

З. А. Камалова, Е. Ю. Ермилова, Р. З. Рахимов,
О. В. Стоянов

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОЙ БИНАРНОЙ ДОБАВКИ И СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

Ключевые слова: суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, бинарная добавка, композиционный цемент, активные минеральные добавки.

В работе представлены результаты экспериментов по оптимизации состава композиционного цемента с использованием органоминерального модификатора на основе метакеолина, трепела и суперпластификатора СП-1. По полученным уравнениям регрессии метода математического планирования эксперимента были построены функции отклика в виде двухпараметрических зависимостей.

Keywords: polycarboxylatesuperplasticizers, binary additive, composite cement, active mineral additives.

The paper presents the results of experiments on the optimization of the composition of the cement with using of organic modifier on the basis of metakaolin, tripoli and superplasticizer СП-1. On the obtained regression equations of the method of mathematical planning of the experiment were constructed response functions in the form of two-parameter dependencies.

Введение

Согласно ГОСТ 31108-2003 стандартизован выпуск композиционных цементов. Стандартом разрешается одновременно вводить в состав цемента до трех минеральных добавок различного генезиса. Однако в практике цементных заводов РФ композиционные цементы еще не нашли широкого производства вследствие малой изученности влияния на их свойства нескольких одновременно вводимых добавок. Анализ литературных данных показал, что теоретические предпосылки использования активных минеральных добавок в основном ограничиваются введением одной минеральной добавки [1-7]. Вместе с тем, за рубежом в настоящее время активно ведется изучение так называемых гибридных цементов, а также композиционных цементов, в составе которых присутствует 2,3 и более активных минеральных добавок [8-12]. В связи с тем, что применение минеральных добавок вследствие их высокой дисперсности, негативно влияет на водопотребность, распыл и подвижность цементных растворов и бетонных смесей, необходимо введение пластифицирующих добавок.

Цель работы - оптимизация состава композиционного цемента с использованием бинарной минеральной добавки на основе метакеолина, трепела и суперпластификатора СП-1.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на портландцементе ОАО «Вольскцемент» марки Д0500. Его характеристики представлены в табл. 1.

В качестве одной из минеральных добавок использовался Магнитогорский метакеолин ВМК-47 ООО «Синерго» (ТУ 572901-001-65767184-2010). Метакеолин представляет собой продукт термической обработки мономинеральных каолинитовых глин $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ в диапазоне 650-800 °С. При этом из структуры каолинита удаляется основная часть конституционной воды (около 14 масс.%), разрушается его первона-

чальная кристаллическая структура с образованием аморфной фазы (метакеолинит).

Таблица 1 – Характеристики Вольского портландцемента 500-Д0-Н

| Прочность на сжатие МПа | | Свойства | |
|-------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 3 суток | 33,5 | Уд.поверхность (по Блейну) | 3450 см ² /г |
| 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 С ₃ S | Белит С ₂ S | Алюминаты С ₃ A | Алюмоферриты С ₄ AF |
| 67.0 | 11.0 | 4.0 | 15.0 |

Причем за счет сокращения расстояния между слоями объем этой аморфной фазы сокращается на 22%. Метакеолин обладает пуццоланической активностью, которая зависит от содержания в нем ионов алюминия в неустойчивой координации V по кислороду, причем, чем больше содержание ионов алюминия в такой координации, тем выше реакционная способность метакеолина [13-15]. Реакционная способность метакеолина зависит также от дисперсности его частиц фазового состава, который характеризует содержание в нем основного вещества, вид и количество примесей. Согласно литературным данным [16-18] для полного связывания Ca(OH)₂ степень замещения цемента метакеолином должна составлять от 15 до 30-40% масс.ч., в работах [18-21] показано, что метакеолин стимулирует гидратацию портландцемента при дозировках 30%. Однако, в

отличие от утверждений предыдущих авторов в работе [22] показано, что метакаолин следует вводить не более 3% от массы вяжущего, чтобы избежать коррозии цементного камня.

В качестве второй добавки был выбран трепел месторождения «Мурачевская гора» Калужская область. Трепел по своей природе и свойствам очень близок к диатомиту [19]. Обе эти добавки относятся к группе природных минеральных добавок осадочного происхождения. Как и любая другая кислая кремнеземисто-глиноземистая добавка при добавлении в портландцемент она способствует улучшению ряда его технических свойств, таких как водостойкость и сульфатостойкость, снижает экзотермию. При этом основным достоинством такого материала является связывание гидроксида кальция, образующегося при гидратации портландцементных минералов в присутствии воды при обычной температуре, который снижает прочность и долговечность изделий на основе портландцемента. При его взаимодействии с трепелом происходит так называемая пуццолановая реакция, в результате которой увеличивается содержание гидросиликатов кальция [19]. Связывание извести в низкоосновных гидросиликатах кальция с помощью аморфного кремнезема, содержащегося в трепеле происходит по следующей схеме:



Кроме того, при смешивании с цементом трепел повышает его сульфатостойкость [21]. В работе [21] показано, что для диатомита наиболее эффективной является дозировка активированного диатомита в пределах 3-10% от массы цемента.

Несмотря на вышеперечисленные преимущества применения активных минеральных добавок в цементе они неэффективны без добавления пластификаторов – разжижителей цементных смесей [21,23]. В качестве последнего нами был использован нафталинформальдегидный суперпластификатор СП-1 (производства ОАО «Полипласт», ТУ 5870-005-58042865-2005), как наиболее распространенный в промышленности вследствие своей невысокой стоимости и хорошей эффективности. Его введение позволяет увеличить подвижность бетонной смеси, что немаловажно в связи с высокой степенью дисперсности минеральных добавок, требующих большого количества воды затворения, как следствие увеличить прочностные характеристики получаемых изделий, водонепроницаемость и морозостойкость [24].

Химический состав материалов приведен в таблице 2.

С учетом вышеизложенного нами для оптимизации состава композиционного цемента был применен метод математического планирования эксперимента. В качестве переменных факторов были выбраны метакаолин - МК (X1), трепел – Тр (X2), суперпластификатор СП-1 (X3). Основной уровень и интервалы варьирования факторов приведены в таблице 3.

В качестве параметров оптимизации У (функций отклика) приняты:

У1 – предел прочности цементного камня на сжатие в возрасте 28 суток, МПа;

У2 – средняя плотность цементного камня в возрасте 28 суток, см²/г.

Таблица 2 - Химический состав экспериментальных материалов

| Химический состав (%) | Вольский ПЦ 500-Д0-Н | Трепел месторождения «Мурачевская гора», Калужская область | Магнитогорский метакаолин ВМК-47 |
|-----------------------|----------------------|--|----------------------------------|
| CaO | 63, | 1,43-0,622 | - |
| SiO ₂ | 20,5 | 86-80,46 | 54,1 |
| Al O _{2 3} | 4,5 | 8,27-7,14 | 44,8 |
| Fe O _{2 3} | 4,5 | 3,3-3,54 | 0,1 |
| MgO | - | 1,33-0,834 | - |
| SO ₃ | 3,0 | 0,03-0,0102 | - |
| Na ₂ O | - | 5,67-0,0356 | - |
| TiO | - | 2-0,387 | - |
| ZrO | - | 2-0,0096 | - |

Таблица 3 – Кодированные и натуральные переменные факторы

| ПЕРВЫЙ ФАКТОР | ВТОРОЙ ФАКТОР | ТРЕТИЙ ФАКТОР |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| X1- Метакаолин МК | X2- трепел – Тр | X3- СП-1 |
| Основное значение | Основное значение | Основное значение |
| X1o | X2o | X3o |
| 16 | 12 | 0,75 |
| Интервал варьирования | Интервал варьирования | Интервал варьирования |
| ΔX1 | ΔX2 | ΔX3 |
| 9 | 7 | 0,25 |

Уравнения регрессии представлены в виде полинома второй степени:

$$Y1 = 899,042 - 17,773 \cdot X_1 - 44,147 \cdot X_2 + 514,857 \cdot X_3 + 0,338 \cdot X_1 \cdot X_2 + 3,198 \cdot X_1 \cdot X_3 - 24,268 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,093 \cdot X_1^2 + 1,229 \cdot X_2^2 - 4,558 \cdot X_3^2;$$

$$Y2 = -0,703 + 0,069 \cdot X_1 + 0,092 \cdot X_2 + 9,109 \cdot X_3 - 0,0021 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0095 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,00136 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,0007 \cdot X_1^2 - 0,00218 \cdot X_2^2 - 5,876 \cdot X_3^2.$$

Для функций У1, У2 значение F-критерия Фишера (оценка адекватности) при уровне значимости 5% равно 5,05. Расчетные значения для функций У1, У2 равны соответственно 2,14; 4,72, т.е. меньше табличного. Это свидетельствует о том, что уравнения адекватны.

Результаты и обсуждение

По полученным уравнениям регрессии были построены функции отклика в виде двухпараметрических зависимостей. Приведем графическую интерпретацию эксперимента. На рисунках 1-3 приведены зависимости предела прочности на сжатие в возрасте 28 суток, МПа.

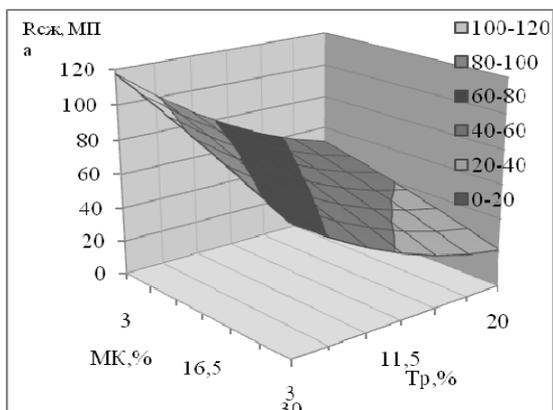


Рис. 1 – Зависимость предела прочности на сжатие от содержания МК и Тр, при значении СП-1=1%

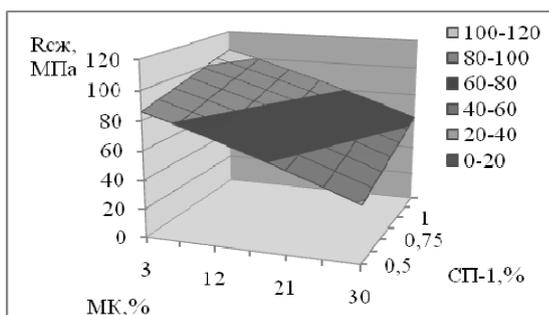


Рис. 2 – Зависимость предела прочности на сжатие от содержания МК и СП-1, при содержании трепела 5%

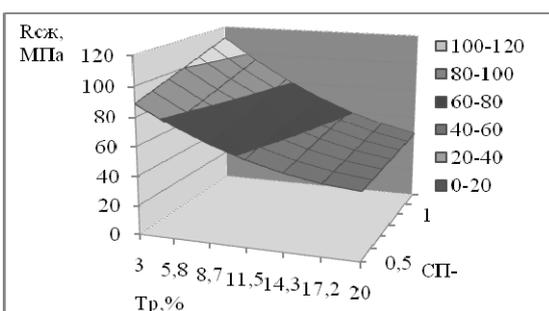


Рис. 3 – Зависимость предела прочности на сжатие от содержания Тр и СП-1, при содержании метакаолина 7%

На рисунках 4-6 представлены зависимости средней плотности цементного камня в возрасте 28 суток.

Анализ полученных данных показал, что наблюдается синергетический эффект метакаолина и трепела в составе бинарной минеральной добавки, при увеличении содержания одного компонента количество другого уменьшается. При этом достигается прирост прочности и плотности, либо при

больших дозировках комплекса добавок прочность остается на уровне прочности бездобавочного цемента. Максимальная прочность композиционного цементного камня достигается при замене части цемента на 7% метакаолина и 5% трепела при дозе суперпластификатора СП-1=1% и составляет 104,5 МПа. Прирост прочности оказывается равным 15% при экономии вяжущего 12% по сравнению с контрольным бездобавочным образцом, прочность на сжатие которого составляет 97,25 МПа. Этому также свидетельствуют графики 4-6, где видно, что при таком содержании метакаолина (7%) и трепела (5%) с добавкой СП-1=1% достигается наибольшая прочность цементного камня.

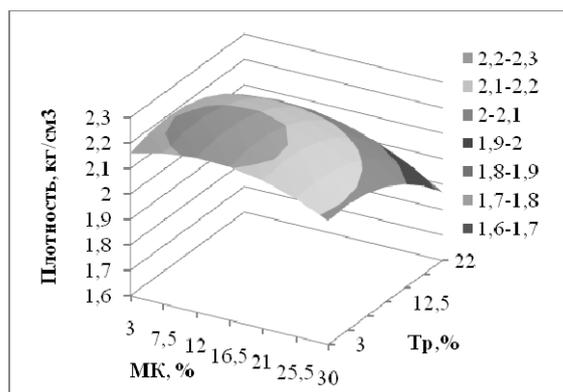


Рис. 4 – Зависимость средней плотности от содержания МК и Тр, при значении СП-1=1%

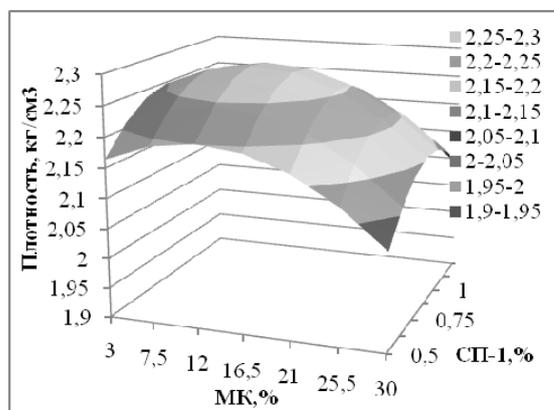


Рис. 5 – Зависимость средней плотности от содержания МК и СП-1, при содержании трепела 5%

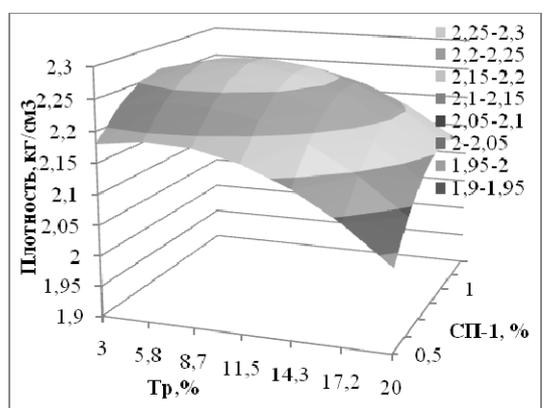


Рис. 6 – Зависимость средней плотности от содержания Тр и СП-1, при содержании метакаолина 7%

С целью экономии портландцементного клинкера в составе изучаемого композиционного цемента возможно увеличение количества вводимой бинарной добавки. К примеру, при содержании в составе бинарной минеральной добавки метакрилина 25% и трепела 5% содержания СП-1=1% прочность композиционного цемента практически равна прочности бездобавочного цемента, это позволяет сэкономить портландцемент.

Выводы

Результаты исследований позволили установить следующее:

1. Максимальная прочность цементного камня достигается при замене части цемента бинарной минеральной добавкой с содержанием 7% метакрилина и 5% трепела при дозе суперпластификатора СП-1=1% и составляет 104,5 МПа. Прирост прочности оказывается равным 15% при экономии вяжущего 12% по сравнению с контрольным бездобавочным образцом.
2. Увеличение в бинарной добавке метакрилина от 7 до 21% и трепела от 5 до 10% при дозировке СП-1=1%, позволяет сохранять прочность композиционного цементного камня на уровне прочности контрольного бездобавочного образца. Причем меньшему значению одного компонента в составе бинарной добавки должно соответствовать большее значение другого, для достижения наибольшей эффективности.

Литература

1. Малинина Л.А. Проблемы производства и применения тонкомолотых многокомпонентных цементов/ Л.А.Малинина// Бетон железобетон. -1990. - №2.С.3-5.
2. Высоцкий С.А. Оценка эффективности и классификация многокомпонентных цементов/ С.В.Высоцкий, А.М.Царик// Бетон железобетон. -1993. - №1.С.4-7.
3. Wilhelm Geiger Gmb& Co. Betonausgangsstoffe und technologie. Betonbautenik / Wilhelm Geiger // Wilhelm GeigerereinDeutcherZementwerke.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie. Tatigkeitsbericht 2003-2005. Dusseldorf. – 2005. – P.99-127.
4. Энтин З.Б. Многокомпонентные цементы / З.Б.Энтин, Б.Э.Юдович // II Международное совещание по химии и технологии цемента. Москва, 4-9 декабря 2000г. – Т.1. – М.: 2000. – С.94-108.
5. Сузев Н.А. Некоторые свойства бетона на карбонатном портландцементе / Н.А.Сузев, Т.М.Худякова, С.А.Некипелов // Строительные материалы. – 2009. - №9-10. С.20-22.
6. Тимашев В.В. Свойства цементов с карбонатными добавками/ В.В.Тимашев, В.М.Колбасов // Цемент. – 1981. - №10. С.10-12.
7. Seiichi Hoshino, XRD/Rietveld Analysis of Hidration and Strength and Development of Slag and Limestone blended Cement / Seiichi Hoshino, Kazuo Yamada, Hiroshi Hirao // Journal of Advanced Concrete Technology 2006. Vol.4. №3. P. 357-367.
8. M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone// Cement and Concrete Research. 2012. Vol.42. P. 1579–1589.
9. Mateusz Radlinski, Jan Olek. Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume// Cement & Concrete Composites. 2012. Vol.34.p.451–459
10. Barbara Lothenbach, Karen Scrivener, R.D. Hooton. Supplementary cementitious materials// Cement and Concrete Research. 2011. Vol.41. p.1244–1256.
11. K. De Weerd, K.O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements// Cement & Concrete Composites. 2011. Vol.33. p.30–38.
12. L'udovitKrajci, Marta Kuliffayova, Ivan Janotka.Ternary cement composites with sand and calcined clayey diatomite// Procedia Engineering.2013. Vol.65. p.7 – 13.
13. Rocha J., Klinovski J. Solid-slate NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite // AngewadteChemieInt Edition in English. 1990. Vol.29, №5. P.553-554.
14. Coleman N.J., Mcwhinnle W.R. The solid state chemistry of metakaolin- blended ordinary Portland Cement // J.Mal. Sci.2000. Vol.35. P.2701-2710.
15. Брыков А.С., Панфилов А.С., Мокеев М.В. Влияние структуры метакрилина на его вяжущие свойства в условиях щелочной гидратации // ЖПХ. 2012. Т.85. №5. С. 722-725.
16. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1996. 768с.
17. Heikal M. Effect of calcium formate as an accelerator on the chemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes // Cement and Concrete Research. 2004. №34. Pp.1051-1056.
18. Curcio F., Deangelis B.A., Pagliolico S. Metakaolin as pozzolanic micro filler for highperformance mortars // Cement and Concrete Research. 1998. №6. Pp.803-809.
19. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. Технология и свойства: учебник / А.В.Волженский, Ю.С.Буров, В.С.Колокольников. / 3/е изд., перераб. и доп. / Репринтное воспроизведение издания 1979 г. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 480 с.
20. Бутт Н.М. Технология цемента и др.вяжущих материалов. М.: Стройиздат. 1976. С.344.
21. Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакрилина для цементных бетонов // Строительные материалы. 2013. №10. С. 54-56.
22. Камалова З.А., Ермилова Е.Ю., Нагаев И.Ф. Исследование влияния суперпластификаторов на поликарбоксилатной основе на прочностные и технологические свойства бетона в зависимости от вида цемента // I Международная научно-практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития», 10 дек. 2012 г. Приволжский научно-исследовательский центр. – Йошкар-Ола: Коллоквиум, 2012. – С. 86-90.
23. Камалова З.А., Рахимов Р.З., Ермилова Е.Ю., Стоянов О.В. Суперпластификаторы в технологии изготовления композиционных бетонов// Вестник Казан. технол. ун-та, 2013, т.16, №8 - с.148-152.
24. ТУ 5870-005-58042865-2005. Рекомендации по применению суперпластификатора «ПОЛИПЛАСТ СП-1».

© **З. А. Камалова** – канд. техн.наук, проф. КГАСУ; **Е. Ю. Ермилова** – асп. КГАСУ, lizabeta_91@list.ru; **Р. З. Рахимов** – д-р техн.наук, проф., зав.каф. строительных материалов КГАСУ, rahimov@ksaba.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф. КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **Z. A. Kamalova**- candidate of technical sciences, associate professor KSUAE; **E. U. Ermilova** – post-graduate student KSUAE, lizabeta_91@list.ru; **R. Z. Rakhimov**- doctor of technical sciences, professor KSUAE, rahimov@ksaba.ru; **O. V. Stoyanov** – doctor of technical sciences, professor KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.