

Введение Цемент представляет собой гидравлический вяжущий материал, который после смешения с водой и предварительного затвердевания на воздухе продолжает сохранять и наращивать прочность. При твердении портландцемента происходит ряд весьма сложных химических и физических явлений. Типичными реакциями для твердения портландцемента и других вяжущих веществ являются реакции гидратации, протекающие с присоединением воды. В конечном виде цементный камень представляет собой неоднородную систему - сложный конгломерат кристаллических и коллоидных гидратных образований [1]. Для повышения эффективности производства и направленного регулирования свойств цементов на основе портландцементного или глиноземистого клинкера, допускается введение в них добавок в виде органических и неорганических, природных и искусственных материалов или их смесей [2]. Для идентификации фазового и элементного состава цементного камня традиционно используются химический и рентгенофазовый анализы. В ряде случаев наличие в цементе аморфных гидратных образований не позволяет достоверно оценить их содержание рентгенографическим и химическим методами. В ранее проведенных нами исследованиях была показана возможность улучшения качества портландцемента путем введения добавки волластонита [3]. В данной работе рассматриваются результаты серии исследований по выявлению возможностей термических методов при изучении процессов гидратации и твердения портландцементов различного состава. Экспериментальная часть Целью работы являлось исследование процессов гидратации и твердения портландцементов различного минерального состава и времени гидратации. Объектами исследований являлись образцы портландцемента марки ПЦ400 и его разности с различными минеральными добавками. В качестве минеральных добавок были использованы природный безводный кальциевый силикат (волластонит), каркасный водосодержащий алюмосиликат (цеолитсодержащая карбонатная порода), модифицированный природный алюмосиликат, содержащий в межслоевом пространстве органическую компоненту (ОБ - органобентонит). Методами термического анализа (ТГ-ДТГ) были изучены 11 образцов цементного камня с добавками к нему силикатов и алюмосиликатов от 5 до 20% масс. Кроме того, сами добавки отличались по морфологии частиц (волокнистые и пластинчатые частицы) и их размерам. Для волластонита характерны волокнистые частицы с длиной $30 \div 60$ мкм (КВ - коротковолокнистый) и $2 \div 4$ мм (ДВ - длинноволокнистый). Для цеолитсодержащей карбонатной породы характерны пластинчатые частицы с размерами более 50 % фракций от 0,005 мм и менее (МД - мелкодисперсный) и размерами от 0,005 и более (КД - крупнодисперсный). Исследование термического поведения образцов проводилось в динамических неизотермических условиях на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch. Исследуемые образцы нагревали от 30 °С до 1000 °С со

скоростью 10 К/мин в платиновых тиглях, закрытых проницаемыми крышками. Анализ проводился в воздушной среде. Результаты и их обсуждение На термических кривых исходного марочного портландцемента без добавок (ТГ-ДТГ) регистрируются три эндотермических эффекта. Первый эффект в интервале температур 30 – 375 °С относится к процессу дегидратации гидросульфоалюминатов кальция. Второй эффект в интервале 375-510 °С регистрирует наличие портландита, третий интервал превращений 510-735 °С может быть отнесен к эндотермическому эффекту диссоциации кальцита, образующегося в процессе гидратации цемента. Рис. 1 – Термическое поведение портландцемента марки ПЦ400 (гидратация – 28 суток)

Ниже мы рассматриваем термическое поведение портландцементов с выбранными добавками. В каждом случае степень гидратации модифицированных цементов сопоставляется с конфигурацией кривых и термоаналитическими характеристиками для исходного цемента. Термическое поведение портландцементов с добавками силиката кальция (воластонита) На рис. 2 приведены термоаналитические ТГ-ДТГ кривые образцов исходного цементного камня возраста 28 суток и цемента с добавками силиката кальция. Как видно из рисунка введение добавки коротковолокнистого силиката кальция не приводит к заметным изменениям конфигурации кривой. Однако, для образца цемента с добавкой длиноволокнистого силиката кальция в первом интервале по ТГ и ДТГ – кривым наблюдается достаточно заметное различие по интенсивности эндотермических эффектов (табл. 1). Рис. 2 – Термическое поведение исходного портландцемента и портландцемента с добавками силиката кальция в возрасте 28 суток.

Содержание добавки – 5% (а - исходный ПЦ, б - ПЦ+КВ, в - ПЦ+ДВ) Сужение интервала первого термического эффекта свидетельствует об образовании гидроалюмината кальция - этtringита. Заметное увеличение потери массы свидетельствует о возрастании содержания этtringита и портландита. Смещение максимума эндотермического эффекта в высокотемпературной области до 699,9°С для цемента с добавкой длиноволокнистого силиката кальция свидетельствует об образовании кальцита с более высокой степенью кристалличности.

Таблица 1 – Термические характеристики образцов портландцемента

Тип добав- ки	Состав, %	Потеря массы (%масс) в интервале температур, °С
ПЦ 400	добав- ка	30-375 375-510 510-735 - 100
КВ	95 5	8,69 2,73 2,40
ДВ	95 5	11,02 2,86 4,03
КВ	85 15	10,11 3,36 3,21
ДВ	85 15	11,10 3,06 3,37
МД	90 10	12,73 3,22 3,24
КД	90 10	8,56 3,47 3,45
МД	80 20	12,55 3,14 4,84
КД	80 20	11,00 3,19 4,34
ОБ	99 1	12,51 3,06 2,97
ОБ	97 3	13,08 3,29 2,8

МД-мелкодисперсный ЦСКП, КД- крупнодисперсный ЦСКП, КВ – коротковолокнистый воластонит, ДВ – длиноволокнистый воластонит, ОБ – органобентонит. Термическое поведение портландцементов с добавками каркасного водосодержащего алюмосиликата (цеолитсодержащей кремнистой породы) Для образцов цемента с данной добавкой при сохранении всех

характерных эндотермических эффектов, наблюдается несколько иная, специфическая конфигурация кривых (рис.3). Так, для образца цемента с добавкой крупнодисперсного каркасного силиката наблюдается уширение и раздвоение первого эндотермического эффекта, а для образца с добавкой мелкодисперсного силиката фиксируется сужение кривой и возрастание интенсивности водоотдачи, что свидетельствует о наличии активных структурных и фазовых превращений при переходе от тиксотропно-кристаллического состояния в коллоидно-кристаллическое. Рис. 3 – Термоаналитические кривые портландцементов различного состава портландцемента с добавками каркасного водосодержащего алюмосиликата в возрасте 28 суток, содержание – 10% (а – исходный ПЦ, б – ПЦ+МД, в – ПЦ+КД) Термическое поведение портландцементов с добавками слоистого силиката, содержащего органическую компоненту В экспериментах этой серии использовался одна разновидность добавки, варьировалось только его содержание. На рисунке 4 приведен сопоставительный анализ кривых дифференциального термогравиметрического анализа исходного цемента и цемента с добавками 1 и 3 % слоистого силиката, содержащего органическую компоненту, в возрасте 28 суток. Рис. 4 - Термическое поведение портландцементов с добавками слоистого силиката, содержащего органическую компоненту (а – исходный ПЦ, б – ПЦ+ОБ 1%, в – ПЦ+ОБ 3%) Конфигурация ТГ-ДТГ кривых для образцов цементного камня с добавкой 1 и 3 % слоистого силиката с органической компонентой в межслоевом пространстве характеризуется схожей конфигурацией и заметно отличается от конфигурации кривой для исходного цементного камня. Уменьшение степени гидратации цементов с добавками, содержащими органическую компоненту, объясняется увеличением гидрофобности таких систем. Кроме качественной и количественной оценки термического поведения гидратированных портландцементов нами проведена оценка содержания портландита, образующегося при затворении цемента. Наличие явно выраженного эндотермического эффекта в интервале 375-510 °С, характерного для процесса дегидроксилизации гидроксида кальция (портландита) позволяет однозначно оценить его количественное содержание. В интервале термического превращения портландита других термоактивных фаз не регистрируется, поэтому вся потеря массы в этом интервале может быть отнесена только к содержанию этого минерала. В дальнейших исследованиях всего экспериментального материала был проведен анализ содержаний портландцемента. В исходном портландцементе содержание портландита составляет 13,70%. В первой группе портландцемента с добавками силиката кальция содержание портландита варьируется от 11,23 – 13,83 %, во второй группе – с добавками каркасного водосодержащего алюмосиликата – от 12,92 до 14,28 %. в третьей группе – с добавками слоистого силиката, содержащего

органическую компоненту – от 12,59 до 13,54 %. Таким образом, проведенные нами исследования термического поведения портландцементных камней показали высокую информативность термических методов анализа (ТГ-ДТГ) при исследовании процессов гидратации и твердения портландцемента.