

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ
МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ
ЮГА КЫРГЫЗСТАНА**

Бул макалада Кыргыз Республикасынын жергиликтүү ресурстарын колдонуу менен, химиялык жана фазалык курамы, теориялык жана эксперименттик жыйынтыктары сапатына дал келе турган универсал цементти чыгаруу мүмкүнчүлүгү бар экендигин тастыктаган маселелер каралат.

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

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.

Повышение темпов роста жилищно-гражданского строительства в республике обуславливает высокий спрос на вяжущие материалы, в ряду которых особое место занимает цемент. Несмотря на то, что на юге республики строятся два цементного завода, дефицит в поставках населению цемента не уменьшается.

Так как производство цемента является энергоемким и дорогостоящим процессом, то не все потребители имеют возможность приобретать такую продукцию. Поэтому для обеспечения строительства вяжущими материалами является актуальной разработка композиционных малоклинкерных вяжущих веществ, которые не уступают по прочности, основным физико-механическим характеристикам и требованиям технической документации к цементам, но дешевле по стоимости.

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 проведения исследований были использованы портландцемент Кувасайского цементного завода, а в качестве добавки в смешанные малоклинкерные вяжущие были взяты тонкоизмельченная мука из гранита, известняка и глиежа, химический состав которых приведен в табл. 1.

В табл. 2, 3 приведены физико-механические свойства портландцемента и минералогический состав клинкеров Кувасайского цементного завода.

Научная концепция создания композиционных малоклинкерных вяжущих базируется на следующих положениях: соотношение между компонентами должно обеспечивать заданные свойства и долговечность; компоненты должны иметь определенную тонкость помола (удельную поверхность), при которой обеспечивается оптимальная водопотребность, плотность и требуемые физико-механические свойства; улучшение и регулирование свойств вяжущего обеспечивается введением химических добавок.

Согласно этой концепции композиционные малоклинкерные вяжущие должны представлять собой тонкодисперсную гомогенную смесь нескольких компонентов, которые должны обеспечивать рост прочности, долговечности сложившейся структуры и другие необходимые свойства. В связи с вышеизложенным сырьевые материалы предварительно измельчались до тонкости помола соответствующей полному прохождению через сито 008.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых материалов

№	Материалы	Содержание оксидов
---	-----------	--------------------

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	ппп
1	Известняк Озгурушского месторождения	13,25	2,69	1,81	44,22	1,16	0,31	0,40	-	-	0,46	35,69
	Кувасайский клинкер	23,07	4,32	4,89	63,14	-	2,84	0,74	-	-	0,60	-
4	Гипс Чангырташ. месторожд.	0,5	0,43	0,26	40,6	-	0,09	-	-	-	58,0	-
5	Гранит Кара- Кульского месторожд.	59,07	16,76	9,4	2,91	0,56	3,46	4,59	0,63	-	0,06	2,55
6	Глиеж Кызыл- Кийского месторожд.	64,25	22,64	3,86	1,54	1,44	-	-	0,66	0,1	-	6,29

Таблица 2

Физико-механические свойства портландцемента

Наименование материала	Норм. густота НГ, %	Тонкость помола, %	Сроки схватывания		28-сут. предел прочности при, МПа	
			начало час, мин	конец час, мин	изгибе	сжатии
Кувасайский цементный завод	22,0	88	2ч 46м	4ч 30м	7,5	48,3

Таблица 3.

Минералогический состав клинкеров

№	Клинкер	Содержание минералов, %			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
2	Кувасайский	58	19	3	15

Было исследовано влияние наполнителей различного химико-минералогического состава известковой, гранитной муки и измельченного глиежа на свойства портландцемента.

Результаты исследований приведены в табл. 4.

Добавка глиежа свыше 20 % ведет к некоторому снижению прочности. При добавке глиежа до 30...40 % марочность цемента снижается на порядок (цемент М500 достигает прочности, соответствующей М400).

Добавка наполнителей ускоряет сроки схватывания: с известковой и гранитной добавкой характер изменения сроков схватывания идентичен, а глиеж более ускоряет схватывание цемента, особенно при содержании его свыше 20 %.

Таким образом, при получении смешанных малоклинкерных цементов в качестве наполнителей могут быть использованы известковая и гранитная породы, которые обеспечивают достаточно высокие прочности при добавке их до 40 %, а также глиеж при добавке его до 30 %.

Таблица 4.

Влияние вида и количества наполнителей на свойства портландцемента

Вид наполнителя	Количество наполнителя, % от массы цемента	НГ, %	Сроки схватывания		Предел прочности, МПа	
			начало, ч мин	конец, ч мин	на изгиб	на сжатие
ПЦ М500	-	24,5	3. 8	4. 45	8,2	47,2
Известковая мука	10	24,0	3. 05	4. 30	8,20	46,5
	15	23,0	3. 00	4. 25	7,01	46,3
	20	22,5	2. 35	4. 00	6,03	46,8
	30	20,8	2. 25	4. 00	5,95	45,8
	40	20,7	2. 20	4. 30	5,4	39,4
Гранитная мука	10	25,5	3. 5	4. 25	8,4	50,0
	15	26,5	2. 50	4. 40	8,3	48,5
	20	27,0	2. 35	4. 50	8,1	47,3
	30	29,5	2. 20	4. 55	7,3	43,8
	40	30,0	2. 00	5. 20	6,4	39,3
Измельченный глиеж	10	24,5	3. 50	4. 30	8,6	50,4
	15	25,3	2. 45	4. 45	8,2	50,2
	20	25,4	2. 40	4. 37	8,9	49,1
	30	26,2	2. 25	4. 22	8,0	48,2
	40	26,8	2. 15	4. 05	7,2	41,3

При работе цемента в бетоне одной из важных характеристик является его сцепление (адгезионная прочность) с поверхностью заполнителя. Так как в производстве бетонов в качестве заполнителей используется гранитный и известковый щебень, нами было исследовано сцепление портландцемента с микрозаполнителем с поверхностью известковой и гранитной плитки, имеющей шероховатую поверхность. Сила отрыва цементного камня от поверхности пластинок характеризует адгезионную прочность вяжущего (сцепление с заполнителем).

Результаты исследований приведены в табл. 5.

Из результатов исследования выявлено, что добавка наполнителей в портландцемент оказывает неоднозначное влияние на адгезионную прочность цемента с заполнителем.

Сцепление портландцемента без добавки с поверхностью карбонатного заполнителя (2,9) несколько выше, чем с поверхностью гранитного, что объясняется активностью известняка.

Добавка известковой муки в цемент до 20 % повышает адгезионную прочность до 3,2 МПа, а затем идет ее снижение.

Известно, что адгезия цемента зависит от химической активности продуктов гидратации цементов по отношению к заполнителю, наличия развитой и плотной коллоидной фазы в этих продуктах и отсутствия водоотделения при твердении цементов.

По мнению большинства ученых, оптимальное количество пылевидной фракции известняка положительно влияет на качество растворов и бетонов. В период формирования коагуляционной структуры вяжущей системы присутствие мелких частиц карбоната кальция способствует повышению количества коагуляционных контактов, что характерно для дисперсных микрозаполнителей, устраняет вредное влияние водоотделения, препятствует седиментационным процессам.

Таблица 5.

Влияние содержания добавок на адгезионную прочность портландцемента с поверхностью заполнителя

Вид наполнителя в цементе	Адгезионная прочность, МПа					
	Содержание наполнителя, %					
	0	10	15	20	30	40

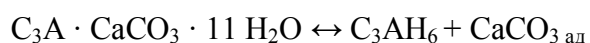
Без добавки	2,9/2,7	-	-	-	-	-
Известковая мука	-	2,9/2,8	3,1/2,9	3,2/3,0	2,8/2,6	2,6/2,3
Гранитная мука	2,9/2,7	2,8/2,7	2,6/2,5	2,2/2,1	1,8/1,6	16,1/1,2
Глиеж измельченный	2,9/2,7	3,0/2,9	3,2/3,0	3,4/3,2	3,2/3,0	3,0/2,9

Исследования показали, что характер взаимодействия между продуктами гидратации цемента и известняка обусловлен химическими и физико-химическими факторами.

Причем, если при гидратации C_3S , β - C_2S происходят только количественные изменения, то при реакции с алюмосодержащими фазами клинкера основным продуктом гидратации является гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК) состава $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11 H_2O$. Кроме того, В.В. Тимашевым и В.И. Колбасовым обнаружены образования в системе $C_3A \cdot CaCO_3$ ад $\cdot C_3A \cdot Ca(OH)_2$, а также гидрокарбоферрит на контакте с известковым заполнителем, причем основное значение имеет моногидрокарбоалюминат кальция $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11 H_2O$.

При затворении водой смеси C_3A и C_4AF с карбонатной добавкой, при условии, что размер зерен карбоната кальция находится в пределах 0-42 мкм, ГКАК является единственной фазой новообразований.

При наличии более крупных зерен образуется небольшое количество C_3AH_6 . Это соединение находится в неподвижном равновесии.



Появление в составе новообразований гидрокарбоалюмината кальция, снижение за счет этого количества гидроалюмината кальция, прочные эпитаксиальные контакты срастания $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$, кристаллизация вторичного кальция в присутствии карбоната кальция в вяжущем показаны во многих работах.

Карбонатные частицы обладают способностью образовывать кристаллизационно-конденсационные контакты с новообразованием цемента.

Цементы с содержанием гранитной муки характеризуются более низким сцеплением с поверхностью заполнителя. Активность магматических пород определяется содержанием стеклофазы и количественным соотношением ее к кристаллической составляющей. В частности, рассматриваемая гранитная порода характеризуется невысоким содержанием стеклофазы и механизм гидратации определяется протеканием кислотно-основных реакций на поверхности частиц. Количественное содержание

гелеобразных продуктов лимитируется содержанием клинкерных материалов, с чем и связано снижение адгезионной прочности цемента с повышением содержания гранитного наполнителя в цементе.

Цемент с добавкой глиежа характеризуется более высоким сцеплением с поверхностью заполнителя, что можно объяснить свойствами глиежа. Глиеж обладает отчетливо выраженными адсорбционными и структурообразующими свойствами и улучшает адгезию к различным поверхностям, ликвидируя усадочные деформации.

В контактной зоне образуются гидросиликаты тоберморитоподобного типа, а также гидрогранаты с повышенным содержанием SiO_2 . Остроугольные кристаллы гидрогранатов и волокнистые гидросиликаты CSH(B) при переплетении между собой, а также с клинкерными минералами создают монолитный сросток. Поэтому даже при содержании глиежа в цементе до 40 % адгезионная прочность цемента остается выше ее значения бездобавочного цемента (3,0 МПа).

Таким образом, использование в качестве наполнителя известковой муки и глиежа повышает адгезионную прочность цемента с заполнителем. Гранитная мука незначительно снижает сцепление цемента с заполнителем.

Используемые в качестве наполнителя природные материалы известняк, глиеж, гранит отличаются генезисом и основными физико-механическими характеристиками. Поэтому и характер воздействия их на процесс структурообразования цементного камня различен, чем и объясняется изменение прочностных характеристик малоклинкерных цементов.

Гранит относится к породам вулканического происхождения, которые отличаются от осадочных большим разнообразием по составу, структуре, текстуре, а также сложностью самого состава.

На рентгенограммах цемента с гранитом наблюдаются отражения волокнистых гидросиликатов типа $\text{C}_3\text{SH(B)}$ с $d=1,83; 2,75; 3,02$ а также низкоосновных гидросиликатов кальция с $d=1,537; 1,66; 1,83; 2,25; 2,77; 2,94; 3,02$, которые характеризуются более высокими прочностями, что подтверждает упрочняющее воздействие гранита на портландцемент.

Дифференциально-термические исследования подтверждают активность гранита по отношению к клинкерным минералам. Эндотермический эффект при 560°C , характерный для Ca(OH)_2 исчезает в продуктах гидратации цемента с гранитом. Возникновение тоберморитоподобной фазы подтверждается наличием глубокого эндоэффекта при 150°C , а экзоэффект при $855\dots 860^\circ\text{C}$ показывает образование

волокнистых гидросиликатов кальция типа CSH(B). С повышением количества гранита указанные процессы усугубляются.

Таким образом, генезис природных материалов определяет их свойства и обуславливает различный механизм структурообразования при использовании их в качестве наполнителя в цементы.

ВЫВОДЫ

1. При получении смешанных малоклинкерных цементов в качестве наполнителей могут быть использованы известковая и гранитная породы, которые обеспечивают достаточно высокие прочности при добавке их до 40 %, а глиеж – 30 %..

2. Генезис природных материалов определяет их свойства и обуславливает различный механизм структурообразования при использовании их в качестве наполнителя в цементы.

3. Использование в качестве наполнителя известковой муки повышает адгезионную прочность цемента с заполнителем, что обусловлено характером взаимодействия между продуктами гидратации цемента и известняка.

4. Цемент с добавкой глиежа характеризуется более высоким сцеплением с поверхностью заполнителя, что можно объяснить отчетливо выраженными адсорбционными и структурообразующими свойствами глиежа, что улучшает адгезию к различным поверхностям, ликвидируя усадочные деформации.

5. Цементы с содержанием гранитной муки характеризуются более низким сцеплением с поверхностью заполнителя, так как гранитная порода характеризуется невысоким содержанием стеклофазы, что обуславливает протекание кислотно-основных реакций и снижение адгезионной прочности цемента с повышением содержания гранитного наполнителя в цементе.

Список литературы

1. 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.
2. Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов // Труды НИИ цемента. – М., 1980. – 239 с.

3. Минеральная сырьевая база строительных материалов Кыргызской ССР: Справочник. / Составители: Н.В.Кулакова, Е.Н.Заярнюк, В.А.Сыницина. – Фрунзе: Илим, 1989. – 265 с.
4. Курдовский В.С. Применение дифференциального термического анализа к исследованию вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1971. –146 с.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ
МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ
ЮГА КЫРГЫЗСТАНА**

Бул макалада Кыргыз Республикасынын жергиликтүү ресурстарын колдонуу менен, химиялык жана фазалык курамы, теориялык жана эксперименттик жыйынтыктары сапатына дал келе турган универсал цементти чыгаруу мүмкүнчүлүгү бар экендигин тастыктаган маселелер каралат.

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

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.

Повышение темпов роста жилищно-гражданского строительства в республике обуславливает высокий спрос на вяжущие материалы, в ряду которых особое место занимает цемент. Несмотря на то, что на юге республики строятся два цементного завода, дефицит в поставках населению цемента не уменьшается.

Так как производство цемента является энергоемким и дорогостоящим процессом, то не все потребители имеют возможность приобретать такую продукцию. Поэтому для

обеспечения строительства вяжущими материалами является актуальной разработкой композиционных малоклинкерных вяжущих веществ, которые не уступают по прочности, основным физико-механическим характеристикам и требованиям технической документации к цементам, но дешевле по стоимости.

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 проведения исследований были использованы портландцемент Кувасайского цементного завода, а в качестве добавки в смешанные малоклинкерные вяжущие были взяты тонкоизмельченная мука из гранита, известняка и глиежа, химический состав которых приведен в табл. 1.

В табл. 2, 3 приведены физико-механические свойства портландцемента и минералогический состав клинкеров Кувасайского цементного завода.

Научная концепция создания композиционных малоклинкерных вяжущих базируется на следующих положениях: соотношение между компонентами должно обеспечивать заданные свойства и долговечность; компоненты должны иметь определенную тонкость помола (удельную поверхность), при которой обеспечивается оптимальная водопотребность, плотность и требуемые физико-механические свойства; улучшение и регулирование свойств вяжущего обеспечивается введением химических добавок.

Согласно этой концепции композиционные малоклинкерные вяжущие должны представлять собой тонкодисперсную гомогенную смесь нескольких компонентов, которые должны обеспечивать рост прочности, долговечности сложившейся структуры и другие необходимые свойства. В связи с вышеизложенным сырьевые материалы предварительно измельчались до тонкости помола соответствующей полному прохождению через сито 008.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых материалов

№	Материалы	Содержание оксидов										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	ппп
1	Известняк Озгурушского месторождения	13,25	2,69	1,81	44,22	1,16	0,31	0,40	-	-	0,46	35,69
	Кувасайский клинкер	23,07	4,32	4,89	63,14	-	2,84	0,74	-	-	0,60	-
4	Гипс Чангырташ. месторожд.	0,5	0,43	0,26	40,6	-	0,09	-	-	-	58,0	-
5	Гранит Кара- Кульского месторожд.	59,07	16,76	9,4	2,91	0,56	3,46	4,59	0,63	-	0,06	2,55
6	Глиеж Кызыл- Кийского месторожд.	64,25	22,64	3,86	1,54	1,44	-	-	0,66	0,1	-	6,29

Таблица 2

Физико-механические свойства портландцемента

Наименование материала	Норм. густота НГ, %	Тонкость помола, %	Сроки схватывания		28-сут. предел прочности при, МПа	
			начало час, мин	конец час, мин	изгибе	сжатии
Кувасайский цементный завод	22,0	88	2ч 46м	4ч 30м	7,5	48,3

Таблица 3.

Минералогический состав клинкеров

№	Клинкер	Содержание минералов, %			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF

2	Кувасайский	58	19	3	15
---	-------------	----	----	---	----

Было исследовано влияние наполнителей различного химико-минералогического состава известковой, гранитной муки и измельченного глиежа на свойства портландцемента.

Результаты исследований приведены в табл. 4.

Добавка глиежа свыше 20 % ведет к некоторому снижению прочности. При добавке глиежа до 30...40 % марочность цемента снижается на порядок (цемент М500 достигает прочности, соответствующей М400).

Добавка наполнителей ускоряет сроки схватывания: с известковой и гранитной добавкой характер изменения сроков схватывания идентичен, а глиеж более ускоряет схватывание цемента, особенно при содержании его свыше 20 %.

Таким образом, при получении смешанных малоклинкерных цементов в качестве наполнителей могут быть использованы известковая и гранитная породы, которые обеспечивают достаточно высокие прочности при добавке их до 40 %, а также глиеж при добавке его до 30 %.

Таблица 4.

Влияние вида и количества наполнителей на свойства портландцемента

Вид наполнителя	Количество наполнителя, % от массы цемента	НГ, %	Сроки схватывания		Предел прочности, МПа	
			начало, ч мин	конец, ч мин	на изгиб	на сжатие
ПЦ М500	-	24,5	3. 8	4. 45	8,2	47,2
Известковая мука	10	24,0	3. 05	4. 30	8,20	46,5
	15	23,0	3. 00	4. 25	7,01	46,3
	20	22,5	2. 35	4. 00	6,03	46,8
	30	20,8	2. 25	4. 00	5,95	45,8
	40	20,7	2. 20	4. 30	5,4	39,4
Гранитная мука	10	25,5	3. 5	4. 25	8,4	50,0
	15	26,5	2. 50	4. 40	8,3	48,5
	20	27,0	2. 35	4. 50	8,1	47,3
	30	29,5	2. 20	4. 55	7,3	43,8
	40	30,0	2. 00	5. 20	6,4	39,3

Измельченный глиеж	10	24,5	3. 50	4. 30	8,6	50,4
	15	25,3	2. 45	4. 45	8,2	50,2
	20	25,4	2. 40	4. 37	8,9	49,1
	30	26,2	2. 25	4. 22	8,0	48,2
	40	26,8	2. 15	4. 05	7,2	41,3

При работе цемента в бетоне одной из важных характеристик является его сцепление (адгезионная прочность) с поверхностью заполнителя. Так как в производстве бетонов в качестве заполнителей используется гранитный и известковый щебень, нами было исследовано сцепление портландцемента с микрозаполнителем с поверхностью известковой и гранитной плитки, имеющей шероховатую поверхность. Сила отрыва цементного камня от поверхности пластинок характеризует адгезионную прочность вяжущего (сцепление с заполнителем).

Результаты исследований приведены в табл. 5.

Из результатов исследования выявлено, что добавка наполнителей в портландцемент оказывает неоднозначное влияние на адгезионную прочность цемента с заполнителем.

Сцепление портландцемента без добавки с поверхностью карбонатного заполнителя (2,9) несколько выше, чем с поверхностью гранитного, что объясняется активностью известняка.

Добавка известковой муки в цемент до 20 % повышает адгезионную прочность до 3,2 МПа, а затем идет ее снижение.

Известно, что адгезия цемента зависит от химической активности продуктов гидратации цементов по отношению к заполнителю, наличия развитой и плотной коллоидной фазы в этих продуктах и отсутствия водоотделения при твердении цементов.

По мнению большинства ученых, оптимальное количество пылевидной фракции известняка положительно влияет на качество растворов и бетонов. В период формирования коагуляционной структуры вяжущей системы присутствие мелких частиц карбоната кальция способствует повышению количества коагуляционных контактов, что характерно для дисперсных микрозаполнителей, устраняет вредное влияние водоотделения, препятствует седиментационным процессам.

Таблица 5.

Влияние содержания добавок на адгезионную прочность портландцемента с
поверхностью заполнителя

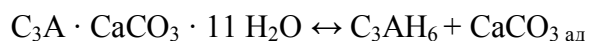
Вид наполнителя в цементе	Адгезионная прочность, МПа					
	Содержание наполнителя, %					
	0	10	15	20	30	40
Без добавки	2,9/2,7	-	-	-	-	-
Известковая мука	-	2,9/2,8	3,1/2,9	3,2/3,0	2,8/2,6	2,6/2,3
Гранитная мука	2,9/2,7	2,8/2,7	2,6/2,5	2,2/2,1	1,8/1,6	1,6/1,2
Глиеж измельченный	2,9/2,7	3,0/2,9	3,2/3,0	3,4/3,2	3,2/3,0	3,0/2,9

Исследования показали, что характер взаимодействия между продуктами гидратации цемента и известняка обусловлен химическими и физико-химическими факторами.

Причем, если при гидратации C_3S , β - C_2S происходят только количественные изменения, то при реакции с алюмосодержащими фазами клинкера основным продуктом гидратации является гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК) состава $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11 H_2O$. Кроме того, В.В. Тимашевым и В.И. Колбасовым обнаружены образования в системе $C_3A \cdot CaCO_3$ ад · $C_3A \cdot Ca(OH)_2$, а также гидрокарбоферрит на контакте с известковым заполнителем, причем основное значение имеет моногидрокарбоалюминат кальция $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11 H_2O$.

При затворении водой смеси C_3A и C_4AF с карбонатной добавкой, при условии, что размер зерен карбоната кальция находится в пределах 0-42 мкм, ГКАК является единственной фазой новообразований.

При наличии более крупных зерен образуется небольшое количество C_3AH_6 . Это соединение находится в неподвижном равновесии.



Появление в составе новообразований гидрокарбоалюмината кальция, снижение за счет этого количества гидроалюмината кальция, прочные эпитаксиальные контакты срастания $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$, кристаллизация вторичного кальция в присутствии карбоната кальция в вяжущем показаны во многих работах.

Карбонатные частицы обладают способностью образовывать кристаллизационно-конденсационные контакты с новообразованием цемента.

Цементы с содержанием гранитной муки характеризуются более низким сцеплением с поверхностью заполнителя. Активность магматических пород определяется содержанием стеклофазы и количественным соотношением ее к кристаллической составляющей. В частности, рассматриваемая гранитная порода характеризуется невысоким содержанием стеклофазы и механизм гидратации определяется протеканием кислотно-основных реакций на поверхности частиц. Количественное содержание гелеобразных продуктов лимитируется содержанием клинкерных материалов, с чем и связано снижение адгезионной прочности цемента с повышением содержания гранитного наполнителя в цементе.

Цемент с добавкой глиежа характеризуется более высоким сцеплением с поверхностью заполнителя, что можно объяснить свойствами глиежа. Глиеж обладает отчетливо выраженными адсорбционными и структурообразующими свойствами и улучшает адгезию к различным поверхностям, ликвидируя усадочные деформации.

В контактной зоне образуются гидросиликаты тоберморитоподобного типа, а также гидрогранаты с повышенным содержанием SiO_2 . Остроугольные кристаллы гидрогранатов и волокнистые гидросиликаты $\text{CSH}(\text{V})$ при переплетении между собой, а также с клинкерными минералами создают монолитный сросток. Поэтому даже при содержании глиежа в цементе до 40 % адгезионная прочность цемента остается выше ее значения бездобавочного цемента (3,0 МПа).

Таким образом, использование в качестве наполнителя известковой муки и глиежа повышает адгезионную прочность цемента с заполнителем. Гранитная мука незначительно снижает сцепление цемента с заполнителем.

Используемые в качестве наполнителя природные материалы известняк, глиеж, гранит отличаются генезисом и основными физико-механическими характеристиками. Поэтому и характер воздействия их на процесс структурообразования цементного камня различен, чем и объясняется изменение прочностных характеристик малоклинкерных цементов.

Гранит относится к породам вулканического происхождения, которые отличаются от осадочных большим разнообразием по составу, структуре, текстуре, а также сложностью самого состава.

На рентгенограммах цемента с гранитом наблюдаются отражения волокнистых гидросиликатов типа $\text{C}_3\text{SH}(\text{V})$ с $d=1,83; 2,75; 3,02$ а также низкоосновных гидросиликатов кальция с $d=1,537; 1,66; 1,83; 2,25; 2,77; 2,94; 3,02$, которые характеризуются более высокими прочностями, что подтверждает упрочняющее воздействие гранита на портландцемент.

Дифференциально-термические исследования подтверждают активность гранита по отношению к клинкерным минералам. Эндотермический эффект при 560°C , характерный для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ исчезает в продуктах гидратации цемента с гранитом. Возникновение тоберморитоподобной фазы подтверждается наличием глубокого эндоэффекта при 150°C , а экзоэффект при $855\text{...}860^{\circ}\text{C}$ показывает образование волокнистых гидросиликатов кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$. С повышением количества гранита указанные процессы усугубляются.

Таким образом, генезис природных материалов определяет их свойства и обуславливает различный механизм структурообразования при использовании их в качестве наполнителя в цементах.

ВЫВОДЫ

1. При получении смешанных малоклинкерных цементов в качестве наполнителей могут быть использованы известковая и гранитная породы, которые обеспечивают достаточно высокие прочности при добавке их до 40 %, а глиеж – 30 %..

2. Генезис природных материалов определяет их свойства и обуславливает различный механизм структурообразования при использовании их в качестве наполнителя в цементах.

3. Использование в качестве наполнителя известковой муки повышает адгезионную прочность цемента с заполнителем, что обусловлено характером взаимодействия между продуктами гидратации цемента и известняка.

4. Цемент с добавкой глиежа характеризуется более высоким сцеплением с поверхностью заполнителя, что можно объяснить отчетливо выраженными адсорбционными и структурообразующими свойствами глиежа, что улучшает адгезию к различным поверхностям, ликвидируя усадочные деформации.

5. Цементы с содержанием гранитной муки характеризуются более низким сцеплением с поверхностью заполнителя, так как гранитная порода характеризуется невысоким содержанием стеклофазы, что обуславливает протекание кислотно-основных реакций и снижение адгезионной прочности цемента с повышением содержания гранитного наполнителя в цементе.

Список литературы

5. 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.
6. Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов // Труды НИИ цемента. – М., 1980. – 239 с.
7. Минеральная сырьевая база строительных материалов Кыргызской ССР: Справочник. / Составители: Н.В.Кулакова, Е.Н Заярнюк, В.А Сыницина. – Фрунзе: Илим, 1989. – 265 с.
8. Курдовский В.С. Применение дифференциального термического анализа к исследованию вяжущих материалов. – М.: Стройиздат , 1971. –146 с.