

## ТВЕРДЕНИЕ НИЗКООСНОВНЫХ ЦЕМЕНТОВ

*О. А. Мирюк, д.т.н.*

Рудненский индустриальный институт

Құрамындағы алиті төмен цементтердің гидратациялануы мен мықтылану ерекшеліктері анықталған. Цементтің әр түрлі мерзімдерде қатаюының мықтылық көрсеткіштері берілген. Жасы көпжылдық цемент тасының құрылымы мен гидраттар құрамы сипатталған. Орнықты тас қалыптасу үшін негізітөмен цементтердің артықшылықтары негізделген.

**Түйінді сөздер:** цемент, негізітөмен цементтер, цементтердің гидратациясы, цементтік тас.



The researchers have found out the features of hydration and cement hardening with impoverished alite. The article shows the examples of cement strength in various period of hardening. There were featured the hydrate consistence and age cement structure. They proved the advantages of low basic cements for hard stone.

**Key words:** cement, low basic cement, cement hydration, cement stone.

Низкоосновные цементы являются малоэнергоёмкими вяжущими с повышенным содержанием белита  $C_2S$  (использованы сокращения, принятые для силикатных материалов  $C - CaO$ ,  $S - SiO_2$ ,  $H - H_2O$ ). Уменьшение доли алита  $C_3S$  без ухудшения гидравлической способности клинкеров обеспечивает получение активных низкоосновных цементов. Высокие показатели технических характеристик низкоалитовых цементов достигаются регулированием вещественного состава и режима обжига сырьевой смеси.

Нашими исследованиями [1] доказана возможность получения активных низкоосновных цементов с использованием отходов обогащения скарново-магнетитовых руд. Особый интерес вызывает влияние изменений фазового состава клинкеров из техногенного сырья на

темпы гидратации, вид новообразований и прочность твердеющих цементов. Выполнено исследование твердения низкоосновных цементов с различным соотношением силикатов кальция.

Низкоосновные портландцементы получены из клинкеров, синтезированных спеканием сырьевых смесей известняка (72-74 %) с отходами обогащения скарно-магнетитовых руд (14-16 %); кремнеземсодержащей (11 %) и глиноземсодержащей (1 %) добавками, корректирующими значения силикатного  $n$  и алюминатного  $p$  модулей. Клинкеры различаются коэффициентом насыщения  $KH$  и содержанием основных фаз (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристика низкоосновных клинкеров**

Характеристики состава			Фазовый состав (по петрографии), %		
$KH$	$n$	$p$	алит	белит	промежуточная фаза
0,74	2,6	1,3	47	35	18
0,86	2,6	1,3	20	60	20

Цементы измельчались до 0,5-0,7 % остатка на сите № 008. Физико-механические свойства цементов определялись на образцах размером 10x10x60 мм, изготовленных из теста нормальной густоты (водоцементное отношение 0,26). Характер водного твердения образцов изучается в течение 23 лет. Фрагменты разрушенных при испытании образцов проанализированы с помощью дифрактометрического метода и электронной микроскопии.

Результаты механических испытаний (рис. 1) свидетельствуют о том, что в ранние сроки (3 сут.) гидравлическая активность цементов существенно зависит от величины  $KH$ . Прочностные показатели цемента с  $KH = 0,86$  в 1,7 раза превышают таковые цемента с  $KH = 0,74$ . В последующий период (7-28 сут.) физико-механические свойства цементов с различным содержанием алита сопоставимы между собой и с контрольными показателями (прочность аналогичных образцов портландцемента М-400 в указанные сроки соответственно равна 55 и 72 МПа).

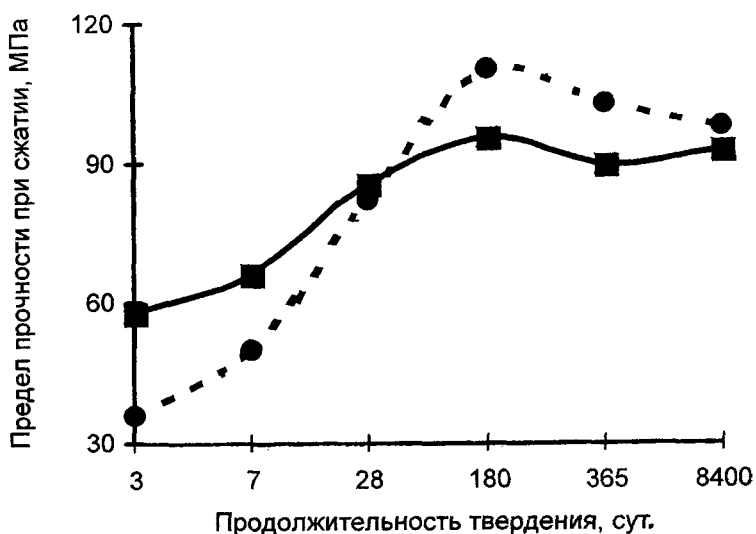


Рис. 1. Влияние состава клинкера на прочность цементного камня:  
 ■ - КН=0,86; ● - КН=0,74

Степень гидратации клинкерных фаз определена по изменению высоты аналитических дифракционных максимумов. Количество негидратированного белита рассчитано приблизительно по разности интенсивности совместных отражений алита и белита  $d = 0,278; 0,219$  нм и самостоятельного отражения алита  $d = 0,176$  нм.

Характер гидратации силикатов кальция синтезированных клинкеров предопределен особенностями формирования и кристаллизации фаз. Высокая активность алита характерна для цементов с низким содержанием  $C_3S$  (табл. 2). По данным [2], гелеобразные продукты гидратации белита адсорбируют ионы кальция из пересыщенного раствора и, как следствие, способствуют сохранению активности взаимодействия других фаз клинкера с водой. Одновременно алит активизирует гидратацию белита: при интенсивном гидролизе  $C_3S$  восстанавливается степень пересыщения, необходимая для быстрого образования и роста зародышей. Процесс сопровождается обильным выделением портландита  $Ca(OH)_2$ , что активизирует твердение белита. Сравнение гидратированных цементов (табл. 2) показывает, что с повышением КН скорость ранней гидратации белита возрастает почти вдвое.

Характеристика гидратационной активности силикатов кальция

Коэффициент насыщения, КН	Степень гидратации фаз, %, в возрасте, сут.							
	алит				белит			
	1	3	7	28	1	3	7	28
0,74	30	60	78	88	3	7	15	32
0,86	25	55	70	80	5	12	17	36

По результатам физико-химических исследований сформированы представления о характере твердения низкоосновных цементов. Активное начало гидратации алита обеспечивает выделение основной массы гидроксида кальция на ранних стадиях. Это обуславливает преимущественное участие портландита в формировании первичного кристаллического каркаса. Такой механизм гидратообразования благоприятен для упрочнения твердеющей массы. Поскольку в более поздний период, когда выделяются вторичные гидраты, для достижения высокой прочности необходим плавный ход кристаллизации портландита, способствующий равномерному распределению новообразований в структуре камня. Обилие геля, образующегося главным образом при гидратации белита, обусловлено замедленным, растянутым по времени характером формирования гидросиликатов кальция.

Стабильному упрочнению низкоосновных цементов (рис. 1) способствует вовлечение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в состав гидросиликатов кальция. Содержание портландита, практически одинаковое к 28 сут. гидратации для различных цементов, уменьшается в камне пониженной основности при длительном твердении. Следовательно, определяющим фактором в синтезе прочности камня низкоосновных цементов является активная гидратация алита, обеспечивающая появление значительных количеств портландита, который инициирует гидратацию белита, формирует каркас цементного камня.

Исследования состава и структуры цементного камня многолетнего твердения выявили, что кристаллическую основу гидратов составляет портландит. Сопоставимое содержание портландита в затвердевших цементах различного состава обусловлено карбонизацией части

гидроксида кальция в камне с  $KH = 0,86$  (рис. 2). Сохранению легко-растворимого портландита при продолжительном пребывании в воде

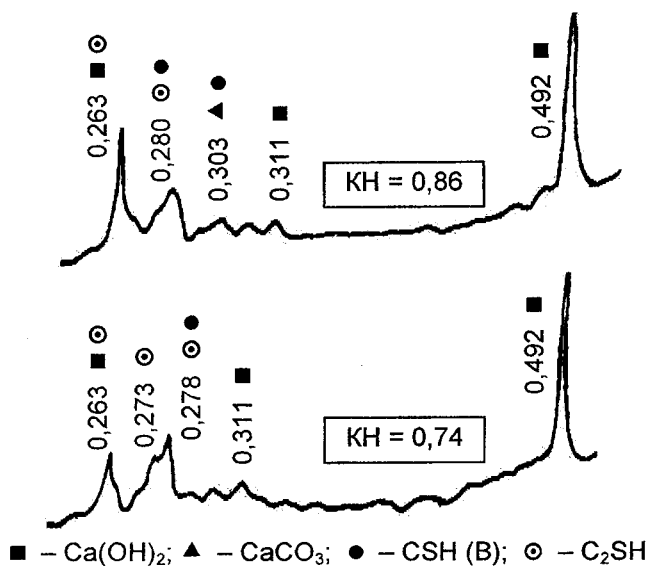


Рис. 2. Дифрактограммы цементного камня различного состава в возрасте 23 лет

способствует плотное строение камня. Неправильная форма большинства агрегатов указывает на скрытокристаллическое состояние гидросиликатов кальция – доминирующего продукта гидратации цемента, представленных соединениями различного состава и строения. Для камня из цемента с повышенным содержанием алита характерна структурно-морфологическая неоднородность, обусловленная различиями стадий роста и срастания частиц новообразований.

Таким образом, выявлены особенности гидратообразования и твердения цементов с пониженным содержанием алита – фазы высокотемпературного синтеза. Повышенная скорость гидратации алита, обусловленная ограниченным содержанием фазы, обеспечивает интенсив-

ное выделение портландита - основы кристаллического каркаса цементного камня и инициатора твердения белита. Постепенный темп образования и скрытокристаллическое состояние большинства гидросиликатов кальция способствуют формированию плотного конгломерата. Блочное строение цементного камня многолетнего твердения характеризуется тесным контактом гидратов, заполнением порового пространства мельчайшими частицами геля и обеспечивает стабильность упрочнения и повышенную коррозионную устойчивость структуры.

Высокие технические характеристики и долговечность затвердевшего камня подтверждают целесообразность развития ресурсосберегающей технологии низкоосновных цементов с использованием технологического сырья.

### Литература

1. *Мирюк О. А.* Тонкомолотые модифицированные низкоосновные цементы // Вестник Нац. инж. акад. РК. - 2006. - № 2. - С. 118-121.
2. *Тимашев В. В., Пантелеев А. С.* Роль гелеобразной и кристаллической фаз в твердении цемента // Тр. МХТИ. - 1961. - Вып. 36. - С. 94-110.