

Свойства глиноземистого цемента с минеральными добавками

Александр Александрович БОЙКО, кандидат технических наук, e-mail: a.boiko@hotmail.com

ГУП «Научно-исследовательский институт московского строительства», 119192 Москва, ул. Винницкая, 8

Юрий Романович КРИВОБОРОДОВ, доктор технических наук, профессор, e-mail: ykriv@rambler.ru

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», 125047 Москва, Миусская пл., 9

Алексей Павлович НЕФЕДЬЕВ, директор по развитию, e-mail: nap@metakaolin.ru

ГК «Синерго» 455021 Магнитогорск, ул. Калмыкова, 3

Денис Юрьевич КОССОВ, директор, e-mail: msk@evrosintez.ru, ООО «ЕвроСинтез», 111141 Москва, ул. Плеханова, 7

Аннотация. Необходимость исследования влияния некоторых минеральных добавок на процесс гидратации и свойства глиноземистого цемента вызвана тем, что в нормативно-технической документации не предусмотрено введения каких-либо добавок в алюминатные цементы. Приведены результаты исследований гидратации глиноземистого цемента с добавками доменного шлака и метакАОлина. Установлено, что указанные добавки обуславливают снижение перекристаллизации гексагональных гидроалюминатов кальция и соответственно стабилизируют рост прочности цементного камня при длительном твердении.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, добавки, гранулированный шлак, метакАОлин, гидратация, прочность.

PROPERTIES OF ALUMINA CEMENT WITH MINERAL ADDITIVES

Alexandr A. BOIKO, e-mail: a.boiko@hotmail.com, GUP «NII Mosstroy», **Yuriy R. KRIVOBORODOV**, e-mail: ykriv@rambler.ru, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, **Aleksey P. NEFED'EV**, e-mail: nap@metakaolin.ru, «Sinergo», **Denis Yu. KOSSOV**, e-mail: msk@evrosintez.ru, «Evrosintez»

Abstract. The need to study the influence of some mineral additives on the process of hydration and properties of alumina cement is caused by the fact that the normative-technical documentation does not specify the introduction of any additives into alumina cements. Results of the study of the hydration of alumina cement with addition of blast-furnace slag and metakaolin are presented. It is established that these additives cause the reduction of recrystallization of hexagonal hydroaluminates of calcium and stabilize the growth of strength of cement stone during the long hardening.

Key words: alumina cement, additives, granulated blast-furnace slag, metakaolin, hydration, strength.

Выпуск цемента — энергоемкое производство, поэтому в течение многих лет большое внимание уделяется созданию смешанных (многокомпонентных) цементов. Учитывая, что действующая нормативно-техническая документация не предусматривает введения каких-либо добавок в алюминатные цементы, необходимо установить влияние некоторых минеральных добавок на процесс гидратации и свойства глиноземистого цемента.

В соответствии с общей тенденцией [1, 2] исследовали влияние доменного шлака и метакАОлина на свойства глиноземистого цемента. Использовали специально синтезированные алюминаты кальция (минералы $C_{12}A_7$, CA), глиноземистый клинкер, доменный гранулированный шлак и метакАОлин (марка ВТК-40). Минералогический состав клинкера, %: моноалюминат каль-

ция CA — 53, геленит C_2AS — 37, прочие минералы — 10.

Физико-механические свойства цемента определяли по действующим стандартам. Процесс гидратации и состав образующихся гидратных соединений изучали с помощью применяемых в исследовательской практике методов (дифференциальный-термический и рентгенофазовый анализы, оптическая и электронная микроскопия).

Влияние доменного гранулированного шлака. После тщательного перемешивания раздельно размолотых минералов $C_{12}A_7$, CA и гранулированного шлака для определения прочности готовили образцы $1 \times 1 \times 3$ см с различным водоцементным отношением, которые твердели в водных условиях в течение 1–360 сут при температуре 20 ± 2 °С. Результаты испытаний приведены в табл. 1. Как видно из ее данных, введение 5 %

массы гранулированного шлака не обеспечивает плавного нарастания прочности образцов. Снижение прочности цементного камня в сравнении с достигнутой прочностью наблюдается через 7 сут твердения. Затем она подрастает, но к одному году твердения снова падает. Особенно это заметно при высоком водоцементном отношении ($B/C = 0,5$).

Увеличение количества шлака в смеси способствует стабилизации твердеющего цементного камня. При этом отмечается, что при введении 15 % шлака прочность цементного камня достигает более высоких значений при длительном твердении в сравнении с цементами, содержащими 5–10 % шлака, и без спада прочности, характерного для бездобавочного цемента или с 5 % шлака.

Добавление шлака к $C_{12}A_7$ способствует образованию при гидратации стратлингита (гидрогеленита)



Рис. 1. Прочность цементного камня при гидратации смеси (CA + 15 % гранулированного шлака) в течение 1–360 сут

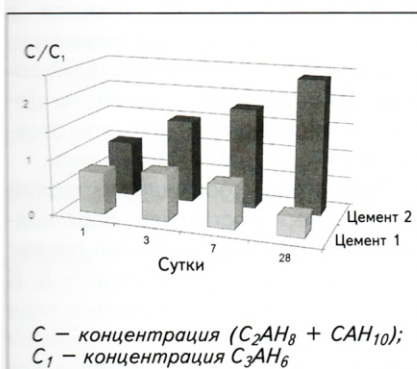


Рис. 2. Соотношение $(C_2AH_8 + CAH_{10}) / C_3AH_6$ при гидратации цементов 1 и 2 в течение 1–28 сут

C_2ASH_8 в результате реакции ионов Ca^{2+} и Al^{3+} со шлаковым стеклом. Большая часть гидратов представлена в виде CAH_{10} , C_2AH_8 и C_2ASH_8 , вызывающих уплотнение цементного камня. Соответственно прочность при длительном твердении все время повышается. Большое значение в формировании прочной структуры имеет водоцементное отношение. При В/Ц = 0,5 и наличии тех же гидратов имеем более низкую прочность цементного камня.

Исследования смеси СА с добавкой гранулированного шлака показали аналогичные результаты. Основная гидратная фаза (CAH_{10} , C_2AH_8) появляется только через 7 сут. Одновременно образуется C_2ASH_8 , наличие которого уже заметно через 7 сут твердения, судя по дифракционному максимуму линии с межплоскостным расстоянием $d = 4,80 \text{ \AA}$. Ионы Ca^{2+} в поровой жидкой фазе воздействуют на шлаковое стекло, в результате этого образуется гидрогеленит (стратлин-

1. Прочность при сжатии образцов из смеси (C12A7 + шлак)

Количество шлака в смеси, %	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа, в сроки твердения, сут					
		1	3	7	28	180	360
5	0,35	35	38	27	43	70	56
	0,4	30	37	30	37	74	47
	0,5	26	30	23	24	49	31
10	0,35	30	37	46	68	72	72
	0,4	29	35	45	60	67	67
	0,5	25	27	32	40	40	55
15	0,35	27	40	46	68	76	84
	0,4	25	37	39	55	70	74
	0,5	20	30	30	42	51	63

2. Пористость и прочность глиноземистого цемента с добавкой шлака при разной степени помола

Проба	$S_{уд}$, м ² /кг	Общая пористость, %	Количество пор, %		Прочность, МПа	
			мелкие	крупные	3 сут	28 сут
1	350	19,2	79	21	40	62,1
2	500	15,3	97	3	52	70,3

гит), в то время как переход гексагональных гидроалюминатов в кубическую форму задерживается. При этом прочность цементного камня непрерывно увеличивается (рис. 1).

Дальнейшие исследования проводили на цементах с разной дисперсностью, приготовленных совместным помолем глиноземистого клинкера и 15 % гранулированного шлака. Поскольку введение шлака снижает абсолютную прочность в ранние сроки, для выявления влияния шлака на свойства цемента использовали более тонкий помол цемента ($S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$) по сравнению с обычной тонкостью помола промышленного цемента ($S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Более интенсивное тепловыделение при гидратации тонкомолотого цемента приводит к образованию кубического гидроалюмината кальция и одновременно способствует более раннему образованию стратлингита C_2ASH_8 и гидрограната кальция. На рентгенограммах образцов дифракционные максимумы линий C_2ASH_8 ($d = 12,58; 6,3 \text{ \AA}$) появляются уже через 7 сут. Линии с $d = 2,8, 2,72 \text{ \AA}$, характерные для гидрограната состава C_3ASH_4 , обнаруживаются через 28 сут. Наличие

C_3AH_6 не приводит к сбросу прочности, наблюдается лишь некоторое замедление прироста прочности от 3 до 28 сут твердения. При более грубом помоле (проба 1, табл. 2) прочность увеличивается в 1,5 раза. В то время как более тонко размолотый цемент (проба 2) показывает увеличение в 1,3 раза. Высокая степень гидратации тонкомолотого цемента обуславливает низкую пористость цементного камня и более высокую его прочность во все сроки твердения (см. табл. 2).

Влияние добавки метакаолина. Из глиноземистого клинкера помолом до $S_{уд} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$ получили две пробы цемента. Одна из них представляла чистый глиноземистый цемент (цемент 1), вторая – с добавкой 15 % метакаолина (цемент 2).

Как известно [3], глиноземистый цемент отличают быстрый рост прочности, особенно в начальные сроки твердения цементного камня, и высокая сульфатостойкость. К его недостаткам можно отнести снижение прочности при длительном твердении. Это обстоятельство привело к запрещению использования глиноземистого цемента при возведении железобетонных конструкций. При-

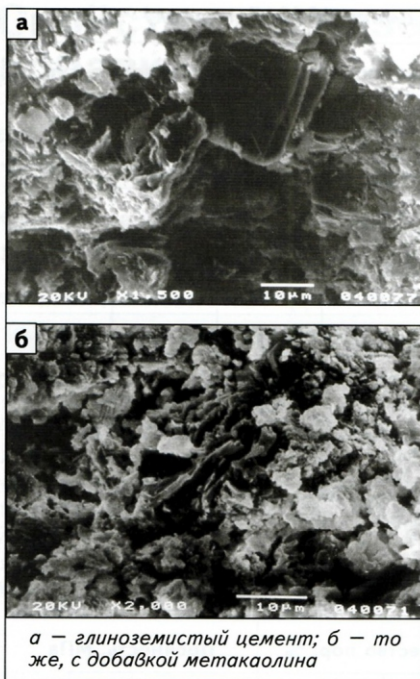


Рис. 3. Микроструктура поверхности скола образцов

чиной падения прочности цементного камня является перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов в кубическую форму.

Проведенные ранее исследования [4] показывают, что большое влияние на перекристаллизацию гидроалюминатов кальция из гексагональной формы в кубическую оказывает пересыщение по CaO поровой жидкости цементного камня. Это способствует кристаллизации C_3AH_6 . Соответственно соотношение количества гексагональных гидроалюминатов кальция к кубическому гидроалюминату кальция в цементном камне все время меняется.

Исследования процесса гидрата-

ции глиноземистых цементов с активной минеральной добавкой установили, что в первые сутки состав продуктов гидратации представлен как гексагональными гидроалюминатами кальция CAH_{10} ($d = 14,1; 7,60; 3,72 \text{ \AA}$), C_2AH_8 ($d = 7,13; 5,36; 2,68 \text{ \AA}$), так и кубическим гидроалюминатом кальция C_3AH_6 ($d = 5,13; 4,45; 3,16 \text{ \AA}$). Степень гидратации во все сроки твердения выше для цемента 2, содержащего в своем составе метаксаолин. Бездобавочный глиноземистый цемент имеет меньшую степень гидратации.

Выявлено, что соотношение гидратов $(C_2AH_8 + CAH_{10})/C_3AH_6$ в цементе 2 значительно выше, причем оно все время повышается по сравнению с соотношением этих же гидратов в цементе 1. Видимо, образующийся гидросиликатный гель при введении в состав цемента метаксаолина снижает пересыщение по извести и состав продуктов гидратации в меньшей степени подвержен перекристаллизации (рис. 2).

При гидратации цемента 1 количество образующегося C_3AH_6 монотонно увеличивается, соответственно соотношение C/C_1 достигает максимальной величины к 3 сут, затем снижается в последние сроки гидратации за счет увеличения количества C_3AH_6 .

Как и в случае использования доменного шлака, метаксаолин в составе глиноземистого цемента способствует образованию стратлингита C_2ASH_8 при взаимодействии ионов кальция и алюминия с аморфным кремнеземом метаксаолина. Гидратные соединения представлены в виде C_2AH_8 , C_2ASH_8 и гидрограната

кальция. На рентгенограммах образцов дифракционные максимумы линий C_2ASH_8 ($d = 12,58; 6,3 \text{ \AA}$) появляются уже через 7 сут, а линии с $d = 2,8; 2,72 \text{ \AA}$, характерные для гидрограната состава C_3ASH_4 , обнаруживаются через 28 сут.

Высокая степень гидратации цемента с добавкой метаксаолина обуславливает низкую пористость цементного камня (рис. 3), а также более высокую его прочность во все сроки твердения.

Отсутствие перекристаллизации гидроалюминатов кальция при твердении глиноземистого цемента в присутствии метаксаолина позволило рекомендовать композиционный состав (глиноземистый цемент с добавкой метаксаолина) для приготовления сухой строительной смеси.

Процентное соотношение компонентов смеси составляло: портландцемент – 68, глиноземистый цемент – 15, метаксаолин – 10, гипс – 5. К смеси добавили наполнитель в виде кварцевого песка при соотношении смешанного цемента и наполнителя 1:1. Испытания показали, что смесь быстро схватывается: начало схватывания составляет 7 мин, конец – через 12 мин. Прочность через 3 сут достигает 40 МПа, через 28 сут – 50 МПа, через 90 сут – 68 МПа.

Вывод

Введение добавок в глиноземистый цемент приводит к стабилизации гексагональных гидроалюминатов кальция при длительном твердении глиноземистого цемента и соответственно обеспечивает стабильность роста прочности цементного камня при длительном твердении.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Mansour, M. T. Abadla, R. Jaubertie, I. Messaoudene. Metakaolin as a pozzolan for high performance mortar [Метаксаолин как пуццолоановая добавка к растворам высокой прочности] // *Cement, Wapno, Beton*, 2012, no. 2, pp. 102–108.
2. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // *Тех-*

REFERENCES

1. M. S. Mansour, M. T. Abadla, R. Jaubertie, I. Messaoudene. Metakaolin as a pozzolan for high performance mortar. *Cement, Wapno, Beton*, 2012, no. 2, pp. 102–108.
2. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. The influence of mineral additives on the hydration high alumina cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, no. 4, pp. 14–16. (In Russian).

ника и технология силикатов. 2011. № 4. С. 14–16.

3. Кузнецова Т. В. Алюминатные и сульфалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. 207 с.
4. Самченко С. В., Кривобородов Ю. Р. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2003. № 5. Ч. II. С. 238–240.
5. Kuznetsova T. V. *Aluminatnye i sulfaluminatnye tsementy* [Aluminate and sulfoaluminate cements]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986. 207 p. (In Russian).
6. Samchenko S. V., Krivoborodov Yu. R. The influence of dispersion of special cement on the structure of solid stone. *Sovremennye tekhnologii v promyshlennosti stroitel'nykh materialov i stroyindustrii. Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*, 2003, no. 5, part II, pp. 238–240. (In Russian). ■