

Введение Согласно ГОСТ 31108-2003 стандартизирован 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 каолиновых глин $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ в диапазоне 650-800 °C. При этом из структуры каолинита удаляется основная часть конституционной воды (около 14 масс.%), разрушается его первоначальная кристаллическая структура с образованием аморфной фазы (метакеолинит). Таблица 1 - Характеристики Вольского портландцемента 500-Д0-Н

Свойства	Значения
Прочность на сжатие МПа	33,5
Уд.поверхность (по Блейну) см ² /г	3450
Уд.поверхность (по Блейну) 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 С3С
Белит С2S	67.0
Алюминаты С3А	11.0
Алюмоферриты С4АФ	4.0
Другие	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 низкоосновные гидросиликаты кальция с помощью аморфного кремнезема, содержащегося в трепеле происходит по следующей схеме: $\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + n(\text{H}_2\text{O}) = (\text{B}) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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 Y (функций отклика) приняты: Y1 - предел прочности цементного камня на сжатие в возрасте 28 суток, МПа; Y2 - средняя плотность цементного камня в возрасте 28 суток, см³/г. Таблица 2 - Химический состав

экспериментальных материалов Химический состав (%) Вольс-кий ПЦ 500-Д0-Н
Трепел месторождения «Мура-чевская гора», Калужская область Магнито-
горский метакраин ВМК-47 CaO 63, 1,43-0,622 - SiO₂ 20,5 86-80,46 54,1 Al₂O₃ 4,5
8,27-7,14 44,8 Fe₂O₃ 4,5 3,3-3,54 0,1 MgO - 1,33-0,834 - SO₃ 3,0 0,03-0,0102 - Na₂O
- 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- Метакалин МК X₂- трепел - Тр X₃- СП-1 Основное значение
Основное значение Основное значение X₁₀ X₂₀ X₃₀ 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:
 $Y_1 = 899,042 - 17,773 \cdot X_1 - 44,147 \cdot X_2 + 514,857 \cdot X_3 + 0,338 \cdot X_1 \cdot X_2 + 3,198 \cdot X_1 \cdot X_3 -$
 $24,268 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,093 \cdot X_1^2 + 1,229 \cdot X_2^2 - 4,558 \cdot X_3^2$; $Y_2 =$
 $0,703 + 0,069 \cdot X_1 + 0,092 \cdot X_2 + 9,109 \cdot X_3 - 0,0021 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0095 \cdot X_1 \cdot X_3 +$
 $+ 0,00136 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,0007 \cdot X_1^2 - 0,00218 \cdot X_2^2 - 5,876 \cdot X_3^2$. Для функций Y₁, Y₂
значение F-критерия Фишера (оценка адекватности) при уровне значимости 5%
равно 5,05. Расчетные значения для функций Y₁, Y₂ 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
метакраина 7% На рисунках 4-6 представлены зависимости средней плотности
цементного камня в возрасте 28 суток. Анализ полученных данных показал, что
наблюдается синергетический эффект метакраина 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% метакраина 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
метакраина (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 метакеолина 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 метакеолина 25% и трепела 5% содержании 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% метакеолина 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 метакеолина 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.