

**ПЕРСПЕКТИВЫ И РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВО СМЕШАННЫХ
МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК, ВЛИЯЮЩИЕ НА
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ПРОЧНОСТИ ВЯЖУЩЕГО**

Сеитов Б.М., Мамытов А.С.

Ошский технологический университет, Ош, Кыргызстан

Аннотация: В статье изучено создание специальных цементов, различающиеся по химическому и соответственно фазовому составу, теоретические представления и экспериментальные результаты, которых, дают оснований утверждать, что может быть создан универсальный цемент на базе местных ресурсов Кыргызской Республики.

Ключевые слова: термодинамическое неравновесие, энергетический кризис, помол, вяжущее вещество, здание, сооружение, строительный материал.

**PROSPECTS AND DEVELOPMENT PRODUCTION OF
MIXED LOW-CLINKER BINDERS USING ACTIVE MINERAL
ADDITIVES THAT AFFECT THE STRUCTURE FORMATION
AND STRENGTH OF THE BINDER**

Seitov B.M., Mamytov A.S.

Osh University of technology, Osh, Kyrgyzstan, ekr.info@gmail.com

Annotation: In this article has learned a creation of special cement which is distinctive in chemical accordingly phase composition. An experiment results and theoretical notion which gives to assai of that it would be crated a universal cement on the base of local sources of Kyrgyz Republic.

Key words: thermodynamic disequilibrium, energy crisis, grinding, astringent, building, construction material.

Строительство грандиозных сооружений (ГЭС, высотные здания), развитие горнорудных промышленности и повышения темпов роста жилищно-гражданского строительства в республике обуславливает высокий спрос на вяжущие материалы, в ряду которых особое место занимает бетон, как основной строительный материал XXI века. Несмотря на то, что на юге республики работают два цементного завода, дефицит в поставках населению цемента не уменьшается. Так как производство цемента является энергоемким процессом, при энергетическом кризисе, не все потребители имеют возможность приобретать такую дорогостоящую продукцию. Поэтому для обеспечения строительства цементом является актуальным разработка композиционных малоклинкерных вяжущих веществ, которые не уступают по прочности, основным физико-механическим характеристикам и требованиям технической документации.

Разработка малоклинкерных композиционных вяжущих веществ возможна при использовании тонкоизмельченных материалов из природных горных пород или

техногенных продуктов, добавка которых в цемент способствует повышению коррозионной стойкости и долговечности конструкций зданий и сооружений.

На юге республики имеются значительные запасы гранитов, мраморов, известняков, кальцитосодержащих кварцитов, глиежей, базальтов, техногенных продуктов (отход сурьмяно-ртутной промышленности), которые могут быть использованы в качестве наполнителя цемента.

Для повышения технико-экономической эффективности производства и направленного регулирования свойств цемента при помоле на основе портландцементного клинкера применяют активные минеральные добавки (ГОСТ 24640-81)- неорганические природные или органические химические соединения или их смеси [6]. На таблице 2 дано переченъ активных минеральных добавок.

Таблица 2

Химический состав активных минеральных добавок (%)

добавка	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	П.п.п.
Трепел	78,8	10,0	2,9	2,1	0,2	0,3	5,3
Диатомит	84,9	3,0	1,2	2,1	0,4	0,3	7,7
Опока	81,1	7,0	4,1	1,6	1,2	0,4	3,9
Глиеж	75,2	13,2	4,7	1,4	0,9	0,7	2,5
Вулканический туф	66,0	11,9	1,5	5,8	0,6	0,5	11,1
Пемза	67,3	15,9	3,0	3,4	0,9	0,2	3,4
Трасс	69,3	12,4	2,5	1,7	0,4	-	8,1
Зола-унос	45,60	20-38	520	3-6	0,5-3,0	1-3	3-10

Итак, исследуемые прочностные показатели цементов с активными минеральными добавками, при твердении выявляются их строительно-технические свойства по сравнению с исходным портландцементом в растворах и бетонах.

Известные теории о твердения минеральных вяжущих веществ Ле-Шателье, Михаэлиса и А.А. Байкова [4] углублены и изучены многочисленными исследованиями зарубежных и отечественных ученых.

В частности, труды академика П.А. Ребиндера и его сотрудников являются развитием воззрений А.А. Байкова.

По П.А. Ребиндеру [6], процесс структурообразования протекает по следующей схеме: первичная дисперсная фаза (вяжущее вещество) растворяется в воде и образуется раствор, пересыщенный по отношению к кристаллам гидратного новообразования. Это приводит к выкристаллизации из раствора новой фазы кристаллического гидрата с образованием пространственной структуры твердения, т.е. искусственного камня.

Далее при образовании сложной пространственной структуры твердения в процессе выкристаллизовывания новообразования между отдельными кристаллами

гидратов возникают прочные кристаллизационные контакты и контакты срастания. Являясь местами непосредственного срастания беспорядочно расположенных кристаллов новообразований, эти контакты неизбежно обладают искаженной кристаллической решеткой и являются термодинамически неравновесными, что и определяет их повышенную растворимость по сравнению с правильно сформированными, достаточно крупными кристаллами тех же соединений.

Поэтому в условиях влажного хранения, то есть при сохранении водной среды в порах структуры твердения после окончания гидратации, развивается самопроизвольный процесс перекристаллизации, выражающийся в растворении кристаллизационных контактов и росте правильно сформированных свободных кристаллов. Скорость этого процесса тем больше, чем больше растворимость соединения, образующего структуру, чем выше пористость этой структуры и тем больше в ней кристаллизационных контактов.

Для достижения наибольшей прочности структуры твердения цемента необходимы оптимальные условия гидратации, обеспечивающие при минимальных напряжениях возникновение кристалликов новообразований достаточной величины, сопровождающих формирование и развитие его кристаллизационной структуры.

В свете рассмотренной теории отвердения на физико-механические свойства цемента оказывает влияние прочность и размер кристалликов, прочность межкристалльных контактов, объем пор и характеристика порового пространства.

Теоретическая прочность кристалликов обусловлена силами взаимодействия между атомами, составляющими его пространственную решетку и его значение для силикатных материалов достаточно высокое – порядка 2000-3000 МПа.

Согласно П.А. Ребиндеру [5], для формирования развитой кристаллизационной структуры необходимо определенное соотношение скоростей образования новой фазы (гидрата) и образования структуры.

Пространственные структуры могут сформироваться путем образования между частицами твердой фазы, непосредственно не соприкасаясь друг с другом, т.е. взаимодействуют между собой через тончайшие прослойки дисперсионной среды.

Прочность этих контактов определяется Ван-дер-ваальсовыми силами сцепления частиц через тончайшие прослойки дисперсионной среды, фиксированная толщина которых соответствует минимальной величине свободной поверхностной энергии системы.

По данным теоретических расчетов и экспериментальных исследований сила взаимодействия частиц твердой фазы в коагуляционных структурах составляет в среднем $10^{-10} \dots 10^{-9}$ Н. Эта величина определяет нижнюю границу сил сцепления между частицами твердой фазы в дисперсных системах. В зазоре между частицами, обусловленном непосредственно прилегающим к твердым поверхностям монослоями дисперсной среды, эта сила возрастает до $10^{-6} \dots 10^{-7}$ Н.

Главным признаком кристаллизационных структур, по сравнению с коагуляционными, является их высокая прочность, определяемая прочностью самих фазовых контактов между частицами.

Таким образом, прочность межкристалльных контактов играет значительную роль в формировании структуры цементного камня. Следовательно, при оптимизации состава и формирования структуры цементного камня необходимо стремиться к созданию таких условий, при которых образовывалось бы большое количество фазовых контактов. Эти условия можно достичь при снижении водоцементного соотношения, а использование в смешанных вяжущих наполнителей различного генезиса, дисперсности и структуры будет оказывать определенное влияние на соотношение образуемых межкристалльных контактов в объеме твердеющего цементного камня, что и обуславливает его прочность.

На прочность затвердевшего материала первостепенное влияние оказывает пористость структуры.

При заданной пористости, чем меньше размер пор, тем выше прочность. Причем при очень низкой пористости на механические свойства могут воздействовать преимущественно свойства твердой фазы, включая тип связи между кристаллами.

Установлена зависимость между прочностью R и пористостью P :

$$R = qIgK/P,$$

где: q и K – константы, зависящие от свойств исходных материалов, геометрии пор, степени срастания и неупорядоченности кристаллов.

В своей ранней теории Ле-Шателье представил гидратацию цемента через растворение безводных соединений, за которым следовало сцепление и осаждение кристаллов гидратированных соединений.

Несмотря на большое число работ в этой области, все еще остается неясным представление о механизме гидратации C_3S – главной фазы отверждения цемента. Для его объяснения предлагается принять в расчет некоторые стадии, через которые проходит процесс гидратации.

Можно отметить пять стадий на термокинетической кривой калориметрии в изотермических условиях (рис. 1).

На первой стадии, как только C_3S входит в контакт с водой, наблюдается сначала скачок скорости тепловыделения, а затем ее падение в течение 15-20 мин. Эта стадия называется преиндукционным периодом.

На второй стадии скорость реакции очень низка. Это – индукционный период. Он может длиться в течение нескольких часов. В это время цементное тесто сохраняет свою пластичность и удобоукладываемость. Предполагают, что первые две стадии, на которые удастся воздействовать с помощью добавок, оказывают влияние на последующую гидратацию C_3S .

На третьей стадии реакция протекает активно, с самоускорением, достигая к концу этой стадии максимальной скорости схватывания. Время, отвечающее началу схватывания, приблизительно совпадает с тем временем, когда скорость реакции начинает сильно возрастать, а время до конца схватывания – со временем завершения третьей стадии.

На четвертой стадии скорость тепловыделения C_3S постепенно уменьшается. Продолжается гидратация C_3S .

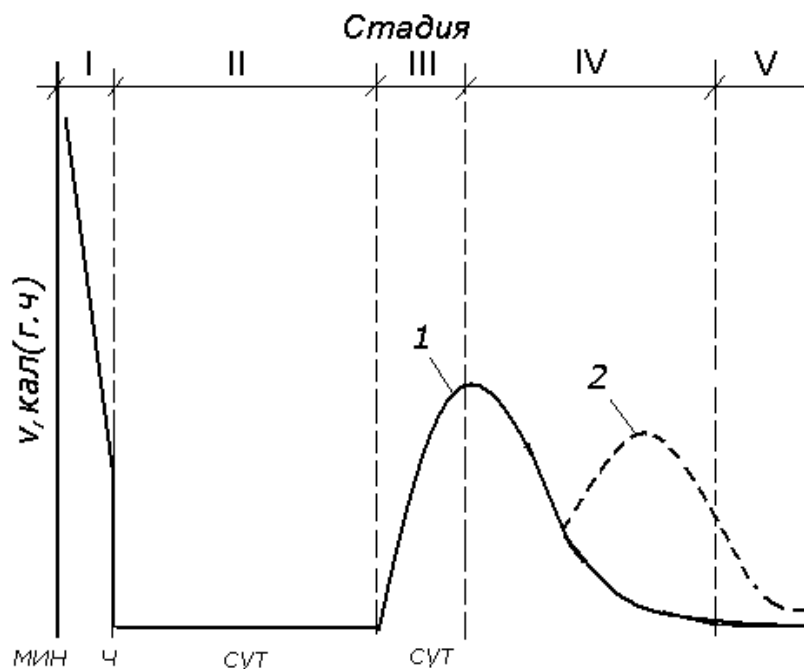


Рис.1. Термокинетические кривые (изменение скорости тепловыделения v во времени) для процессов гидратации C_3S (1) и портландцемента (2)

На последней – пятой стадии образуется лишь небольшое количество продуктов гидратации C_3S . Эта стадия контролируется процессом диффузии.

Наибольшее внимание исследователи уделяют к первым двум стадиям.

На первой, - как только C_3S входит в контакт с водой, в раствор переходят кальций и гидроксиды.

На второй стадии продолжается растворение C_3S , и pH растет до 12,5. Здесь образуется небольшое количество силикатов.

Более того, как будет достигнута определенная критическая концентрация кальция и гидроксидов, начинается быстрая гидратация C_3S с образованием $Ca(OH)_2$ и C-S-H (третья стадия).

В основном считается, что начальные продукты реакции образуются на поверхности C_3S , что замедляет дальнейшую реакцию. Возобновление реакции вызывается разрушением поверхностной пленки.

Согласно [1], первоначально гидраты имеют высокое отношение C/S – около 3, затем оно снижается 0,8...1,5 путем перехода ионов Ca в раствор.

Вторичные гидраты имеют свойства, позволяющие проникать ионам сквозь них, обеспечивая возможность прохождения быстрой реакции. Превращение первичных гидратов во вторичные происходит, очевидно, за счет процессов их зародышеобразования и роста кристаллов.

Конец индукционного периода объяснялся замедленным образованием зародышей CH . Обычно наблюдали быстрый рост кристаллов CH и в конце индукционного периода переход ионов Ca в раствор. Это, наводит на мысль, что осаждение CH связано с началом стадии ускорения отверждения цемента.

Гидросиликаты кальция – основные фазы цементного камня (помимо $Ca(OH)_2$). На ранней стадии гидратации C_3S образуются преимущественно гелеобразные гидросиликаты, часто покрывающие $AF-3$ - фазу или создающие на ней мембраны.

По морфологическим признакам $C-S-H$ – фазу удастся классифицировать на 4 типа [2].

Первый из них, образующийся в ранние сроки, представлены вытянутыми частицами. Описаны также иглообразные, призматические или тонкопластинчатые частицы размером в несколько мкм [2].

Второй тип $C-S-H$ – фазы сетчатые или ячеистые структуры, образованные во взаимосвязи с $C-S-H$ – фазой первого типа. В продуктах гидратации C_3S и C_2S их не обнаруживают, если только не используют добавки.

В цементном камне они не зафиксированы: в нем образуются частицы менее определенной морфологии длиной порядка 100 нм. Этот тип структур принято считать третьим по морфологическим признакам.

Четвертый тип – продукты гидратации, образующиеся в поздние сроки, плотноупакованные, неровные, формируются преимущественно в пространствах, ранее занятых зернами цемента.

Их обнаруживают также в продуктах гидратации C_3S . Описаны и $C-S-H$ – фазы, имеющие иную форму и различные морфологические типы $C-S-H$, образующиеся при гидратации цемента в течение разных сроков; через несколько минут (В), через 3 сут (С и Д, типы I и II), 7 сут (Е, видны массивные пластинки $Ca(OH)_2$) и 28 сут (F, тип III). Эталон – негидратированный цемент (А), представлены также негидратированный C_3S (G) и этот же мономинерал после кратковременной гидратации (Н), гидратации в течение 3,7 и 28 суток влажного хранения (соответственно I, J, K).

Многочисленные исследования показывают, что основная масса новообразований при взаимодействии цемента с водой возникает в виде гелевидных масс, состоящих преимущественно из субмикроскопических кристаллических частичек гидросиликатов кальция.

В общей гелевидной массе размещаются также непрореагировавшие остатки цементных зерен и относительно крупные кристаллы гидрата окиси кальция и некоторых других новообразований, видимые в оптический микроскоп.

Расчеты показали, что при полной гидратации трехкальциевого силиката образуется около 60% гидросиликатов типа CSH(B) и до 40 Ca(OH)₂, при гидратации же C₂S тех же соединений образуется соответственно 82 и 18 % (по массе). Эти цифры дают известное представление о соотношении в затвердевшей массе гелевидной и крупнокристаллической фаз.

Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть, что и те частички, которые слагают гель, характеризуются кристаллической структурой, однако исключительно высокая дисперсность обуславливает их коллоидные свойства.

Выводы:

На основе смешанных малоклинкерных цементов, полученных с использованием глинистых составляющих, и из тех же горных пород получены бетоны М 200, Мрз100, В-8.

Использование в бетонах химически активных заполнителей (известняк, глиеж, гранит) обуславливает достаточное сцепление с цементом и образуют прочные контактные зоны, за счет эпитаксии, т.е. срастания кристаллической решетки цементного камня.

Поверхность кремнесодержащих заполнителей с цементом образует прочную и плотную структуру за счет переплетения кристаллов гидрогранатов с волокнистыми гидросиликатами типа CSH (B).

Использованная литература

1. Астреева У.А. Изучение процессов гидратации цементов. – М.: Госстройиздат, 1961. – 64 с.
2. Выровой А.Н., Абдыкалыков А.А. Моделирование и оптимизация процессов структурообразования композиционных материалов. – Киев: Общество «Знание» УССР, 1985. – 49с.
3. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности //Новое в химии и технологии цемента. – М.: Госстройиздат, 1962. – 202с.
4. Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов // Труды НИИ цемента. – М. 1980 239с.
5. Курдовский В.С. Применение дифференциального термического анализа к исследованию вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1971, -146с.
6. Минеральная сырьевая база строительных материалов Кыргызской ССР: Справочник. / Составители: Н.В.Кулакова, Е.Н Заярнюк, В.А Сыницина. – Фрунзе: Илим, 1989. – 265с.