

**З. А. Мухамедбаева, канд. техн. наук, доц.
Э. И. Курбанов, Х. Гулямназирова, Б. Х. Арипова**
(ТХТИ, г. Ташкент)

ВЫЯВЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНОГО ВОЛЛАСТОНИТА ПРИ ТВЕРДЕНИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И БЕТОНА

В современных условиях приоритетное развитие получает производство цемента, характеризующиеся пониженной ресурсо- и энергоёмкостью, относительно простой технологии и возможностью выпуска их на действующих производствах. Имеются потенциальные сырьевые возможности для повышения качества цемента и экономии клинкера. В связи с этим введение минеральных добавок в портландцемент является одним из актуальных направлений решения проблем ресурсо- и энергосбережения и экологии в производстве и применении строительных материалов. Расширение сырьевой базы минеральных добавок может быть достигнуто за счет использования натуральных пуццоланов. Минеральные добавки (гипс, диопсид, волластонит, золы, шлаки и т.д.) в состав цемента вводят для регулирования свойств цементного теста и характеристик цементного камня.

Целью исследования является использование инертных в химическом отношении к минералам цементного камня кристаллических минералов, которые при очень тонком измельчении могут оказывать положительный эффект на твердение цемента. В связи с этим нами исследовалась минеральная добавка на волластонитовой породе, способная оказать влияние на формирование C-S-H геля цементного камня. Для реализации отмеченной цели объектами исследования выбраны портландцемент АО «Бекабадцемент» марки 400 и волластонит Койташского месторождения.

Работа выполнена с использованием современных методов физико-химического анализа – рентгенофазовый, микроскопический. Процесс твердения цемента исследовали микроскопическим методом на микроскопе типа NSI-810 с камерой типа Motic Live Imaging Module. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°. На Международных

Центрально-Азиатских конференциях «Цементная промышленность и рынок», отмечалось, что одним из актуальных задач современной строительной индустрии Узбекистана является «... разработка и внедрение энергосберегающих технологий, повышение качества продукции и др.». Все это повлекло за собой изменения структуры предложения строительной продукции. Имеются потенциальные сырьевые возможности для повышения качества цемента и экономии клинкера. Наиболее перспективным районом по запасам волластонита является Средняя Азия, где насчитывается более 50 месторождений. Крупнейшие из них – Койташское и Кураминское. Запасы Койташского месторождения составляют 13,8 млн. т.

На рентгенограмме (рис.1) были отмечены характерные линии волластонита с межплоскостным расстоянием $d = 0,385; 0,352; 0,329, 0,272, 0,254; 0,174; 0,161$ нм, кальцита $d = 0,303; 0,210; 0,191$ нм, альбита $d = 0,248; 0,197; 0,188$ нм.

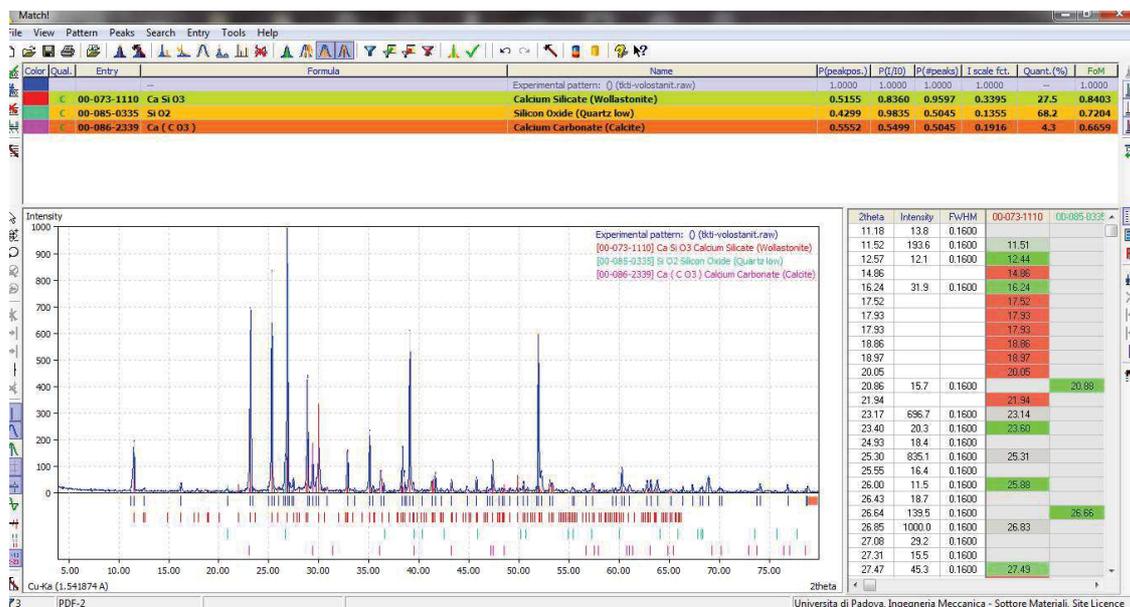


Рисунок 1 – Рентгенограмма волластонита Койташского месторождения

На термограмме были отмечены два эндотермических эффекта, соответствующие разложению $MgCO_3$ и $CaCO_3$ (при 800 °C, 900 °C) и один экзоэффект (при 525°C), соответствующий модификационным превращениям кварца. На микрофотографии (рис.2 а) волластонита четко очерчена игольчатая его структура. При внимательном рассмотрении под микроскопом создается впечатление скопления большого количества сноповидных образований.

Размер иголок невелик – до 2 мм.

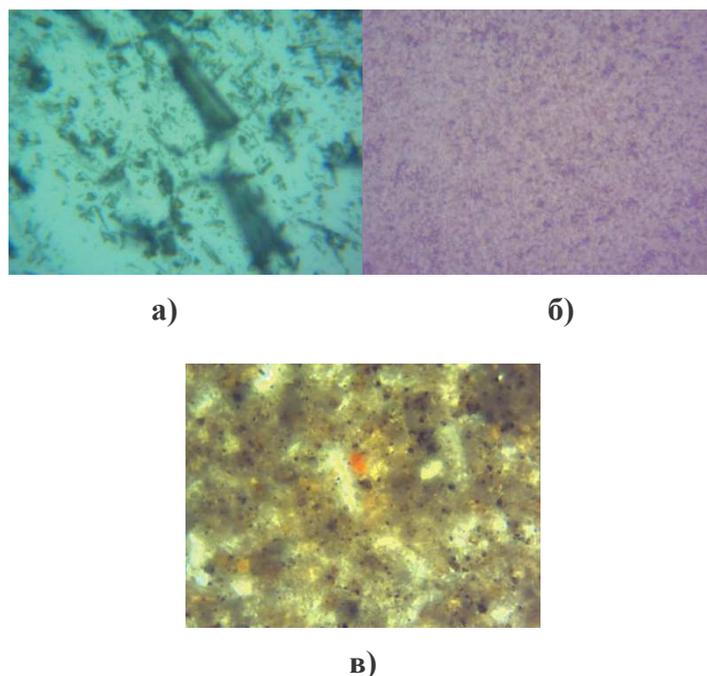


Рисунок 2 – Микрофотографии: а) волластонита б) портландцемента в) цемента с 25% ой добавкой волластонита. Увеличение $\times 40$

На микрофотографии (рис.2 б) поверхность портландцемента однородная, мелкозернистая имеет отчетливую, равномерно зернистую структуру. Разнообразная морфология и размеры кристаллов свидетельствуют об их росте на различных стадиях гидратации и наличии гетерогенности в составе жидкой фазы. Наблюдается чрезвычайно большое количество мельчайших округлых частиц, которые срастаясь между собой и образуют кристаллогидраты на фоне гелеобразных соединений.

Выделяются сплошные кольца достаточной интенсивности, что характерно для гидросиликатов кальция, представляющих собой поликристаллы со слабой закристаллизованностью. Эти образования хаотически распределены и ориентированы. На рентгенограммах, гидратированных образцов цементного камня были обнаружены основные линии принадлежащие портландиту – $d = 0,49; 0,1924; 0,178$ нм; – этрингиту – $d = 0,560; 0,388; 0,276; 0,269; 0,222$ нм; остаточному содержанию алита – $d = 0,301; 0,276; 0,272; 0,217; 0,175$ нм и белиту – $d = 0,272; 0,222; 0,175$ нм. Основной фазой (50–70%) является фаза C-S-H.

Для выявления гидратационной активности выше указанной добавки были приготовлены 6 смешанных портландцементных композиций. Ниже приведены результаты прочности при сжатии образцов при введении волластонита 10 % – 52 МПа и при 25 % – 74 МПа, обеспеченные 180 суточном твердении цементного камня.

Таблица 1 – Прочность образцов на сжатие

Состав, мас. %		Водоцементное отношение, В/Ц	Прочность образцов на сжатие МПа, сутки	
волластонит	цемент		180	360
10	90	107	65	76
25	75	125	74	87

В дальнейшем проводили опыты при введении в состав цемента 25% волластонита, так как в этом случае соответственно значительно уменьшаем содержание клинкера и расход топлива. Для исследования фазового состава оптимального состава полученного цемента с добавкой природного волластонита использовали рентгенофазовый и микроскопические методы анализа.

На микрофотографии (рис.2 в) видно, что при гидратации минералов клинкера образуются различные по составу и структуре кристаллы гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция, их твердые растворы комплексных соединений, при этом часть названных соединений выделяется в скрытокристаллическом – гелевидном состоянии. На рентгенограмме цементного камня через 28 суток водного хранения появляются линии, характерные для гидросиликата кальция: $CSH (V) - CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O (V)$ $C d = 0,303; 0,182$ нм; $C_3AH_6 C$ $d = 0,353; 0,327; 0,206$ нм и линии, характеризующие наличие в портландцементе $Ca(OH)_2$ с $d = 0,492; 0,263; 0,198$ нм.

Количество β - C_2S значительно ниже. Наличие $Ca(OH)_2$ свидетельствует о гидролизе и гидратации трёхкальциевого силиката и в дальнейшем связывание их в гидросиликаты различной основности.

Таким образом природный волластонит проявляет положительный эффект при твердении портландцемента. Этот эффект объясняется воздействием поверхности волластонита на формирование фазового состава камня. Волластонит проявляет способность связывать в пуццолановой реакции известь цементного камня. В результате такой реакции образуется дополнительное количество фазы C-S-H, что повышает прочность цементного камня.

На основе полученного цемента разработали рецептуру бетонной смеси. Использовали щебень гравийный, отвечающий ГОСТ 8267 93; песок в соответствии с Межгосударственным стандартом ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия», относится к категории «средней крупности» с модулем крупности (M_K) находящимся в пределах от 2,0 до 2,5 единиц.

Плотность бетона составляет 1300 – 1800 кг/м³, удельный вес 2,55 – 2,65 кг/м³. Определение и оценка эффективности бетона была изучена на образцах размером 10x10x10 см.

Из таблицы 2 видно соответствие бетона к классу В20, марке 250.

Таблица 2 – Состав и свойства бетонных образцов

Добавка	От массы цемента		Бетонная смесь		Экономия цемента %	Расход материалов на 1 кг/м ³					Прочность при сжатии, МПа (кгс/см ²)		
	%	кг	подвижность	В/Ц		цемент	песок	щебень	воллстонит	вода	Плотность кг/м ³	7-сут	28-сут
Контрольные М-250В20	–	–	15	0,37	–	18,94	40,8	33,0	–	7,15	2385 2380	21,8 (235) 85%	24,9 (268) 97%
Волластонит М-250В20	25	112	15	0,58	–	13,50	39,7	34,3	4,44	7,94	2280 2275	14,9 (160) 57%	17,4 (187) 67%
Волластонит М-250В20 Добавка супер пластификатор СП-1	0,6	5,7	18	0,50	–	13,50	39,7	34,3	4,44	7,15	2350 2360	17,2 (185) 67%	24,2 (260) 94%
Волластонит М-300 В25Ахангаран 400 Д20 ПЦ	10	45	15	0,56	10	16,2	38,4	34,2	0,18	9,25	2350 2360	27,4 (295) 85%	33,2 (357) 104%

Проведенными исследованиями показана возможность применения природного волластонита в роли минеральной добавки, способной связывать в пуццолановой реакции известь цементного камня.

В результате такой реакции образуется дополнительное количество фазы С-S-H, так как основной фазой (50–70%) твердеющего цементного камня является фаза С-S-H, в структуре которых выделяются диортосиликатные или пентамерные образования из кремнекислородных анионов.

Получен бетон марки 250 с большой экономией вяжущего и высокими технологическими свойствами. Этот эффект объясняется воздействием волластонита на формирование структуры цементного камня и бетона

Литература

1. Садрашева А. О. Волластонит как активная добавка / А. О. Садрашева // Ползуновский альманах. – 2016. – №3. – 189 с.
2. Бердов, Г. И. Влияние волластонита на прочность цементного камня из длительного хранившегося портландцемента / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина // Строительные материалы. – 2011. – № 1. – С. 48–49.
3. Siddigye, R. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete / R. Siddigye, I. Klaus // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 43, No. 3–4. – P. 392–400.
4. Badogiamics, S. Metacaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion / S. Badogiamics, G. Kakali, S. Tsivilis // J. Therm. Anal. Calorim. – 2005. – Vol. 81, №2. – P. 457–462.
5. Clay content of argillites influence on cement based mortars / D. Guillame [et al.] // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 43. №3–4. – P. 322–330.