

УДК 691.545

Ермилова Е.Ю. – ведущий специалист по проектированию ВК

E-mail: lizabeta_91@list.ru

ООО «Инженерный Центр Высотные Специальные Технологии»

Адрес организации: 420088, Россия, г. Казань, ул. Журналистов, д. 54

Камалова З.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: zlesik@mail.ru

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Щелконогова Я.В. – студент

E-mail: yankeeslucky@gmail.com

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой термоактивированной полиминеральной глины и известняка

Аннотация

Постановка задачи. Цель работы – определение состава продуктов гидратации в возрасте 28 суток композиционного цементного камня с комплексной добавкой на основе термоактивированной полиминеральной глины и карбонатной породы с содержанием кальцита 99 %.

Результаты. С использованием рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии определен состав продуктов гидратации композиционного цементного камня в возрасте 28 суток твердения с комплексной добавкой термоактивированной глины и известняка. С помощью результатов РФА и ДСК показано, что использование 20 % комплексной добавки термоактивированной полиминеральной глины и известняка в композиционном портландцементе позволяет существенно снизить содержание образовавшегося портландита, увеличить количество новообразований в виде низкоосновных гидросиликатов и гидрокарбосиликатов кальция, находящихся в аморфной фазе, что приводит к увеличению прочностных характеристик. Образование гидрокарбоалюминатов кальция приводит к стабилизации процесса образования этtringита.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в расширении номенклатуры композиционных портландцементов за счет применения доступного минерального сырья для получения комплексных добавок.

Ключевые слова: композиционный цемент, цементный камень, комплексная добавка, известняк, термоактивированная глина, РФА, ДСК.

Введение

Композиционные портландцементы с минеральными добавками один из наиболее эффективных и простых путей осуществления концепции устойчивого («sustainable») развития цементной промышленности и строительной индустрии в целом. Однако, на сегодняшний день в России среднее содержание минеральных добавок в портландцементе составляет только 13 % [1], в то время как, общемировой показатель составляет 20 % [2]. Вместе с тем, по прогнозам специалистов доля добавок, вводимых в портландцемент, может вырасти до 28-34 % к 2050 г., а к 2100 до 34-40 % [2]. Однако, ресурсы существующих минеральных добавок не удовлетворяют растущим в них потребностям. Поэтому учеными в качестве альтернативы существующим на сегодняшний день минеральным добавкам рассматриваются прокаленные глины. Наибольшей эффективностью среди последних обладает продукт прокаливания каолиновых глин – метакраин, использование которого в цементной промышленности ограничивается малыми запасами и высокой потребностью этого материала в других отраслях промышленности (керамика, целлюлозно-бумажная и др.). В связи с этим, в последнее время рассматривается возможность получения эффективных минеральных

добавок на основе термоактивированных полиминеральных глин с низким содержанием каолинита и его полным отсутствием [3-5]. С другой стороны, совместное введение термоактивированных полиминеральных глин и известняков приводит к повышению физико-технических показателей получаемых цементов и бетонов [6-10]. В предыдущей работе [8] было исследован состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой на основе полиминеральной каолиновой глины и карбонатной породы с содержанием кальцита 99 %.

Целью работы явилось определение состава продуктов гидратации в возрасте 28 суток композиционного цементного камня с комплексной добавкой на основе термоактивированной полиминеральной глины и карбонатной породы с содержанием кальцита 99 %.

Экспериментальная часть

В качестве вяжущего использовался портландцемент ОАО «Вольскцемент» марки ЦЕМ I 42,5 Н (табл. 1-2).

Таблица 1

Характеристики портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

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

Таблица 2

Химический состав материалов

Химический состав (%)	ЦЕМ I 42,5Н	Полиминеральная глина	Известняк
CaO	63,0	2,16	54,7
Al ₂ O ₃	4,5	13,96	0,1
SiO ₂	20,5	64,5	1,1
MgO	1,5	2,18	1,0
Fe ₂ O ₃	4,5	7,30	0,07
SO ₃	3,0	< 0,05	-
K ₂ O	-	1,97	-
Na ₂ O	-	0,98	-
Na ₂ O _{экв}	0,7	-	-
FeO	-	0,88	-
TiO ₂	-	1,97	-
P ₂ O ₅	-	0,11	-
MnO	-	0,10	-

В качестве алюмосиликатного компонента комплексной добавки была взята глина Кошаковского месторождения РТ с содержанием каолинита 4,1 %, кварца – 35,8 %, слюды – 6,0 %, ортоклаза – 14,8 %, плагиоклаза – 17,4 %, хлорита – 4,1 %, монтмориллонита – 17,9 % (табл. 2). Процесс термоактивации глинистого сырья проводился в лабораторной электропечи SNOL-7,2/1100 при температуре 780 °С в течение 2,9 часа. В качестве карбонатной породы был принят известняк Владимирской области Добрятинского месторождения с содержанием кальцита 99 % (табл. 2). Удельная поверхность была подобрана экспериментально и составила 500 м²/кг.

Образцы-кубики размерами $2 \times 2 \times 2$ см готовили из теста нормальной плотности, которые до испытания хранились 28 суток в воде. Идентификация изменений минералогического состава и продуктов новообразований, возникающих в процессе твердения проводилась рентгенофазовым анализом с применением автоматического рентгенодифрактометра D2 Phaser (фирмы Bruker). Использовалось $\text{CuK}\alpha$ 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. Для анализа и построения дифрактограмм использовалось программное обеспечение Bruker Diffrac Eva.

Термический анализ образцов проводился с помощью метода совмещенной термогравиметрии (ТГ) и сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) в термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter при непрерывном нагреве (от 40 до 1000°C) образцов массой около 35-40 мг со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке воздуха (50 мл/мин) в тиглях из алунда.

Результаты и обсуждение

Содержание комплексной добавки составило 20 % от массы портландцемента. Количество известняка в комплексной добавке было принято от общей массы добавки и оставило 15 %.

Рентгенофазовый анализ образцов цементного камня

Дифрактограмма цементного камня контрольного образца представлена рис. 1. Из полученных данных видно, что минералогический состав характеризуется значительными пиками портландита ($d=(4,918; 3,110; 2,630; 1,928)\cdot\text{\AA}$), непрогидратировавших минералов клинкера – алита ($d=(2,748; 2,609; 2,316; 2,188)\cdot\text{\AA}$) и белита ($d=(4,655; 2,787; 2,777; 2,293; 2,195; 2,050; 2,028; 1,980)\cdot\text{\AA}$). Наблюдается присутствие гидроалюмосиликатов кальция ($d=(7,312; 4,260; 3,178; 2,672)\cdot\text{\AA}$) и небольшого содержания кальцита ($d=(3,037; 2,494; 1,913; 1,877)\cdot\text{\AA}$), образовавшегося в результате хранения образцов. Образовавшийся этtringит характеризуется пиками с межплоскостными расстояниями $d=(9,826; 5,934)\cdot\text{\AA}$. Образовавшиеся гидромосульфалюминаты кальция характеризуются дифракционными максимумами с межплоскостными расстояниями $d=(9,002; 3,432; 2,973)\cdot\text{\AA}$.

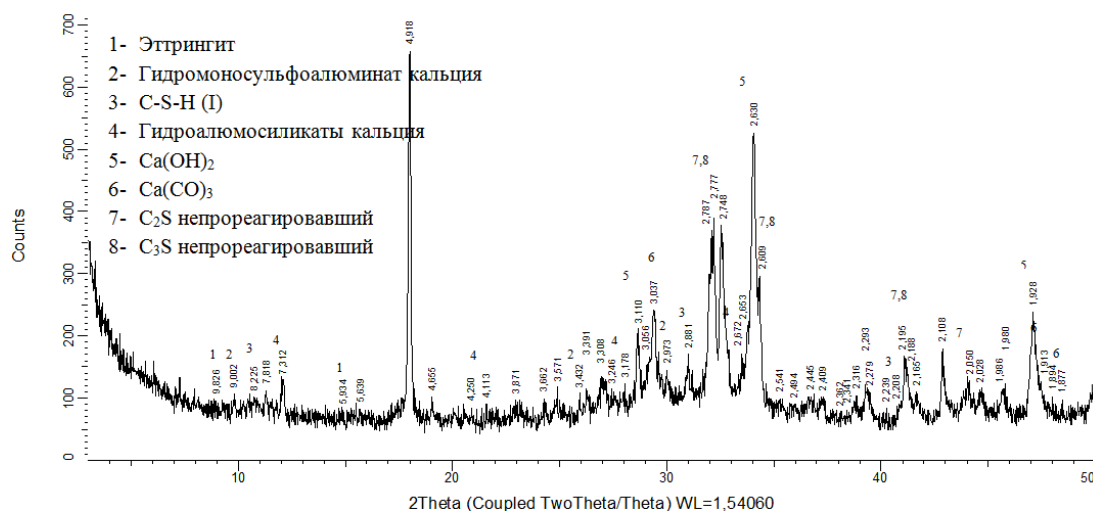


Рис. 1. Дифрактограмма образца цементного камня контрольного состава

Образованию гидросиликатов кальция типа C-S-H (I) соответствуют дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d=(8,225; 3,871; 2,881; 2,208)\cdot\text{\AA}$. Количество аморфной фазы равно 34,7 % от массы образца.

На рис. 2 представлена дифрактограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной минеральной добавки на основе термоактивированной глины и известняка с содержанием кальцита 99 %. Большое количество дифракционных максимумов с высокой интенсивностью относится к карбонату кальция ($d=(3,041; 2,494; 2,284; 2,094; 1,877)\cdot\text{Å}$). Гидроалюмосиликаты кальция характеризуются пиком с межплоскостным расстоянием $d=(7,321)\cdot\text{Å}$.

На поверхности частиц CaCO_3 наблюдается полное превращение гидромосульфатов кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot(11-12)\text{H}_2\text{O}$), образованных при гидратации портландцемента, в гидромоникарбоалюминаты кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot(11-12)\text{H}_2\text{O}$) ($d=(4,262; 3,221; 2,978)\cdot\text{Å}$) [11].

Этtringит ($d=(5,778; 2,452)\cdot\text{Å}$) и портландит ($d=(4,912; 2,651; 1,923)\cdot\text{Å}$) присутствуют в очень незначительном количестве.

Аморфная фаза увеличивается по сравнению с контрольным составом до 50 %, и небольшая часть возникших новообразований закристаллизована в виде низкоосновных гидросиликатов типа C-S-H и гидроалюмосиликатов типа C-A-S-H ($d=(9,935; 2,969; 2,783)\cdot\text{Å}$) [12].

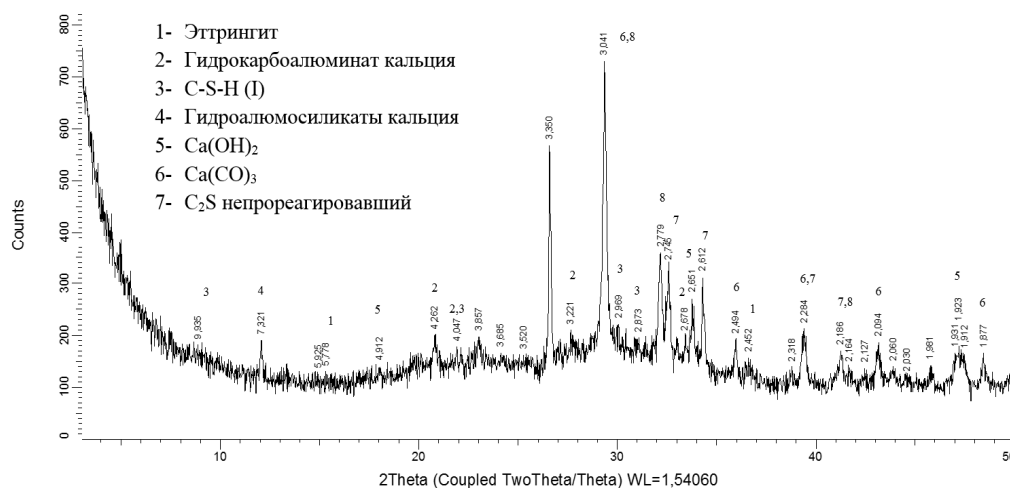


Рис. 2. Дифрактограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавкой

Дифференциально-сканирующая калориметрия образцов цементного камня

На рис. 3 приведена дериватограмма образца цементного камня контрольного состава. Эндотермический эффект при 70 °C наблюдается быть связан с потерей свободной воды из пор и пустот цементного камня [12]. На кривой ДТГ рядом наблюдается эндозффект при 100-125 °C, связанный с потерей адсорбционной воды [12]. Дегидратации этtringита соответствует эндотермический пик при температурах 125-150 °C [12]. Разложение гидроксида кальция характеризуется эндотермическим эффектом с температурным максимумом при 460,65 °C и потерей массы в количестве 1,86 %.

Разложение карбоната кальция, образовавшегося при твердении образца цементного камня, происходит в эндотермическом эффекте с температурным максимумом при 680,0 °C. Потеря массы составляет 4,82 %.

На рис. 4 представлена дериватограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавки. Эндотермический эффект с температурным максимумом при 108,1 °C включает в себя несколько рядом расположенных эндозффектов, которые связаны с потерей свободной и адсорбционной воды низкоосновными гидросиликатами типа C-S-H (I) [12] и алюминийзамещенными гидросиликатами. Дегидратации этtringита соответствует эндозффект при 150-175 °C.

Эндотермический эффект с температурным максимумом при 449,0 °C характеризует разложение портландита [12]. Снижение величины теплового эффекта составляет 13 Дж/г по сравнению с образцом контрольного состава, что подтверждает происходящую пуццолановую реакцию.

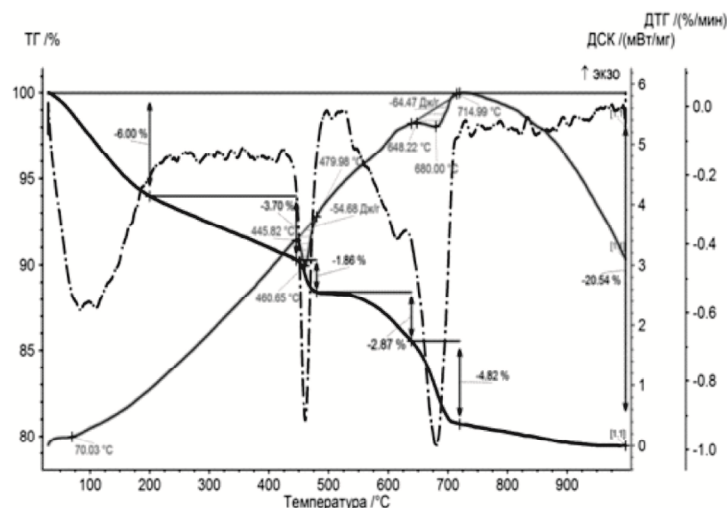


Рис. 3. Дериватограмма образца цементного камня контрольного состава

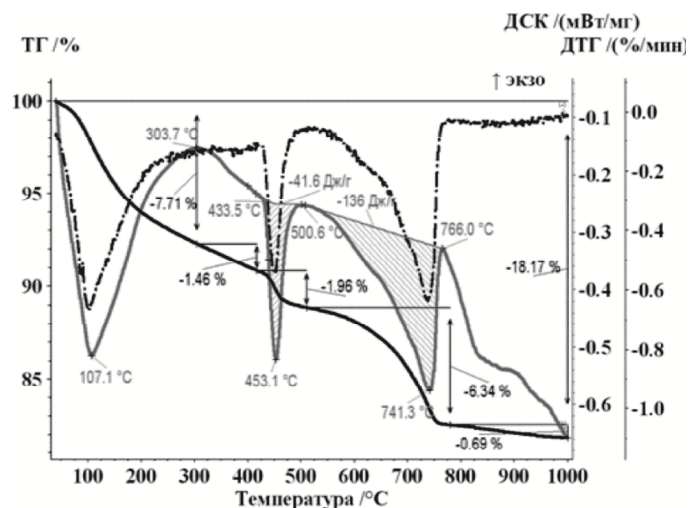


Рис. 4. Дериватограмма образца композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавкой

Разложение содержащегося избытка реликтового карбоната кальция известняка соответствует эндотермическому эффекту с температурным максимумом при 740,6 °С. Разложение образовавшегося в процессе твердения карбоната кальция происходит при температурах 680-700 °С. Потеря массы составляет 6,78 %.

Заключение

В результате исследования состава новообразований при твердении композиционного цементного камня методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что использование термоактивированной полиминеральной глины (каолинит – 4 %) и карбонатной породы (кальцит – 99 %) в составе комплексной добавки приводит к полному переходу гидросульфоалюминатов кальция в гидрокарбоалюминаты кальция, что способствует стабилизации процесса образования этtringита. Кроме того, образование гидрокарбоалюминатов способствует упрочнению структуры твердеющего цементного камня, созданию кристаллического каркаса на ранних сроках твердения. В результате протекающей пуццолановой реакции, наблюдается повышенное образование низкоосновных гидросиликатов кальция типа C–S–H (I) и увеличение количества аморфной фазы, что способствует заполнению межкристаллического пространства композиционного цементного камня.

Список библиографических ссылок

1. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone // Ibausil 16-19 September 2015. Weimar, Deutschland. 2015. Band 2. P. 7–32.
2. Скобло Л. И. Цементная промышленность на постсоветском пространстве – сегодня: взгляд изнутри // Цемент и его применение. 2016. № 1. С. 28–29.
3. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Рахимов Р. З., Стоянов О. В., Хантимиров А. Г., Габбасов Д. А., Ахтариев Р. Р. Исследование влияния скорости подъема температуры при термоактивации глин на их пуццолановую активность // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2017. № 4. С. 25–27.
4. Proceedings: Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. I. 704 p.
5. 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.
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. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Рахимов Р.З., Гуляева Р.И. Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня // Известия КГАСУ. 2017. № 1 (39). С. 198–205.
8. 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.
9. Буланов П. Е., Гимазов А. Р., Замалиев И. Р., Вдовин Е. А., Мавлиев Л. Ф. Влияние содержания портландцемента на свойства укрепленных глинистых грунтов различного минералогического состава // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 9. С. 24–27.
10. 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.
11. Dhir K., Limbachiya M. S., McCarthy M. J., Chaipanich A. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction // Materials and Structures. 2007. Vol. 40. Iss. 5. P. 459–473.
12. Макарова И. А., Лохова Н. А. Физико-химические методы исследования строительных материалов. Братск : БГУ, 2011. 139 с.

Ermilova E.Yu. – leading specialist in designing WS

E-mail: lizabeta_91@list.ru

ООО «Engineering Center of High-Rise Special Technology»

The organization address: 420088, Russia, Kazan, Journalists st., 54

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

Shchelkonogova Ya.V. – student

E-mail: yankeeslucky@gmail.com

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

**Hydration products composition of blended cement stone
with a complex additive calcined polymineral clay and limestone**

Abstract

Problem statement. The aim of this – the determination of the composition of hydration products at 28 days blended cement stone with a complex additive based on calcined polymineral clay and carbonate rock with calcite content of 99 %.

Results. Using X-ray diffraction and Differential scanning calorimetry the composition of hydration products of blended cement stone at the age of 28 days of curing with the complex additive of calcined clay and limestone was determined. Using the results of XRD and DSC it is shown that the use of 20 % of a complex additive calcined polymineral clay and limestone in blended Portland cement can significantly reduce the formed portlandite content, to increase the number of new formation in the form of low-basic calcium hydrosilicates and calcium hydrocarbosilicates as the amorphous phase, which leads to increased strength characteristics. The calcium hydrocarboaluminates formation leads to stabilization process of ettringite formation.

Conclusions. Significance of the obtained results for the construction industry is in expanding the range of blended Portland cement by the use of available mineral raw materials for the production of complex additives.

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

References

1. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone // Ibausil. Weimar. Deutschland. 2015. Band 2. P. 7–32.
2. Scoble L. I. Cement industry in the former Soviet Union today: an inside look // Tsement i ego primeneniye. 2016. № 1. P. 28–29.
3. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Stoyanov, O. V., Khantemirov A. G., Gabbasov, D. A., Akhtareev R. R. Study of the influence of rate of the temperature rise at the clay calcination on its pozzolanic activity // Repair. Recovery. Modernization. 2017. № 4. P. 25–27.
4. Proceedings: Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. I. 704 p.
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. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Gulyaeva R. I. Research of influence of complex additives based on carbonate rocks and calcined polymineral clay on the composition of hydration products of blended cement stone // Izvestiya KSUAE. 2017. № 1 (39). P. 198–205.
8. Steenbergen M., Herford D., Poulsen S. L., Skibsted Y., Damtoft Y. C. Blended cement based on Portland cement, limestone and calcined clay // Tsement i ego primeneniye. 2014. № 5. P. 44–49.
9. Bulanov P. E., Gimazov A. R. Zamaliev R. I., Vdovin E. A., Mavliev L. F. Influence of the content of Portland cement on the properties of strength clay soils of different mineralogical composition // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2017. № 9. P. 24–27.
10. 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.
11. 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. Iss. 5. P. 459–473.
12. Makarova I. A., Lokhova N. Physico-chemical methods for research of construction materials: training manual. Bratsk : BSU, 2011. 139 p.