



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

Мустафина А.Р. – студент

E-mail: kapriz06_07@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Исследование влияния добавок термоактивированных смесей на свойства композиционного цемента

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – разработка комплексных добавок на основе термоактивированных искусственных смесей глины и известняка с содержанием кальцита 87 %, оптимизация состава и параметров термоактивации, а также исследование влияния полученных комплексных добавок на свойства композиционного цементного камня.

Результаты. Основные результаты работы состоят в том, что разработаны составы комплексных добавок на основе термоактивированных искусственных смесей глины и карбонатов. Исследованы физико-механические, физические свойства полученных смесей и их влияния на свойства композиционного цемента.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в том, что результаты экспериментов позволили установить возможность замены до 20 % портландцемента комплексной добавкой термоактивированных смесей на основе глины и известняка без потери прочности полученного композиционного цементного камня. При этом прочность композиционного цементного камня в возрасте 28 суток составила 90-95 % от прочности бездобавочного образца.

Ключевые слова: композиционный портландцемент, полиминеральная глина, известняк, каолинистая глина, цементный камень.

Введение

Введение минеральных добавок является одним из универсальных и эффективных способов управления составом, структурой, техническими и технологическими свойствами и экономическими показателями цементных композиций [1-3].

Модификация различных вяжущих и материалов на их основе добавками с целью улучшения их свойств началась 6-7 тысяч лет назад [4]. Введение минеральных добавок в портландцемент и цементные композиты началось с развитием их производства с середины XIX века для получения гидротехнических, коррозионностойких бетонов для морских сооружений [5]. В настоящее время перечень таких добавок включает тысячи разновидностей, а объемы производства и применения портландцементов с минеральными добавками или так называемых композиционных портландцементов и материалов на их основе в разных странах достигает 60-90 %.

Большое значение в создании композиционных цементов играют комплексные добавки, которые отличаются наличием синергетического эффекта при совместном введении нескольких минеральных добавок [6]. Одним из перспективных направлений является создания комплексных добавок на основе сочетания обожженных глины, в т.ч. и чисто каолинистых, с известняком [7].

В то же время, в карбонатных породах в большинстве случаев, присутствуют глинистые примеси, которые отрицательно сказываются на свойствах получаемых цементов и бетонов с их использованием. В 20-е гг. 20 века Вейнером [8] было установлено, что смесь тонкоизмельченного углекислого кальция с глиной приводит к разложению первого при температуре более низкой, чем 910 °С (температуре диссоциации кальцита). При температуре 500 °С образуется однокальциевый алюминат, а

при 700 °С – двухкальциевый силикат, в который при температуре 800 °С полностью переходит весь остаток кремнекислоты, образующейся из алюмината кальция метакеолинита [8].

Исследования Горланда [8] показали, что в интервале температур 660-810°С разлагается почти все количество углекислого кальция, содержащегося в спондиловой (мергелистой глине), а при 800 °С в глине уже отсутствует углекислый кальций, но присутствует свободная известь.

Рамачандраном В.С. [9] установлено, что процесс декарбонизации карбоната кальция и дегидратации глины при получении цементного клинкера начинается при температуре ниже 800 °С с образованием СА. В диапазоне температур 800-900 °С начинает формироваться двухкальциевый силикат. Автором подчеркивается, что в смеси «глина-СаСО₃» процессы происходят быстрее, чем при использовании чистых оксидов.

Цель работы

Разработка комплексных добавок на основе термоактивированных искусственных смесей глин и известняка с содержанием кальцита 87 %, оптимизация состава и параметров термоактивации, а также исследование влияния полученных комплексных добавок на свойства композиционного цементного камня.

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	Кошачковская глина	Камаевский известняк
CaO	63,0	0,20	2,16	47,73
SiO ₂	20,5	69,18	64,5	9,19
Al ₂ O ₃	4,5	19,55	13,96	0,9
Fe ₂ O ₃	4,5	1,32	7,30	1,9
MgO	1,5	0,42	2,18	0,86
SO ₃	3,0	<0,05	<0,05	-
Na ₂ O	-	<0,3	0,98	-
K ₂ O	-	0,92	1,97	-
Na ₂ O _{экв}	0,7	-	-	-
TiO ₂	-	1,36	1,97	-
ZrO	-	-	0,88	-
FeO	-	-	0,88	-
MnO	-	0,01	0,10	-
P ₂ O ₅	-	0,10	0,11	-

Для исследований была принята каолинистая глина (КГ) Новоорского месторождения Оренбургской области с содержанием каолинита 82,3 % и кварца 17,7 % полиминеральная глина (ПГ) Кошачковского месторождения РТ с мин составом, % от масс.: каолинит – 4,06; кварц – 35,8; альбит – 14,79; микроклин – 17,4; монтмориллонит – 17,9; хлорид – 4,1; слюда – 6,0. Химический состав исходного глинистого сырья приведен в табл. 2. Термоактивация глины выполнялась в лабораторной камерной электропечи SNOL-7,2/1100. В качестве карбонатной породы был выбран известняк Камаевского месторождения РТ с содержанием кальцита 87 %. Химический состав приведен в табл. 2. Выбранные материалы размалывались в шаровой лабораторной мельнице до оптимальной удельной поверхности 300 м²/кг. Обжиг осуществлялся со скоростью подъема температуры 10 °С/мин, в связи с тем, что для образования белитовой оболочки вокруг частиц кварца необходим быстрый нагрев, обеспечивающий хорошее перемешивание кремнеземистых и известковых компонентов [10, 11].

Для проведения эксперимента из теста нормальной густоты готовились образцы-кубики размерами 2x2x2 см, которые хранились в воде в течение 28 суток.

Оптимизация состава комплексных добавок производилась с использованием трехфакторного плана второго порядка на гиперкубе, близкий к Д-оптимальному с шестью точками в центре плана. В результате чего, были получены зависимости в виде полинома второй степени.

Полученные экспериментальные данные физико-механических характеристик образцов цементного камня, растворов и бетонов, обрабатывались с помощью методов статистической обработки с вычислением среднеарифметических значений результатов испытаний (M), среднеквадратичного отклонения (σ), коэффициента вариации (V) и определением количества образцов (n), необходимых для получения результатов с заданной степенью точности (P). Коэффициент вариации составил не более 5 %. Достоверность полученных результатов эксперимента обеспечивалась изготовлением минимального количества образцов в каждой серии испытаний, и было принято согласно ГОСТ 10180-90 и ГОСТ 310.1-76 не менее трех – при изучении свойств бетона, и шести при испытании раствора и цементного камня.

Термический анализ образцов цементного камня проводился методом совмещенной термогравиметрии (ТГ) и сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter при непрерывном нагреве (от 40 до 1000 °С) образцов массой около 35-40 мг со скоростью 10 °С/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.

Дифференциально-сканирующая калориметрия некоторых образцов искусственных смесей. На рис. 1 представлена дериватограмма искусственной смеси полиминеральной глины и известняка. Эндозффект при 90,1 °С соответствует удалению адсорбционной воды, при 147,3 °С выражает потерю адсорбционной воды из монтмориллонита глины [10]. Нечеткий экзотермический эффект при 337,7 °С связан с наличием органических примесей в полиминеральной глине [10]. Эндозффект при 498,9 °С соответствует разрушению бруситового слоя хлорита глины [10], а второй при 577,0 °С связан с дегидратацией монтмориллонита глины [10]. При 740,5 °С наблюдается глубокий эндотермический эффект, связанный с разложением кальцита, стоит отметить, что диссоциация карбоната кальция происходит раньше. Потеря массы составляет 6,06%. Такое смещение связано с содержащимися в полиминеральной глине щелочными оксидами, выполняющими роль минерализаторов при термоактивации [11].

В области температур 925-975 °С на рис. 1 расположен слабовыраженный экзотермический эффект, который соответствует образованию шпинели [10], а также возможно образование C_3A и $C_{12}A_7$ [10].

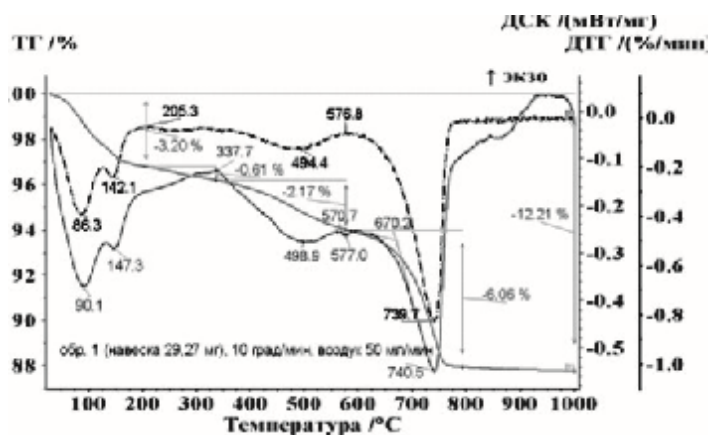


Рис. 1. Дериватограмма смеси полиминеральной глины и известняка

Оптимизация составов комплексных добавок и параметров термоактивации искусственных смесей. Для определения оптимальных параметров обжига смесей полиминеральных глин с известняком была проведена оптимизация состава с помощью метода математического планирования эксперимента (табл. 3-5).

Таблица 3

Факторы оптимизации и уровни их варьирования смесей

Факторы	Наименование фактора	Уровни варьирования		
		-1	0	1
X ₁	Содержание известняка в смеси (%)	15	25	35
X ₂	Температура обжига (°C)	500	650	800
X ₃	Время обжига (час)	2	3	4

Таблица 4

Матрица планирования эксперимента

№ п/п	В кодированных значениях			В натуральных значениях		
	x ₁	x ₂	x ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1	15	500	2
2	1	-1	-1	35	500	2
3	-1	1	-1	15	800	2
4	1	1	-1	35	800	2
5	-1	-1	1	15	500	4
6	1	-1	1	35	500	4
7	-1	1	1	15	800	4
8	1	1	1	35	800	4
9	-1,68	0	0	8,2	650	3
10	1,68	0	0	41,8	650	3
11	0	-1,68	0	25	398	3
12	0	1,68	0	25	902	3
13	0	0	-1,68	25	650	1,32
14	0	0	1,68	25	650	4,68
15	0	0	0	25	650	3
16	0	0	0	25	650	3
17	0	0	0	25	650	3

Таблица 5

**Результаты экспериментальных данных композиционного цементного камня
с полученными комплексными добавками**

№ п/п	Параметры оптимизации комплексных добавок (КД):							
	Полиминеральная глина (ПГ)				Каолинитовая глина (КГ)			
	$R_{сж7}$	$R_{сж28}$	$\rho_{ср}$	w	$R_{сж7}$	$R_{сж28}$	$\rho_{ср}$	w
1	37,8	55,6	2141	5,22	55,7	77,37	2099	5,27
2	55,7	81,9	2079	5,03	49,1	68,2	1930	4,9
3	60,1	88,4	2146	4,89	55,7	77,3	2073	4,74
4	57,2	84,1	2112	4,75	49,8	69,2	1980	4,92
5	45,9	67,5	2035	5,69	44,3	61,5	2046	5,58
6	59,8	87,9	2156	5,31	49,8	69,2	1988	5,41
7	48,7	71,6	1996	5,36	54,1	75,1	2126	5,58
8	38,3	56,3	1992	5,12	60,7	84,3	2044	5,39
9	46,3	68,1	2021	5,31	61,6	85,6	1915	5,07
10	53,4	78,6	2116	4,61	58,0	80,6	1923	4,07
11	50,2	73,8	2078	5,5	49,8	69,2	2112	4,82
12	53,4	78,6	2096	4,68	54,6	75,8	2044	5,59
13	54,5	80,2	2023	4,83	50,2	69,7	2049	4,57
14	44,9	66	2068	4,98	46,2	64,1	2079	4,74
15	62,6	92,1	2113	4,7	57,8	80,3	1977	4,7
16	62,7	92,2	2090	4,5	56,1	77,9	2027	4,5
17	59,8	87,9	2135	4,2	57,0	79,1	2043	4,5

В качестве факторов оптимизации были выбраны: предел прочности на сжатие в возрасте 7 и 28 суток нормального хранения, $R_{сж7}$ и $R_{сж28}$, МПа; средняя плотность цементного камня в возрасте 28 суток, $\rho_{ср}$, кг/м³, водопоглощение по массе в возрасте 28 суток, w , %. Уровни их варьирования, матрица математического планирования и полученные результаты приведены в табл. 3-5. В результате обработки экспериментальных данных получены адекватные уравнения регрессии в виде полинома второй степени. Адекватность полученных уравнений регрессий ($F_{рас}$) оценивалась сравнением с табличным значением критерия Фишера, равным 5,05 (табл. 6). По полученным уравнениям регрессии были построены поверхности отклика, оптимальные параметры термоактивации глин представлены на рис. 2.

Таблица 6

Уравнения регрессии функции отклика

Уравнения регрессии функции отклика		$F_{рас}$
	КГ+КИ	
$R_{сж7}$	$R_{сж7} = -239,2 + 3,53X_1 + 0,5X_2 + 56,7X_3 - 0,02X_1^2 - 5,46X_3^2 - 0,002 \cdot X_2 - 0,03X_1 \cdot X_3 - 0,03X_2 \cdot X_3$	4,63
$R_{сж28}$	$R_{сж28} = -351,7 + 5,19X_1 + 0,7X_2 + 83,3X_3 - 0,04X_1^2 - 8,03X_3^2 - 0,13X_1 \cdot X_3 - 0,05X_2 \cdot X_3$	4,51
$\rho_{ср}$	$\rho_{ср} = -4,01 + 14,5X_1 + 3,81X_2 + 454,2X_3 - 0,25X_1^2 - 0,002X_2^2 - 64,5X_3^2 - 0,005X_1 \cdot X_2 + 1,69X_1 \cdot X_3 - 0,19X_2 \cdot X_3$	3,79
w	$w = 9,39 - 0,03X_1 - 0,01X_2 - 0,26X_3 + 0,0004X_1^2 + 0,07X_3^2 - 0,002X_1 \cdot X_3$	3,29
	ПГ+КИ	
$R_{сж7}$	$R_{сж7} = -81,9 + 1,008X_1 + 0,3X_2 + 17,8X_3 - 0,01X_1^2 - 2,02X_3^2 - 0,002X_2^2 - 0,30X_1 \cdot X_3 - 0,001X_2 \cdot X_3$	2,41
$R_{сж28}$	$R_{сж28} = -117,0 + 1,44X_1 + 0,44X_2 + 25,3X_3 - 0,01X_1^2 - 2,87X_3^2 + 0,20X_1 \cdot X_2 - 0,43X_1 \cdot X_3 - 0,001X_2 \cdot X_3$	2,44
$\rho_{ср}$	$\rho_{ср} = 791,5 + 18,7X_1 + 2,26X_2 + 199,1X_3 - 0,42X_1^2 - 0,001X_2^2 - 46,3X_3^2 + 0,003X_1 \cdot X_2 + 0,97X_1 \cdot X_3 + 0,09X_2 \cdot X_3$	3,97
w	$w = 10,39 - 0,03X_1 - 0,01X_2 - 0,23X_3 + 0,03X_3^2 - 0,001X_1 \cdot X_3$	2,40

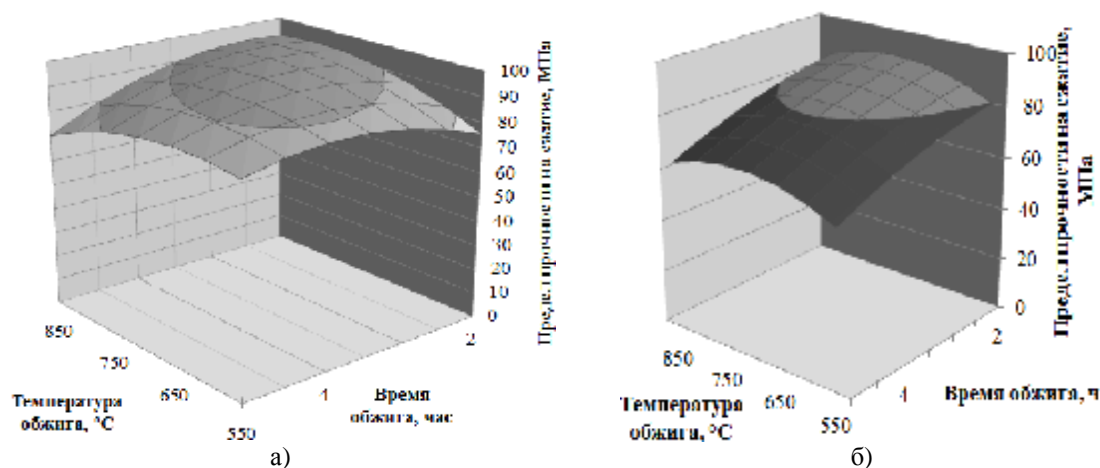


Рис. 2. График зависимости предела прочности на сжатие после пропарки композиционного цементного камня, МПа, от параметров обжига для комплексных добавок при постоянном содержании известняка: а) 30 % известняка с полиминеральной глиной; б) 40 % известняка с каолиновой глиной

Как видно из рис. 2 прочность композиционного цементного камня с 20 % добавок термоактивированных смесей составляет 90-95 % от прочности бездобавочного контрольного состава.

На основании полученных результатов оптимальной температурой термоактивации смесей глин с известняком является 750 °С, что обусловлено полной диссоциацией карбонатной породы в термоактивированной смеси. При этом оптимальным содержанием известняка в смеси с полиминеральной глиной является 30 %, в то время как, для смеси с каолиновой глиной 40 %. Увеличение содержания известняка в смесях с каолиновой глиной обусловлено повышенным содержанием в последней активного глинозема и кремнезема, способного вступать в химическое взаимодействие при обжиге с карбонатом кальция известняка.

Оптимальный период термоактивации смесей с полиминеральной глиной выше, что обусловлено особенностями ее минерального состава.

Заключение

1. Установлено, что параметры термоактивации и составы комплексных добавок зависят от химико-минералогического состава исходных компонентов, особенно от содержания каолинита и щелочей в глине, кальцита и глинистой примеси в известняке.

2. Получены оптимальные параметры термоактивации и составы искусственных смесей на основе полиминеральной и каолиновой глины и известняка с содержанием кальцита 87 %, которые составили для смеси каолиновой глины и известняка 725 °С в течение 2 часов, для смеси полиминеральной глины и известняка – 750 °С в течение 2,7 часов.

3. Установлено, что при введении 20 % комплексных добавок на основе термоактивированных искусственных смесей глин и известняка позволяет получать прочность равную 90-95 % от прочности бездобавочного образца.

Список библиографических ссылок

1. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research. 2011. № 41. P. 1244–1256.
2. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone: Ibausil / Weimar. Deutschland, 2015. Band 2. P. 7–32.
3. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего // Строительные материалы. 2013. № 5. С. 57–59.
4. Ветрувий М. Десять книг об архитектуре. М. : Архитектура, 2006. 326 с.

5. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. Технология и свойства. М. : ЭКОЛИТ, 2011. 480 с.
6. Thomas M. D. A., Hopkins D. S., Perreault M., Cail K. Ternary cement in Canada // *Concr. Int.* 2007. № 29 (7). P. 59–64.
7. 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.
8. *Proceedings: Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. I. 704 p.*
9. Макарова И. А., Лохова Н. А. Физико-химические методы исследования строительных материалов: учебное пособие. Братск : Издательство Братского государственного университета, 2011. 139 с.
10. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Рахимов Р. З., Стоянов О. В., Хантимиров А. Г., Габбасов Д. А., Ахтариёв Р. Р. Исследование влияния скорости подъема температуры при термоактивации глин на их пуццолановую активность // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. 2017. № 4. С. 25–27.
11. *Proceedings: NTCC 2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic, 2014.*

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

Mustafina A.R. – student

E-mail: kapriz06_07@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The research the influence of thermoactivated mixtures on the properties of blended cement

Abstract

Problem statement. The aim of the research is the development of complex additives based on the thermoactivated synthetic mixtures of clay and limestone with calcite content of 87 %, optimization of the composition and thermal activation parameters, and the study of the influence of the received complex additives on the properties of blended cement stone.

Results. The main results are that the developed compositions of complex additives based on the thermoactivated mixtures of clay and limestone. The physico-mechanical, physical properties of the obtained mixtures and their influence on properties of blended cement are investigated.

Conclusions. The significance of the results for the construction industry lies in the fact that the results of the experiments allowed to establish the possibility of replacing up to 20 % of Portland cement with a complex additive of thermoactivated mixtures of clay and limestone without loss of strength of the obtained blended cement stone. The strength of the blended cement stone at the age of 28 days amounted to 90-95 % of strength of control cement sample.

Keywords: blended cement, polymineral clay, limestone, kaolinitic clay, cement stone.

References

1. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Research*. 2011. № 41. P. 1244–1256.
2. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone: Ibausil / Weimar. Deutschland, 2015. Band 2. P. 7–32.

3. Rakhimov R. Z. Rakhimova, N. R. Construction and mineral binders of the past, present and future // *Stroitelnye materialy*. 2013. № 5. P. 57–59.
4. Vetrovi M. *The ten books on architecture*. M. : Architecture, 2006. 326 p.
5. Volzhensky A. V. *Mineral binders. Technology and properties*. M.: EKOLIT, 2011. 480с.
6. Thomas M. D. A., Hopkins D. S., Perreault M., Cail K. Ternary cement in Canada // *Concr. Int.* 2007. № 29 (7). P. 59–64.
7. 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.
8. *Proceedings: Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement, Beijing, China, 2015*. Vol. I. 704 p.
9. Makarova I. A., Lokhova N. *Physico-chemical methods for research of construction materials: training manual*. Bratsk : Publisher Bratsk state University, 2011. 139 p.
10. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V., Khantemirov A. G., Gabbasov D. A., Akhtareev R. R. The study of the influence of rate of temperature rise when the calcination of the clays on their pozzolanic activity // *Remont. Vosstanovlenie. Stoitelstvo*. 2017. № 4. P. 25–27.
11. *Proceedings: NTCC 2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic, 2014*.