

ВПЛИВ КРЕМНЕЗЕМУ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ НА ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ

Сокольников В. Ю., Токарчук В. В., Свідерський В. А.

1. Вступ

Однією із стадій виробництва портландцементу є процес випалу сировинної суміші визначеного складу при температурі 1400 °С. Отриманий матеріал (клінкер) найдорожчий компонент в цементі і його кількість безпосередньо впливає на кінцеву вартість продукту. Крім того, при випалі сировинної суміші виділяється значна кількість вуглекислого газу, що наносить шкоду навколишньому середовищу. Ці фактори приводять до необхідності знижувати вміст клінкерної складової в цементах. Досягти цього можна шляхом використання добавок, які містять в своєму складі силікати або алюмосилікати. Найчастіше використовують гранульований доменний шлак, золу-винесення, опоку, трепел, туфи та інші [1, 2]. Ці добавки непогано себе зарекомендували при виробництві цементів загальнобудівельного призначення. Але при введенні значної кількості цих добавок у композиційні цементі відбувається значне уповільнення набору міцності в ранні строки тверднення та зниження марочної міцності цементів. Це пов'язано з тим, що силікатна складова цих добавок має різну структуру і, відповідно, процеси гідратації при твердненні цементів з різними добавками теж мають певні відмінності.

Як відомо, силікати можуть бути в кристалічному, аморфному та скловидному стані, тому реакційна здатність різних добавок, навіть при однаковому хімічному складі, також може суттєво відрізнятися [3].

Виробництво цементів потребує значної кількості сировинних матеріалів, що призводить до необхідності постійного пошуку нових видів мінеральних добавок, при цьому важливо знати, яка структура їх силікатної складової найбільш ефективна. Тому дослідження впливу кристалічного стану кремнезему на процеси гідратації цементів та їх властивості є актуальним.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – цемент, який містить в своєму складі кремнезем різної структури.

При виробництві портландцементу використовують різні мінеральні добавки. Діючі ДСТУ передбачають можливість використання гранульованого доменного шлаку, золи-винесення, вапняку та пуцоланових матеріалів [4]. Це традиційні добавки, при використанні яких накопичено значний досвід. Використання їх дозволяє не тільки знизити вартість цементу, але і покращити експлуатаційні властивості останнього. Зазвичай, в складі цементів загальнобудівельного призначення вміст таких добавок не перевищує 20–25 мас. %.

Дещо інша ситуація при виробництві композиційних цементів, де вміст добавок може складати до 80 мас. %. Таке «розбавлення» клінкеру змінює характер протікання процесів гідратації і суттєво зменшує швидкість набору міцності такими цементами, особливо в ранні строки тверднення. Крім того, композиційні цементы відрізняються подовженими строками тужавлення і збільшеними значеннями нормальної густоти. З метою запобігання цим явищам нормативні документи зобов'язують використання двох типів добавок:

- 1) обов'язково гранульований доменний шлак (18,0–60,0 мас. %), який відрізняється власною гідравлічною активністю [5];
 - 2) на вибір: пуцоланові матеріали, золу-винесення або вапняк (10,0–40,0 мас. %).
- Таким чином, вміст клінкерної складової може складати від 20,0 до 60,0 мас. %.

До пуцоланових добавок відносяться природні матеріали, які в присутності води за умови нормальної температури зв'язуються з вапном, утворюючи нерозчинні сполуки. Ці добавки досить різні за походженням, так і за структурою. Вплив цих добавок на властивості композиційних цементів вивчено недостатньо і є доцільним розглянути вплив кремнезему різної структури на основні характеристики цементів і на особливості протікання процесів їх тверднення.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – вивчення впливу добавок кремнезему різної структури на процеси гідратації та фізико-механічні властивості композиційних цементів загальнобудівельного призначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Вивчити характер впливу добавок кремнезему зі структурою різного ступеню впорядкованості на процеси тверднення цементів.
2. Дослідити вплив добавок кремнезему на фізико-механічні властивості цементів.
3. Виявити фактори, які впливають на особливості тверднення цементів, в залежності від виду силікатовміщуючої добавки.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

На даний час при виробництві цементів використовується значна кількість силікатних добавок різного походження. Найбільш типові з них мають різну будову та походження і представлені переважно кремнеземами: гідратним (аморфним), скловидним або з кристалічною структурою.

За видом речовини, що визначає механізм зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$, активні мінеральні добавки поділяють на три групи [6].

До першої належать добавки, активність яких визначається наявністю аморфного кремнезему – діатоміт, трепел, опока (кремнезем у них у водній, найактивнішій формі) [7]. Здатність суміші гідравлічних добавок першої групи під час взаємодії з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ тверднути ґрунтується на властивості активного водного кремнезему, що перебуває в аморфному стані, активно реагувати з гідроксидом кальцію з утворенням низькоосновних гідросилікатів.

Добавки другої групи містять продукти випалу глинистих речовин: горілі породи, золу-винесення, глініти [8].

Добавки третьої групи являють собою швидкоохолоджену лаву (попіл, туф, пемза). Їх гідравлічна активність визначається водою, що входить у структуру скла у вигляді груп OH^- , які підвищують реакційну здатність до взаємодії з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при утворенні гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію [9, 10]. Крім склофази більшість наведених матеріалів містять і кристалічну складову, яка представлена силікатними мінералами.

Багатьма авторами запропоновано різні добавки, які мають пуцоланові властивості. Так, автори робіт [11, 12] привели дані по впливу золи від спалювання рисової соломи та кукурудзи, але в цих роботах зовсім не пояснюється гідравлічна активність отриманої добавки.

Роботи [13, 14] присвячені можливості використання золи спалювання відходів деревени та осаду стічних вод при виробництві цементів, але без аналізу мінералогічного складу отриманих в процесі спалювання матеріалів.

Треба відмітити, що більшість досліджень направлена на вивчення впливу різноманітних силікатовміщуючих добавок на властивості рядових портландцементів. Автори роботи [15] наводять результати досліджень впливу мінеральних добавок (цеоліта, золошлака і золи-винесення) в якості компонентів цементів, але в діапазоні концентрацій, які не дозволяють прогнозувати можливість використання їх при виробництві композиційних цементів.

Таким чином, результати аналізу дозволяють зробити висновок, що вплив структури силікатних мінеральних добавок на властивості композиційних цементів вивчено недостатньо.

5. Методи досліджень

Вплив добавок на фізико-механічні властивості цементів досліджувалися за показниками нормальної густоти і термінів тужавлення цементного тіста, а також показників міцності в різні строки тверднення. Процеси гідратації та тверднення цементів вивчалися за допомогою рентгенографічного та дериватографічного методів аналізу.

6. Результати досліджень

Для з'ясування впливу добавок кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів досліджувалися змішані в'язучі, які містять від 10 до 90 (через кожні 10) мас. % добавок. Міцнісні характеристики визначалися на зразках, що тверділи в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб.

Встановлено, що добавки кремнезему різної структури неоднозначно впливають на нормальну густоту і строки тужавлення цементів. Так, зі збільшенням вмісту кристалічного кремнезему в складі в'язучого відбувається лише незначне збільшення нормальної густоти з 25,0 до 26,5 % (рис. 1).

Аморфний кремнезем в складі композиційних цементів призводить до істотного зростання водопотреби – при збільшенні дозування добавки від 10 до 90 мас. % нормальна густина цементного тіста зростає з 28,0 до 59,0 %. Підвищення водопотреби при введенні аморфного кремнезему може бути пояснено високою поглинаючою здатністю самої добавки аморфного кремнезему.

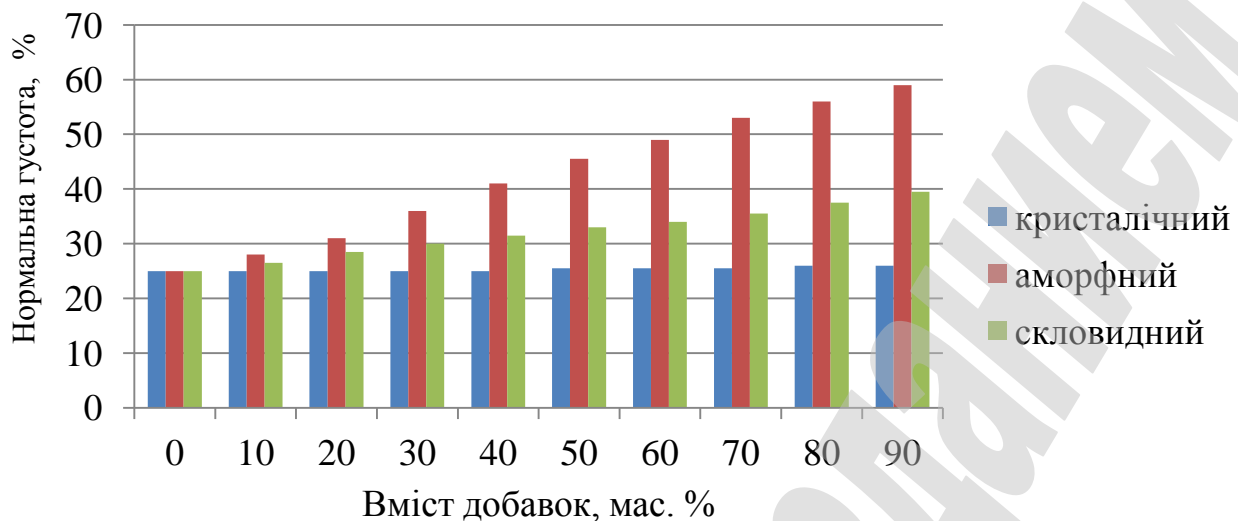


Рис. 1. Нормальна густина цементного тіста в залежності від вмісту добавок

Вплив скловидного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів відрізняється від попередніх: зі збільшенням його вмісту значно повільніше зростає нормальна густина цементного тіста в порівнянні із аморфним кремнеземом, але швидше ніж з кристалічним.

Вплив вибраних добавок на строки тужавлення теж відрізняється один від одного. Введення до складу в'язучого добавок кристалічного кремнезему характеризується монотонним подовженням часу як початку, так і закінчення тужавлення, що може бути пов'язане зі скороченням частки цементу в складі в'язучого (табл. 1).

Таблиця 1

Строки тужавлення цементів з добавками кремнезему різної структури

Вміст добавки, мас. %	Строки тужавлення цементів, год-хв, з добавкою кремнезему					
	кристалічного		аморфного		скловидного	
	початок	закінчення	початок	закінчення	початок	закінчення
0	0–36	1–23	0–44	1–19	0–50	1–35
10	0–49	1–34	0–41	1–03	0–46	1–30
20	1–18	1–40	0–33	0–49	0–44	1–25
30	1–37	1–50	0–31	0–43	0–39	1–21
40	1–33	1–57	0–27	0–56	0–35	1–15
50	2–00	2–56	0–21	0–38	0–31	1–05
60	2–07	2–47	0–17	0–31	0–27	0–50
70	2–31	3–20	0–19	0–36	0–21	0–43
80	2–20	3–21	0–14	0–41	0–18	0–35
90	0–36	1–23	0–44	1–19	0–50	1–35

Вплив аморфного кремнезему на строки тужавлення дещо інший: збільшення дозування до 70 мас. % істотно скорочує строки тужавлення. Це може бути пов'язане з високою поглинаючою здатністю аморфного кремнезему та, як

наслідок, формуванням при цьому більшої кількості гелю кремнекислоти і зниження рухливості тіста. Деяке сповільнення тужавлення в матеріалах, що містять 80–90 % добавки, скоріше за все, пов'язане з низьким вмістом цементу в складі в'язучого.

Вплив скловидного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів відрізняється від попередніх. Зі збільшенням його вмісту значно повільніше зростає нормальна густина цементного тіста в порівнянні із аморфним кремнеземом. Крім того, при збільшенні вмісту скловидного кремнезему строки тужавлення монотонно скорочуються.

Якщо порівнювати міцність цементів з різними добавками, то можна зробити висновки, що через 1 добу нормального твердіння міцність цементів з добавкою кристалічного кремнезему, при всіх його концентраціях, вище аморфного (рис. 2).

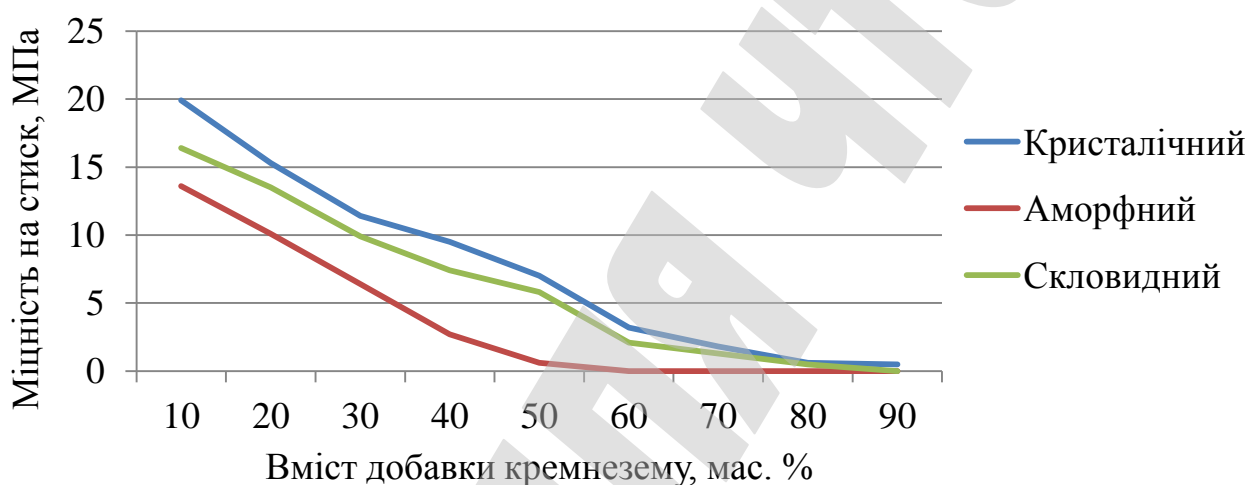


Рис. 2. Вплив вмісту кремнезему різного ступеню кристалічності на міцність цементів у віці 1 доби

Швидкість падіння міцності при однаковому збільшенні вмісту аморфного кремнезему істотно вища (рис. 1). Більше того, введення 10 мас. % кристалічного кремнезему призводить до деякого зростання міцності зразків, у порівнянні з бездобавочним цементом на 8,2 %. У той час, як така ж кількість добавки аморфного кремнезему знижує міцність на 33 %.

Введення скловидного кремнезему не призводить до такого суттєвого зниження міцності цементів, як при введенні аморфного кремнезему. Так, при його вмісті 10 мас. % втрата міцності складає 19,2 %.

Цікаво, що в усьому вивченому діапазоні вмісту добавок найвищу міцність мають цементи з добавкою кристалічного кремнезему. Скоріше за все це відбувається за рахунок того, що кристалічні частинки відіграють роль мікронаповнювача, що дещо підвищує міцність.

Поясненням можуть бути результати дериватографічного і рентгенофазового методів аналізу. Інтенсивність термoeфекту в низькотемпературній області знижується при переході від складу з аморфним кремнеземом до скловидного та кристалічного, що добре пояснюється різною хімічною активністю викорис-

товуваних добавок. Основним новоутворенням, при гідратації цементу в присутності кислій добавок, є низькоосновні гідросилікати кальцію, які формуються в гелевидному стані. Тому можна зробити висновок, що в присутності високоактивного аморфного кремнезему кількість таких продуктів буде найбільшою. І навпаки, інертний кристалічний кремнезем, практично не приймає участі у процесі формування низькоосновних гідросилікатів кальцію, що і викликає зниження інтенсивності ефекту дегідратації гелевидної складової.

Це підтверджує і різниця у втраті маси систем при нагріванні:

- найменша (приблизно 7 %) – у цементів з добавкою кристалічного кремнезему;
- дещо вища – біля 8,5 % – з добавкою скловидного кремнезему;
- найбільша – біля 13 % – складу з добавкою аморфного кремнезему.

На дифрактограмах зразків, які тверднули на протязі 1 доби інтенсивність рефлексів гідроксиду кальцію падає при переході від складу із скловидним кремнеземом до складу з кристалічним, а потім – з аморфним кремнеземом. Загальний вид рентгенограми останнього значно відрізняється від двох інших суттєво меншим числом і зниженою інтенсивністю всіх рефлексів, що свідчить про високу швидкість гідролізу клінкерної складової при практично повній відсутності кристалічних новоутворень. Сказане перебуває в повній відповідності з результатами визначення характеристик міцності – механічна міцність зразків з аморфним кремнеземом найменша.

Через 3 доби твердіння картина мало змінюється: швидкість зниження міцності цементів зі збільшенням кількості добавки аморфного кремнезему в складі в'язучого істотно вища, порівняно зі скловидним і кристалічним його різновидами (рис. 3).

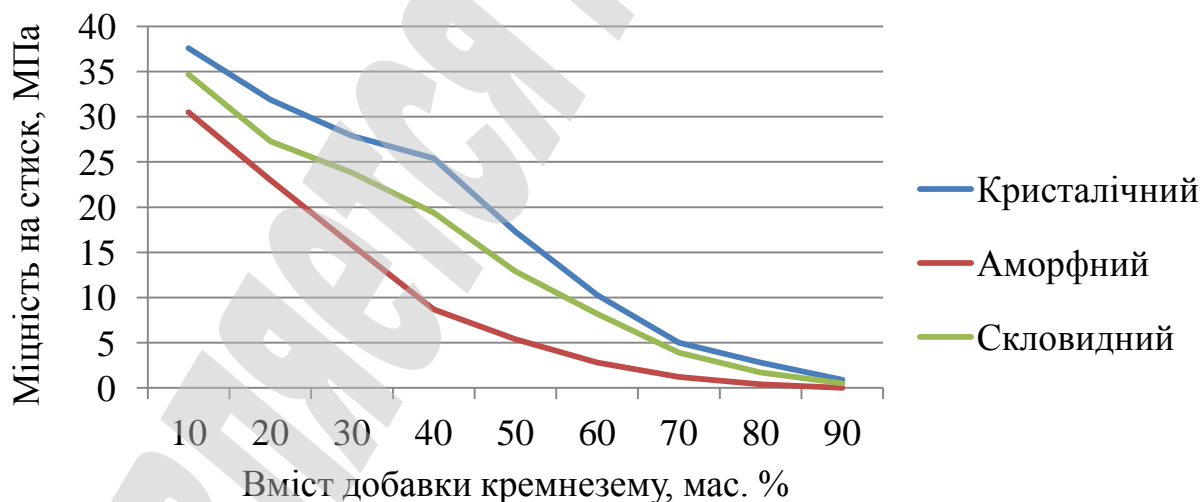


Рис. 3. Вплив вмісту кремнезему різного ступеню кристалічності на міцність цементів у віці 3 доби

Зі сказаним узгоджуються і результати термогравіметричного аналізу: втрати маси складів з добавкою скловидного кремнезему зросли по відношенню до їх зміни після однодобового тверднення за рахунок розвитку процесу гідратації. Особливо суттєво вони збільшилися при прожарюванні в низькотем-

пературній області. Втрати маси системи з добавкою кристалічного кремнезему вищі, ніж це мало місце після 1 доби тверднення. Їх приріст не такий великий, як у складу з добавкою скловидного кремнезему.

Загальний вигляд рентгенограм цементів, що тверднули протягом 3 діб, дуже подібний до розглянутих вище після 1 доби тверднення.

Відзначена залежність зберігається і при більш тривалому твердінні (28 діб). При цьому звертає на себе увагу той факт, що при дозуванні добавок понад 40 мас. % зниження показників міцності цементу з аморфним кремнеземом значно більше, ніж в інших матеріалах.

Після 28 діб тверднення міцність в'язучих з добавкою кремнезему в скловидному стані або зрівнялася, або перевищує міцність зразків з добавкою кристалічного кремнезему на відміну від даних у віці 1 і 3 діб тверднення (рис. 4).

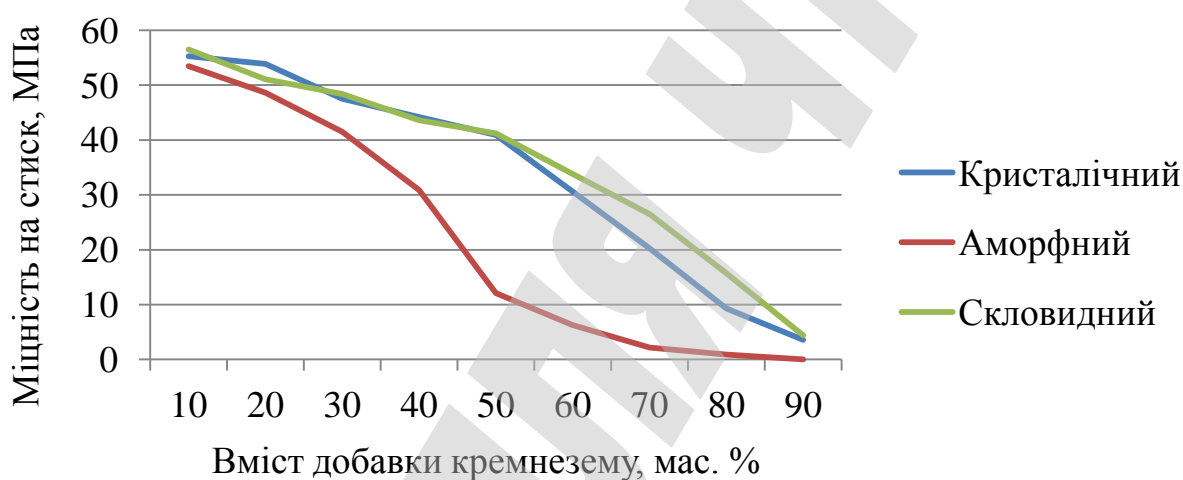


Рис. 4. Вплив вмісту кремнезему різного ступеню кристалічності на міцність цементів у віці 28 діб

Результати дериватографічного аналізу (ДТА) цементів, що тверділи 28 діб в нормальних умовах, свідчать про те, що в камені на основі в'язучого з добавкою скловидного кремнезему інтенсифікувався процес формування гідросилікатів кальцію, істотно збільшилася втрата маси. Це може бути наслідком підвищення активності скловидної складової під дією гідроксиду кальцію.

На рентгенограмі складу з кристалічним кремнеземом інтенсивність рефлексів портландиту в області більших кутів стала менше, що добре погоджується з висловленим вище припущенням про активне протікання процесу зв'язування вапна в гідросилікати кальцію. Слід зазначити, що, незалежно від часу твердіння систем з добавкою кристалічного кремнезему, практично незмінною залишається інтенсивність рефлексів кварцевої складової. Це є додатковим підтвердженням вкрай низької хімічної активності кристалічного кремнезему, який практично не приймає участі у процесі синтезу новоутворень.

На рентгенограмі цементів з добавкою скловидного кремнезему інтенсивність піків основних клінкерних мінералів менша, ніж при додаванні кристалічного кремнезему, що свідчить про більшу його активність.

Принципово відмінною від описаних є характер рентгенограми цементу, що містить добавку аморфного кремнезему. Структура стає ще більше аморфізованою, мінімальна інтенсивність рефлексів клінкерних мінералів свідчить про практично повний гідроліз безводних фаз (це добре погоджується з даними ДТА про зменшення вмісту гідроксиду кальцію). Однак, відсутні і виражені дифракційні максимуми кристалічних новоутворень. Це однозначно свідчить про переважне формування гідратів у вигляді рентгеноаморфних продуктів і добре погоджується з результатами визначення характеристик міцності цементного каменю. А саме, при введенні добавки аморфного кремнезему спостерігається різке падіння міцності цементного каменю.

Загалом можна стверджувати, що при введенні кристалічного кремнезему відбувається найменше падіння міцності цементів, особливо, в ранні строки тверднення, аморфного – найбільше, а цементи з добавкою скловидного кремнезему займають проміжне положення. Це дозволяє припустити, що найбільш доцільно використовувати в якості активних мінеральних добавок при виробництві композиційних цементів добавки, які містять в своєму складі кремнеземисті фази в кристалічному і скловидному стані.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Отримані результати дозволили пояснити характер впливу кремнезему різної структури на процеси гідратації, тверднення та властивості композиційних цементів. Це дозволить проводити пошук потенціальних пуцоланових добавок з меншими трудовими та фінансовими витратами і в більш короткі строки. Крім того, запропоновані висновки можуть бути використані при виробництві спеціальних цементів за рахунок можливості регулювання окремих характеристик введенням відповідних добавок.

Weaknesses. Дослідження проведені на модельних системах і не можуть врахувати всіх особливостей реальних матеріалів, тому після підбору перспективних добавок все ж таки необхідні додаткові дослідження.

Opportunities. Об'єми виробництва композиційних цементів збільшуються в усьому світі, що призводить до скорочення запасів традиційних активних мінеральних добавок. Крім того, як показали дослідження, не всі добавки, які традиційно використовуються при виробництві звичайних цементів, підходять для виробництва композиційних цементів. Тому отримані результати дозволять проводити пошук нових добавок з меншими витратами.

Threats. При впровадженні результатів досліджень виробники не понесуть додаткових витрат.

8. Висновки

1. Показано, що введення добавок кристалічного кремнезему практично не впливає на нормальну густоту цементного тіста, але монотонно подовжує строки тужавлення, що пов'язано з скороченням вмісту клінкеру в складі в'язучого. А введення добавок скловидного кремнезему призводить до монотонного збільшення водопотреби цементного тіста (на 11,2–56,2 мас. %).

При введенні аморфного кремнезему значно збільшується водопотреба (на 12,3–136,1 мас. %) у зв'язку з високою поглинаючою здатністю самої добавки. Цим пояснюється і скорочення строків тужавлення цементів з цією добавкою: формування гелю кремнекислоти при зв'язуванні води аморфним кремнеземом знижує рухомість цементного тіста.

2. Встановлено різний вплив добавок кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему на характеристики міцності цементного каменю: в усі вивчені строки твердіння міцність зразків з аморфним кремнеземом виявляється значно меншою, ніж з добавкою кристалічного і скловидного кремнезему. При цьому зі збільшенням часу твердіння і дозування добавки різниця в показниках міцності збільшується. Це може бути пов'язане:

1) з механічним зміцненням системи при введенні твердих часток кварцового піску;

2) з поглинанням води аморфним кремнеземом і відповідним зниженням швидкості гідратації цементу;

3) з різною хімічною активністю добавок, що змінює фазовий склад новоутворень.

3. Виявлено, що основним фактором, який визначає характер процесів тверднення цементів з добавками є ступінь упорядкованості структури їх силікатної складової.

В ранні строки тверднення швидкість падіння міцності найвища при введенні аморфного кремнезему. Наприклад, при введенні 10 мас. % кристалічного кремнезему відмічається деяке зростання міцності зразків, у порівнянні з бездобавочним цементом на 8,2 %. Така ж кількість добавки аморфного кремнезему знижує міцність на 33 %, скловидного кремнезему – на 19,2 %. Ця тенденція зберігається і при збільшенні вмісту добавок.

Література

1. Бабачев Г. Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов. К.: Будівельник, 1987. 136 с.

2. Каушанский В. Е. Использование техногенных материалов для экономии энергосырьевых ресурсов в технологии цементов // II Международное совещание по химии и технологии цемента. 2000. Том 2. С. 133–140.

3. Сокольников В. Ю., Свідерський В. А., Токарчук В. В. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2015. № 3/11 (75). С. 9–14. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.43460>

4. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. Київ: ДП «Укрархбудінформ», 2011. 20 с.

5. Guetteche M. N., Zergua A., Hannachi S. Investigating the Local Granulated Blast Furnace Slag // Open Journal of Civil Engineering. 2012. Vol. 2, Issue 1. P. 10–15. doi: <http://doi.org/10.4236/ojce.2012.21002>

6. Tokuyau M. Cement and Concrete Mineral Admixtures. CRC Press, 2016. 334 p. doi: <http://doi.org/10.1201/b20093>

7. Małolepszy J., Stępień P. The Influence of Gaize Addition on Sulphate Corrosion of CEM II/A and CEM II/B Cements // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 108. P. 270–276. doi: <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.147>
8. Al-Rezaiqi J., Alnuaimi A., Hago A. W. Efficiency factors of burnt clay and cement kiln dust and their effects on properties of blended concrete // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 157. P. 51–64. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.040>
9. Significance of performance based specifications in the qualification and characterization of blended cement using volcanic ash / Al-Fadala S. et. al. // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 144. P. 532–540. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.180>
10. Unčík S., Kmecová V. The Effect of Basalt Powder on the Properties of Cement Composites // *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 65. P. 51–56. doi: <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.010>
11. Munshi S., Dey G., Prasad Sharma R. Use of Rice Straw Ash as Pozzolanic Material in Cement Mortar // *International Journal of Engineering and Technology*. 2013. Vol. 5. P. 603–606. doi: <http://doi.org/10.7763/ijet.2013.v5.626>
12. Memon S. A., Khan M. K. Ash blended cement composites: Eco-friendly and sustainable option for utilization of corncob ash // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 175. P. 442–455. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.050>
13. Lin K. L., Lin D. F. Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement // *Cement and Concrete Composites*. 2006. Vol. 28, Issue 9. P. 817–823. doi: <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.03.003>
14. Vouk D., Serdar M. Use of incinerated sewage sludge ash in cement mortars: case study in Croatia // *Tehnicki Vjesnik – Technical Gazette*. 2017. Vol. 24, Issue 1. P. 41–53. doi: <http://doi.org/10.17559/tv-20150901095705>
15. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production / Canpolat F. et. al. // *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34, Issue 5. P. 731–735. doi: [http://doi.org/10.1016/s0008-8846\(03\)00063-2](http://doi.org/10.1016/s0008-8846(03)00063-2)