

УДК 691.545

**Ермилова Е.Ю.** – аспирант

E-mail: [lizabeta\\_91@list.ru](mailto:lizabeta_91@list.ru)

**Камалова З.А.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: [zlesik@mail.ru](mailto:zlesik@mail.ru)

**Рахимов Р.З.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [rahimov@kgasu.ru](mailto:rahimov@kgasu.ru)

**Хантимиров А.Г.** – студент

**Габбасов Д.А.** – студент

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

### **Исследование влияния добавок карбонатных пород на физико-механические свойства композиционного цемента**

#### **Аннотация**

В работе представлены результаты исследования влияния добавки карбонатных пород на физико-механические показатели композиционного цементного камня. В качестве карбонатных добавок были выбраны Добрятинский и Камаевский известняки, а также Матюшинский доломит. Исследовано влияние температуры и условий твердения на прочностные показатели композиционного цементного камня. Установлено, что на физико-механические показатели цементного камня и реологические свойства цементного теста влияют химико-минералогический состав карбонатных добавок.

**Ключевые слова:** карбонатные породы, известняк, доломит, композиционный цемент.

**Введение.** На сегодняшний день одна из наиболее насущных проблем цементной промышленности большинства стран заключается в сокращении выбросов  $\text{CO}_2$ , а также затрагивает вопросы ресурсо- и энергосбережения [1-3]. Одним из основных, а в некоторых странах и главным, решением этой проблемы является использование композиционных портландцементов с минеральными добавками.

Работами многих исследователей установлено, что использование алюмосиликатных добавок, в качестве дополнительных цементирующих материалов (Supplementary cementitious materials), которые связывают образующийся при гидратации портландцемента гидроксид кальция с образованием низкоосновных кристаллогидратов силикатов и алюмосиликатов кальция [3-8]. Карбонатные добавки считались инертными микрозаполнителями до тех пор, пока исследованиями Будникова П.П., Тимашева В.В. и др. не было установлено, что добавка тонкомолотого известняка при гидратации портландцемента образует гидрокарбоалюминат кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [9-10]. Рамачандраном З. было показано [11], что введение карбонатного наполнителя в количестве до 30 % с ростом степени наполнения и дисперсности до  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$  приводит к ускорению гидратации  $\text{C}_3\text{S}$ , особенно в ранние сроки твердения, что объясняется образованием центров кристаллизации в виде гидрокарбоната кальция, а также модифицированной поверхностью трехкальциевого силиката.

Однако, взаимодействие карбонатных добавок с продуктами гидратации цемента все еще изучено недостаточно. Коллективом ученых во главе с Козловой В.К. [12-13] было установлено, что продуктами гидратации портландцемента с карбонатными добавками являются не только карбоалюминаты кальция, но и возможно образование твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, есть предпосылки образования гидрокарбосиликатов кальция, которые представляют собой малоизученные рентгеноаморфные неорганические полимеры, которые трудно обнаружить. Механизм их образования по мнению авторов [12-13] заключается во взаимодействии карбонатных добавок с продуктами гидратации силикатов портландцемента фазы С-S-H, с образованием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , которое распадается на ионы гидрокарбоната кальция и гидрокарбоната  $\text{CaHCO}_3^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . В течении некоторого времени, а также при

повышении температуры до 80-100 °С, возможно образование гидросиликатов кальция при разложении карбонатных групп с выделением углекислого газа и воды.

В работе других ученых отмечается, что добавка доломита может привести к возникновению  $\text{CO}_3^-$  и, как следствие, к образованию продуктов реакции, схожих с теми, что образуются в результате реакции с известняком (полу- и монокарбонатов) [14-15]. В работе [16] установлено, что цемент с добавкой доломита в количестве 5-10 %, имеет большую или такую же прочность как у цемента с таким же количеством добавки известняка. При этом, отмечается, что в процессе гидратации возникают такие же продукты гидратации, как и с добавкой известняка. Другими исследователями было установлено [17], что добавка 5-15 % доломита ускоряет гидратацию алита и переход некоторых компонентов при гидратации в жидкую фазу.

### Цель работы

Исследование влияния карбонатных добавок с различным содержанием кальцита и магнезита на физико-механические показатели композиционного портландцемента.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились на портландцементе (ПЦ) ОАО «Вольскцемент» марки М500 Д0 (табл. 1), химический состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 1

**Характеристики Вольского портландцемента ПЦ 500-Д0-Н**

Прочность на сжатие МПа		Свойства	
3 суток	33,5	Уд.поверхность (по Блейну)	345 м <sup>2</sup> /кг
28 суток	51,0	Насыпная плотность	1000 г/л
После пропаривания	42,0	Нормальная густота	26 %
		Начало схватывания	2:50 ч:мин
		Конец схватывания	4:10 ч:мин
Минералогический состав			
Алит $\text{C}_3\text{S}$	Белит $\text{C}_2\text{S}$	Алюминаты $\text{C}_3\text{A}$	Алюмоферриты $\text{C}_4\text{AF}$
67,0	11,0	4,0	15,0

Таблица 2

**Минеральный состав экспериментальных материалов**

Минеральный состав (%)	Добрятинский известняк	Камаевский известняк	Матюшинский доломит
Кальцит	100	87,37	-
Кварц	-	5,33	1
Альбит	-	6,11	-
Монтмориллонит	-	1,19	-
Доломит	-	-	99

В качестве карбонатных пород были выбраны: Добрятинский известняк (ДИ – Владимирская область), Камаевский известняк (КИ – Менделеевский р-н Республика Татарстан) и Матюшинский доломит (МД – Республика Татарстан). Удельная поверхность карбонатных пород составляла 300 м<sup>2</sup>/кг.

Минеральный состав карбонатных пород представлен в табл. 2. Химический состав материалов приведен в табл. 3.

Исследования проводились на образцах-кубиках 2х2х2 см. Часть образцов подвергалась тепловлажностной обработке (ТВО) по режиму (4+6+2), другая часть хранилась в воде и по истечении 7, 28 суток образцы подвергались испытаниям.

Таблица 3

## Химический состав экспериментальных материалов

Химический состав (%)	Вольский СЕМ I 42,5Н	Добрятинский известняк	Камаевский известняк	Матюшинский доломит
CaO	63,0	54,7	47,73	29,38
SiO <sub>2</sub>	20,5	1,1	9,19	3,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	0,1	0,9	0,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	0,07	1,9	0,2
MgO	1,5	1,0	0,86	20,48
SO <sub>3</sub>	3,0	-	-	0,06
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0,01
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0,01
Na <sub>2</sub> O <sub>экв</sub>	0,7	-	-	0,02
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	0,04
FeO	-	-	-	0,16
MnO	-	-	-	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,02

## Результаты и обсуждение

Для оценки влияния карбонатных добавок на свойства композиционного цементного камня, были рассмотрены аспекты влияния этих добавок на водопотребность цементного теста, прочность композиционного цементного камня в различные сроки твердения, а также плотность и водопоглощение цементного камня.

## Влияние карбонатных добавок на водопотребность цементного теста

Согласно данным некоторых исследователей [17], добавки карбонатных пород снижают водопотребность цементного раствора. В табл. 4 представлены данные по водопотребности композиционного цементного теста с добавками карбонатных пород.

Таблица 4

## Влияние добавок карбонатных пород на водопотребность цементного теста

№ состава	Добрятинский известняк, %	Камаевский известняк, %	Матюшинский доломит, %	В/Ц
1	-	-	-	26,7
2	5	-	-	26,5
3	10	-	-	26,4
4	20	-	-	26,5
5	30	-	-	26,0
6	-	5	-	26,0
7	-	10	-	26,2
8	-	20	-	26,4
9	-	30	-	26,6
10	-	-	5	26,5
11	-	-	10	26,5
12	-	-	20	26,6
13	-	-	30	26,7

Как видно из табл. 4, наибольшее снижение водоцементного отношения наблюдается с добавкой Добрятинского известняка, причем, при увеличении количества вводимой добавки В/Ц уменьшается. Для Камаевского известняка и Матюшинского доломита наблюдается обратная зависимость, когда при малом содержании добавки до 5-10 % водопотребность снижается, а с увеличением количества добавки до 30 % становится равной водопотребности контрольного состава, что связано с достаточным содержанием тонкодисперсных глинистых примесей, которые, в свою очередь, приводят к увеличению водопотребности.

**Влияние карбонатных добавок на прочность композиционного цементного камня**

В работе [18] показано, что благоприятное воздействие добавки известняка наблюдается при введении его до 15 % от массы вяжущего. Согласно другим источникам – до 20 % [9] или до 30 % [10].

Полученные результаты по прочности композиционного цементного камня (КЦК) с добавками карбонатных пород представлены в таблице 5.

Из рис. 1 видно, что при тепловлажностной обработке композиционного цементного камня наибольшая прочность у образцов с добавкой 10 % Добрянтинского известняка, при этом, прирост прочности составляет 6 %. При содержании добавки этого известняка в количестве 5 % и 20-30 % прочность образцов равна прочности цементного камня с добавкой Матюшинского доломита. У образцов с добавкой Камаевского известняка прочность ниже.

Таблица 5

**Влияние добавок карбонатных пород на прочностные показатели КЦК**

№ состава	Добрянтинский известняк, %	Камаевский известняк, %	Матюшинский доломит, %	Предел прочности на сжатие, МПа		
				После ТВО	7 суток	28 суток
1	-	-	-	70,8	76,0	95,9
2	5	-	-	61,8	73,4	103,4
3	10	-	-	74,4	84,6	104,4
4	20	-	-	56,3	53,7	72,6
5	30	-	-	49,7	54,2	56,4
6	-	5	-	50,1	60,0	82,1
7	-	10	-	50,4	56,6	76,5
8	-	20	-	49,7	45,1	69,6
9	-	30	-	35,3	42,4	56,7
10	-	-	5	59,1	52,6	74,4
11	-	-	10	59,7	49,6	70,8
12	-	-	20	57,2	50,3	57,9
13	-	-	30	48,3	50,0	55,7

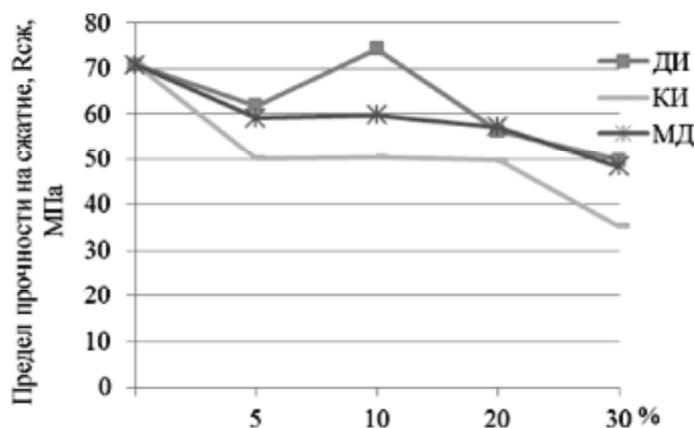


Рис. 1. Зависимость предела прочности на сжатие композиционного цементного камня после ТВО от содержания карбонатных добавок

В возрасте 7 суток наблюдается аналогичная зависимость прочности для образцов с Добрянтинским известняком. Однако, для композиционных цементов с Камаевским известняком и Матюшинским доломитом прочность ниже, что вызвано малым снижением водопотребности.

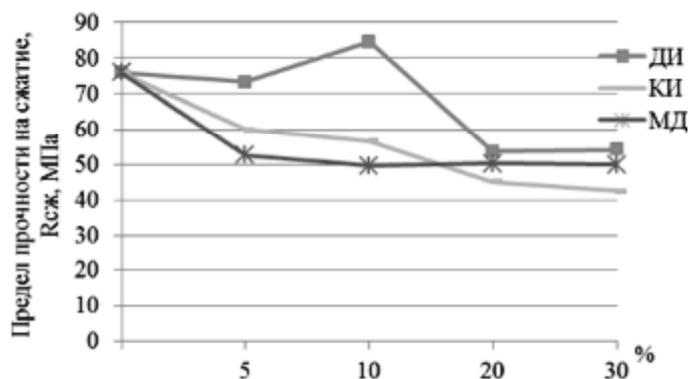


Рис. 2. Зависимость предела прочности на сжатие композиционного цементного камня в возрасте 7 суток от содержания карбонатных добавок

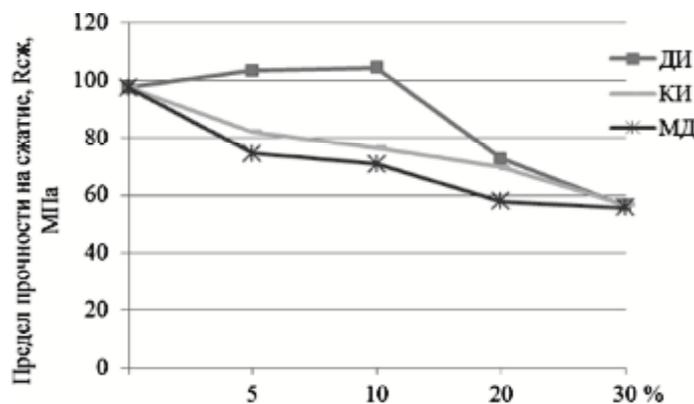


Рис. 3. Зависимость предела прочности на сжатие композиционного цементного камня в возрасте 28 суток от содержания карбонатных добавок

Согласно рис. 3 наибольший прирост прочности достигается при введении 5-10 % Добрятинского известняка. При этом прочность увеличивается на 8-9 % по сравнению с прочностью бездобавочного цементного камня. При введении добавки в количестве 20-30 % прочность составляет 76 % и 59 % от прочности контрольного состава соответственно. Для композиционных цементов с Камаевским известняком и Матюшинским доломитом прочность ниже, что может быть следствием отрицательного влияния тонкодисперсных глинистых частиц на прочность камня при хранении образцов в воде.

#### **Влияние карбонатных добавок на плотность и водопоглощение композиционного цементного камня**

По истечении 28 суток были проведены испытания образцов на определение плотности и водопоглощения по массе. Результаты представлены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, показатели плотности коррелируют с данными по прочности композиционного цементного камня в возрасте 28 суток. Вместе с тем, данные по водопоглощению по массе у образцов с Добрятинским известняком ниже, чем водопоглощение у контрольного состава на 9-23 %, что свидетельствует о сокращении объема открытых пор, которые заполняются новообразованиями, возникающими в процессе взаимодействия продуктов гидратации и исходных минералов портландцемента с карбонатной добавкой [13]. Для образцов с добавкой Камаевского известняка характерно достаточно высокое водопоглощение цементного камня, что вызвано высокой водопотребностью и как следствие большим объемом открытых пор после испарения из них свободной воды. Для образцов с добавкой доломита наблюдается также снижение открытой пористости, что может быть связано с образованием продуктов гидратации с доломитом, схожих по свойствам с продуктами гидратации в реакции с известняком, которые и заполняют открытые поры, тем самым уменьшая открытую пористость, однако, по всей видимости, данные новообразования не сказываются на прочности

композиционного цементного камня при нормальных условиях твердения, что нельзя сказать об их влиянии на прочность после пропаривания образцов, где наблюдается схожие результаты с результатами изменения прочности композиционного цементного камня с добавкой известняка (рис. 1).

Таблица 6

**Влияние карбонатных добавок на плотность и водопоглощение КЦК**

№ состава	Добрятинский известняк, %	Камаевский известняк, %	Матюшинский доломит, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение по массе, %
1	-	-	-	2168	5,66
2	5	-	-	2157	4,35
3	10	-	-	2238	4,54
4	20	-	-	2154	4,77
5	30	-	-	2126	5,17
6	-	5	-	2158	5,47
7	-	10	-	2140	6,43
8	-	20	-	2123	7,18
9	-	30	-	2107	7,33
10	-	-	5	2163	4,70
11	-	-	10	2146	4,87
12	-	-	20	2088	5,23
13	-	-	30	2076	5,88

**Выводы**

1. Химико-минералогический состав карбонатных пород и наличие глинистых примесей оказывают значительное влияние на показатели физико-механических свойств композиционного цементного камня и водопотребность цементного теста с добавками карбонатных пород.

2. Установлено, что наибольшие показатели прочности композиционного цементного камня наблюдаются при введении 10-15 % добавки Добрятинского известняка.

3. Выявлено, что значительное влияние на прочность композиционного цементного камня с добавкой Матюшинского доломита оказывает температура и условия твердения.

4. Установлено, что введение карбонатных добавок снижает водопотребность цементного теста на 5-30 % в зависимости от вида карбонатной добавки.

**Список библиографических ссылок**

- Ludwig H.-M. CO<sub>2</sub>-arme Zemente fürnachhaltige Betone // Ibausil 2015, 16-19 September 2015, Weimar, Deutschland, Band 2. – P. 7-32.
- Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего // Строительные материалы, 2013, № 5. – С. 57-59.
- Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research, 2011, 41. – P. 1244-1256.
- Ермилова Е.Ю., Камалова З.А., Рахимов Р.З., Стоянов О.В., Савинков С.А. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакеолина в композиционных портландцементных // Вестник Казанского технологического университета, 2015, т. 18, № 4. – С. 175-179.
- Rocha J., Klinovski J. Solid-slate NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite // Angewandte Chemie International Edition in English, 1990, Vol. 29, № 5. – P. 553-554.
- Гергичны З. Зола-унос как компонент цемента // Цемент и его применение, 2014, № 4. – С. 24-33.
- Брыков А.С., Панфилов А.С., Мокеев М.В. Влияние структуры метакеолина на его вяжущие свойства в условиях щелочной гидратации // ЖПХ, 2012, Т. 85, № 5. – С. 722-725.
- Coleman N.J., Mcwhinnle W.R. The solid state chemistry of metakaolin-blended ordinary Portland Cement // J. Mat. Sci, 2000, Vol. 35. – P. 2701-2710.

9. Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент, 1981, № 10. – С. 10-12.
10. Будников П.П., Колбасов В.М., Пантелеев А.С. Взаимодействие  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  с карбонатом кальция и магния // ДАН СССР, 1959, Т. 129, № 5. – С. 1104-1106.
11. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
12. Козлова В.К., Маноха А.М., Лихошерстов А.А., Мануйлов Е.В., Малова Е.Ю. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов // Цемент и его применение, 2012, № 3. – С. 125-129.
13. Козлова В.К., Маноха А.М., Лихошерстов А.А., Мануйлов Е.В., Малова Е.Ю. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками // Цемент и его применение, 2014, № 4. – С. 103-105.
14. Gali S., Ayora C., Alfonso P., et. all. Kinetics of dolomit-portlandite reaction: Application to Portland cement concrete // Cement and Concrete Research, 2001, № (31) 6. – P. 933-939.
15. Tang M. Alkali-silica reaction and Alkali-carbonate reaction (in Chinese) // Engineering Science, 2000, № 2 (1). – P. 34-40.
16. Zhang S., Lu D., Xu Z. Effect of dolomite powders on the hydration and strength properties of cement mortars // Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. Beijing, China 13-16.11.2015. – 320 p.
17. Nocun-Wczelik W., Szybilski M., Zugaj E. Hydration of Portland cement with Dolomite // Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. Beijing, China 13-16.11.2015. – 320 p.
18. Dhir K., Limbachiya M.C., McCarthy M.J., Chaipanich A.. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction// Materials and Structures, 2007, Vol. 40, Issue 5. – P. 459-473.

**Ermilova E.U.** – post-graduate student

E-mail: [lizabeta\\_91@list.ru](mailto:lizabeta_91@list.ru)

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

E-mail: [zlesik@mail.ru](mailto:zlesik@mail.ru)

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

E-mail: [rakhimov@kgasu.ru](mailto:rakhimov@kgasu.ru)

**Khantimirov A.G.** – student

**Gabbasov D.A.** – student

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

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

### **The research on the influence of carbonate additives on the physico-mechanical properties of the blended cement**

#### **Resume**

The introduction limestone and dolomite additives in cement is one of the promise and effective way in reducing the CO<sub>2</sub> emission. The results of research the influence of carbonate additives on the physico-mechanical properties of the blended cement stone are presented. As the carbonate additives Dobryatinsky and Kamaevsky limestone and dolomite Matyushinsky were chosen. The effect of temperature and curing conditions on the strength characteristics of the blended cement stone are shown. It was established that the physico-mechanical properties of the cement stone and the rheological properties of cement paste are depend on the chemical-mineralogical composition of carbonate additives. It has been shown that a significant impact on the physical and mechanical properties of the blended cement stone and water demand of cement paste with carbonate fillers the chemical and mineralogical composition of the original carbonate have, like the presence of clay impurities too. The highest strength of the blended cement stone occur with the addition up to 10-15 % of Dobryatinsk limestone.

**Keywords:** carbonate rocks, limestone, dolomite, blended cement.

**Reference list**

1. Ludwig H.-M. CO<sub>2</sub>-arme Zemente für nachhaltige Betone // Ibausil 2015, 16-19 September 2015, Weimar, Deutschland, Band 2. – P. 7-32.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Construction mineral binding past, present and future // Stroitelnye materialy, 2013, № 5. – P. 57-59.
3. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research, 2011, 41. – P. 1244-1256.
4. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V., Savinkov S.A. Thermally-activated clay as an alternative to replacement of metakaolin blended cement // Vestnik of the Kazan University of Technology, 2015, V. 18, № 4. – P. 175-179.
5. Rocha J., Klinovski J. Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite // Angewandte Chemie International Edition in English, 1990, Vol. 29, № 5. – P. 553-554.
6. Gergichny A.Z. Fly ash as a cement component // Cement i ego primeneniye, 2014, № 4. – P. 24-33.
7. Brykov A.S., Panfilov A.S., Mokeev M.V. Effect of metakaolin structure on its binding properties under alkaline hydration // ZHPH, 2012, V. 85, № 5. – P. 722-725.
8. Coleman N.J., Mcwhinnle W.R. The solid state chemistry of metakaolin- blended ordinary Portland Cement // J. Mat. Sci, 2000, Vol. 35. – P. 2701-2710.
9. Timashev V.V., Kolbasov V.M. Properties of cements with carbonate additives // Cement, 1981, № 10. – P. 10-12.
10. Budnikov P.P., Kolbasov V.M., Panteleev A.S. Interaction  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  with calcium carbonate and magnesium // DAN SSSR, 1959, V. 129, № 5. – P. 1104-1106.
11. Ramachandran B.C., Feldman R.F., Kollepari M. et al. Concrete admixtures. – M.: Stroyizdat, 1988. – 575 p.
12. Kozlova V.K., Manoha A.M., Likhosherstov A.A., Manuilov E.V., Malova E.Y. Effect of carbonate additives on the properties of composite cements // Cement i ego primeneniye, 2012, № 3. – P. 125-129.
13. 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.
14. Gali S., Ayora C., Alfonso P., et. all. Kinetics of dolomit-portlandite reaction: Application to Portland cement concrete // Cement and Concrete Research, 2001, № (31) 6. – P. 933-939.
15. Tang M. Alkali-silica reaction and Alkali-carbonate reaction (in Chinese) // Engineering Science, 2000, № 2 (1). – P. 34-40.
16. Zhang S., Lu D., Xu Z. Effect of dolomite powders on the hydration and strength properties of cement mortars // Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. Beijing, China 13-16.11.2015. – 320 p.
17. Nocun-Wczelik W., Szybalski M., Zugaj E. Hydration of Portland cement with Dolomite // Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. Beijing, China 13-16.11.2015. – 320 p.
18. Dhir K., Limbachiya M.C., McCarthy M. J., Chaipanich A. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction // Materials and Structures, 2007, Vol. 40, Issue 5. – P. 459-473.