

УДК 691.545

Ермилова Елизавета Юрьевна

кандидат технических наук, 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

Буланов Павел Ефимович

кандидат технических наук, главный технолог

E-mail: f_lays@mail.ru

ОАО «Алексеевскдорстрой»

Адрес организации: 422900, Россия, пгт. Алексеевское, ул. Чистопольская, д. 3

Рахимов Равиль Зуфарович

доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Камалова Загира Абдулловна

кандидат технических наук, доцент

E-mail: zlesik@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

**Влияние способа охлаждения термоактивированной смеси
для композиционного цемента на состав продуктов гидратации
его цементного камня**

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – определить влияние быстрого и медленного способов охлаждения искусственной смеси после термоактивации на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексными добавками термоактивированных смесей глин и карбонатов.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в том, что исследован состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексными добавками термоактивированных смесей в зависимости от способа охлаждения смеси.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что полученные результаты исследований позволяют определить условия получения эффективных комплексных добавок на основе термоактивированных смесей повсеместно распространенных глин и карбонатных пород для применения их в композиционных портландцементе, и тем самым, расширить номенклатуру последних. Установлено, что предпочтительным является способ быстрого охлаждения получаемой смеси, способствующий получать комплексную добавку с более высокими пуццолановыми свойствами, по сравнению с добавкой, полученной способом медленного охлаждения.

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

Введение

Основными продуктами, образующимися при низкотемпературном твердофазовом синтезе, являются: однокальциевый алюминат, образующийся при температуре 500 °С [1] и двухкальциевый силикат, образующийся при 700-800 °С [1, 2].

При этом двухкальциевый силикат по Торопову Н.А. [3] может существовать в пяти модификациях, причем, три из них образуются только в результате спекания. Для низкотемпературного твердофазового синтеза характерны $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{C}_2\text{S}$. Первый является активным, но неустойчивым и при медленном охлаждении способен переходить во второй, что крайне нежелательно, в связи с тем, что $\gamma\text{C}_2\text{S}$ гидравлическими свойствами при обычных условиях не обладает.

Устойчивость $\beta\text{C}_2\text{S}$ определяется как наличием примесей, так и размерами кристаллов. В случае с примесями, стабилизации перехода $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ способствует наличие MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , в связи с тем, что ионы металлов

могут замещать ионы кальция, а группу $[\text{SiO}_4]^{4-}$ могут замещать $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$ [4-6]. При этом, устойчивость кристаллов повышается при уменьшении их размеров [7].

Применительно к производству портландцементного клинкера для стабилизации $\beta\text{C}_2\text{S}$ применяется метод резкого охлаждения, при этом, стекловидная фаза покрывает собой зерна $\beta\text{C}_2\text{S}$, предотвращая их расширение.

Целью работы явилось определение влияния быстрого и медленного способов охлаждения искусственной смеси после термоактивации на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексными добавками термоактивированных смесей глин и карбонатов.

Экспериментальная часть

Для экспериментов 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	Показатели
3 суток	33,5	Нормальная плотность	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_2S	Алит C_3S	Алюмоферриты C_4AF	Алюминаты C_3A
11,0	67,0	15,0	4,0

Таблица 2

Химический состав материалов

Химические соединения (%)	Глина	Известняк	
	Полиминеральная ПГ	И1	И2
CaO	2,16	54,7	47,73
Al₂O₃	13,96	0,1	9,19
SiO₂	64,5	1,1	0,9
MgO	2,18	1,0	1,9
Fe₂O₃	7,30	0,07	0,86
SO₃	< 0,05	-	-
K₂O	1,97	-	-
Na₂O	0,98	-	-
Na₂O_{экв}	-	-	-
FeO	0,88	-	-
TiO₂	1,97	-	-
P₂O₅	0,11	-	-
MnO	0,10	-	-

Исследования проводились на двух глинах: каолиновой глине (КГ) с содержанием каолинита 82,3 % и кварца 17,7 %, и полиминеральной глине (ПГ) с минеральным 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 выбранных известняков И1 и И2 с содержанием кальцита 99 и 87 % соответственно приведен в табл. 2. Все компоненты размалывались до удельной поверхности 500 м²/кг. Процесс термоактивации смесей глин и известняков проводился в электропечи лабораторной марки SNOL-7,2/1100.

Метод совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей calorиметрии (ДСК) проводился с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter при условии непрерывного подъема температуры от 40 до

1000 °С образцов массой около 35-40 мг со скоростью 10 °С/мин в потоке воздуха (50 мл/мин) в тиглях из алунда. Для испытания применялись образцы-кубики с гранью 2 см, приготовленные из теста нормальной плотности, в возрасте 28 суток нормального твердения, высушенные до постоянной массы в лабораторном сушильном шкафу.

Результаты и обсуждение

Комплексные добавки на основе термоактивированных смесей вводились в портландцемент в количестве 20 % от его массы.

Для исследований были выбраны следующие составы искусственных смесей глин и известняков:

1. Каолинистая глина и известняк И1;
2. Полиминеральная глина и известняк И2.

Выбор составов смесей обусловлен результатами предыдущих исследований авторов, представленных в печатных трудах [8-10].

Дериватограмма образца контрольного состава бездобавочного цементного камня приведена на рис. 1. Для данного состава можно наблюдать эндотермический эффект с температурным максимумом при 70,03 °С, связанный с потерей свободной воды [11]. Расположенный рядом эндоэффект при температуре 100-125 °С связан с высвобождением адсорбционной воды из гидросиликатов кальция ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [11]. Эндоэффект в диапазоне температур 125-150 °С свойственен дегидратации гидросиликатов кальция типов $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и этtringита [12-13]. Присутствующий в образце гидроксид кальция разлагается с эндотермическим эффектом при температурном максимуме 460,65 °С [12].

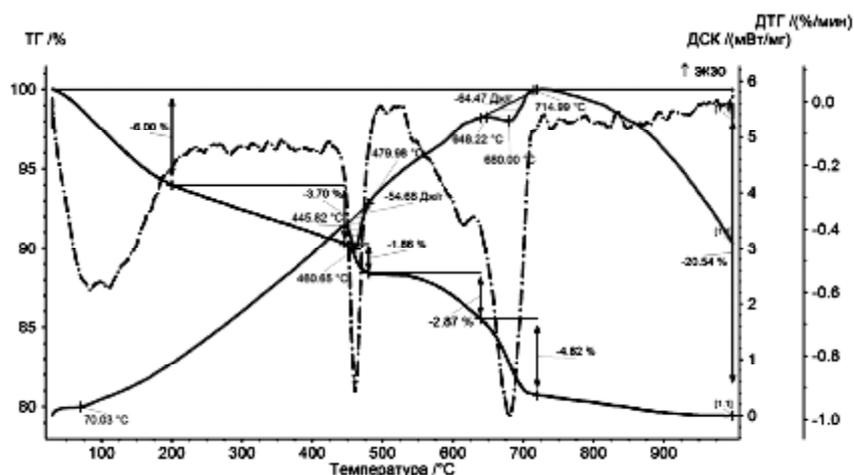


Рис. 1. Дериватограмма образца контрольного состава цементного камня (иллюстрация авторов)

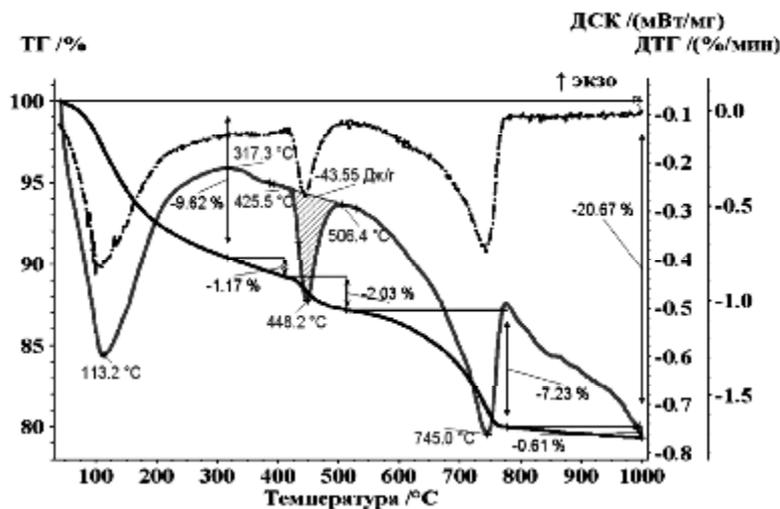
Потеря воды высокоосновными гидросиликатами кальция и метастабильными продуктами их карбонизации при твердении образца происходит с эндотермическим эффектом при 680,0 °С [12].

На рисунке 2 представлена дериватограмма композиционного цементного камня с 20 % комплексной добавкой на основе термоактивированной смеси каолинистой глины и известняка И1, полученной соответственно медленным (а) и быстрым (б) способом охлаждения искусственной смеси.

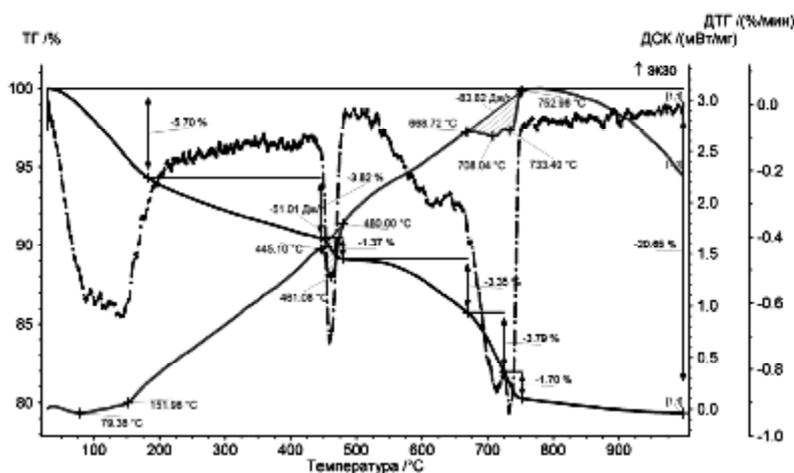
На дериватограмме образца с добавкой медленного охлаждения эндоэффект с температурным максимумом при 113,2 °С объединяет несколько рядом расположенных мелких эндоэффектов, которые характерны для потери адсорбционной воды, а также дегидратации гидросиликатов и этtringита.

При быстром способе охлаждения смеси (рис. 2б) наблюдаются два отчетливо выраженных эндоэффекта с температурным максимумом при 79,38 °С аналогичный дериватограмме контрольного состава, и связанный с потерей свободной воды, а также эндоэффекты при 100-125 °С. Последние характеризуют частичную дегидратацию

низкоосновных гидросиликатов кальция смешанного состава C-S-H (I). Эндотермический эффект с температурным максимумом при 151,98 °С присущ процессу дегидратации этtringита и низкоосновных гидросиликатов ($C_2S \cdot H_2$ и $C_2S_3 \cdot H_2$), а также, возможен для дегидратации алюминийзамещенных гидросиликатов. В диапазоне температур 175-200 °С происходит распад карбоалюминатов кальция, появившихся в процессе твердения из неразложившегося при термоактивации кальцита [11]. Разложение гелеобразных продуктов гидратации свидетельствует небольшой экзотермический эффект при 325-350 °С.



а)



б)

Рис. 2. Дериватограмма образца цементного камня с 20 % комплексной минеральной добавкой на основе термоактивированной смеси КГ и И1: а) при медленном охлаждении смеси; б) при быстром охлаждении смеси (иллюстрация авторов)

На дериватограмме (рис. 2а) образца с добавкой смеси, полученной медленным охлаждением, портландит разлагается при эндотермическом эффекте с температурой 448,2 °С, в то время, как на дериватограмме образца, полученного быстрым охлаждением эндотермический эффект наблюдается при 461,08 °С. При этом, меньший процент потери массы для образца быстрого охлаждения характеризует большую пуццолановую активность.

На дериватограмме образца смеси, полученного быстрым охлаждением (рис. 2б), при температурах 480,0-668,72 °С наблюдается снижение массы образца. В то же время, при температурах 668,72-708,04 °С происходит разложение образовавшихся в процессе гидратации низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H (I) [12]. Разложение высокоосновных гидросиликатов и метастабильных продуктов их карбонизации

характеризуется эндоэффектом при 708,04 °С, аналогичным бездобавочному образцу. Не вступивший в реакцию термического синтеза карбонат кальция известняка разлагается при температуре 733,4 °С.

Как видно из рис. 2 при сравнении дериватограмм, у образца с добавкой медленного охлаждения отчетливо выраженный эндоэффект при 745,0 °С, свидетельствует в первую очередь о разложении термически не прореагировавшего реликтового карбоната кальция известняка, а также о дегидратации высокоосновных гидросиликатов и метастабильных продуктов их карбонизации. При этом потеря массы, составляющая 7,23 %, больше, чем у образца с добавкой смеси быстрого охлаждения. На основании чего, можно заключить, что соединения типа CS и CSA активнее образуются при термоактивации смесей полиминеральных глин и карбонатных пород, полученных быстрым охлаждением.

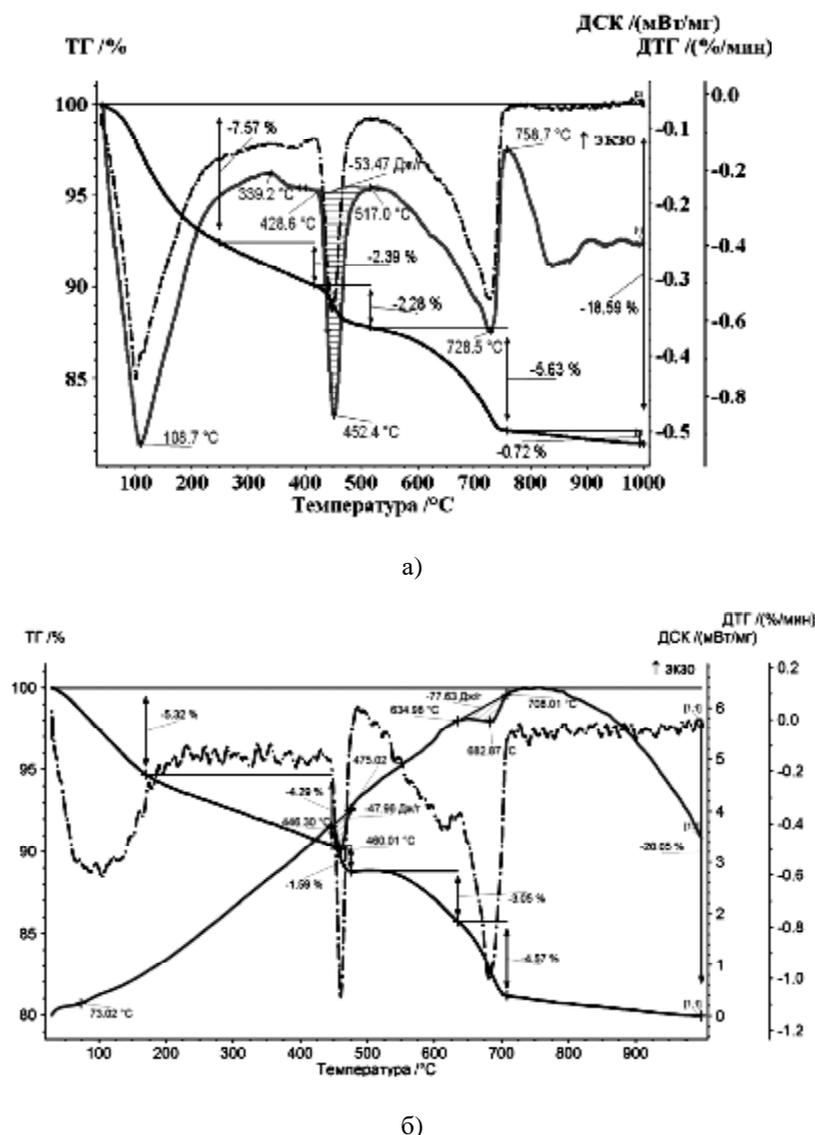


Рис. 3. Дериватограмма образца цементного камня с 20 % комплексной минеральной добавкой на основе термоактивированной смеси ПГ и И2: а) при медленном охлаждении смеси; б) при быстром охлаждении смеси (иллюстрация авторов)

Небольшие экзоэффекты при 850 °С, характерные для образования волластонита из гидросиликатов кальция [12], наблюдаются для обоих способов охлаждения смеси.

Дериватограммы цементного камня со вторым типом добавки приведены на рис. 3, с медленным (а) и быстрым (б) способом охлаждения соответственно.

При медленном охлаждении смеси (рис. 3а) эндоэффект при 108,7 °С характеризует потерю адсорбционной воды из гидросиликатов и этtringита.

При быстром охлаждении эндоэффект потери свободной воды наблюдается при температурном максимуме при 73,02 °С аналогичный контрольному составу. Дегидратация низкоосновных гидросиликатов типа С-S-H (I) наблюдается при температурах 100-125 °С. Эндотермические эффекты при температурах 125-200 °С связаны с дегидратацией этtringита и гидрокарбоалюминатов кальция.

Разложение гидроксида кальция для образцов с добавками быстрого и медленного охлаждения соответствует температурным максимумам 460,01 и 452 °С соответственно. Потеря массы, связанная с разложением гидроксида кальция для образца медленного охлаждения выше, чем для образца быстрого охлаждения, следовательно, его и образуется в этом случае больше. Последнее свидетельствует о высокой пуццолановой активности добавки быстрого охлаждения.

Слабые эндоэффекты (рис. 3б) в диапазоне температур 475,02-634,98 °С характеризуют дегидратацию низкоосновных гидросиликатов кальция типов С-S-H (А) и С-S-H (В) [11].

Присутствующий в составах карбонат кальция разлагается с эндотермическим эффектом при температурном максимуме 682,87 °С – в образце с добавкой быстрого охлаждения, в то время, как в образце с медленным охлаждением при 728,5 °С. Из этого следует, что в первом случае происходит разложение реликтового карбоната кальция, а во втором случае – карбоната кальция, образованного при гидратации образцов аналогично контрольному составу.

Слабые экзо и эндоэффекты после 758 и 708 °С характеризуют переход тоберморитоподобных соединений в волластонит, а также дегидратацию гидросиликатов и гидроалюминатов типа C_2SH_2 и $C_4A_3H_3$ [11].

Заключение

Методом термогравиметрии, совмещенной со сканирующей дифференциальной калориметрией, образцов цементного камня, установлено, что наиболее эффективным является способ быстрого охлаждения искусственной смеси глин и известняков для получения комплексной добавки в композиционный портландцемент.

Показано, что применение способа быстрого охлаждения смесей комплексных добавок, позволяет получить материал с более высокими пуццолановыми свойствами, нежели способ медленного охлаждения, в связи с тем, что способ быстрого охлаждения в большей степени способствует связыванию гидроксида кальция активными центрами полученной комплексной добавки, по сравнению с методом медленного охлаждения.

Установлено снижение, или полное отсутствие, пика реакции эндотермического разложения реликтового карбоната кальция известняка в смеси с быстрым охлаждением, что позволяет предположить о его полном вступлении в реакцию твердофазового синтеза в смеси с быстрым охлаждением.

Список библиографических ссылок

1. Аксенов В. И. Глинит-цемент. М.-Л. : Главная редакция строительной литературы, 1935. 171 с.
2. Rakhimov R. Z., Kamalova Z. A., Yermilova E. Yu. Blended Portland Cement Based on Thermally Activated Clays and Carbonate Additives // *Inorganic materials: applied research*. № 9 (4). 2018. P. 578–583.
3. Торопов Н. А., Федоров Н. Ф. О вяжущих свойствах различных модификаций двухкальциевого силиката // *Журнал прикладной химии*. 1962. № 12. С. 2585–2588.
4. Young M. K., Seong H. H. Influence of minor ions on the stability and hydration rate of β -dicalcium silicate // *Journal of American Ceramic Society*. 2004. № 87. P. 900–905.
5. Sychugov S., Tokarev Y., Plekhanova T., Mikhailova O., Pudov I., Faizullin R., Gaifullin A., Sagdiev R. Line of approach to a problem of water resistance of anhydrite cements :

- proceedings of the 12th International conference modern building materials, structures and techniques / MBMST. Vilnius, 2016. P. 982–990.
6. Zezulová A., Staněk T., Opravil T. Influence of barium oxide additions on Portland clinker // *Ceramics-Silikáty*. 2017. № 61 (1). P. 20–25.
 7. Пащенко А. А. Теория цемента. Киев. : Будівельник, 1991. 168 с.
 8. 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.
 9. Ermilova E. U., Rakhimov R. Z., Kamalova Z. A., Bulanov P. E. Calcined mixture of clay and limestone as a complex additive for blended Portland cement // *Zement – Kalk – Gips International*. 2018. Vol. 10. P. 64–73.
 10. Ермилова Е. Ю., Буланов П. Е., Рахимов Р. З. Стоянов О. В. Композиционный портландцемент с комплексной добавкой на основе минерального сырья Республики Татарстан // *Вестник Казанского технологического университета*. 2018. Т. 21. № 8. С. 36–40.
 11. 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.
 12. Proceedings : Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. I. 704 p.

Ermilova Elizaveta Yurievna

candidate of technical sciences, leading specialist in designing of HC

E-mail: lizabeta_91@list.ru

LLC «Engineering Center of High-Rise Special Technology»

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

Bulanov Pavel Efimovich

candidate of technical sciences, chief technologist

E-mail: f_lays@mail.ru

OJSK «Alekseevskdorstroj»

The organization address: 422900, Russia, Alekseyevsk, Chistopol'skaya st., 3

Rakhimov Ravil Zufarovich

doctor of technical sciences, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Kamalova Zagira Abdullova

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: zlesik@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Influence of the method of cooling the thermally activated mixture for composite cement on the composition of hydration products of its cement stone

Abstract

Problem statement. The aim of the study is to determine the effect of fast and slow methods of cooling the artificial mixture after thermal activation on the composition of hydration products of blended cement stone with complex additives of thermally activated mixtures of clays and carbonates.

Results. The main results of the study are that the composition of hydration products of blended cement stone with complex additives of thermally activated mixtures was studied depending on the method of cooling the mixture.

Conclusions. The significance of the obtained results for the construction industry is that the results allow to determine the conditions for obtaining effective complex additives based on thermally activated mixtures of ubiquitous clays and carbonate rocks for their application in blended

Portland cement, and thus to expand the range of the latter. It is found that the preferred method is the fast cooling of the resulting mixture, which contributes to obtain a complex additive with higher pozzolanic properties, compared with the additive obtained by the slow cooling method.

Keywords: blended Portland cement, polymineral clay, carbonate rock, limestone, blended cement stone.

References

1. Aksenov V. I. Glinit-cement. M.-L. : Russia, General edition of construction literature, 1935. 171 p.
2. Rakhimov R. Z., Kamalova Z. A., Yermilova E. Yu. Blended Portland Cement Based on Thermally Activated Clays and Carbonate Additives // *Inorganic materials: applied research*. № 9 (4). 2018. P. 578–583.
3. Toropov N. N., Fedorov N. F. About binding properties of various modifications of the two-calcium silicate // *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1962. № 12. P. 2585–2588.
4. Young M. K., Seong H. H. Influence of minor ions on the stability and hydration rate of β -dicalcium silicate // *Journal of American Ceramic Society*. 2004. № 87. P. 900–905.
5. Sychugov S., Tokarev Y., Plekhanova T., Mikhailova O., Pudov I., Faizullin R., Gaifullin A., Sagdiev R. Line of approach to a problem of water resistance of anhydrite cements : proceedings of the 12th International conference modern building materials, structures and techniques / MBMST. Vilnius, 2016. P. 982–990.
6. Zezulová A., Staněk T., Opravil T. Influence of barium oxide additions on Portland clinker // *Ceramics-Silikáty*. 2017. № 61 (1). P. 20–25.
7. Pashchenko A. A. Theory of the cement. Kiev : Budivelnik, 1991. 168 p.
8. 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 // *Remont. Vosstanovleniye. Modernizatsiya*. 2017. № 4. P. 25–27.
9. Ermilova E. U., Rakhimov R. Z., Kamalova Z. A., Bulanov P. E. Calcined mixture of clay and limestone as a complex additive for blended Portland cement // *Zement – Kalk – Gips International*. 2018. Vol. 10. P. 64–73.
10. Ermilova E. U., Bulanov P. E., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. Blended Portland cement with complex additive based on the mineral raw materials of the Tatarstan Republic // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2018. Vol. 21. № 8. P. 36–40.
11. Makarova I. A., Lokhova N. Physico-chemical methods for research of construction materials: training manual. 2-nd ed. revised and enlarged. Bratsk : Izdatelstvo Bratskogo gosudarstvennogo universiteta, 2011. 139 p.
12. Proceedings : Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. I. 704 p.