

УДК 666.972.53

Н. М. ЗАЙЧЕНКО, Е. С. ХРИСТИЧ

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ВЫСОКОЙ РАННЕЙ ПРОЧНОСТЬЮ

Аннотация. Выполнена оптимизация состава композиционного портландцемента, содержащего в качестве минеральных добавок золу-уноса ТЭС и термоактивированный каолин (метакаолин). Показано, что с увеличением содержания комплексной минеральной добавки взамен части портландцемента снижается прочность вяжущего в ранние сроки твердения (2 сут.), что обусловлено замедляющим эффектом золы-уноса на кинетику роста прочности. При этом более высокое содержание метакаолина, полученного обжигом каолинита при температуре 750 °С, в составе комплексной добавки компенсирует замедляющий эффект золы-уноса. В проектном возрасте твердения оптимальное содержание минеральных добавок обеспечивает высокую прочность композиционного портландцемента, что обусловлено повышением степени гидратации цемента, формированием низкоосновных гидросиликатов кальция и устойчивых гидроалюминатов (гидроалюмосиликатов) кальция в составе продуктов гидратации по данным РФА.

Ключевые слова: композиционный портландцемент, зола-уноса ТЭС, метакаолин, прочность цементного камня, продукты гидратации.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

В последние годы важным показателем современных бетонов считается высокая скорость набора прочности. Учитывая, что в условиях монолитного строительства твердение бетона осуществляется без применения или с ограниченным применением тепловой обработки, вопрос ускорения твердения и формирования набора прочности бетона на обычных цементах ПЦ-500 и, особенно цементах с минеральными добавками, в том числе композиционными, оказывается принципиальным, поскольку кинетика роста ранней прочности предопределяет время достижения распалубочной прочности и сроков выполнения распалубочных работ, оборачиваемости оснастки и в целом продолжительности процесса строительства зданий [1].

Композиционными цементами принято называть гидравлические вяжущие вещества, состоящие из портландцемента и не менее двух неорганических материалов, которые принимают участие в реакциях гидратации и тем самым способствуют образованию продукта гидратации (вспомогательные цементирующие материалы) [2, 3]. В нормативных документах различных стран зафиксированы составы композиционных цементов на основе портландцементного клинкера, включающие минеральные добавки, скомбинированные между собой. Так, согласно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови» (Украина) при производстве композиционного портландцемента (ПЦ П/А(Б)-К) предусмотрено применение минеральных добавок в виде доменного гранулированного шлака, пуццоланы, золы-уноса и известняка, в то время как ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» (Российская Федерация) и EN-197-1:2002 «Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements» (страны ЕС) предусматривают более широкий спектр минеральных добавок: доменный или электротермофосфорный гранулированный шлак, пуццолана, зола-уноса, глиеж или обожженный сланец, микрокремнезем, известняк.

Взаимодействие минеральных составляющих может оказывать различное влияние на свойства бетонных смесей и бетонов, при этом правильно подобранная и оптимизированная смесь минеральных добавок может обеспечивать синергетический эффект [4]. В то же время ряд минеральных добавок, близких по гранулометрическому составу к портландцементу, в частности молотый доменный

граншлак, зола-уноса, природные пуццоланы, как правило, замедляют гидратацию композиционных цементов в ранние сроки твердения.

Вследствие высокой степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров, большая часть золы-уноса, в частности зола класса F (низкокальциевая), при обычной температуре медленно реагирует в составе цементного теста [5]. Нестабильность зол ТЭС по свойствам – дисперсности, химическому и минеральному составам, содержанию оксидов, щелочных металлов и несгоревшего топлива, а также пуццолановой активности сдерживает их применение при производстве цемента и бетона [6].

Ускорение гидратации портландцемента, содержащего комплекс минеральных добавок, включающий золу-уноса или молотый граншлак, может быть достигнуто при введении молотого известняка [7] или метакаолина [8, 9]. Последний получают путём обжига каолинита при температуре 650–800 °С. Метакаолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (AS_2) взаимодействует с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатного геля CSH, содержащего алюминий, и кристаллических продуктов C_2ASH_8 , C_4AH_{13} , C_3AH_6 , состав которых зависит от соотношения AS_2/CH [10]. По данным [11] использование данной добавки позволяет добиться увеличения степени гидратации минерала C_3S на третьи сутки твердения на 10 %, 7-е сутки 85...90 %, 28-е сутки 90...95 %. При этом пуццолановая активность метакаолина много определяется степенью кристалличности каолинита – хорошо закристаллизованный исходный минерал трансформируется в менее активный метакаолин [10]. С другой стороны, следует учитывать тот факт, что метакаолин, как правило, обуславливает повышение водопотребности вяжущего, а также может способствовать образованию в цементном камне высокоосновных нестабильных алюминатных фаз, склонных к последующей перекристаллизации, вызывающей сбросы прочности камня при эксплуатации [12]. В этом случае применение низкокальциевой золы-уноса в комбинации с метакаолином можно считать целесообразным с учетом снижения водопотребности, также регулирования уровня pH твердеющего вяжущего и формирования камня из стабильных алюминатных фаз.

Целью настоящей работы является разработка и оптимизация состава композиционного портландцемента типа ПЦ П/Б-К с содержанием активных минеральных добавок в виде золы-уноса ТЭС и термоактивированного каолина суммарно в количестве 21...35 %, который характеризуется показателями прочности, в том числе в раннем возрасте твердения, сопоставимыми с показателями портландцемента марки 400Р с высокой ранней прочностью.

ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения экспериментов были использованы следующие материалы:

- каолин марки KB-1 по ТУ У 08.1-00190503-413:2016 Владимирского месторождения, Донецкой области – содержание Al_2O_3 не менее 39 %, Fe_2O_3 – не более 1,5 %;
- метакаолин, полученный обжигом каолина в муфельной печи при температуре 750 °С в течение двух часов;
- зола-уноса Зуевской ТЭС, обработанная в электрическом сепараторе для регулирования гранулометрического состава и выделения частиц несгоревшего топлива (ППП);
- портландцемент ЦЕМ I 42,5Н Амвросиевского цементного комбината.

По результатам РФА (рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA) степень кристалличности проб золы-уноса составила в среднем 25 % (преимущественно кварц и гематит), содержание аморфной фазы – 75 %. Средний размер частиц по полученным графикам интегрального и дифференциального распределения частиц (лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analizette 22 Compaq) составляет 19,8 мкм, содержание частиц размером менее 2 мкм – 7,6 %.

По результатам РФА (дифрактометр ДРОН 4-07) установлено, что дифрактограмма исходной пробы каолиновой глины характеризуется присутствием большого количества дифракционных отражений, соответствующих минералу каолиниту – $d = 0,717; 0,149; 0,358; 0,238; 0,233; 0,229$ нм (рис. 1а). Дифрактограмма снималась в пошаговом режиме $2\theta = 10-80$ с шагом $0,1^\circ$, время экспозиции 5 с в медном излучении $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$ при ускоряющем напряжении 27 кВ и токе 15 мА; щели для съёмки $0,5 \times 4 \times 0,25$ мм (0,5 – вертикальная коллимационная щель; 4 – горизонтальная коллимационная щель; 0,25 – щель на детекторе).

Обжиг каолиновой глины при температуре 750 °С в течение двух часов приводит к практически полному исчезновению на дифрактограмме дифракционных отражений минерала каолинита и появлению характерного диффузного гало в диапазоне $20-30^\circ 2\theta$ [13], что свидетельствует о полной трансформации каолинита в метакаолин с высокой пуццолановой активностью (рис. 1б).

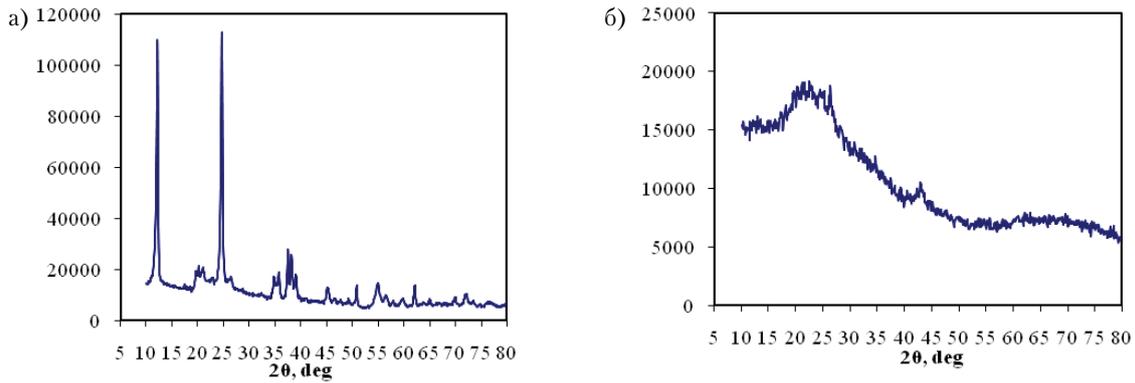


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходной пробы каолина (а) и метакаолина (б).

Для определения показателей прочности цементного камня формовали образцы-кубы с размером ребра 0,05 м из теста нормальной плотности, которые твердели в нормальных условиях. Водопотребность цементного теста определяли с помощью прибора Вика.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с поставленной целью исследования необходимо получить композиционный портландцемент типа ПЦ II/Б-К по ДСТУ Б В.2.7-46:2010 с содержанием клинкера портландцемента 65...79 % и активных минеральных добавок в виде золы-уноса ТЭС и термоактивированного каолина суммарно в количестве 21...35 %, который характеризуется следующими показателями предела прочности при сжатии (активность): в возрасте 2 суток – не менее 15 МПа; в возрасте 28 суток – не менее 40 МПа (испытание согласно ГОСТ 310.4); в возрасте 2 суток – не менее 30 МПа; в возрасте 28 суток – не менее 55 МПа – для образцов в виде цементного камня. При оптимизации состава композиционного портландцемента приняты следующие факторы ПФЭ 2^k:

X_1 – суммарное содержание активной минеральной добавки (зола-уноса ТЭС + метакаолин) взамен части портландцемента, %;

X_2 – содержание добавки метакаолина в комплексе активных минеральных добавок (зола-уноса ТЭС + метакаолин), %.

Функции отклика:

Y_1 – предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 2 суток, МПа;

Y_2 – предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 суток, МПа.

План и результаты эксперимента представлены в таблице.

Таблица – План-матрица и результаты эксперимента

№	Кодированные переменные		Натуральные значение		Функция отклика	
			Содержание МД, %	Содержание МТК в МД, %	Y_1	Y_2
	X_1	X_2	$X_1, \%$	$X_2, \%$	$R_2, \text{МПа}$	$R_{28}, \text{МПа}$
1	-1	-1	20	25	32,2	53,9
2	-1	+1	20	35	38,5	52,0
3	+1	-1	30	25	25,7	68,5
4	+1	+1	30	35	29,6	62,4
5	0	0	25	30	35,4	58,7
6	Контрольный		0	0	45,3	69,4

Установлено, что с увеличением содержания комплексной минеральной добавки взамен части портландцемента снижается прочность вяжущего в ранние сроки твердения (2 сут.) в сравнении с контрольным составом цементного камня, что обусловлено замедляющим эффектом золы-уноса на кинетику роста прочности. При этом более высокое содержание метакаолина, полученного обжигом каолинита при температуре 750 °С, в составе комплексной добавки частично компенсирует замедляющий эффект золы-уноса (составы №№ 2, 5). Более низкие показатели прочности камня вяжущего

состава № 4 обусловлены повышением водопотребности цементного теста при максимальном содержании минеральных добавок (рис. 2а).

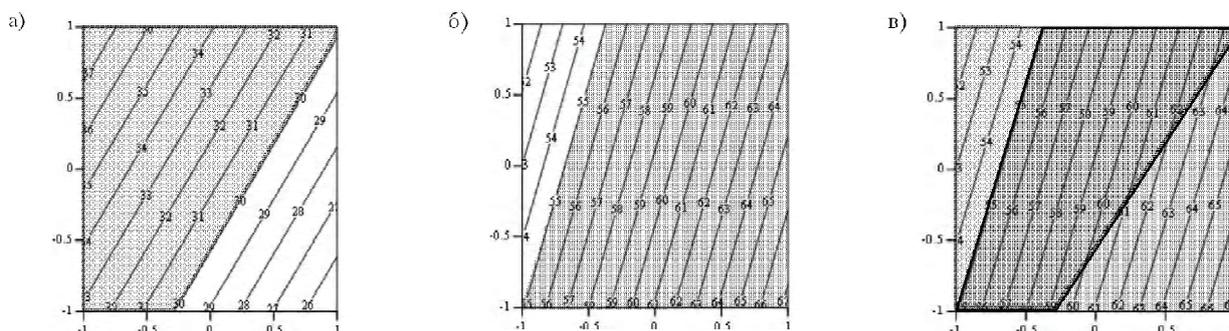


Рисунок 2 – Зависимость прочности при сжатии цементного камня в возрасте двух суток (а) и 28 суток (б) от содержания минеральных добавок и область оптимального содержания добавок (в).

В проектном возрасте твердения, напротив, с увеличением содержания комплекса минеральных добавок (состав № 3) прочность камня вяжущего повышается, практически приближаясь к показателю контрольного состава (рис. 2б). Оптимальное содержание минеральных добавок обеспечивает как высокую раннюю, так и проектную прочность композиционного портландцемента (рис. 2в).

$$Y_1 = 31,5 - 3,9X_1 + 2,6X_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 59,2 + 6,2X_1 - 1,9X_2. \quad (2)$$

В проектном возрасте твердения высокие показатели прочности композиционного цемента обусловлены повышением степени гидратации цемента, формированием низкоосновных гидросиликатов кальция и устойчивых гидроалюминатов (гидроалюмосиликатов) кальция в составе продуктов гидратации по данным РФА (рис. 3).

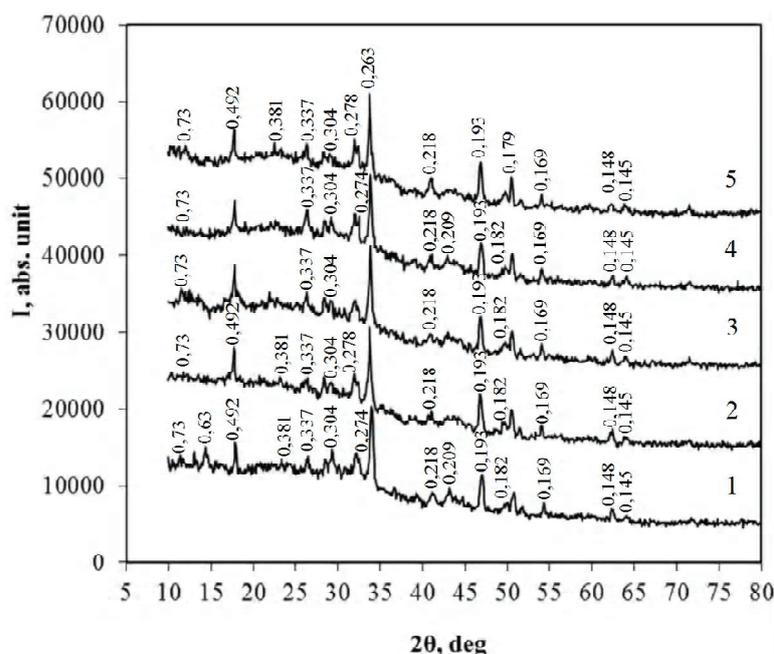


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов камня вяжущего в возрасте 28 суток твердения.

Установлено, что минимальная относительная интенсивность основных дифракционных отражений минерала алита – 0,277; 0,274; 0,218 нм, соответствует составам 3, 4 (рис. 4а). Это свидетельствует

о том, что как зола-уноса, так и метакраолин стимулируют процесс гидратации клинкерных минералов с формированием продуктов гидратации в виде портландита – $d = 0,492; 0,263; 0,193; 0,179$ нм – более высокая интенсивность для составов №№ 1, 3, 4. При этом составы 3 и 4 демонстрируют большую интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция – $d = 0,730; 0,304; 0,182$ нм, что свидетельствует о более высокой степени связывания портландита.

Отмечена более высокая интенсивность линии кубического шестиводного гидроалюминатакальция $d = 0,337$ нм меньшая интенсивность линий, характерных для гексагонального восьмиводного

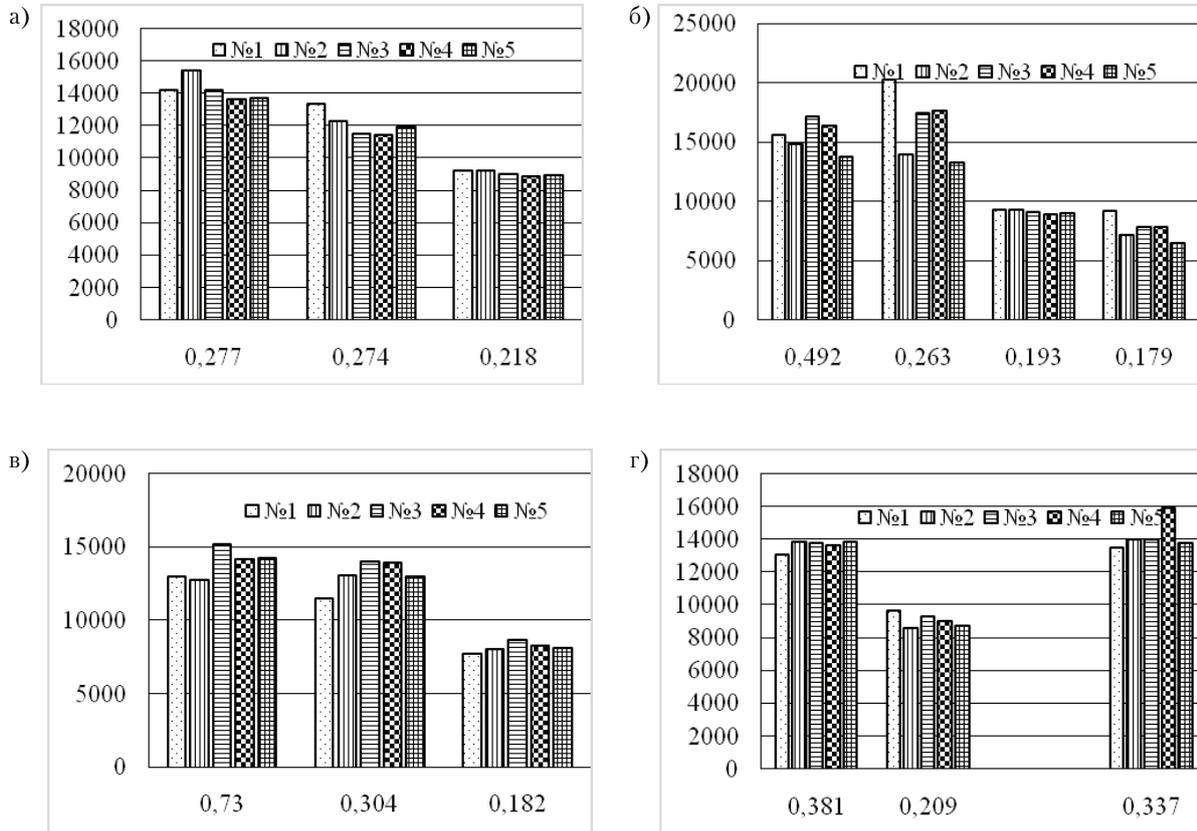


Рисунок 4 – Относительная интенсивность дифракционных отражений алита (а), портландита (б), низкоосновных гидросиликатов (в) и гидроалюмосиликатов кальция (г).

гидроалюмината кальция – $d = 0,381; 0,209$ нм, для состава с максимальным содержанием добавок № 4. Важным является также наличие в продуктах гидратации композиционного цемента некоторого количества мелкокристаллического гидрогеленита $d = 0,630$ нм (стретлингит $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{AlSiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$), который относится к AF_m -фазам и является кристаллохимическим аналогом C_2AH_8 , в котором между портландитообразными слоями $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ находятся анионы $[\text{AlSiO}_3(\text{OH})_2]^-$. Образование C_2ASH_8 способствует стабилизации гексагональных гидратных фаз камня на основе композиционного цемента [14].

ВЫВОДЫ

Установлено, что с увеличением содержания комплексной минеральной добавки взамен части портландцемента снижается прочность вяжущего в ранние сроки твердения (двух суток), что обусловлено замедляющим эффектом золы-уноса на кинетику роста прочности. При этом более высокое содержание метакраолина, полученного обжигом каолинита при температуре 750°C , в составе комплексной добавки компенсирует замедляющий эффект золы-уноса. В проектном возрасте твердения оптимальное содержание минеральных добавок обеспечивает высокую прочность композиционного портландцемента, что обусловлено повышением степени гидратации цемента, формиро-

ванием низкоосновных гидросиликатов кальция и устойчивых гидроалюминатов (гидроалюмосиликатов) кальция в составе продуктов гидратации по данным РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьянова, В. С. Методологические и технологические основы производства высокопрочных бетонов с высокой ранней прочностью для беспрогревных и малопрогревных технологий [Текст] : дис. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / В. С. Демьянова. – Пенза : Пензенская государственная архитектурно-строительная академия, 2002. – 472 с.
2. Daderko, G. Specifying blended cements for performance and strength [Текст] / G. Daderko // The Construction Specifier. – 2003. – Vol. 56. – P. 26–31.
3. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор ; [пер. с англ.]. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
4. Ferraris, C. F. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete [Текст] / C. F. Ferraris, K. H. Obla, R. Hill // Cem. Concr. Res. – 2001. – Vol. 31, No 2. – P. 245–255.
5. Белякова, Ж. С. Экологические, материаловедческие и технологические аспекты применения зол в бетоне [Текст] / Ж. С. Белякова, Е. Г. Величко, А. Г. Комар // Строительные материалы. – 2001. – № 3. – С. 46–48.
6. The effect of water-to-cementitious material ratio on the durability of concrete containing fly ash [Текст] / S. Amey, H. Brown, J. Moreau, A. Atienza // Creating with Concrete: International Conf., 1999: Proc. – Dundee (Scotland), 1999. – P. 595–606.
7. Menendez, G. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag [Текст] / G. Menendez, V. Bonavetti, E. F. Irassar // Cem. Concr. Comp. – 2003. – Vol. 25, No 1. – P. 61–67.
8. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin [Текст] / K. A. Gruber, T. Ramlochan, A. Boddy [at el.] // Cem. Concr. Comp. – 2001. – Vol. 23, No 6. – P. 479–484.
9. Sabir, B. B. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review [Текст] / B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai // Cem. Concr. Comp. – 2001. – Vol. 23, No 6. – P. 441–454.
10. The effect of dehydroxylation / amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite [Текст] / A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter // Cem. Concr. Res. – 2003. – Vol. 33, No 3. – P. 405–416.
11. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками-модификаторами, содержащими метакаолин [Текст] / А. А. Кирсанова, Ю. В. Ионов, А. А. Орлов, Л. Я. Крамар // Цемент и его применение. – 2015. – № 2. – С. 130–135.
12. Комплексный модификатор с метакаолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью [Текст] / А. А. Кирсанова, Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 49–56.
13. He, C. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects [Текст] / С. Не, В. Osbaeck, Е. Makovicky // Cem. Concr. Res. – 1995. – Vol. 25, No 8. – P. 1691–1702.
14. Малоэнергоёмкие модифицированные композиционные цементы [Текстовое (символьное) электронное издание] / М. А. Саницкий, Х. С. Соболев, Т. Е. Маркив, М. В. Штурмай // Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке : сборник Межд. научно-практ. конф., 12–13 ноября 2008 г., г. Москва / [Российская академия наук, Российская инженерная академия, Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева, Международная академия керамики, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева]. – М. : ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», 2008. – С. 25–36.

Получено 10.04.2018

М. М. ЗАЙЧЕНКО, К. С. ХРИСТИЧ
КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Виконано оптимізацію складу композиційного портландцементу, що містить як мінеральні добавки золу-винесення ТЕС та термоактивованій каолін (метакаолін). Показано, що зі збільшенням вмісту комплексної мінеральної добавки замість частини портландцементу знижується міцність в'язучого в ранній термін твердіння (2 доби), що обумовлено уповільнюючим ефектом золи-винесення на кінетику зростання міцності. При цьому більш високий вміст метакаоліну, одержаного випалюванням каолініту при температурі 750 °С, у складі комплексної добавки компенсує уповільнюючий ефект золи-винесення. У проектному віці твердіння оптимальний вміст мінеральних добавок забезпечує високу міцність композиційного портландцементу, що обумовлено підвищенням ступеня гідратації цементу, формуванням низкоосновних гидросиликатів кальцію і стійких гидроалюмінатів (гидроалюмосиликатів) кальцію у складі продуктів гідратації за даними РФА.

Ключові слова: композиційний портландцемент, зола-винесення ТЕС, метакаолін, міцність цементного каменю, продукти гідратації.

MYKOLA ZAICHENKO, KATERYNA KHRYSTYCH
HIGH EARLY STRENGTH COMPOSITE CEMENTS
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The optimization of the composite Portland cement, containing fly ash and thermoactivated kaolin (metakaolin) as mineral additives has been done. It is shown that the early strength (2 days) of the composite binding decreases when the content of the complex mineral additive as a partial replacement of Portland cement increases. It is due to the retarding effect of fly ash on the kinetics of strength growth. On the other hand, the higher content of metakaolin obtained by heating kaolinite at a temperature 750 °C compensates for the retarding effect of fly ash in the complex additive. At the design age of hardening, the optimum content of mineral additives provides high strength of the composite Portland cement, which is due to increased degree of hydration of cement, the formation of low-basic calcium hydrosilicates and stable hydroaluminates (hydroaluminosilicates) of calcium in the composition of hydration products according to the XRD data.

Key words: composite Portland cement, fly ash, metakaolin, cement paste strength, hydration products.

Зайченко Николай Михайлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: технология и свойства модифицированных высокопрочных бетонов.

Христин Екатерина Сергеевна – магистрант кафедры технологии строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: бетоны с высокой ранней прочностью на основе композиционных цементов.

Зайченко Микола Михайлович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: технологія та властивості модифікованих високоміцних бетонів.

Христин Катерина Сергіївна – магістрант кафедри технології будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: бетони з високою міцністю в ранньому віці на основі композиційних цементів.

Zaichenko Mykola – D. Sc. (Eng.), Professor; Head of the Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technology and properties of modified high strength concrete.

Khrystych Kateryna – Master's degree student, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high early strength concretes based on composite cements.