International Conference on Non- Traditional Cement and Concrete, 2014, June 16-19, Brno, Czech Republic. – P. 59-62.
3. Рахимова Н.Р. Современные гидравлические вяжущие: учеб. пособие. – Казань: КГАСУ, 2014. – 119 с.
4. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cement with complex mineral additive and hyperplasticizer // The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) during 13-16 October, 2015, Beijing, China. – 253 p.
5. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cements with hibrid mineral additives and hyperplasticizer // Ibausil 2015, 16-19 September, 2015, Weimar, Deutschland, Band 2. – P. 589-595.
6. Provis J.L., van Deventer J.S.L. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications. Wood head Publishing, Abingdon. UK, 2009.
7. Vallepu R., Fernandez-Jimenez A., Terai T., Mikuni A., Palomo A., Mackenzie K.J.D., Ikeda K. Effect of synthesis pH on the preparation and properties of K-Al-bearing silicate gels from solution // Ceramic Society of Japan, 2006, № 114. – P. 624-629.
8. Sagoe-Crentsil K., Pre De Silva. Alkali-activated binders: Early age nucleation reactions, chemical phase evolution and their implications on system properties // The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) during 13-16 October, 2015, Beijing, China.
9. Fernandez-Jimenez A., Sobrados I., Sanz J., Palomo A. Hybrid cements with very low OPC content // Proc. XIII International Congress on the Chemistry of cement. – Madrid, Spain 3-8.07.2011. – 142 p.
10. Zibouche F., Fernandez-Jimenez A., Boudissa N., Abadlia M.T., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin-slag-clinker blends // Proc. XIII International Congress on the Chemistry of cement. – Madrid, Spain 3-8.07.2011. – 143 p.
11. Корнеев В.И., Брыков А.С. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности // Цемент и его применение, 2010, № 2. – С. 51-55.
12. Bernal S.A., Herfort D., Skibsted J. Hybrid binders based on alkali sulfate-activated Portland clinker and metakaolin // Proc. XIII International Congress on the Chemistry of cement. – Madrid, Spain 3-8.07.2011. – 141 p.
13. Scrivener K.I. Calcium aluminate cements in: J. Newman, B.S. Choo (Eds.), Advanced Concrete Technology: Constituent Materials, Elsevier Butterworth-Heinemann. – Oxford, UK, 2003. – P. 2/1–2/28.
14. Arbi K., Palomo A., Fernandez-Jimenez A. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite // Ceramics international, 2013, № 39. – P. 9237-9245.

Ermilova E.U. – 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: rakhimov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Hybrid cements based on metakaolin with low content of Portland cement

Resume

The article presents the study about the hybrid cements. The aim of our study was to investigate the influence of the content of tricalcium aluminate of Portland cement on the physical and mechanical properties of hybrid cement based on metakaolin and sodium sulfate. As the raw materials the Portland cement M500 D0 of Volski and Mordovian plants were used with low and medium content of tricalcium aluminate, respectively. As aluminosilicate component metakaolin was used, with the addition of sodium sulfate. The results of testing physical-mechanical characteristics of hybrid cements with a low content of Portland cement were shown. The influence of steam curing on the strength properties of hybrid cement was investigated. It is established that at the age of 1 day hybrid cements with a content of Portland cement 20-40 % have a strength in a 4-2,7 and 2,6-2 times higher than that of cement with no sample Volski and Mordovian cements, respectively.

Keywords: hybrid cements, mineral additives, metakaolin, sodium sulphate.

Reference list

1. Fernández-Jiménez A., Maltseva O., Palomo A. Characterisation of an industrial hybrid cement // NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, 2014, June 16-19, Brno, Czech Republic. – P. 45-48.
2. Garcia-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A. Hybrid alkaline cements: hydration kinetics study during the early reaction stages // NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, 2014, June 16-19, Brno, Czech Republic. – P. 59-62.
3. Rakhimova N. R. Modern hydraulic binders: proc. aid. – Kazan: KSUAE, 2014. – 119 p.
4. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cement with complex mineral additive and hyperplasticizer // The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) during 13~16 October 2015, Beijing, China. – 253 p.
5. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cements with hibrid mineral additives and hyperplasticizer // Ibausil 2015, 16-19 September, 2015, Weimar, Deutschland, Band 2. – P. 589-595.
6. Provis J.L., van Deventer J.S.L. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications. Wood head Publishing, Abingdon. UK, 2009.
7. Vallepu R., Fernandez-Jimenez A., Terai T., Mikuni A., Palomo A., Mackenzie K.J.D., Ikeda K. Effect of synthesis pH on the preparation and properties of K-Al-bearing silicate gels from solution // Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, № 114. – P. 624-629.
8. Sagoe-Crentsil K., Pre De Silva. Alkali-activated binders: Early age nucleation reactions, chemical phase evolution and their implications on system properties // The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) during 13-16 October, 2015, Beijing, China.
9. Fernandez-Jimenez A., Sobrados I., Sanz J., Palomo A. Hybrid cements with very low OPC content // Proc. XIII International Congress on the Chemistry of cement. – Madrid, Spain 3-8.07.2011. – 142 p.
10. Zibouche F., Fernandez-Jimenez A., Boudissa N., Abadlia M.T., Palomo A. Alkaline activation of metakaolin-slag-clinker blends // Proc. XIII International Congress on the Chemistry of cement. – Madrid, Spain 3-8.07.2011. – 143 p.
11. Korneev V.I., Brykov A.S. Prospects of development of works and buildings construction binders. The geopolymers and their distinguishing features // Cement i ego primeneniye, 2010, № 2. – P. 51-55.
12. Bernal S.A., Herfort D., Skibsted J. Hybrid binders based on alkali sulfate-activated Portland clinker and metakaolin // Proc. XIII International Congress on the Chemistry of cement. Madrid, Spain 3-8.07.2011. – 141 p.
13. Scrivener K.I. Calcium aluminate cements in: J. Newman, B.S. Choo (Eds.), Advanced Concrete Technology: Constituent Materials, Elsevier Butterworth-Heinemann. – Oxford, UK, 2003. – P. 2/1-2/28.
14. Arbi K., Palomo A., Fernandez-Jimenez A. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite // Ceramics international, 2013, № 39. – P. 9237-9245.