

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Алтайский государственный
технический университет им. И.И.Ползунова»**

На правах рукописи

Малова Елена Юрьевна

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С
КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ И БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:
доктор техн. наук, проф.
В.К.Козлова**

Барнаул 2015

Оглавление

Введение и характеристика работы	4
1. Композиционные портландцементы с карбонатными добавками и использование карбонатных пород в производстве строительных материалов	10
1.1. Характеристика композиционных портландцементов	10
1.2. Использование карбонатных пород в производстве строительных материалов	13
1.3. Опыт использования карбонатных добавок за рубежом	21
1.4. Выводы.....	24
2. Методы исследований и характеристика применяемых материалов	26
2.1. Методы исследований	26
2.1.1. Изготовление исследованных композиционных портландцементов	26
2.1.3. Методы определения физико-механических свойств.....	29
2.1.4. Методы определения коррозионной стойкости цементного камня	33
2.2. Характеристика применяемых материалов.....	36
3. Получение, состав и свойства композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками	47
3.1. Размолоспособность смесей и гранулометрический состав получаемых экспериментальных портландцементов	48
3.2. Водопотребность и сроки схватывания портландцементов с карбонатсодержащими добавками.....	54
3.3. Водоотделение портландцементов с карбонатсодержащими добавками	58
3.4. Контракция цементов с карбонатсодержащими комплексными добавками....	61
3.5. Усадочные деформации при твердении цементного камня	64
3.6. Пористость цементного камня, полученного при гидратации портландцементов с карбонатными добавками.....	66

3.7. Влияние состава композиционных портландцементов и условий твердения на прочность	70
3.8. Выводы.....	79
4. Особенности состава продуктов гидратации портландцементов с карбонатными добавками и их влияние на коррозионную стойкость цементного камня	82
4.1. Взаимодействие портландцемента с водой и состав возникающих новообразований	82
4.2. Изменение состава продуктов гидратации портландцемента в процессе карбонизации.....	86
4.3 Определение активности карбонатных добавок при взаимодействии с гидроксидом кальция и гидроксидом натрия	93
4.4. Взаимодействие карбонатных добавок с продуктами гидратации силикатных и алюминатных фаз портландцементов	98
4.5. Влияние карбонатных добавок на стойкость цементного камня к химической коррозии	110
4.6. Выводы.....	119
5. Получение композиционных портландцементов с комплексной карбонатсодержащей добавкой в промышленных условиях и бетонов на их основе	122
5.1. Техничко-экономическое обоснование выпуска композиционного портландцемента с комплексной минеральной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита.....	124
5.2. Состав и свойства бетонов на основе композиционного портландцемента с карбонатсодержащими добавками.....	131
5.3 Выводы.....	143
Основные выводы.....	144
Список литературы.....	148
Приложения.....	161

Введение и характеристика работы

Актуальность работы В настоящее время в производстве портландцементов в мире широко применяются активные минеральные добавки природного и техногенного генезиса. Один из путей производства высококачественных бетонов является использование новых композиционных вяжущих с заменой части клинкера минеральными добавками, существенно снижающими энергоёмкость производства строительных материалов гидратационного твердения.

В связи с этим изыскание простых в технологическом применении и сравнительно дешёвых способов повышения эффективности композиционных вяжущих и бетонов на их основе, каждый компонент которых играет определённую роль в процессах гидратации и структурообразования, является актуальной задачей.

На цементных заводах России выпуск композиционных цементов только начинает осваиваться, хотя их производство стандартизировано введением в действие ГОСТа 31108-2003, разрешающего введение в состав цемента до трёх минеральных добавок различного происхождения и состава. Проявляемая производителями цемента в России осторожность при освоении выпуска композиционных цементов, в первую очередь, объясняется слабой изученностью совместного влияния нескольких одновременно вводимых минеральных добавок на свойства получаемого готового продукта. Введённым стандартом среди других добавок разрешается использование в производстве цементов 10-20 % карбонатных пород. Однако, в качестве карбонатных пород, большинство исследователей и технологов в настоящее время рассматривают только известняк.

Исследование влияния других карбонатных пород на свойства композиционных цементов позволит рекомендовать введение в стандарт на портландцемент ГОСТ 31108-2003 при производстве ЦЕМШ/А-К 32,5Б таких карбонатных добавок, как доломит и доломитизированные известняки. Наличие

нормативной документации позволит цементным заводам полнее использовать местное сырье с заменой части привозного гранулированного шлака и повысить эффективность производства.

Цель работы Разработка эффективных карбонатсодержащих композиционных портландцементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- оценка активности карбонатных добавок различного состава и определение эффективности их применения в составе композиционных портландцементов;
- изучение влияния карбонатных добавок на свойства получаемых композиционных портландцементов и бетонов на их основе;
- оптимизация вещественного состава карбонатсодержащих композиционных портландцементов типа ЦЕМ II/A-K 32,5Б;
- определение влияния условий твердения на прочностные свойства композиционных карбонатсодержащих портландцементов и бетонов на их основе;
- исследование процессов структурообразования и особенностей состава продуктов гидратации;
- разработка технологии производства карбонатсодержащих композиционных портландцементов;
- внедрение результатов исследований в производство композиционных портландцементов и бетонов на их основе.

Научная новизна

1. Установлено, что наилучшими показателями свойств обладают композиционные цементы, содержащие 20% комплексной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1.

Получаемые композиционные портландцементы характеризуются оптимальным гранулометрическим составом, количество фракции 5-30мкм возрастает с 47.3% до 53%, снижаются доли переизмельченной и крупной фракции. Цементное тесто, изготовленное из таких портландцементов, характеризуется пониженным коэффициентом водоотделения, твердение цемента

сопровождается снижением контракционного объема, по сравнению с портландцементными, содержащими 20% минеральных добавок в виде доменного гранулированного шлака. При замене в комплексной добавке половины доменного гранулированного шлака доломитом величина суммарного объема пор в цементном камне уменьшается на 20%.

2. Показано, что добавки известняка и доломита активно взаимодействуют с гидроксидом кальция, поглощение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из его насыщенного раствора для известняка составляет 36 мг $\text{CaO}/\text{г}$ добавки, для доломита – 60 мг $\text{CaO}/\text{г}$. Присутствие карбонатных добавок приводит к снижению показателя рН жидкой фазы цементного теста и более медленному увеличению этого показателя во времени. Последнее является одной из причин замедляющего действия карбонатных добавок на процесс схватывания цементного теста

3. Установлено, что лучшие результаты достигаются при твердении композиционных портландцементов в нормальных условиях. При тепловлажностной обработке (80-85°C), наблюдается понижение прочности после пропаривания по сравнению с цементами, содержащими добавку доменного гранулированного шлака в количестве 20%. В течение последующих 27 суток происходит добор прочности.

4. Установлено, что при твердении композиционных портландцементов с добавкой доломита, за счет протекания обменной реакции между портландитом и доломитом, образуются малорастворимые гидроксид магния и карбонат кальция, которые уплотняют структуру цементного камня и бетона и повышают их коррозионную стойкость против трех основных видов коррозии: коррозии выщелачивания, углекислотной и сульфатной коррозии.

Практическая значимость работы.

1. В результате выполненных исследований определены оптимальные составы композиционных портландцементов с карбонатными добавками. Показано, что наилучшими показателями свойств обладают композиционные цементы, содержащие 20% комплексной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1.

2. Промышленный выпуск партии композиционного портландцемента с комплексной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита, осуществленный на цементном заводе ОАО «Искитимцемент» и определение свойств изготовленного продукта подтвердили результаты, полученные в лабораторных условиях. Повышенная размолоспособность композиционных портландцементов с карбонатными добавками позволяет сократить длительность помола и уменьшить расход электроэнергии при помоле.

3. На многих цементных заводах при производстве композиционных портландцементов с карбонатными добавками может быть решен вопрос практического использования части доломитизированных известняков, являющихся некондиционным сырьем для производства портландцементного клинкера.

4. Подобраны составы бетонных смесей с использованием композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками и изучены свойства полученных бетонов. Показано, что бетоны, изготовленные на основе композиционного портландцемента с комплексной минеральной добавкой, содержащей доломит, обладают оптимальными строительно-техническими свойствами, высокой прочностью, пониженной пористостью, высокой водонепроницаемостью, высокой морозостойкостью.

Результаты, показывающие влияние условий твердения, позволяют выбирать оптимальные режимы, в том числе рекомендовать снижение температуры тепловлажностной обработки бетонов, изготавливаемых на композиционных портландцементных с карбонатными добавками.

5. Реализация результатов работы позволит:

- снизить количество гипса, вводимого в качестве замедлителя схватывания;
- комплексно использовать карбонатные добавки различного состава, позволяющие улучшить физико-механические показатели композиционных цементов;

Реализация результатов работы Выполнены промышленные испытания на ОАО «Искитимцемент» при выпуске карбонатсодержащих композиционных

цементов. На ОАО «ЛДСК»-Линевском домостроительном комбинате при выпуске партии стеновых панелей.

На защиту выносятся:

1. Результаты изучения влияния карбонатных добавок на свойства композиционных цементов;
2. Результаты оптимизации вещественного состава композиционных карбонатсодержащих цементов в промышленных условиях, и рекомендации по технологии изготовления композиционных карбонатсодержащих портландцементов;
3. Результаты определения состава продуктов гидратации композиционных портландцементов;
4. Рекомендации по применению композиционных карбонатсодержащих портландцементов для производства бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке цели, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, участии в подготовке к публикации докладов и статей.

Достоверность подтверждается использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических расчетов результатам экспериментальных работ, а также реализацией промышленного выпуска партии полученного композиционного портландцемента и выпуска бетонных изделий на его основе.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы были представлены: на Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири» (Тюмень, 2011г.); на Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2012 г.); Международном

конгрессе «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» ТЕХНОГЕН – 2012, (Екатеринбург 2012г.); Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2013 г.); Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Томск, 2013г.); Международной научной конференции молодых ученых «Перспективные материалы в строительстве и технике» (Томск, 2014г.)

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах, в том числе в 9 научных публикациях в центральных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена в 5 главах на 182 страницах, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 135 наименований, содержит 20 рисунков, 28 таблиц и 6 приложений.

Автор благодарит инженерно-технический персонал ОАО «Искитимцемент» за внимательное отношение и помощь в организации выпуска промышленной партии композиционного цемента. А также сотрудников ОАО «ЛДСК» за помощь в организации выпуска железобетонных изделий на основе бетона с использованием композиционного портландцемента с карбонатсодержащей добавкой.

1. Композиционные портландцементы с карбонатными добавками и использование карбонатных пород в производстве строительных материалов

1.1. Характеристика композиционных портландцементов

По определению Х.Тейлора [6] композиционные портландцементы представляют собой гидравлическое вяжущее, состоящее из продуктов помола портландцементного клинкера, добавок, замедляющих схватывание и одной или более минеральных добавок. Наиболее важными из них являются доменный гранулированный шлак, золы уноса, природные пуццоланы, трепел, опока, микрокремнезем. В качестве минеральных добавок в портландцементы практически могут быть использованы отходы многих отраслей промышленности, либо отвальные породы, образующиеся в карьерах при вскрытии основного цементного сырья. В отечественной литературе такие портландцементы назывались многокомпонентными или смешанными. Изучению свойств таких портландцементов и их влияние на качество получаемых бетонов посвящено большое количество исследовательских работ [1-5,98-110].

Добавки для цементов подразделяются на следующие виды:

Активные минеральные добавки, обладающие гидравлическими и (или) пуццоланическими свойствами; Наполнители, улучшающие зерновой состав цемента и структуру затвердевшего цементного камня, не обладающие или обладающие слабыми гидравлическими или пуццоланическими свойствами при нормальных условиях твердения.

Проявление добавками гидравлических свойств означает, что они способны к самостоятельному твердению. Такими добавками являются, к примеру, высококальциевые золы, получаемые при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна.

Добавки с пуццоланическими свойствами проявляют способность к гидравлическому твердению в смеси с известью, гипсом или цементом. К таким добавкам относятся доменные гранулированные шлаки, топливные шлаки, природные пуццоланы, глиежи, низкокальциевые золы уноса и др.

Считается, что добавки-наполнители также участвуют в химических процессах, происходящих при гидратации и твердении цементов, но их взаимодействие с продуктами гидратации цемента происходит очень медленно, поэтому их влияние на свойства цементов ограничивается, в основном, улучшением его зернового состава [1]. К таким добавкам относятся природные силикаты кальция и магния (волластонит, диопсид, ранкинит, дунит), а также карбонаты кальция и магния (известняк, доломит, доломитизированные известняки, мел).

В отличие от других стран в нашем государстве до 2003 года стандартами на основные виды цемента не допускалось использование добавок-наполнителей.

В настоящее время на большинстве цементных заводов России в качестве минеральной добавки используется доменный гранулированный шлак, стоимость приобретения которого сопоставима с себестоимостью производимого портландцементного клинкера. Выпуск композиционных портландцементов, содержащих более одной минеральной добавки, только начинает осваиваться, хотя их производство стандартизировано введением в действие ГОСТ 31108-2003, разрешающего введение в состав цемента до трех минеральных добавок различного состава и происхождения. В том числе введенным стандартом среди других добавок разрешается использование в производстве цементов до 20% карбонатных пород. Хотя конкретно упоминается только известняк.

Изготовление цемента из нескольких основных компонентов дает возможность оптимизировать свойства цемента, используя сильные стороны

отдельных компонентов и подавляя их недостатки. Помимо этого, оно дает изготовителю высокую степень гибкости в выборе материала, содержание отдельных составляющих, а также в выборе технологии помола цемента и параметров процесса смешивания компонентов.

Проявляемая производителями цемента осторожность при освоении выпуска композиционных портландцементов, в первую очередь объясняется слабой изученностью совместного влияния нескольких одновременно вводимых минеральных добавок на свойства цементов, рассматривается влияние одной добавки, в качестве которой могли быть использованы доменные гранулированные шлаки, золы-уноса, опока, трепел и др. Изучалось, в основном, влияние на свойства портландцемента добавок, проявление химической активности которых и их участие в процессах гидратации цемента основано на кислотно-основном взаимодействии алюмосиликатного стекла или аморфного кремнезема с гидроксидом кальция, образующимся при гидролизе клинкерных минералов[1, 94]. При указанном химическом взаимодействии таких добавок с известью и гипсом образуются соединения аналогичные продуктам гидратации цемента, среди них низкоосновные гидросиликаты типа $CSH(I)$, гидросульфалюминаты кальция, в более поздние сроки и при повышенных температурах возможно образование гидрогранатов.

Вопрос об активном участии карбонатных добавок в химических процессах, протекающих при гидратации композиционных портландцементов, до настоящего времени остается дискуссионным. Эти добавки относят к группе наполнителей. При их возможном взаимодействии с продуктами гидратации клинкерных минералов не могут образоваться перечисленные выше гидратные фазы, пока достоверно установлена только возможность взаимодействия $CaCO_3$ с гидроалюминатами кальция с образованием гидрокарбоалюмината кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ [20]. По мнению авторов, гидрокарбоалюминат кристаллизуется в виде гексагональных пластинок, быстро увеличивающихся в размерах и превращающихся в кристаллические сростки, которые образуют

плотные скопления на поверхности частиц цемента и карбоната кальция, обеспечивая повышенную прочность их сцепления.

Влиянию всевозможных природных минеральных веществ и техногенных продуктов на свойства портландцементов посвящены работы многих ученых [98-110,123,128-134]. Введение минеральных добавок в качестве компонента при получении композиционных портландцементов является большим достижением, позволяющим не только увеличить производство цемента, не увеличивая объемы выпуска портландцементного клинкера, но и сократить расход топлива на его производство, а также получить специальные виды портландцементов с улучшенными показателями свойств.

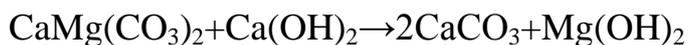
Можно считать, что в настоящее время химия композиционных портландцементов составляет самостоятельную ветвь химии цемента. Значительный вклад в ее развитие внесли Ю.М.Бутт[46], В.С.Горшков[109-111], А.М.Дмитриев[133,134], В.М.Колбасов[18,20,57], Т.В.Кузнецова[68], С.М.Рояк[76], Г.С.Рояк[13], В.В.Тимашев[12,18], З.Б.Энтин[73, 75,134], С.П.Сивков[39], В.К.Козлова, В.А.Пьячев, К.С.Ишутин[22] и другие. Среди зарубежных исследователей следует особо отметить М.Венюа[112], Х.Тейлора[6], В.С.Рамачандрана[108], М.Регур[1,2], Х.Ушикава[113,132].

1.2. Использование карбонатных пород в производстве строительных материалов

По данным [6] композиционные портландцементы могут содержать минеральные добавки отличные от пуццолановых и добавок со скрытыми гидравлическими свойствами. Регур [1,2] описала применение измельченного известняка, который широко добавляется в цемент во Франции в количестве до 27%. Используемые известняки состоят главным образом из кальцита с

небольшим количеством кварца, а иногда и доломита. Известняк обычно измельчается вместе с клинкером, в силу своей мягкости, он размалывается тоньше, чем клинкер. Влияние известняка является частично физическим, частично химическим, в его присутствии ускоряется гидратация алитовой и алюминатной фаз, как и при наличии многих других тонкодисперсных добавок. Благодаря своей повышенной дисперсности частицы известняка заполняют пространство между зернами клинкера, улучшая взаимодействие между ними и водой и уплотняя структуру. Реагируя с алюминатной фазой с образованием гидрокарбоната кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, известняк конкурирует с гипсом. Увеличение скорости гидратации C_3S в присутствии известняка подтверждается данными световой микроскопии, результатами определения толщины зон продуктов гидратации вокруг кристаллов алита, а также определением содержания гидроксида кальция в составе цементного теста [3]. В цементных пастах с высоким содержанием известняка гидроксид кальция концентрируется в больших массах, которые образуют мостики между зернами порошкообразного CaCO_3 . В отсутствие известняка, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует мелкие, равномерно распределенные кристаллы. Авторами [4,5] доказано, что между гидроксидом кальция из цементного теста и кальцитовым наполнителем имеют место поверхностные реакции, упрочняющие связь между составляющими бетона. Монтейро и Мета [6 с.45] сделали вывод, что продуктом взаимодействия известняка как с алитом, так и с цементом в присутствии воды является основной карбонат кальция, аналог природного минерала деферрита. Японскими учеными [15] установлено, что известняк способен замедлять схватывание цементного теста за счет участия карбоната кальция в процессах гидратации цементных фаз. При одновременном введении в состав цемента доменного гранулированного шлака и известняка достигается более высокая прочность цементного камня, чем при использовании каждой из этих добавок отдельно.

Тейлором [6 с.481] со ссылкой на М.Танга показано, что гидроксид кальция из цементного теста может также реагировать с доломитовым наполнителем (или порошком молотого доломита) по так называемой реакции дедоломитизации:



По предположению указанных авторов в бетонах, изготовленных с применением в качестве заполнителя доломитового щебня, возникает деструктивное расширение, обусловленное ростом кристаллов брусита на поверхности доломитовых зерен.

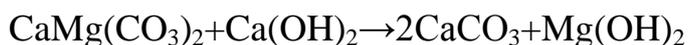
Видимо, указанные данные привели к тому, что технологи по производству строительных материалов очень осторожно относятся к использованию не только доломитового щебня, но и к использованию молотого доломита в качестве минеральной добавки при производстве портландцементов.

Большое количество исследовательских работ посвящено влиянию заполнителей на процесс гидратации цемента и структурообразование цементного камня в бетоне. Авторами [34] показано, что при использовании известнякового заполнителя значительно повышается степень гидратации цемента. Соли кальция и магния в цементных пастах могут быть катализаторами гидратации и твердения [27]. Между заполнителем и вяжущим в бетонных композициях может иметь место химическое взаимодействие [29]. Характер влияния заполнителя на процесс гидратации и твердения цемента зависит от его природы и минералогического состава.

В значительно большей степени изучено взаимодействие между известняковым заполнителем и гидратирующимся цементом в составе бетонных смесей. Однако в качестве карбонатного заполнителя часто используются доломитизированные известняки и доломиты [26,28,30,31], хотя было замечено, что применение доломитов некоторых месторождений приводит к повышенному трещинообразованию.

Кудяковым А.И. [33] подробно рассмотрены процессы гидратации цементной суспензии в присутствии тонкоизмельченного доломитового порошка ($S=6500\text{см}^2/\text{г}$). Показано, что в присутствии доломита в суспензии возникает значительно большее количество новообразований, имеющих как иглообразную, так и пластинчатую форму. Степень гидратации цемента в суспензии с добавкой доломитового порошка значительно выше, чем без добавки. На рентгенограммах

твердой фазы после гидратации уменьшается интенсивность основного дифракционного максимума доломита ($2,88 \cdot 10^{-10}$ м), что указывает на уменьшение количества доломита в твердой фазе. Такое уменьшение количества доломита может быть следствием протекающей реакции дедоломитизации, которая начинается после появления в суспензии достаточного количества гидроксида кальция.



В продуктах гидратации цементной суспензии с добавкой доломита дополнительно появляются новые гидратные фазы в виде брусита и гидрокарбоалюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($7,55 \cdot 10^{-10}$ м), наличие которого в продуктах гидратации цементов с карбонатными добавками отмечалось также авторами [19,20,29].

Влияние появляющегося в составе продуктов гидратации брусита на свойства цементного камня и бетона недостаточно изучены. Однако, по нашему мнению, было бы неправомерно отождествлять отрицательное влияние протекающей реакции дедоломитизации при использовании доломита в качестве крупного заполнителя при изготовлении бетонов, с влиянием этой реакции и образующихся при этом продуктов в случае, когда доломит используется в качестве минеральной добавки в составе композиционных портландцементов. В первом случае, образующийся брусит скапливается в контактной зоне на поверхности крупного заполнителя, ослабляя связь заполнителя с другими продуктами гидратации цемента. Во втором случае, образующийся брусит может равномерно распределяться в поровом пространстве цементного камня, способствуя уменьшению пористости последнего с вытекающими отсюда положительными последствиями.

В отечественной литературе достаточно большое внимание влиянию карбонатов на свойства строительных материалов уделяется, начиная с 60^х годов 20 века. Установлено, что во влажных условиях карбонаты при температуре ниже 100°C взаимодействуют с водой с образованием гидрокарбонатных ионов [7] П.И.Боженковым и В.И.Кавалеровой [8] показано, что растворы и бетоны на

основе известняка при твердении в нормальных условиях имеют прочность выше, чем растворы на кварцевом песке. Авторами работ [9,10] установлено, что карбонатные породы обладают высокой реакционной способностью при их использовании в производстве строительных материалов. Э.Р.Пинус [11] отмечает десятикратное увеличение прочности сцепления известняка с цементным камнем по сравнению с прочностью сцепления последнего с кварцем и гранитом.

Опыты В.В.Тимашева и П.Г.Кожемякина [12] показали, что карбонатные добавки интенсифицируют процесс твердения портландцемента. Формируя более плотную структуру цементного камня, известняки способствуют более высокой кристаллизации гидросиликатов кальция и обеспечивают высокие прочности. Б.Ю.Матулис и Б.И.Векторис [13], изучая химическое взаимодействие доломита и магнезита с гидроксидом кальция, пришли к заключению, что в результате этого взаимодействия возникают гелевидные новообразования, повышающие прочность строительных материалов. Автором [14] при исследовании структуры бетона на карбонатном заполнителе обнаружены плотные срастания последнего с кристаллами продуктов гидратации цемента, степень срастания тем больше, чем мельче карбонатная частица. По мнению А.С.Пантелеева [16] мельчайшие частицы CaCO_3 становятся центрами агрегации и уплотнения гелеобразной массы. Развивая теорию В.Н.Юнга о микробетоне [124], автор считает, что непрочные сами по себе, отдельно взятые продукты гидратации портландцемента, становятся прочными на поверхности негидратированных цементных частиц и на поверхности частиц карбонатов.

Свойства цементов с карбонатными добавками были изучены В.В.Тимашевым и В.М.Колбасовым [18], рассматривавшими эти добавки в основном как микронаполнители, но отметившими, что введение в состав портландцемента тонкомолотых карбонатных пород целесообразно при повышенном содержании в клинкере трехкальциевого алюмината. Положительное влияние этих добавок авторы связывали с возможностью образования в их присутствии гидрокарбоалюмината кальция

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При характеристике влияния карбонатных добавок на прочностные свойства цементов в работах [19,20] отмечалась возможность снижения прочностных показателей портландцементов с добавкой известняка, при твердении при повышенных температурах. Установлено также, что при пониженных температурах карбонатные добавки активнее взаимодействуют с продуктами гидратации клинкерных фаз. Авторы упомянутых работ сходятся во мнении, что плотность и особенности кристаллической структуры карбонатных пород, а также содержание в них углекислого магния существенно не влияют на свойства получаемых портландцементов.

Авторами работы [17] в качестве продуктов гидратации портландцементов, содержащих добавку известняка, обнаружены новые образования с мелкокристаллической структурой ($\leq 0,1\text{мкм}$), предположительно гидрокарбосиликаты и гидрокарбоалюминаты кальция.

Л.Г.Шпынова, М.А.Саницкий и др.[21], учитывая важную роль карбоната кальция в структурообразовании портландцемента, а также повышение активности карбонатного аниона при понижении температуры, предложили получать безгипсовые портландцементы, в которых от 10 до 60% клинкера заменяется тонкодисперсными карбонатными добавками. Повышение количества этих добавок (более 20%) приводит к снижению прочности, однако процент снижения прочности ниже, чем количество введенной добавки. Такие цементы могут эффективно использоваться в бетонных смесях для зимнего бетонирования, поскольку в присутствии тонкодисперсных карбонатных добавок температура льдообразования безгипсового вяжущего с добавкой поташа смещается в сторону более низких отрицательных температур по сравнению с чистоклинкерным безгипсовым портландцементом с тем же количеством противоморозных добавок. Деформации расширения при этом понижаются на 10-30%. Авторами отмечено, что тонкодисперсный карбонат кальция в составе бетонной смеси взаимодействует с добавкой поташа с образованием комплексных гидратных соединений типа $3\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{CaCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Использование безгипсового

портландцемента с тонкодисперсными карбонатными добавками позволяет сократить расход дорогостоящей противоморозной добавки на 10-25% .

В последние годы опубликованы результаты ряда исследований по применению добавок известняка в производстве портландцемента, в том числе данные о влиянии на свойства портландцемента частичной замены гипса известняком [22]. По данным авторов такая замена имеет большое экономическое значение для производителей цемента, так как гипсовый камень является, как правило, привозным и более дорогим материалом, чем известняк собственной сырьевой базы. Изучено изменение свойств двух видов цементов, ПЦ500-Д0 и ПЦ400-Д20(с добавкой шлака) при замене природного гипса известняком на 25 и 50%. Установлено, что при этом сроки схватывания изменяются незначительно по сравнению с цементами, содержащими в качестве замедлителя схватывания только природный гипсовый камень, у цемента ПЦ500-Д0 наблюдается некоторое возрастание прочностных характеристик. При твердении ПЦ400-Д20 при такой же замене гипса известняком имеет место снижение активности, которое может быть связано с тем, что уменьшенного количества гипса оказывается недостаточно для сульфатного возбуждения гидравлической активности содержащегося в цементе доменного гранулированного шлака. Эта ситуация может измениться в лучшую сторону при получении композиционных портландцементов, в которых минеральная добавка может состоять из доменного гранулированного шлака и известняка, возможно в равных долях. В противном случае, можно считать целесообразным частичную замену гипса только в производстве бездобавочных цементов.

Установленная авторами возможность замены гипса известняком, т.е. возможность сокращения количества гипсового камня, имеет гораздо большее значение, чем приведенные авторами экономические соображения. Стремление зарубежных производителей портландцемента сокращать применение двухводного гипсового камня и ангидрита в качестве добавок, замедляющих схватывание цементного теста, связано с тем, что сернистый кальций из их состава при

гидратации цемента и в дальнейшей службе цементного камня участвует в образовании таких фаз, как «поздний» этtringит и таумасит.

Особенности формирования микроструктуры цементного камня, полученного из композиционных портландцементов, содержащих в качестве минеральных добавок, одновременно гранулированный доменный шлак(10%), известняк(10%) и опоку(5%), при введении в качестве добавки, замедляющей схватывание 5% природного гипсового камня, изучены авторами [23]. Определение физико-механических свойств композиционных портландцементов показало, что введение трех указанных минеральных добавок, а также добавки двуводного гипса способствует повышению прочности цементного камня по сравнению с прочностью цементов, содержащих в качестве минеральной добавки только один из этих компонентов.

Авторами работы [24,114] показано, что добавка молотого доломита в портландцемент в количестве 5-20% способна в большей степени замедлить схватывание цементного теста, чем добавка такого же количества известняка.

Как было отмечено выше, до сих пор остается дискуссионным вопрос о влиянии карбонатных добавок на фазовый состав образующегося в процессе гидратации цементного камня. Большинство авторов признает возможность взаимодействия карбоната кальция с продуктами гидратации трехкальциевого алюмината в составе цемента с образованием гидрокарбоалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, либо дополнительно его твердых растворов с гидроксоалюминатом кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [119-121]. Однако, при том количестве трехкальциевого алюмината, которое фактически содержится в большинстве портландцементных клинкеров [61,94,121], такое взаимодействие может иметь минимальный эффект. При полной гидратации имеющегося в цементе C_3A с его продуктами гидратации может прореагировать только 2-3% карбоната кальция. Вполне вероятно, что оставшаяся часть карбоната кальция может реагировать с продуктами гидратации минералов-силикатов. По мнению авторов [116,120] в трехкомпонентной системе $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ фазообразование осложняется конкурентными реакциями и возможно

образование непрерывного ряда твердых растворов между изоструктурными AF_m или AF_t фазами.

Характеризуя влияние образующихся фаз на устойчивость всего комплекса гидратных соединений, С.П.Сивков [116] предполагает, что введение в состав цемента добавок карбоната кальция приводит к стабилизации этtringита как вследствие образования твердого раствора между $CaCO_3$ и этtringитом, так и вследствие образования твердого раствора между AF_m – фазами и $CaCO_3$, так как выделяющиеся при этом дополнительное количество $CaSO_4$ будет повышать вероятность существования этtringита, предупреждая его переход в моногидросульфoалюминат кальция. Высказанное предположение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке с учетом мнения В.Ф.Журавлева о том, что углекислый газ и углекислота разлагают этtringит [115].

Для решения вопросов, связанных с широким применением в качестве минеральных добавок известняка и доломита при получении композиционных портландцементов, необходимы специальные исследования по выяснению химического механизма замедляющего действия на схватывание цементного теста, по определению составов продуктов гидратации цементов с такими добавками, по определению их влияния на основные свойства цементов.

1.3. Опыт использования карбонатных добавок за рубежом

Чтобы достичь снижения энергозатрат и в то же время повысить экологическую безопасность производства цемента, цементные заводы Европы в последнее время сконцентрировались на расширении использования различных отходов и увеличении производства многокомпонентных цементов. За рубежом в качестве компонента при производстве портландцемента широко используется известняк, который по объему применения занимает третье место после доменного гранулированного шлака и золы.

До 1967года в нашей стране стандартом на портландцемент и шлакопортландцемент предусматривалась возможность ввода известняка в количестве 10%. Исследования В.Н.Юнга и его учеников было показано, что цементный камень представляет собой микробетон, это послужило обоснованием введения тонкомолотых добавок-наполнителей. Цементы, содержащие от 10% до 40% известняка, были названы карбонатными. Однако после пересмотра стандарта ГОСТ 10178-67 использование известняка как добавки в цемент было отменено. В отличие от таких стран, как Германия, Франция, Испания, Канада и США в производстве основных видов портландцементов не допускалось использование добавок-наполнителей. Вновь разрешено применение таких добавок введением ГОСТа 31108-2003.

Введение нескольких минеральных добавок в качестве компонентов при получении композиционных портландцементов позволяет увеличить объемы производства портландцемента при снижении удельного расхода топлива, повысить качество выпускаемой продукции, а также способствовать повышению долговечности бетонных и железобетонных сооружений, возводимых с использованием таких цементов. В европейских странах производство композиционных вяжущих веществ, считается наиболее простым и доступным способом экономии топлива в цементной промышленности, а также утилизации минеральных отходов других отраслей хозяйства.

Берлинский научно-исследовательский институт цементной промышленности Германии предложил рекомендации по использованию композиционных портландцементов с учетом возможного взаимодействия цемента и добавок, а также влияние последних на технологические свойства цементных растворов[128]. Немецкие вяжущие класса прочности 32,5, в состав которых входит несколько компонентов, соответствуют всем основным требованиям к вяжущим, применяемым для производства монолитного бетона. Однако, к портландцементам, содержащим до 35% известняка, выдвинут ряд ограничений, касающихся их применения в условиях повышенных концентраций ионов хлора. В настоящее время около 50% выпускаемых в Германии

композиционных портландцементов используется в транспортном строительстве. Большое количество таких цементов получено с использованием в качестве основных составляющих комбинаций известняка и доменного гранулированного шлака или известняка и золы-уноса[129]. Выполненные автором исследования показали, что такие цементы дают уникальную возможность балансировать между преимуществами и недостатками отдельных добавок путем их комбинирования в составе комплексных минеральных составляющих. При этом достигается оптимизация показателей удобоукладываемости бетонных смесей, роста прочности и долговечности бетонов. Однако полученные результаты показывают, что ни один из цементов, даже бездобавочный портландцемент, не может служить оптимальным решением для всех случаев применения. Видимо, по этой причине в последнее время одним из основных направлений развития бетонной промышленности за рубежом был переход от стандартных видов бетона к бетонам, изготавливаемым по индивидуальным заказам, что потребовало производства специальных цементов, обеспечивающих получение бетонных смесей с необходимым реологическими свойствами и скоростью набора прочности, бетонов высокой прочности и долговечности[130]. Производители бетона, стремясь удовлетворить запросы требовательных и хорошо информированных заказчиков, поставляют им бетон, изготовленный по индивидуальному заказу с применением специальных вяжущих веществ, компонентами которых являются измельченные известняки, мука из карбоната кальция, зола и доменный гранулированный шлак. Сильно возросшее в последнее время употребление муки из карбоната кальция в Нидерландах связано с ростом объемов производства легкоуплотняющихся и самоуплотняющихся бетонных смесей для изготовления сборных изделий, а также для применения в транспортном строительстве. Легкоуплотняющаяся бетонная смесь, изготовленная на цементе с карбонатной добавкой, способна транспортироваться насосом без вибрации, изготовленные из нее изделия, быстрее набирают распалубную прочность. Измельченный карбонат кальция, содержащий частицы различной величины, улучшает микрокомпоновку бетонной смеси, что приводит

к повышению прочности бетона. Положительное влияние добавки измельченного карбоната кальция объясняется высокой степенью его химического сродства с портландцементным клинкером и составляющими его клинкерными минералами. Выгодной особенностью молотого карбоната кальция по сравнению с другими минеральными добавками является его цвет: белый, кремовый, светло серый. Считается, что молотая карбонатная добавка из разнообразного сырья, в том числе из мрамора, кристаллического известняка, мела, а по минеральному составу может быть представлена известняком, доломитизированным известняком, доломитом.

1.4. Выводы

1. С тех пор как ГОСТом 31108-2003 «Общестроительные цементы. Технические условия» разрешено в производстве портландцемента использование карбонатсодержащих добавок, значительно повысилось внимание исследователей к изучению влияния этих добавок на свойства получаемых портландцементов.

В настоящее время многие производители цемента вводят до 5% известняка в качестве вспомогательного компонента. Однако не существует каких-либо рекомендаций по особенностям использования портландцемента с карбонатными добавками, несмотря на то, что при характеристике влияния этих добавок в некоторых работах отмечалась возможность резкого снижения прочности цементов с добавками известняка, особенно при повышенных температурах.

2. Хотя в рекомендациях указанного ГОСТа под карбонатсодержащими добавками имеются в виду только добавки известняка но, учитывая то, что доломиты относятся к широко распространенным горным породам, являются спутником известняка, который уже получил широкое распространение как

минеральная добавка, имеет научное и практическое значение изучение влияния доломита на строительно-технические свойства цемента.

3. Слабо изучен вопрос влияния условий твердения на прочностные свойства композиционных карбонатсодержащих портландцементов и бетонов на их основе.

Для решения вопросов, связанных с широким использованием композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками в производстве бетонных смесей различного назначения, необходима более полная информация о возможном влиянии количества вводимого в портландцемент двуводного гипса и условий твердения на показатели прочности получаемого цементного камня и бетона.

4. Дискуссионным остается вопрос особенностей процессов структурообразования и состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками.

5. Не установлено влияние карбонатных добавок на коррозионную стойкость, получаемого цементного камня и бетонов на основе композиционных цементов с карбонатсодержащими добавками.

6. Разработка новой комплексной добавки, позволяющей вовлечь в производство местное сырьё, снизить затраты на привозные добавки и использование ее в составе композиционных портландцементов, а также разработка нормативной документации по выпуску композиционного портландцемента ЦЕМ II /А-К32,5Б, является на сегодня актуальной задачей.

2. Методы исследований и характеристика применяемых материалов

2.1. Методы исследований

Экспериментальные исследования выполнялись в лаборатории кафедры строительных материалов Алтайского государственного технического университета им.И.И.Ползунова и в лаборатории цементного завода ОАО «Искитимцемент».

2.1.1. Изготовление исследованных композиционных портландцементов

В процессе проведения исследований изготавливались портландцементы на основе портландцементных клинкеров трех цементных заводов: цементный завод ОАО «Искитимцемент», г. Искитим, Новосибирская область; ООО «Топкинский цементный завод», г. Топки, Кемеровской область, цементный завод ОАО «Цемент», п.Голуха, Алтайский край. Портландцементы изготавливались совместным помолом клинкеров и добавок в лабораторных шаровых мельницах, в процессе промышленных испытаний композиционные портландцементы изготавливались в заводских условиях завода ОАО «Искитимцемент».

В качестве добавок использовались: доменный гранулированный шлак, г. Новокузнецк; известняк Чернореченского месторождения в виде отсева от дробления (фракций 0-5мм), производства ОАО «Искитимизвесть», г.Искитим ; доломит Таензинского месторождения Кемеровской области, ст. Шерегеш. В

качестве регулятора сроков схватывания использовался гипсовый камень Ергачинского месторождения Пермской области.

2.1.2. Физико-химические методы исследований

В работе применялись физико-химические и физико-механические исследования материалов как стандартизованные, так и не являющиеся стандартными, но широко используемые в исследовательских работах.

Определение валового химического состава клинкеров, добавок и цементов, производилось по ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» [65].

Комплексонометрическим методом определялся оксид кальция в присутствии замаскированных гидроксидов железа и алюминия. Метод основан на реакции взаимодействия катионов кальция с трилоном Б (комплексом III) с образованием мало диссоциированных соединений в присутствии металлоиндикаторов в щелочном растворе, образующих окрашенные комплексы, разрушающиеся при дальнейшем титровании трилоном Б.

Фотоэлектроколориметрическим методом определены оксиды кремния, магния, железа, алюминия, серы, титана, марганца.

Фотоэлектроколориметрический метод основан на измерении оптической плотности окрашенного раствора, требует построения градуировочного графика. Градуировочные графики строились с использованием стандартного образца состава цементной сырьевой смеси ОСО 27-11-92 «НИИЦемент».

Анализы выполнялись на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 «ЗОМЗ». При выполнении анализа навеску анализируемой пробы, разведение и аликвотные

части принимают такими же, как и при изготовлении основного градуировочного раствора. Массовая доля оксида кремния определялась при измерении оптической плотности комплекса кремнемолибденовой гетерополикислоты, восстановленного до синего цвета. Массовая доля оксида алюминия также определялась прямым фотоколориметрическим методом, основанным на образовании окрашенного в красный цвет комплексного соединения иона алюминия с алюминоном (аммонийная соль ауристрикарбоновой кислоты) при pH раствора 4,5-4,8.

Определение массовой доли оксида железа основано на образовании в аммиачной среде желтого комплекса трисульфосалицилата железа.

Метод определения оксида магния основан на образовании в щелочной среде окрашенного в оранжево-красный цвет адсорбционного соединения титанового желтого с гидроксидом магния.

Для определения массовой доли оксида серы в цементе использовался *катионитовый метод*. Метод основан на растворении серы (VI) гипса в растворе борной кислоты, пропускании раствора через катионитовую смолу в H-форме и титровании образовавшейся в результате ионного обмена серной кислоты.

Свободный оксид кальция в клинкере и цементе определялся *этилово-глицератным методом*, основанным на экстрагировании свободного оксида кальция из свежерастертого порошка этанол-глицериновым раствором с последующим титрованием образовавшегося глицерата кальция безводным этаноловым раствором бензойной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

Массовую долю оксидов калия и натрия определяли *пламенно-фотометрическим методом*. Метод основан на фотометрическом измерении интенсивности излучения резонансных линий элементов, образующихся в пламени смеси газ-воздух при введении в него анализируемых растворов. Анализ проводился на пламенном фотометре PFP 7.

Минералогический состав клинкера определялся *расчётным методом* по формулам В.А.Кинда, а также экспериментальными методами:

- для определения фактического содержания клинкерных фаз использовался *метод фазового химического анализа* [61], основанный на избирательной растворимости клинкерных минералов в соответствующих растворах. Минералы - силикаты растворялись в 5% растворе борной кислоты, а трёхкальциевый алюминат - в 10% растворе сахара;
- активность минеральных добавок оценивалась по количеству гидроксида кальция поглощенного из его насыщенного раствора (в пересчете на CaO), по методике НИИЦементов;
- микроструктура клинкера исследовалась *петрографическим методом* в отраженном свете. Петрографический анализ выполнен на комплексе «Клинкер С7», обсчёт результатов производился по программе для этого комплекса.
- *рентгенографический* анализ проб клинкера и цемента выполнен на дифрактометре D2 PFASER, дифрактометре ДРОН-3. Фазовый состав анализируемых веществ определялся по положению и интенсивности соответствующих дифракционных максимумов на рентгенограмме и идентифицировался по справочным данным и картотеке[122,126-127].

Изучение состава продуктов гидратации композиционных портландцементов осуществлялось при помощи рентгенографического анализа, а также дифференциально-термического и термогравиметрического анализа на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи и на приборе DTG-60H фирмы SHIMADZU, Япония.

2.1.3. Методы определения физико-механических свойств

Определение физико-механических свойств цементов (тонкости помола, удельной поверхности, нормальной плотности, сроков схватывания, водоотделения, равномерности изменения объема при твердении, прочности) проводилось стандартными методами по ГОСТ 310.1- ГОСТ 310.3-76, ГОСТ310.4-81, ГОСТ

310.6-85 «Цементы. Методы испытания» [66], а так же параллельно проводились испытания по ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка» [67], гармонизированному к европейскому стандарту EN 196. Проведение физико-механических испытаний исследуемого цемента по двум стандартам было необходимо с целью выявления влияния на прочностные характеристики различного водоцементного отношения, условий формования образцов, а также получения сопоставимой оценки строительно-технических свойств цементов для стран СНГ и ЕС. Прочность цемента определялась на образцах из цементного теста, размером 2х2х2см и на образцах-балочках стандартного размера 40х40х160мм. Равномерность изменения объёма определялась при кипячении лепешек, приготовленных из теста нормальной густоты, в бачке по наличию или отсутствию на лицевой поверхности после кипячения признаков разрушения, радиальных трещин, искривления, трещин усыхания или увеличения в объёме. Равномерность изменения объёма также определялась кипячением колец Ле-Шателье, заполненных тестом нормальной густоты, и измерением расстояния между индикаторных игл до и после кипячения. Разница в расстоянии характеризует изменение объёма. Сроки схватывания определялись с помощью прибора Вика из теста нормальной густоты.

Дисперсность полученных цементов оценивалась по тонкости помола по остатку на сите с сеткой №008 и по удельной поверхности, определенной методом воздухопроницаемости на ПСХ и на приборе Блейна.

Гранулометрический состав цементов определялся на лазерном анализаторе частиц прибором Micro Sizer 201 методом лазерной дифракции, позволяющим получить точный результат в виде полного распределения частиц цемента по размерам, значения средних диаметров и удельной поверхности. Для анализа распределения по размерам частиц исследуемых материалов применялся *метод лазерной гранулометрии*, позволяющий непосредственно определять размеры частиц и процент их содержания в анализируемом материале. Установка

MicroSizer 201 позволяет исследовать частицы размерами от 0,2 до 600 мкм, разбивая указанный диапазон на 40 фракций.

При изучении влияния добавок на процессы, происходящие в цементном тесте, проведены **определения изменения во времени величины рН жидкой фазы цементного теста** на иономере «Анион 41521» с электродом стеклянным комбинированным ЭСК-1060/7. Готовились цементные теста с водоцементным отношением, равным 0,6 и через каждые 5 минут снимались показания иономера до окончания изменения рН.

При изучении влияния различных факторов на формирование прочности определялась **пористость цементного камня**, полученного из цемента с вводом добавок гранулированного доменного шлака, карбонатных и комплексных добавок, а также чисто клинкерного цемента. Пористость определялась путем определения средней и истинной плотности продуктов гидратации с помощью прибора Ле-Шателье, расчет произведен по формуле: $P=(1 - q_{cp}/q_{ис}) \times 100\%$, где P- пористость в %, q_{cp} – плотность средняя, $q_{ис}$ – плотность истинная.

Дифференциальная пористость определялась на автоматизированном ртутном поромере (порозиметре) AutoPore IV фирмы Micromeritics (США), управляемым персональным компьютером. Настоящая методика предназначена для определения пористости, распределения объема пор по характерным размерам пор, оценки удельной поверхности и ее распределения по размерам пор в пористых материалах.

Предел допускаемой относительной погрешности измерений по данной методике не превышает $\pm 2\%$.

Определение **величины контракционного объема** при гидратации цементного теста проводилось по способу определения изменений в системе «цемент-вода-воздух» [77].

Для изучения основных физико-химических свойств цементного камня из теста нормальной густоты готовили образцы-кубики размером $2 \times 2 \times 2$ см, а так же балочки $4 \times 4 \times 16$ см. Твердение образцов осуществлялось в нормальных условиях,

при пропаривании и в автоклавных условиях. Предел прочности при сжатии определялся на гидравлическом прессе П-10, при изгибе на приборе МИИ-100.

Испытания бетонных смесей и бетонов проводились поверенными средствами измерений на аттестованном испытательном оборудовании.

Физико-механические и деформативные показатели бетонов определяли на образцах, изготовленных из бетонных смесей и подвергнутых ТВО по режиму. Размеры контрольных образцов были приняты по ГОСТ 10180-90 с учетом наибольшего номинального размера зерна заполнителя (размер зерен заполнителя был 20 мм и менее). Контрольные образцы-кубы формовались размерами 100x100x100 мм. Число образцов в серии принималось с учетом внутрисерийного коэффициента вариации, равного 5 и менее. Фактическая прочность при сжатии, определялась по ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» и ГОСТ 18105-86 «Бетоны. Правила контроля прочности». Деформации усадки и ползучести определялись ГОСТ 24544-81 «Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести».

Влажность по массе, %, определялась по ГОСТ 12730.0-78 «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости» и ГОСТ 12730.2-78 «Бетоны. Метод определения влажности».

Водопоглощение по массе или по объему, %, определялось по ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

Параметры пористости бетона, %, определяли по ГОСТ 12730.4-78 «Бетоны. Методы определения показателей пористости».

Среднюю плотность, кг/м^3 , определяли по ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности».

Циклы морозостойкости определяли по ГОСТ 10060:0-95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования» и ГОСТ 10060.3-95 «Бетоны. Дилатометрический метод ускоренного определения морозостойкости» [78-85].

2.1.4. Методы определения коррозионной стойкости цементного камня

В проведенных исследованиях для определения сульфатостойкости цементного камня был использован ускоренный метод определения сульфатостойкости, предложенный Б.Г. Скрамтаевым, который позволяет не только сравнить коррозионную стойкость различных цементов, но и приближается к реальным условиям эксплуатации строительных растворов и бетонов.

Песчано-цементные образцы размером 40x40x160 мм после 28-суточного твердения в нормальных условиях высушиваются до постоянного веса, затем на 24 часа погружаются в агрессивный раствор (5 % раствор Na_2SO_4). Из раствора образцы извлекаются и сушатся в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 8 часов. Охлажденные до комнатной температуры образцы снова погружаются в агрессивный раствор. Поочередное насыщение агрессивным раствором и высушивание производится установленное число раз или до разрушения образцов. В переменных условиях цементные образцы разрушаются значительно быстрее, чем в условиях их постоянного нахождения в сульфатном растворе.

Через каждые три цикла испытаний на сульфатостойкость определялись линейные деформации образцов во влажном состоянии. Линейные деформации разрушения это максимальные значения линейных деформаций образцов до того, как они полностью или частично разрушались.

Величина линейных деформаций в мм/м рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = (l_i - l_0) / L, \quad (2.1)$$

где l_i – отсчет по индикатору часового типа после i дней выдержки образца, мм;

l_0 – начальный отсчет по индикатору после водонасыщения образца, мм;

L – длина образца, м.

Опасными считаются деформации, превышающие 0,5 %, т.е. 5 мм/м.

Для определения скорости и степени карбонизации продуктов гидратации цементов использовался *метод принудительной карбонизации*, предложенный в работе [86], схема прибора для принудительной карбонизации показана на рисунке 2.1. Для исключения влияния пористости цементного камня на скорость взаимодействия с углекислотой, пробы для испытаний готовились путем измельчения образцов размером 2х2х2 см. изготовленных из цементного теста и твердевших 28 суток в нормальных условиях. Измельчение осуществлялось до полного прохождения через сито с отверстиями 85 мкм.

Просеянная масса подвергалась действию избыточного давления смеси воздуха и углекислоты (соответствующей ГОСТ 8550-85) при стопроцентной влажности.

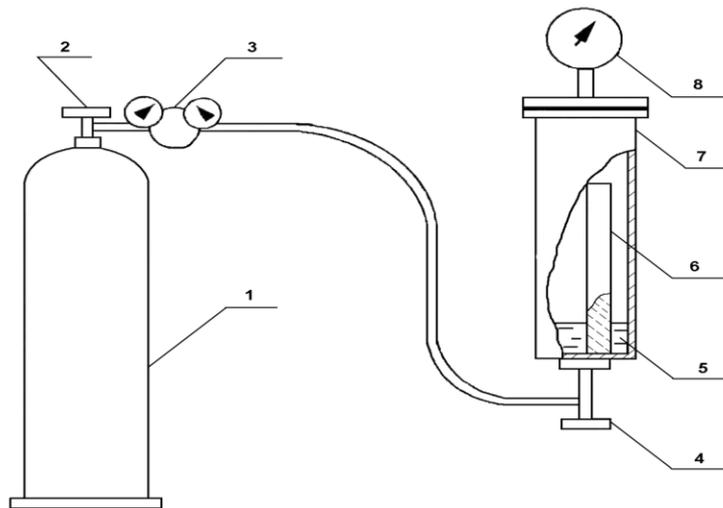


Рисунок 2.1 – Схема установки для искусственной карбонизации

1 – баллон с углекислым газом; 2 – кран баллона с углекислым газом;
3 – газовый редуктор; 4 – кран для впуска углекислого газа в карбонизатор; 5 – вода; 6 – мерный цилиндр с измельченным образцом; 7 – карбонизатор; 8 – манометр.

В мерный цилиндр засыпается навеска около 10 г измельченного цементного камня. В карбонизатор заливается 150 мл воды. После погружения в воду мерного цилиндра с измельченной массой, карбонизатор герметизируют, затем в него из баллона подается углекислота. Подача углекислоты заканчивается

после достижения давления газовой смеси в карбонизаторе 0,4 МПа. Значение на манометре карбонизатора, после которого падение давления прекращается, является исходным для расчета степени карбонизации. Во время эксперимента осуществляется замер температуры окружающего воздуха.

Расчет массы поглощенной углекислоты при искусственной карбонизации

Преобразуя формулу Менделеева - Клапейрона, получим:

$$m_{CO_2}^{np} = \frac{\Delta P \cdot \Delta V \cdot 44}{R \cdot T} \quad (2.2)$$

где ΔP – разница между начальным и конечным значениями давления на манометре, Па;

ΔV – разница между полным внутренним объемом карбонизатора и суммой объемов залитой воды, исследуемой пробы и мерного цилиндра, м³;

$m_{CO_2}^{np}$ – практическое поглощение кислоты, г;

44 – молярная масса углекислоты;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, при которой проводилось исследование, °К.

Для определения влияния карбонизации на прочность и линейные деформации в карбонизатор помещались образцы - балочки 4x4x16 см.

Степень карбонизации цементного камня определялась как отношение количества углекислого газа, связанного в процессе карбонизации, к тому количеству CO₂, которое теоретически может быть связано при полном превращении в CaCO₃ всего способного карбонизироваться CaO из состава цемента.

Коррозионная стойкость против коррозии выщелачивания оценивалась по методу взбалтывания измельченного образца затвердевшего цемента с агрессивными растворами, приведенному в практикуме по химической технологии вяжущих веществ [46]. В качестве агрессивных сред использовали дистиллированную воду и воду, содержащую CO₂ в количестве 350±10мг/л.

2.2. Характеристика применяемых материалов.

С целью выбора наиболее представительных видов клинкеров для изготовления композиционных цементов с карбонатсодержащими добавками было выполнено определение химического и фазового состава различными методами для четырех клинкеров цементных заводов Сибири и трех клинкеров иностранного производства, сделана попытка оценки объективности показателей, характеризующих содержание основных клинкерных фаз.

Основные строительно-технические свойства портландцементов зависят от фазового состава клинкеров, на основе которых получен цемент. В связи с этим для особых видов портландцементов существуют определенные рекомендации по содержанию тех или других минералов (сульфатостойкий, тампонажный, быстротвердеющий и другие цементы).

В настоящее время на большинстве отечественных цементных заводов фазовый состав клинкеров определяется расчетным методом на основании данных химического валового анализа. Используемый метод расчёта базируется на предположении, что в качестве железосодержащей фазы образуется только C_4AF , а при охлаждении обожженного клинкера происходит полная кристаллизация жидкой фазы. Таким образом, расчетный метод позволяет учесть изменения фазового состава, зависящее только от изменения химического состава, и не позволяет оценить влияние режима обжига и охлаждения. По этой причине можно считать, что фазовый состав клинкеров, определенный методом расчёта на основании данных по содержанию пяти оксидов (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3), является потенциально возможным, но реальный фазовый состав клинкера может значительно отличаться от расчетного. С целью уточнения фактического фазового состава клинкеров и цементов были разработаны химические методики определения количества отдельных минералов [46, с.91], а также комплексный химический метод определения фазового состава клинкеров и

цементов, базирующийся на избирательной растворимости клинкерных минералов в соответствующих растворах [61].

Определение минералогического состава большого количества проб клинкеров различных заводов с использованием этого метода показало, что фактический состав большинства клинкеров значительно отличается от расчётного состава. Значительные отклонения от расчётных величин наблюдаются в содержании всех определяемых фаз. При этом полученные результаты позволяют утверждать, что фактическое содержание алита всегда больше расчётного, а содержание трёхкальциевого алюмината всегда меньше. Соответственно меняется в сторону уменьшения содержание белита, а количество железосодержащей фазы меняется в сторону увеличения.

Однако, из-за повышенной трудоёмкости и длительности определения фазового состава этим методом и по ряду других причин, он не принят к использованию в лабораториях цементных заводов. В настоящее время широко используется метод химического фазового анализа только для определения содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в клинкерах. Большую часть экспериментальных данных о фазовом составе клинкеров получают с применением инструментальных методов (количественный рентгенофазовый анализ, петрографический анализ и др.). В тоже время в зарубежной исследовательской практике довольно широко используется метод селективного растворения клинкеров в специальных растворителях [62]. Несмотря на повышенную трудоёмкость, этот метод в ряде случаев позволяет получать результаты, недоступные другим методам. Например, определение истинного состава алюмоферритно-стекловидной фазы реальных клинкеров возможно после выделения этой фазы, используя метод селективного растворения минералов силикатов в 5% растворе борной кислоты с последующим растворением трехкальциевого алюмината в 10% растворе сахара [63]. При помощи этого метода можно определить степень гидратации этой фазы в составе затвердевшего цементного камня.

Необходимо отметить, что зарубежные производители цемента представляют более широкий спектр данных о фазовом составе изготавливаемых

клинкером и цементов. Так при характеристике минералогического состава клинкера [64] цементного завода Карлс Руэ (Германия) приводятся данные не только по общему количеству трёхкальцевого алюмината в нём, но и по содержанию различных модификаций, кубической и орторомбической, с характеристикой влияния каждой из этих модификаций на свойства получаемого цемента. Дополнительно к содержанию всех клинкерных минералов даются сведения о том, какое количество MgO в клинкере находится в виде периклаза, а также приводятся данные о содержании арканита.

Для клинкеров четырех цементных заводов Сибири и клинкеров трёх зарубежных производителей было выполнено определение их минералогического состава расчетным методом, а также методами химического фазового, петрографического и рентгенографического анализов. Химический состав клинкеров приведен в таблице 2.1

Таблица 2.1.
Химический состав клинкеров различных производителей

№ пп	Клинкеры	Ппп %	Содержание оксидов, массовая доля в %							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	Искитимский	0,31	21,28	5,67	4,72	65,67	1,34	0,34	0,67	0,20
2	Топкинский	0,42	21,16	5,36	4,00	64,50	1,56	0,36	0,71	-
3	Голухинский	0,42	21,48	5,42	4,33	66,08	0,71	0,31	0,58	0,18
4	Ангарский	0,40	20,90	5,43	3,92	61,59	4,80	0,30	0,58	0,70
5	Китайский	0,18	21,48	5,95	2,92	65,63	2,53	0,41	0,60	0,48
6	Корейский	0,60	21,04	5,15	3,53	63,76	4,65	0,32	0,63	0,35
7	Японский	1,82	20,80	6,52	4,05	63,92	1,16	0,35	0,70	0,28

Расчетный и определенный методом химического фазового анализа состав клинкеров, приведены в таблице 2.2.

Фазовый состав клинкеров, расчётный и определённый
методом химического фазового анализа.

№ пп	Кликеры	КН	Содержание фаз, %								
			Расчетное				Экспериментальное				
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{св}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	Афсф*
1	Искитимский	0,91	59	16	7,0	14,0	0,15	69,2	6,3	5,1	17,8
2	Топкинский	0,91	59	16	7,4	12,2	0,52	71,2	5,6	5,7	15,5
3	Голухинский	0,92	62	15	7,0	13,2	0,50	64,5	11,8	6,1	17,6
4	Ангарский	0,87	48	23	7,7	12,0	0,46	55,0	16,0	6,7	14,6
5	Китайский	0,90	57	18	10,8	8,9	0,82	60,0	13,2	9,5	12,0
6	Корейский	0,91	58	16	7,7	10,7	0,67	63,5	9,3	5,3	13,2
7	Японский	0,88	51	21	10,4	12,3	0,53	68,2	7,2	7,5	14,2

*АФСФ – алюмоферритно-стекловидная фаза

Фазовый состав и микроструктура клинкеров по данным петрографического анализа, выполненного на комплексе «Клинкер С7» с обчетом результатов по программе для этого комплекса фазовый состав и микроструктура клинкеров представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Фазовый состав и микроструктура клинкера по данным петрографического
анализа.

Клинкеры	Доля алита,%	Доля белита,%	Доля промежу точной фазы,%	Доля пор,%	Размер зерен алита, мкм	Размер зерен белита, мкм
Искитимский	66	19,9	13,8	22,0	26,5	11,0
Топкинский	68	16,0	15,8	48,2	19,7	12,9
Ангарский	66	17,4	13,2	31,3	25,6	10,0
Китайский	63,9	19,6	14,6	32,0	23,2	8,6
Корейский	64,3	19,8	15,5	33,7	24,8	10,0
Японский	65,2	17,8	15,8	28,0	23,4	11,8

Рентгенографический анализ проб клинкеров выполнен на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом, в интервале двойных углов 6-60 градусов. Результаты представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Результаты рентгенографического определения фазового состава

Межплоскостные расстояния, $\text{м} \cdot 10^{-9}$	Интенсивность дифракционных максимумов						Фаза
	Искитимский	Топкинский	Ангарский	Корейский	Китайский	Японский	
1,62	30	30	25	30	25	25	алит
1,76	40	38	32	45	40	35	алит
1,92	-	28	-	30	30	30	C_4AF
2,10	-	-	35	35	27	-	MgO
2,18	50	50	60	50	43	45	алит
2,32	40	30	30	25	32	30	алит
2,60	65	90	75	90	80	60	алит
2,64	-	30	45	43	40	-	C_4AF
2,69	-	45	40	-	40	45	C_3A
2,74	48	68	60	68	65	65	алит
2,77	60	80	68	90	80	65	алит
2,87	50	35	35	-	45	-	белит
3,02	70	70	50	80	70	60	алит

Химические составы клинкеров заводов Сибири отличаются незначительными колебаниями в содержании всех оксидов, кроме MgO . Для них характерны близкие величины силикатного ($2,05 \div 2,25$) и глиноземного модулей ($1,20 \div 1,39$). В составе ангарского клинкера высокое содержание оксида магния.

В клинкерах зарубежных производителей количество SiO_2 мало отличается от такового в клинкерах заводов Сибири. Однако имеют место некоторое повышенное содержание Al_2O_3 и заметное снижение количество Fe_2O_3

Силикатный модуль изменяется от 1,99 до 2,44, глиноземный модуль – от 1,46 до 2,04. Для китайского и корейского клинкеров характерно повышенное содержание MgO .

Анализируя данные, приведенные в таблице 2.2, следует отметить, что у всех клинкеров с коэффициентом насыщения 0,90-0,91 близки показатели расчетного содержания алита ($56 \div 61\%$) и белита ($14,5 \div 18\%$). У клинкеров заводов Сибири практически одинаковое расчетное содержание трехкальциевого алюмината ($7,3 \div 8,0\%$) и C_4AF ($12 \div 14\%$). У китайского и японского клинкеров расчётное содержание C_3A заметно выше, а содержание C_4AF ниже. Экспериментальное определение содержания основных клинкерных минералов методом химического фазового анализа показало, что количество C_3A во всех клинкерах меньше расчетных величин, в японском и китайском клинкерах содержится соответственно 7,5% и 9,5%, в остальных от 5,12% до 6,7%. Экспериментально определенное количество C_3S для всех клинкеров значительно больше расчетного, при уменьшении количества C_2S . Суммарное количество C_3S и C_2S при экспериментальном определении практически соответствует суммарному количеству этих фаз при определении расчетным методом. Одновременно наблюдается увеличение количества железосодержащей фазы. В работе [167] было показано, что в составе этой фазы отношение $Al_2O_3 / Fe_2O_3 > 1,0$. В ней содержится также некоторое количество SiO_2 . Закристаллизованная часть алюмоферритно-стекловидной фазы представлена браунмиллеритом.

По данным петрографического анализа, содержание алита во всех клинкерах больше расчетной величины на 6-12% и приближается к результатам определения его количества методом химического фазового анализа. В тоже время количество белита, определяемое петрографическим методом, близко к расчетным величинам, но значительно больше его количества по данным химического фазового анализа. Суммарное количество минералов-силикатов по данным этого метода составляет 83-85,9%, на 8-12% превышая суммарное содержание этих фаз, определенное другими методами. Расчёты показывают, что для образования такого количества силикатов кальция необходимо значительно большее количество SiO_2 , чем имеется в анализируемых клинкерах.

Доля промежуточной фазы по данным петрографического анализа во всех клинкерах на 5-9% меньше суммарного количества трехкальциевого алюмината и

железосодержащей фазы, определенных другими методами. При этом ни в одном клинкере не отмечено в составе промежуточного вещества наличие трехкальциевого алюмината.

На рентгенограммах всех клинкеров имеются все основные дифракционные максимумы алита при межплоскостных расстояниях (3,02; 2,77; 2,74; 2,60; 2,32; 2,18; 1,76; 1,62)·10⁻¹⁰ м. Отличия между исследуемыми клинкерами заключаются только в показателях интенсивности дифракционных максимумов. Так, интенсивность пика при $d=3,02 \cdot 10^{-10}$ м меняется от 50 (ангарский) до 80 (корейский), интенсивность пика при $d=2,77 \cdot 10^{-10}$ м меняется от 60 (искитимский) до 90 (корейский). Для пика при $d=2,60 \cdot 10^{-10}$ м интенсивность меняется от 60 (японский) до 90 (топкинский). Наибольшая интенсивность всех дифракционных максимумов алита характерна для топкинского и корейского клинкеров, наименьшая – у искитимского и японского. Большинство дифракционных максимумов белита при d (2,87; 2,81; 2,78; 2,74; 2,71; 2,60; 2,18; 2,15)·10⁻¹⁰ м совпадают с основными линиями алита. Несовпадающий максимум белита при $d=2,87 \cdot 10^{-10}$ м с интенсивностью от 35 до 50 имеются у всех проб, кроме японского и корейского клинкеров. Согласно этим данным можно считать, что в корейском и японском клинкерах практически отсутствует белит.

К алюминатной фазе (наиболее вероятно C₃A) может быть отнесён только один максимум с интенсивностью 40-45 при $d=2,69 \cdot 10^{-10}$ м, присутствующий на рентгенограммах всех цементов, кроме искитимского и корейского. Наличие C₄AF отмечается во всех клинкерах, кроме искитимского и японского по дифракционному максимуму при $d=2,64 \cdot 10^{-10}$ м с интенсивностью от 35 до 45. Эту же фазу может характеризовать максимум малой интенсивности при $d=1,92 \cdot 10^{-10}$ м.

Характерным для искитимского клинкера является полное отсутствие на рентгенограммах максимумов, характеризующих промежуточную фазу. Химический состав искитимского клинкера, по сравнению с другими, характеризуется повышенным содержанием оксида железа. Отсутствие дифракционных максимумов C₄AF на рентгенограмме свидетельствует в этом

случае о слабой кристаллизации промежуточной фазы и возможном наличии рентгеноаморфного клинкерного стекла.

На рентгенограммах ангарского, китайского и корейского клинкеров имеется слабый дифракционный максимум периклаза при $d=2,10 \cdot 10^{-10}$ м с интенсивностью от 27 до 35.

Сравнения результатов определения фазового состава клинкеров позволяет утверждать, что между показателями содержания одних и тех же минералов при определении различными методами существуют значительные расхождения.

Большая разница между показателями имеет место при определении содержания C_3S расчетным и экспериментальными методами, химическим и петрографическим, хотя расхождения между данными экспериментальных методов не велики.

Количество C_2S , определенное химическим методом, значительно меньше расчетного, а при определении петрографическим методом близко к расчетной величине, но суммарное содержание C_3S и C_2S при определении этим методом значительно превышает возможное при имеющихся количествах SiO_2 в анализируемых клинкерах. Видимо, за фактическое содержание C_3S можно принять почти совпадающие величины двух экспериментальных методов, а за фактическое содержание C_2S - данные химического фазового анализа, либо его количество можно рассчитать, исходя из общего содержания SiO_2 в клинкере и фактического содержания C_3S .

Более сложная ситуация имеет место при экспериментальном определении содержания трёхкальциевого алюмината, а так же количества и состава железосодержащей фазы.

Количество C_3A удастся определить экспериментально только методом химического фазового анализа, получаемые при этом показатели значительно меньше данных расчета. Метод петрографического анализа позволяет только дать оценку общего содержания промежуточной фазы, и как было показано выше, с большой погрешностью.

Состав железосодержащей фазы, её количество и степень закристаллизованности не определяется ни одним из использованных методов.

На рентгенограммах некоторых клинкеров нет рефлексов ни трёхкальциевого алюмината, ни алюмоферритов. Клинкерные фазы, изменение состава и содержание которых может оказывать значительное влияние на свойства цементов, оказываются условно определяемыми, хотя такой важный показатель, как количество вводимой добавки двуводного гипса при изготовлении цементов, определяется в зависимости от количества трёхкальциевого алюмината в клинкере.

При использовании карбонатного сырья с повышенным содержанием MgO становится особенно необходимым экспериментальное определение количества периклаза в клинкере.

В конкурентной борьбе за повышение качества портландцементов, а также при производстве их особых видов, потребуется более точное определение фактического фазового состава клинкеров, особенно при необходимости ограничения отдельных фаз. Большие перспективы при этом может иметь комбинированный метод определения фазового состава клинкеров, совмещающие инструментальные методы с элементами химического фазового анализа, это позволит более детально изучить отдельные фазы, выделенные методом химической сепарации.

Метод расчета фазового состава можно использовать как способ определения потенциально возможного содержания отдельных фаз, но при этом необходимо применение методов, позволяющих оценить их реальное количество.

На основании рассмотрения приведенных результатов в дальнейшем для изготовления композиционных портландцементов различного состава использовались клинкера трех цементных заводов Сибири, имеющие близкий химический и минералогический состав при определении всеми используемыми методами.

В качестве добавок при производстве портландцементов использовались доменный гранулированный шлак (г.Новокузнецк), известняк Чернореченского

месторождения, основной минерал – известковый шпатель, CaCO_3 , в виде отсева от дробления (фракций 0-5мм), производства ОАО «Искитимизвесть», г.Искитим; доломит Таензинского месторождения Кемеровской области, ст. Шерегеш, основной минерал – доломит, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. В лабораторных испытаниях применялся доломит фракции 0-5 мм, в промышленных испытаниях – фракции 5-25 мм. В качестве регулятора сроков схватывания использовался гипсовый камень Ергачинского месторождения Пермской области, минералогический состав гипсового камня - ангидрит и двухводный гипс. Химический состав добавок приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Химический состав минеральных добавок

Наименование	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
Доменный гранулированный шлак	----	36,18	13,00	следы	38,40	10,28	0,16	0,92	1,08	---	1,57
Известняк	43,10	1,24	0,28	0,14	54,52	0,45	0,12	0,02	0,04	0,05	0,07
Доломит	46,26	0,40	следы	0,08	31,59	21,23	0,32	0,06	0,02	0,01	0,01
Гипсовый камень	13,65	3,47	0,32	0,17	35,51	3,13	43,77	---	---	---	---

3. Получение, состав и свойства композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками

Из приведенных литературных данных следует, что введение карбонатных добавок в состав портландцемента приводит к изменению основных свойств получаемого вяжущего, таких как гранулометрический состав и удельная поверхность, водопотребность, сроки схватывания, водоотделение, плотность и пористость получаемого цементного камня, его усадка при твердении, прочность, коррозионная стойкость и другие.

Для решения вопросов, связанных с применением известняка и доломита в качестве минеральных добавок при получении портландцементов, необходимо проведение специальных исследований с целью определения оптимального количества и вида таких добавок, изучения их влияния на свойства портландцемента и бетонов, получаемых на его основе, в том числе определения влияния условий твердения на показатели свойств таких бетонов.

При этом необходимо учитывать, что оптимальное количество вводимой минеральной добавки должно соответствовать максимальной прочности цементного камня при минимальном расходе вяжущего. Установление пограничных значений содержания минеральных добавок в составе композиционных вяжущих веществ, как правило, основывается на экспериментальных данных, связывающих прочность цемента с его вещественным составом.

Вещественный состав смесей для изготовления портландцементов в зависимости от плана эксперимента и ограничений по содержанию минеральных добавок по ГОСТ 31108-2003 [87] приведен в табл. 3.1.

Изготовление портландцементов осуществлялось путем совместного помола всех составляющих.

Вещественный состав смесей для приготовления портландцементов

Номер состава	Состав смеси, мас%				
	Клинкер ОАО "Искитим цемент"	Доменный гранулированный шлак, Новокузнецк	Известняк, ЗАО «Чернореч енский карьер»	Доломит, Таензинское месторожде ние	Гипс двуводный Ергачинско е месторожд ение
1*	80	20	0	0	5
2	95	0	5	0	5
3	95	0	0	5	5
4	80	15	5	0	5
5	80	15	0	5	5
6	95	0	5	0	2,5
7	95	0	0	5	2,5
8	80	15	5	0	2,5
9	80	15	0	5	2,5
10	80	10	10	0	2,5
11	80	10	0	10	2,5
12	80	5	15	0	2,5
13	80	5	0	15	2,5
14	80	10	10	0	5
15	80	10	0	10	5

* контрольный состав

3.1. Размолоспособность смесей и гранулометрический состав получаемых экспериментальных портландцементов

Процесс помола клинкера и гипса с минеральными добавками является основным по воздействию на материал и самым энергоемким. В ходе помола происходит физико-химическая активация компонентов, определяющая в дальнейшем свойства полученного вяжущего. Важнейшим показателем,

влияющим на строительно-технические свойства цемента (водопотребность, скорость твердения, усадочные деформации, прочность) является гранулометрический состав цемента, характеризующий массовую долю частиц различных фракций.

В целом, во всех портландцементе массовая доля частиц размером до 80 мкм должна быть не менее 85%. Многочисленными исследованиями, посвященными выбору оптимального гранулометрического состава портландцемента, выявлена зависимость между количеством частиц определенного размера и скоростью твердения портландцемента. Так, считается, что частицы размерами 0-5 мкм оказывают решающее влияние на рост прочности цементного камня в первые часы твердения, частицы размером 5-10 мкм определяют прочность в 3-7 суточном возрасте, а от содержания фракции размером 10-20 мкм зависит прочность в 28-суточном и более позднем возрасте.[46]

Исследованиями сотрудников НИИ Цемента[135] для портландцемента М600 рекомендуется следующий гранулометрический состав:

фракция менее 5 мкм - 5-12%;

фракция 5-30 мкм - 30-50%;

фракция более 30 мкм - 30-45%;

фракция более 60 мкм - менее 15%.

Гранулометрический состав экспериментальных портландцементов приведен в табл. 3.2. Графики соответствия весовой доли частиц (Р,%) заданным значениям размеров частиц (Д, мкм) для портландцементов различного состава приведены на рисунках 3.1 - 3.5.

Анализируя результаты определения гранулометрического состава следует отметить, что бездобавочный портландцемент представляет собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 308 м²/кг и преобладающим размером частиц в диапазоне от 5 до 60 мкм, при этом 61% частиц имеют размер менее 30 мкм и 17,1% частиц имеют размер менее 5 мкм.

Гранулометрический состав экспериментальных портландцементов

Состав цемента	Содержание фракций, %									
	менее 1мкм	менее 5мкм	менее 10мкм	менее 20мкм	менее 30мкм	менее 35мкм	менее 63мкм	менее 80мкм	менее 100мкм	менее 150мкм
Клинкер+ 5%гипс	3,8	17,1	30,9	47,8	61,1	80,9	86,5	92,2	95,8	99,0
Клинкер +20%ДГШ +5% гипс	2,8	11,3	19,7	34,0	47,3	-----	77,8	83,5	92,5	98,3
Клинкер + 15% ДГШ + 5% известняк +5% гипс	3,6	15,5	26,5	42,1	55,6	-----	82,9	89,8	94,4	98,7
Клинкер + 15% ДГШ + 5% доломит + 5% гипс	3,5	15,6	26,9	43,4	57,6	-----	85,0	91,2	95,2	98,9
Клинкер +10%ДГШ +10%доломит + 5% гипс	-----	12,9	24,5	46,4	65,9	73,4	92,4	97,1	99,0	-----

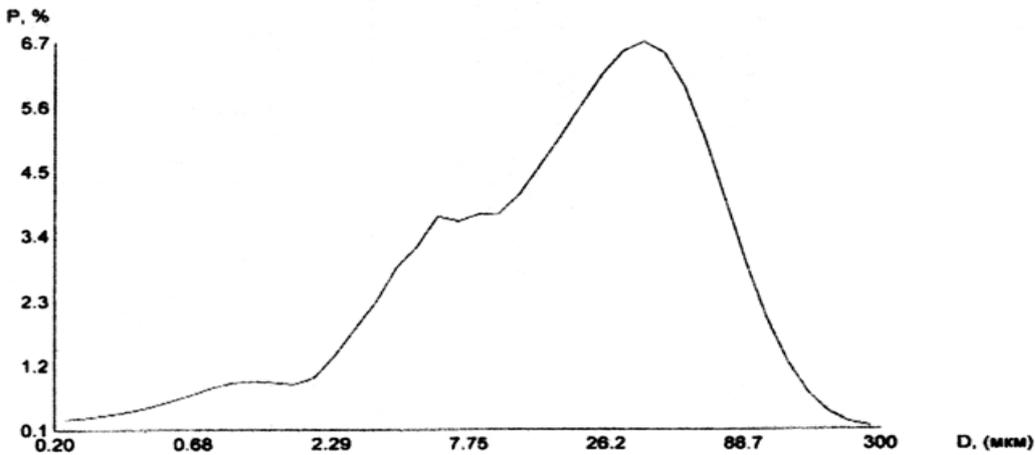


Рисунок 3.1. – График соответствия весовой доли частиц (P,%) заданным значениям размеров частиц (D, мкм) цементного порошка состава: клинкер +5%гипс.

У смеси клинкера с 20% доменного гранулированного шлака значительно снижается размолоспособность, в полученном портландцементе снизилась доля переизмельченной фракции до 11,3%, одновременно сократилась доля «товарной» фракции (5-30мкм) до36% и увеличилась доля крупной фракции (>60 мкм) до 22%.

Удельная поверхность цемента – 265 м²/кг.

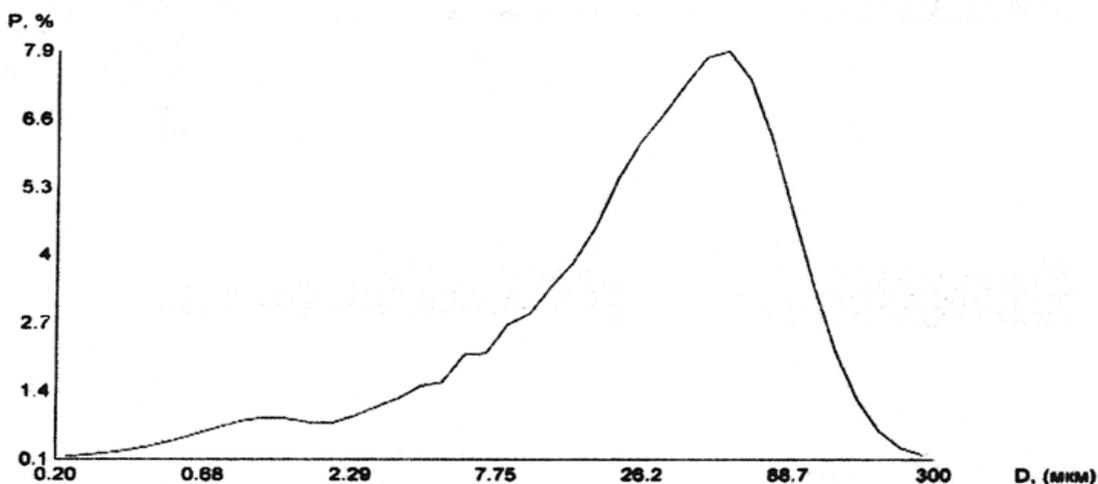


Рисунок 3.2 - График соответствия весовой доли частиц (P,%) заданным значениям размеров частиц(D, мкм) цементного порошка состава: клинкер +20%ДГШ +5%гипс.

Портландцемент, полученный с использованием 20% комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и известняка в соотношении 3:1, содержит пониженное количество переизмельченной фракции (15,5%) при содержании «товарной» фракции, соответствующем норме (40%), и сниженном количестве крупной фракции.

Удельная поверхность цемента 282 м²/кг.

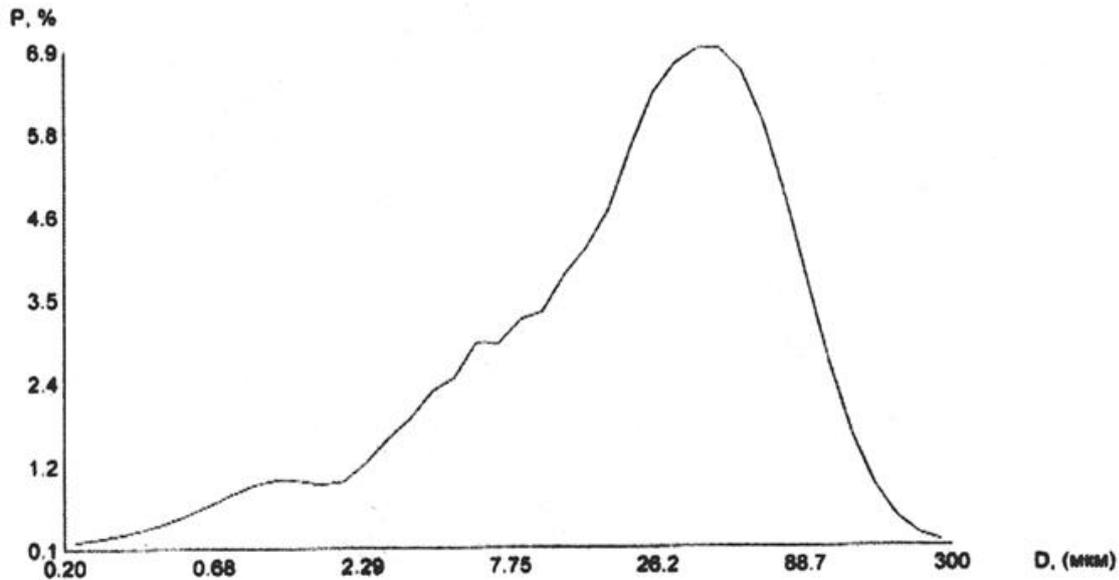


Рисунок 3.3 - График соответствия весовой доли частиц (P,%) заданным значениям размеров частиц(D, мкм) цементного порошка состава: клинкер +15%ДГШ+5%известняк+5%гипс.

Замена известняка доломитом в составе комплексной минеральной добавки при таком же соотношении шлака и доломита (3:1) практически не привела к изменению гранулометрического состава полученного портландцемента, удельная поверхность составила 283м²/кг.

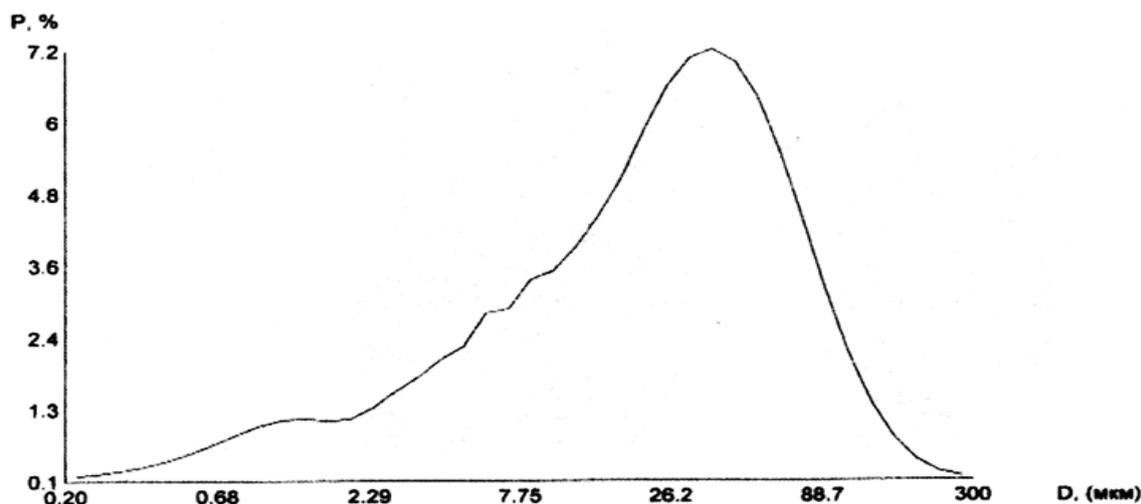


Рисунок 3.4. График соответствия весовой доли частиц (P, %) заданным значениям размеров частиц (D, мкм) цементного порошка состава: клинкер +15%ДГШ+5%доломит+5%гипс.

Заметные изменения гранулометрического состава портландцемента наблюдаются при введении 20% комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1. В составе такого цемента значительно снизилась доля переизмельченной и крупной фракций, доля «товарной» фракции возросла до 53%.

Удельная поверхность цемента составила $297\text{ м}^2/\text{кг}$.

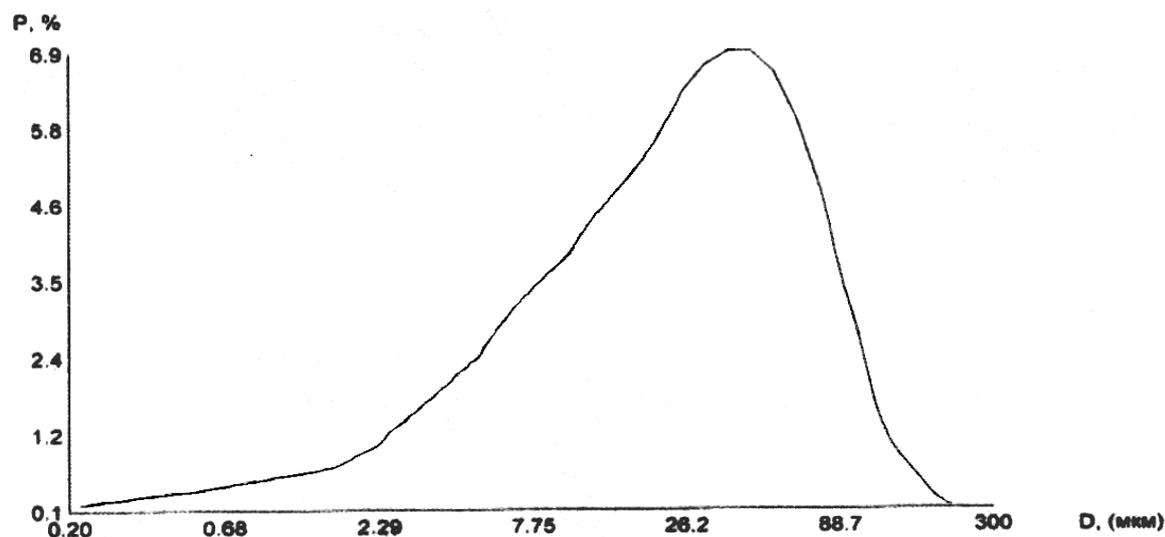


Рисунок 3.5 График соответствия весовой доли частиц (P, %) заданным значениям размеров частиц (D, мкм) цементного порошка состава: клинкер +10%ДГШ+10%доломит+5%гипс.

В целом, можно отметить, что при одинаковых условиях помола использование известняка и доломита в качестве компонентов комплексных минеральных добавок положительно сказывается на размолоспособности и гранулометрическом составе композиционных цементов. Обе добавки приводят к снижению в составе цемента доли переизмельченной фракции и повышению количества «товарной» фракции.

3.2. Водопотребность и сроки схватывания портландцементов с карбонатсодержащими добавками

Водопотребность портландцементов оценивается по количеству воды, необходимому для получения цементного теста нормальной густоты. Под нормальной густотой понимается такая консистенция теста, которая обеспечивает его достаточную подвижность и удобообрабатываемость и позволяет плотно укладывать его в форму. По величине нормальной густоты для исследуемых цементов, приведенной в таблице 3.3. видно, что введение карбонатных добавок в отсутствие гипса приводит к некоторому повышению водопотребности цементов по сравнению с этим показателем для портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака. Одновременное введение карбонатных добавок и 2,5% гипсового камня сопровождается снижением показателя нормальной густоты до 24-25%.

Начальные реакции минералов портландцементного клинкера с водой протекают очень быстро и приводят к потере пластичности и подвижности цементного теста, раствора или бетона. Время потери подвижности – это период схватывания, в течение которого осуществляется процесс перехода цементного теста из жидкотекучего состояния в состояние твердого тела.

Начало и конец периода потери подвижности считаются сроками схватывания.

С целью удлинения сроков, при которых цементное тесто сохраняет пластичность, при производстве портландцементов для регулирования скорости начальных реакций вводят добавки-замедлители. На цементных заводах России в качестве такой добавки используется преимущественно гипсовый камень, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.3

Нормальная густота и сроки схватывания портландцементов с карбонатными добавками

Номер состава	Вещественный состав портландцементов. %					НГ, %	Сроки схватывания	
	Клинкер	Шлак	Доломит	Известняк	Гипсовый камень		Начало, мин	Конец, мин
1	100	-	-	-	-	27	10	20
2	80	20	-	-	5	26	53	256
3	80	-	-	20	-	31	77	404
4	80	-	20	-	-	31	103	353
5	80	10	10	-	-	30	63	353
6	80	10	10	-	2,5	24	58	308
7	80	10	-	10	2,5	25	52	290

В ряде опубликованных в последние годы исследований по применению известняка в производстве портландцемента [22,23] отмечалась его способность замедлять схватывание цементного теста. Приведенные в таблице 3.3. данные по определению сроков схватывания портландцементов с добавкой известняка и доломита согласуются с мнением указанных авторов. Карбонатные добавки приводят к более выраженному замедлению схватывания, чем добавка 5% гипсового камня. Однако при одновременном присутствии в портландцементе карбонатных добавок и гипсового камня определяющее влияние на сроки схватывания оказывает добавка последнего.

В настоящее время не выработаны единые принципы оценки эффективности действия различных добавок - замедлителей, в литературе не уделяется достаточного внимания выяснению механизма влияния этих добавок на скорость процессов, протекающих в цементном тесте, хотя без четкого понимания механизма влияния трудно выбрать виды наиболее эффективных добавок и определить их оптимальное количество.

Большинство исследователей убеждены, что замедление схватывания происходит вследствие адсорбции замедлителя на поверхности цементных зерен и продуктов гидратации, а также вследствие образования продуктов гидратации, создающих защитную пленку, препятствующую проникновению воды к внутренней части зерен. Так, в частности, объясняется замедляющее влияние гипса на гидратацию трехкальциевого алюмината и цемента, хотя имеются результаты исследований, подтверждающие, что гидратация C_3A происходит одинаково быстро как в составе молотого клинкера, так и в составе цемента, содержащего добавки-замедлители[51]. При анализе исследований, посвященных этому вопросу Х.Тейлором [6] высказано мнение, что замедляющее действие ряда добавок определяется их влиянием на показатель рН жидкой фазы в составе цементного теста.

В выполненных исследованиях сделана попытка оценить влияние карбонатных добавок на процессы, происходящие на ранней стадии гидратации цемента, путем определения изменения во времени показателя рН жидкой фазы цементного теста при помощи универсального иономера «Анион 41521». Погрешность определения рН составляла $\pm 0,02$. Для испытания готовились цементные теста с водоцементным отношением, равным 0,6.

Изменение величины рН цементных тест различного состава от момента затворения до начала схватывания показано на рисунке 3.6.

Приведенные графические зависимости показывают, что жидкая фаза теста, приготовленного из клинкера без добавок, в момент затворения характеризуется высоким показателем рН (12,75), возрастающим в течение 20 минут до значения 13,10, при этом начинается схватывание (кривая 1). Для цементного теста,

приготовленного из клинкера с добавкой 20 % шлака и 5 % гипсового камня, характерно более медленное повышение показателя рН до значения 13,10, схватывание начинается через 53 минуты (кривая 2).

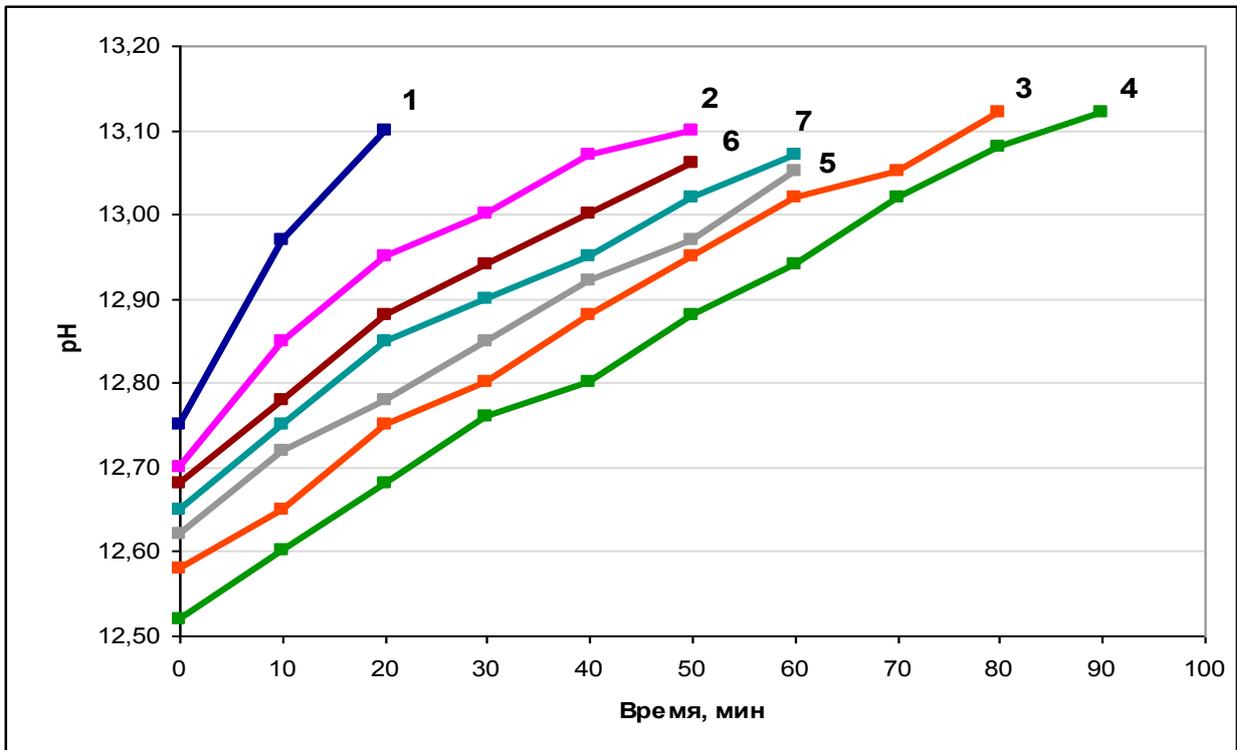


Рисунок 3.6 Изменение величины рН цементного теста различного состава:

- 1 – Клинкер 100%;
- 2 – Клинкер 80%+ ДГШ 20%+ гипс 5%;
- 3 – Клинкер 80%+ известняк 20%;
- 4 – Клинкер 80%+ доломит 20%;
- 5 – Клинкер 80%+ ДГШ 10%+ доломит 10%;
- 6 – Клинкер 80%+ ДГШ 10%+ доломит 10%+ гипс 2,5%;
- 7 – Клинкер 80%+ ДГШ 10%+ известняк 10%+ гипс 2,5%.

Цементное тесто, содержащее 20 % известняка, характеризуется более низким начальным значением показателя рН и медленным его увеличением (кривая 3), начало схватывания наступает через 77 минут. Из рассмотренных добавок наиболее выраженным влиянием на показатель рН обладает добавка доломита в количестве 20 %, начало схватывания через 103 мин. (кривая 4).

У портландцемента, содержащего 20% комплексную добавку, состоящую из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1, начало схватывания наступает через 63 мин. (кривая 5).

При совместном присутствии в цементе карбонатных добавок и уменьшенного количества двуводного гипса (2,5%) (кривые 6 и 7) жидкие фазы цементного теста характеризуются показателями рН, меньшими, чем в присутствии только гипсовой добавки, но большими, чем в присутствии карбонатных добавок и полном отсутствии гипса.

Полученные результаты, показывают, что замедляющее действие на процессы гидратации цемента на ранних стадиях и добавки гипса и карбонатных добавок коррелируется с их влиянием на изменение показателей рН жидкой фазы цементных тест. У карбонатных добавок это влияние выражено сильнее и может быть объяснено отмеченной ниже способностью карбонатов кальция и магния взаимодействовать в цементном тесте с гидроксидом кальция. Это взаимодействие сопровождается уменьшением в жидкой фазе концентрации групп OH^- , следствием чего является снижение рН жидкой фазы. Все добавки-замедлители приводят к снижению рН, и как следствие к уменьшению скорости его роста.

3.3. Водоотделение портландцементов с карбонатсодержащими добавками

Как при лабораторных испытаниях, так и в процессе изготовления растворов и бетонов на стройках наблюдается различное отношение цементов к воде затворения. Одни цементы во время схватывания прочно удерживают воду затворения, другие отделяют некоторое ее количество. Отделившаяся вода либо покрывает верхнюю поверхность образцов в виде слоя той или иной толщины, либо вытекает через зазоры между формой и поддоном.

С уменьшением количества воды затворения снижается и водоотделение цемента. Однако даже при определении сроков схватывания цементного теста, когда В/Ц $\approx 0,25$, можно уже заметить, что некоторые цементы дают в кольце довольно заметный отстой воды. Это явление еще ярче выражено в бетоне.

Водоотделение имеет большое значение для получения однородного бетонного тела и для надежного сцепления твердеющего в бетоне цемента с крупным заполнителем и стальной арматурой. Отделяющийся слой воды скапливается над последовательно укладываемыми слоями бетона, что мешает сцеплению слоев между собой и вызывает образование между ними более слабой по прочности прослойки с относительно большим содержанием воды. Такое расслаивание бетона нарушает однородность бетонного монолита и, в конечном счете, ослабляет его прочность.

Расслаивание происходит не только на поверхности слоев уложенного бетона, но и внутри него, вблизи заполнителей. Отделяющаяся от цементного раствора вода внутри бетонного тела обычно скапливается под нижней поверхностью крупных заполнителей и арматуры, что вызывает ослабление связи цементного камня с заполнителем и арматурой. Кроме того, при испарении отделившейся воды образуются поры, которые облегчают проникновение воды внутрь бетона.

В настоящее время разработан проект национального стандарта, в котором отмечено, что водоотделение цемента для дорожных и аэродромных покрытий и изготовления железобетонных изделий и мостовых конструкций, не должно превышать 28,0% [60].

Водоотделение портландцементов в значительной степени зависит от минералогического состава клинкера, вещественного состава портландцемента и его удельной поверхности. Водоотделение снижается при увеличении в составе клинкера содержания трехкальциевого алюмината, при увеличении удельной поверхности цемента. Вводимые в состав портландцементов минеральные добавки оказывают различное влияние на величину водоотделения. Так, добавка доменного гранулированного шлака повышает водоотделение, а такие активные

минеральные добавки как трепел, диатомит, опока снижают водоотделение цементного теста при одновременном увеличении водопотребности цемента.

Для изучения влияния карбонатсодержащих добавок на водоотделение были приготовлены композиционные портландцементы на основе портландцементного клинкера цементного завода ОАО «Искитимцемент».

Зависимость коэффициента водоотделения от вещественного состава портландцементов показана на рисунке 3.7.

Из приведенных результатов видно, что введение в состав портландцемента добавки доменного гранулированного шлака в количестве 20% приводит к значительному повышению коэффициента водоотделения по сравнению с этим показателем для бездобавочного цемента. Замена четвертой части шлака в составе комплексной добавки известняком обеспечивает более низкий показатель водоотделения по сравнению с бездобавочным портландцементом.

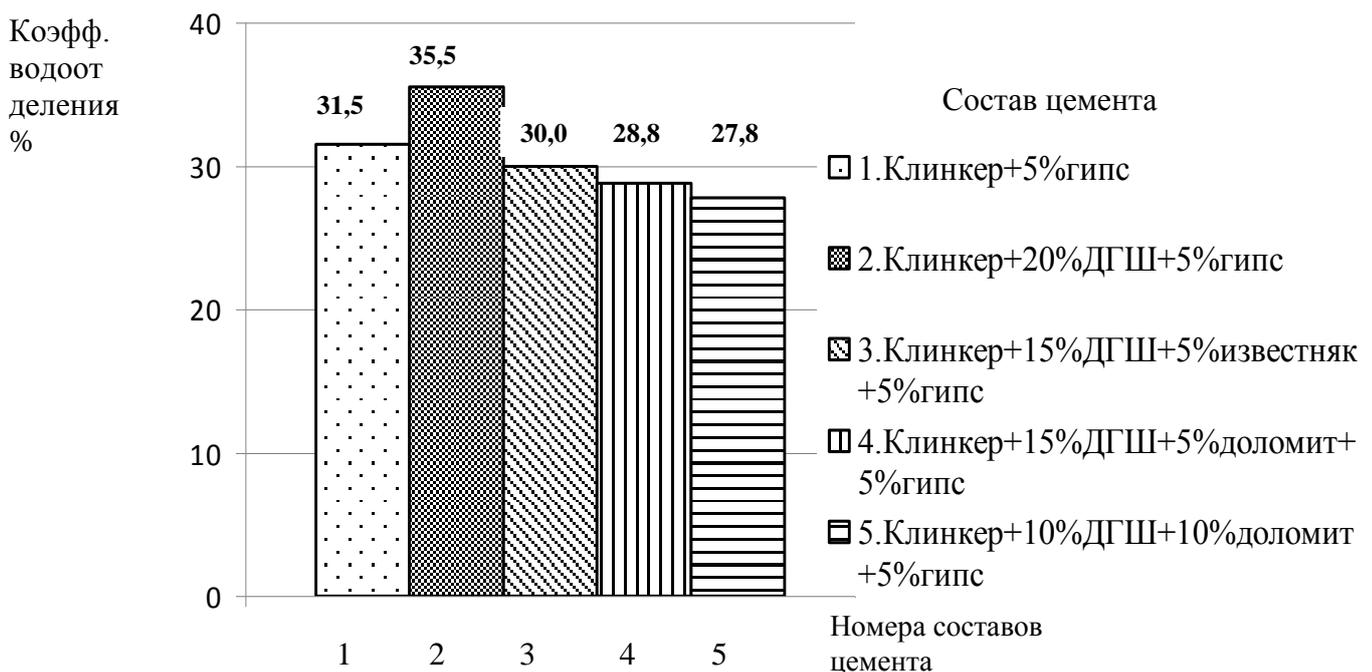


Рисунок 3.7 Зависимость водоотделения от вещественного состава портландцементов.

Ещё большее влияние на коэффициент водоотделения оказывает замена доломитом четвертой части и половины шлака в составе комплексной добавки. По анализируемому показателю оптимальным можно считать состав

композиционного портландцемента, содержащего 20% минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1.

Благоприятное влияние карбонатных добавок на снижение водоотделения композиционных портландцементов, вероятно, связано с образованием в начальный период повышенного количества продуктов гидратации, находящихся в коллоидном состоянии и обладающих высокой водоудерживающей способностью. При гидратации портландцементов, содержащих в составе комплексной добавки доломит, положительное влияние может оказывать гидроксид магния, образующийся при взаимодействии гидрокарбоната магния с гидроксидом кальция.

3.4. Контракция цементов с карбонатсодержащими комплексными добавками

Изучение кинетики гидратации портландцементов проводилось путем определения контракции цементного вяжущего при гидратации в нормальных условиях.

Определение величины контракционного объема гидратирующегося цементного теста проводилось при помощи разработанного Ю.А. Ильевским, В.Л. Матвиевским и В.К.Козловой способа определения изменений в системе "цемент - вода - воздух"[77].

В применяемом при этом приборе в качестве датчика, реагирующего на изменения, происходящие в системе, служит воздух, обладающий способностью проникать в любой микрообъем цементного теста и камня, в который не всегда может проникнуть вода. Измерения объемных изменений производится в

условиях твердения, близких к реальным. Влияние атмосферных условий учитывается согласно объединенному газовому закону.

Изменение контракционного объема во времени при твердении вяжущего отражает кинетику его гидратации. По указанной методике было проведено определение величины контракции цементов, твердевших в нормальных условиях при В/Ц=0,5 в течение 28 суток. Такая величина водоцементного отношения принята по той причине, что она близка в В/Ц наиболее часто применяемых пластичных растворов и бетонных смесей. Фиксирование изменений объема системы осуществлялось каждые сутки. (Рис. 3.8)

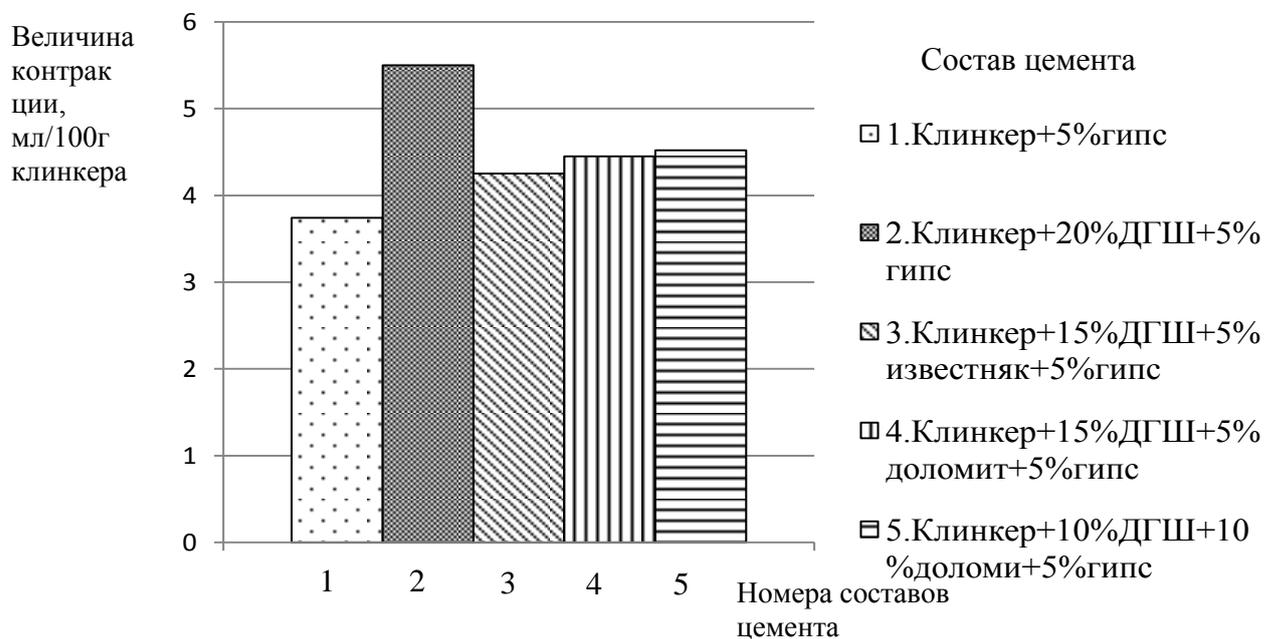


Рисунок 3.8 Контракция цементов различного состава.

Величина контракции через 28 суток для бездобавочного портландцемента (клинкер+ 5% гипса) составила 3,55 мл или 3,74мл/100г клинкера. Для цемента с добавкой 20% доменного гранулированного шлака контракция составила 4,4мл на 100г цемента или 5,5мл на 100г клинкера. Портландцемент, содержащий 20% комплексной добавки, состоящей из шлака и известняка в соотношении 3:1, характеризуется контракцией 3,4 мл на 100г цемента, или 4,25мл на 100г клинкера. При введении в состав цемента 20% комплексной добавки, содержащей вместо известняка доломит, при соотношении шлак: доломит,

равном 3:1, контракция изменяется незначительно и составляет 3,5мл на 100г цемента, или 4,52 мл на 100г клинкера. Использование 20% комплексной добавки. Состоящей из шлака и доломита в соотношении 1:1, сопровождалось некоторым увеличением контракции до 3,6мл на 100г цемента или 4,75мл на 100г клинкера.

Сравнение результатов определения величины контракции показывает, что наименьший показатель характерен для бездобавочного портландцемента (3,74мл/100г клинкера), наибольший – для портландцемента, содержащего добавку доменного гранулированного шлака в количестве 20% (5,5мл/100г клинкера).

Повышение величины контракции у цемента с такой добавкой, прежде всего, объясняется увеличением степени гидратации клинкерной части в составе такого цемента. Немаловажное значение имеет так же тот факт, что при гидратации портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака образуется большое количество гидратных фаз с пониженным содержанием химически связанной воды.

При замене части добавки доменного гранулированного шлака (на 25% и 50%) известняком или доломитом величина контракции у такого композиционного цемента выше, чем у бездобавочного, но ниже, чем у цемента с добавкой 20% шлака. Уменьшение величины контракции при введении известняка или доломита может быть связано с образованием продуктов гидратации, содержащих большее количество химически связанной воды. Кроме того, при наличии добавки доломита в составе продуктов гидратации появляется в виде осадка какое-то количество гидроксида магния, заполняющего пустоты в цементном камне и способствующего его уплотнению. Выпадающий осадок может образовать на поверхности цементного камня плотную пленку, препятствующую проникновению в него агрессивной среды[51].

Следует отметить, что сравнение величины контракции цемента в чистом виде и в составе цементно-шлаковых и цементно-карбонатно-шлаковых вяжущих представляет интерес не только с точки зрения оценки влияния добавки шлака,

известняка и доломита на кинетику гидратации цемента. Это необходимо еще по той причине, что с контракцией связаны усадочные явления. Уменьшение контракции композиционного портландцемента, содержащего карбонатные добавки, может расцениваться как положительное явление. Уменьшение контрактционной пористости способно снизить усадочные деформации при твердении, а также повлечь за собой повышение долговечности бетонов, изготовленных на основе такого вяжущего.

3.5. Усадочные деформации при твердении цементного камня

Процесс твердения цементного камня, изготовленного из портландцементов, сопровождается изменениями объема, приводящими к уменьшению размеров изделий, называемому усадкой. Усадка является одним из основных показателей качества бетона, наряду с прочностью и коррозионной стойкостью, нуждающимся в оптимизации.

Величина усадочных деформаций при твердении зависит от минералогического и вещественного состава портландцемента, его удельной поверхности, водоцементного отношения, наличия в составе различных добавок, условий твердения и коррелируется с величиной контракции цемента. При повышении водоцементного отношения и дисперсности цемента значительно возрастают деформации при твердении.

Усадка цементного камня обычно колеблется в пределах 3-5 мм/м, цементных растворов – $0,6 \div 1,4$ мм/м, тяжелых бетонов – $0,3 \div 0,5$ мм/м. Основная часть усадочных деформаций приходится на первые 3-4 месяца твердения [51].

Для портландцементов, содержащих различное количество доломита в составе комплексной минеральной добавки, было выполнено определение усадочных деформаций при твердении. Определение проводилось на образцах-

балочках с размерами 4x4x16 см, изготовленных из цементного теста нормальной густоты и твердевших в нормальных условиях. Образцы контрольного состава изготавливались из портландцемента, содержащего в качестве минеральной добавки 20% доменного гранулированного шлака.

Результаты определения характера развития деформаций для портландцементов с минеральными добавками различного состава показаны на рисунке 3.9.

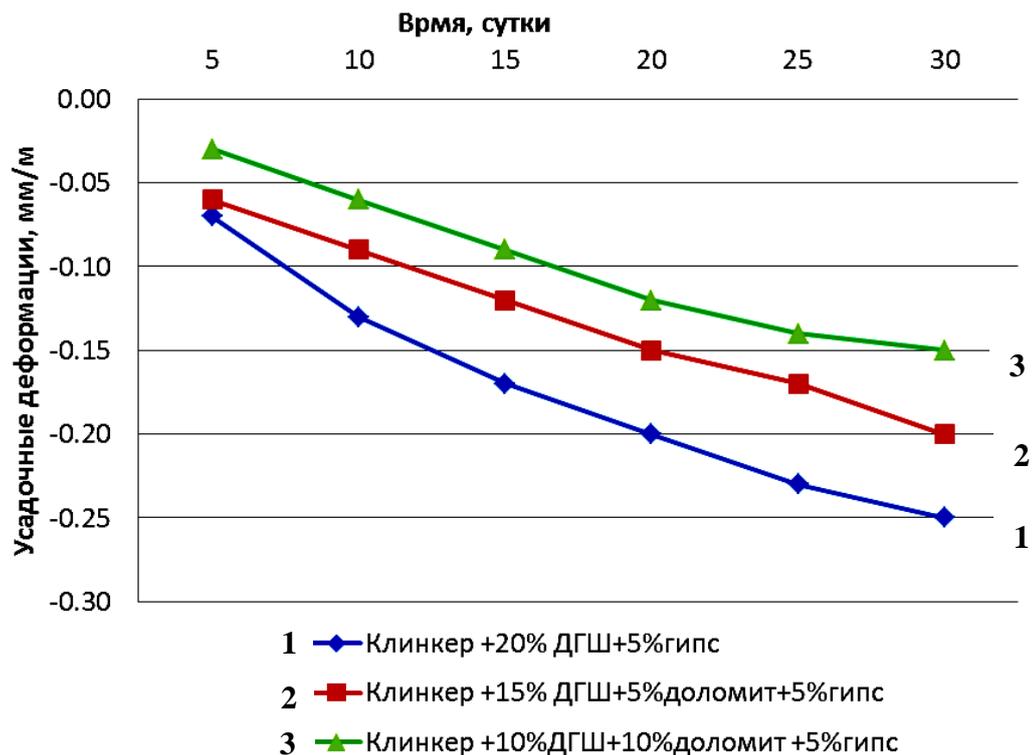


Рисунок 3.9. Усадочные деформации при твердении композиционных портландцементов.

Из приведенных графиков следует, что частичная замена доменного гранулированного шлака карбонатсодержащей добавкой (доломитом) способствует значительному снижению усадочных деформаций при твердении портландцемента. В возрасте 28 суток при твердении в нормальных условиях у портландцемента с 20% комплексной минеральной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1, усадочные деформации при твердении уменьшаются на 40% по сравнению с усадкой контрольного цемента.

Уменьшение усадочных деформаций при твердении цемента может привести к снижению уровня возникающих в цементном камне бетона локальных напряжений, являющихся начальной причиной трещинообразования.

Исследование в отраженном свете шлифов образцов-балочек (Приложение 1), изготовленных из цементного теста нормальной густоты и твердевших в нормальных условиях из цементов различного состава, с помощью световой микроскопии, показало наличие значительного количества усадочных трещин в образцах из цементов состава – клинкер+5%гипса и состава – клинкер+20%ДГШ+5%гипса. В шлифах образцов из цемента (клинкер+10%ДГШ+10%доломит+5%гипс) количество усадочных трещин резко сократилось и они мало заметны.

Портландцементы, характеризующиеся пониженными усадочными деформациями, необходимы для бетонов и растворов, используемых для восстановительных и ремонтных работ, а также для изготовления бетонов, используемых для возведения частей зданий способом монолитного бетонирования, особенно при сочетании элементов зданий, возводимых в сборном и монолитном варианте.

3.6. Пористость цементного камня, полученного при гидратации портландцементов с карбонатными добавками

В объеме затвердевшего цементного камня значительную долю занимают поры и пустоты различных размеров, их характеристики зависят от водоцементного отношения, способа уплотнения, сроков и условий твердения, минералогического и вещественного состава портландцемента. Пористость оказывает большое влияние на все свойства цементов и получаемых с их использованием строительных материалов, причем это влияние зависит не только

от показателя суммарной пористости, большое значение имеет структура пористости, характеризуемая объемом пор различного диаметра. В цементном камне присутствуют все виды пор (от ультрамалых до макропор), они беспорядочно распределены в теле камня, имеют различный диаметр и конфигурацию. Поры могут соединяться друг с другом, образуя сложные каналы в структуре материала, общая пористость цементного камня может достигать 30%. Важное значение имеет однородное распределение пористости, наиболее существенное влияние на прочность цемента оказывают крупные поры[125].

Определение пористости цементного камня из экспериментальных портландцементов выполнено с применением метода ртутной порометрии на порозиметре Auto Pore IV, рассчитанном на измерения в диапазоне давлений ртути от 0,1 МПа до 414 МПа. Ртутно-порометрические измерения проводятся на порометре, управляемом персональным компьютером.

Результаты определения изменений характеристик пористости цементного камня при изменении состава минеральных добавок в портландцементе, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Характеристики пористости цементного камня

Состав композиционного портландцемента	Масса образца, г	Суммарн. объем пор, мл/г	Суммарная пористость, %	Удельная поверхность пор, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
80% клинкер 20% ДГШ 5% гипс	16,55	0,1168	22,5	13,292	35,1
80% клинкер 15% ДГШ 5% доломит 5% гипс	17,10	0,1003	21,4	9,97	40,3
80% клинкер 10% ДГШ 10% доломит 5% гипс	16,18	0,0893	18,2	7,564	47,2

На рисунках 3.10-3.12 приведены кривые вдавливания ртути для цементных образцов из портландцементов различного состава.

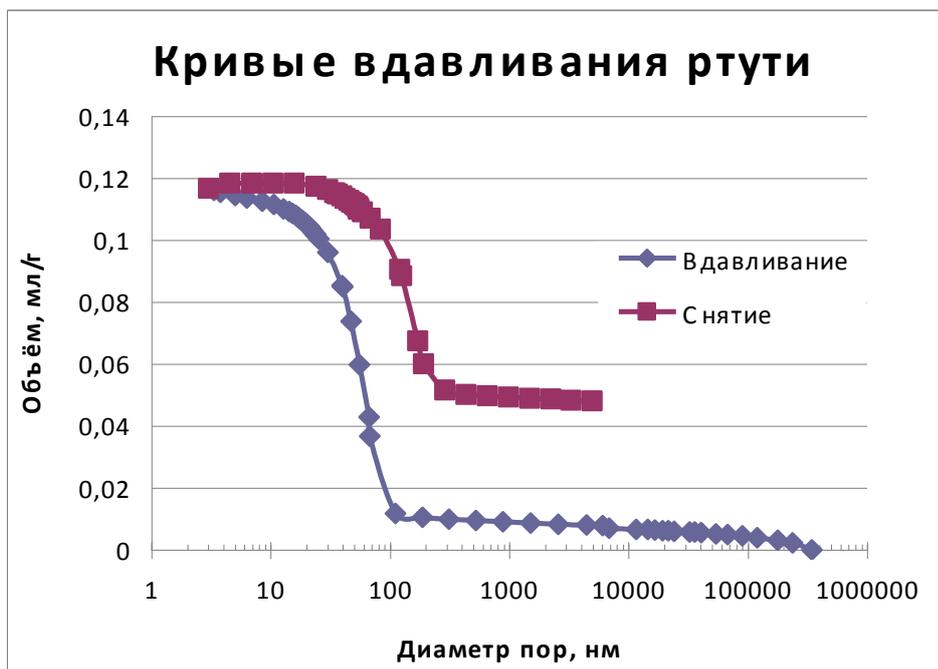


Рисунок 3.10 Кривая вдавливания ртути (цементный камень из цемента состава 80% клинкер+20%ГДШ+5%гипс).

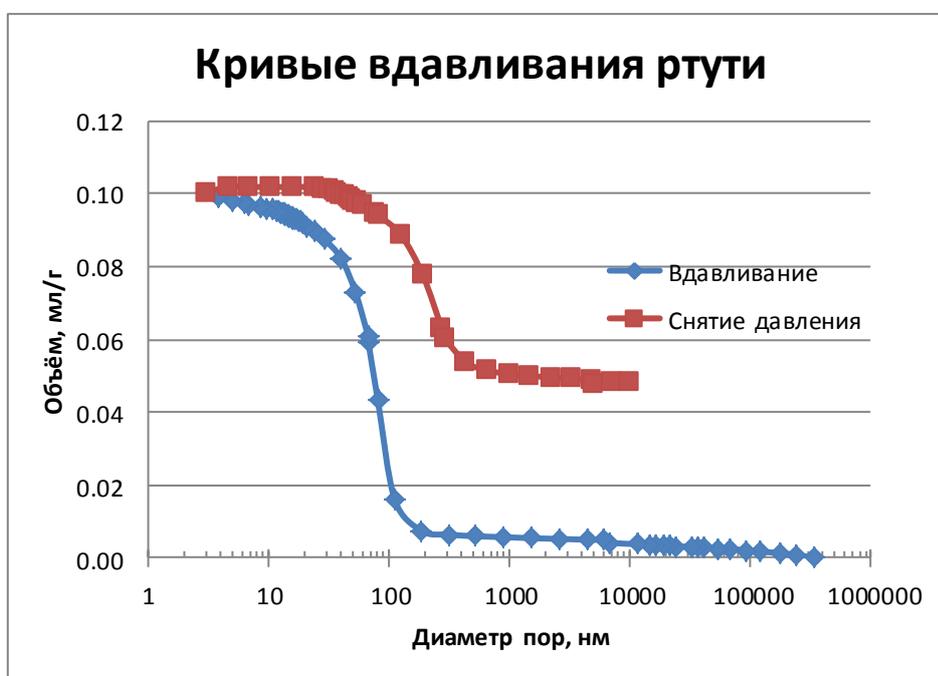


Рисунок 3.11 Кривая вдавливания ртути (цементный камень из цемента состава 80% клинкер+15%ГДШ+5% доломит+5%гипс).

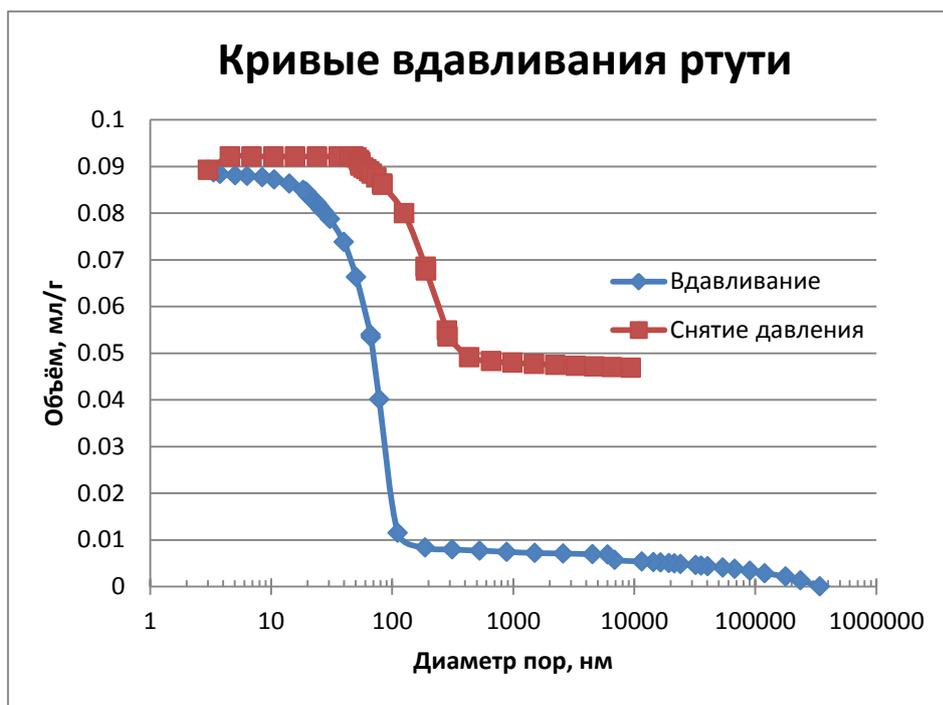


Рисунок 3.12 Кривая вдавливания ртути цементный камень из цемента состава 80% клинкер+10%ГДШ+10% доломит+5%гипс).

Анализируя приведенные на рисунках данные необходимо отметить, что для цементного камня, изготовленного из портландцемента с добавкой 20% доменного гранулированного шлака характерна наибольшая величина суммарного объема пор, находящихся в 1 г цементного камня (0,1168 мл/г). Замена четвертой части шлака доломитом приводит к снижению этого показателя на 14%, а при замене половины шлака доломитом суммарный объем пор в 1 г цементного камня уменьшается на 23%.

Суммарная пористость цементного камня различного состава рассчитывалась по формуле (3.1).

$$П\% = \frac{m \cdot v}{V} \cdot 100\% , \text{ где} \quad (3.1)$$

m – масса образца, г;

v – суммарный объем пор в 1 грамме, мл;

V – объем образца, мл.

Суммарная пористость цементного камня при замене в составе цемента половины шлака доломитом снизилась на 20%, удельная поверхность пор снизилась на 40%. Принимая во внимание, что в цементном камне такого состава

увеличился средний диаметр пор, можно считать, что произошло значительное уменьшение содержания пор гелевого типа.

В процессе измерений отмечено также, что в образцах присутствует незначительная доля макропор размером более 200нм (не более 5%). В основном поры имеют диаметр менее 100нм, почти не наблюдаются поры менее 10нм. При сбросе давления наблюдается гистерезис в области размеров 10-300нм, свидетельствующий о защемлении части ртути в образцах, такое защемление вызвано наличием сужений-расширений пор.

3.7. Влияние состава композиционных портландцементов и условий твердения на прочность

С тех пор, как ГОСТом 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» разрешено в производстве портландцемента использование карбонатсодержащих добавок, значительно повысилось внимание исследователей к изучению влияния этих добавок на свойства получаемых портландцементов.

В настоящее время многие производители цемента вводят до 5% известняка в качестве вспомогательного компонента. Однако не существует каких-либо рекомендаций по особенностям использования портландцемента с карбонатными добавками, несмотря на то, что при характеристике влияния этих добавок некоторыми авторами отмечалась возможность резкого снижения прочности цементов с добавками известняка, особенно при повышенных температурах. Установлено так же, что при пониженных температурах протекает более активное взаимодействие карбонатных добавок с продуктами гидратации клинкерных фаз [57]. Получение противоречивых результатов может объясняться тем, что в настоящее время недостаточно изучен химический механизм реакций взаимодействия и не определены особенности влияния протекающих реакций на

свойства цементного камня. Хотя в рекомендациях указанного ГОСТа под карбонатсодержащими добавками имеются в виду только добавки известняка, авторы сходятся во мнении, что «плотность и особенность кристаллической структуры карбонатных пород, а так же содержание в них углекислого магния существенно не влияют на свойства получаемых портландцементов» [51].

Показатели прочностных свойств композиционных портландцементов определялись на образцах, изготовленных из цементного раствора, состоящего из 3 частей полифракционного песка и одной части цементов различного состава, твердевших в нормальных условиях. В составе экспериментальных портландцементов, изготовленных на основе клинкера ОАО «Искитимцемента», менялся не только состав минеральной добавки, но и использовалось различное количество добавки вводимого в качестве замедлителя схватывания гипсового камня. Уменьшение добавки гипса стало возможным в связи с тем, что карбонатные добавки также способны замедлять схватывание цемента. Составы исследованных портландцементов и показатели их прочностных свойств приведены в таблице 3.5.

Для сравнения приведены прочностные свойства портландцемента с добавкой 20% доменного гранулированного шлака.

Таблица 3.5

Прочности композиционных портландцементов

Состав цементов, %	Предел прочности при изгибе/сжатии, МПа			
	Сроки твердения, сутки			
	1	3	7	28
Клинкер+20%ДГШ+5%гипса	2,7/14,1	5,2/27,4	5,6/35,7	6,4/44,5
Клинкер + 10% ДГШ + 10% доломита, 5% гипса	3,2/15,4	5,4/31,3	5,7/38,3	7,0/47,0
Клинкер + 10% ДГШ + 10% доломита, 2,5% гипса	3,2/18,1	5,3/32,1	5,8/36,7	6,6/47,4
Клинкер + 10% ДГШ + 10% известняка, 5% гипса	2,5/12,8	4,7/25,3	5,4/33,6	5,9/44,7
Клинкер + 10% ДГШ + 10% известняка, 2,5% гипса	2,4/13,2	4,3/24,7	5,1/32,8	5,7/43,8

Показатели прочностных свойств композиционных портландцементов при твердении в нормальных условиях при использовании комплексной добавки, содержащей шлак и доломит, во все сроки твердения превышали показатели контрольного цемента, содержащего в качестве добавки доменный гранулированный шлак. Композиционные портландцементы с комплексной добавкой, состоящей из шлака и известняка, обеспечивали незначительно меньшую прочность, чем цементы контрольного состава.

Однако выполненные позже исследования показали, что на прочностные свойства композиционных портландцементов с карбонатными добавками большое влияние оказывают условия твердения, что немаловажно, так как большая часть изделий сборного железобетона изготавливается с использованием технологии пропаривания, при возведении объектов в монолитном варианте используются различные способы прогрева бетона.

С целью изучения совместного влияния состава комплексных добавок, количества вводимой добавки гипса и условий твердения на прочностные свойства получаемых цементов были изготовлены композиционные портландцементы на основе клинкеров трех цементных заводов (ОАО «Искитимцемент», Новосибирская обл., ООО «Топкинский цемент», Кемеровская обл. ОАО «Цемент», Алтайский край.). Подготовка проб осуществлялась совместным помолом клинкеров и добавок. Количество гипса во всех цементах составляло 5%. На основе полученных композиционных цементов, содержащих комплексную минеральную добавку в количестве 20%, состоящей из гранулированного доменного шлака и доломита в различном соотношении, изготавливалось цементное тесто нормальной густоты, из которого формовались образцы-кубы с размером ребра 2 см, твердевшие в различных условиях: при нормальных условиях, при пропаривании в течение 8ч, пропаривание + 27 суток на воздухе, запаривание в автоклаве при давлении 0,9МПа по режиму 3+8+3. Результаты определения предела прочности при сжатии полученного цементного камня, приведены в таблице 3.6.

Прочностные свойства цементного камня из композиционных портландцементов

Состав экспериментальных портландцементов	Предел прочности при сжатии, МПа						
	Нормальные условия, сут.				Про пари вание	Про пари вание +27 сут.	Запа рива ние
	3	7	14	28			
<u>Клинкер ОАО «Искитимцемент»:</u>							
Клинкер + 20% ДГШ+5% гипс	42,1		-	80,6	61,4	77,0	83,1
Клинкер +15% ДГШ+5% доломит+5% гипс	43,7		-	81,4	57,5	79,6	90,0
Клинкер+10% ДГШ+10% доломит+5% гипс	32,7		-	78,4	54,3	77,3	81,2
Клинкер +20% доломит +5% гипс	31,7		-	73,3	45,1	75,4	80,7
<u>Клинкер ОАО «Топкинский цемент»:</u>							
Клинкер + 20% ДГШ+5% гипс	40,9	66,6	-	79,4	57,3	69,8	77,2
Клинкер +15% ДГШ+5% доломит+5% гипс	46,4	72,9	-	85,1	51,8	76,1	84,2
Клинкер +10% ДГШ +10% доломит+5% гипс	42,3	71,0	78,6	78,5	53,3	72,8	83,2
Клинкер +20% доломит +5% гипс	34,5	60,8	67,6	72,4	48,8	65,4	74,2
<u>Клинкер ОАО «Цемент»:</u>							
Клинкер + 20% ДГШ+5% гипс	39,2	66,5	-	83,2	58,2	73,4	91,0
Клинкер +10% ДГШ +10% доломит+5% гипс	37,8	64,8	79,5	81,0	56,1	73,0	87,1
Клинкер +20% доломит +5% гипс	33,4	61,3	68,4	80,1	52,4	69,4	79,5

Сравнение пределов прочности при сжатии во все сроки нормального твердения показывает, что частичная замена доменного гранулированного шлака доломитом в количестве 5% в цементах, изготовленных на основе искитимского и топкинского клинкеров, приводит к некоторому ускорению набора прочности в ранние сроки и повышению прочности в 28-суточном возрасте. Но увеличение количества доломита до 10% и более на основе всех клинкеров приводит к некоторому снижению прочности во все сроки твердения в нормальных условиях.

Для образцов, изготовленных на всех видах клинкеров, при введении в состав добавки любого количества доломита значительно снижается прочность после пропаривания по сравнению с прочностью образцов, изготовленных из цементов, содержащих в качестве минеральной добавки 20% доменного гранулированного шлака. Однако в течение последующих 27 суток хранения образцов на воздухе наблюдается значительный рост прочности. При содержании

доломита 5% и 10% прочность образцов соответствует прочности контрольного состава и только при полной замене шлака доломитом прочность несколько ниже этой величины.

Для композиционных цементов всех составов характерна высокая прочность при твердении в автоклавных условиях.

На основе портландцементного клинкера ОАО «Искитимцемент» были изготовлены композиционные портландцементы не только с различным количеством карбонатных добавок в виде известняка и доломита, но и с различным количеством добавки гипса. Было выполнено определение прочностных показателей по ГОСТ 10178-85 и по ГОСТ 31108-2003. Результаты приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Прочностные свойства композиционных портландцементов на основе клинкера
ОАО «Искитимцемент»

№ п/п	Вид и количество добавок	Пределы прочности при изгибе, МПа		Пределы прочности при сжатии, МПа		Пределы прочности при пропаривании (8час.)	
		Норм. условия, сутки					
		2	28	2	28	R _{изг}	R _{сж}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	20% ДГШ, 5% гипс	4,1	6,8	19,6	47,0	4,6	29,1
		2,9	7,4	13,6	48,5	-	-
2	15% ДГШ, 5% известняк, 5% гипс	3,9	6,8	17,9	44,5	4,5	26,8
		3,0	6,7	11,8	40,6	-	-
3	15% ДГШ, 5% доломит, 5 % гипс	4,1	6,7	17,4	43,4	4,4	26,1
		2,9	6,8	11,4	44,6	-	-
4	10% ДГШ, 10% известняк, 5% гипс	4,0	6,6	18,3	41,8	4,1	24,1
		2,8	6,4	13,3	40,7	-	-
5	10% ДГШ, 10% доломит, 5 % гипс	3,8	6,6	18,8	45,3	4,1	24,0
		2,9	6,6	13,3	41,5	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8
6	15% ДГШ, 5% известняк, 2,5%	3,8	6,6	15,7	42,2	3,9	22,6
	гипс	1,9	6,8	8,0	40,7	-	-
7	15% ДГШ, 5% доломит, 2,5 %	3,9	6,7	15,3	43,3	3,8	21,4
	гипс	1,9	6,7	8,7	39,8	-	-
8	10% ДГШ, 10% известняк, 2,5%	3,9	6,6	16,3	40,4	3,6	19,9
	гипс	1,7	6,8	7,5	41,3	-	-
9	10% ДГШ, 10% доломит, 2,5 %	3,9	6,6	16,3	41,2	3,7	20,6
	гипс	2,8	6,8	9,2	43,0	-	-
10	5% ДГШ, 15% известняк, 2,5%	3,8	6,3	15,5	37,2	3,6	19,5
	гипс	1,9	5,8	7,8	35,9	-	-
11	5% ДГШ, 15% доломит, 2,5 %	3,8	6,4	15,8	39,3	3,6	19,2
	гипс	2,3	6,5	9,6	40,1	-	-

Примечание: верхняя строка – результаты определения по ГОСТ 10178-85, нижняя – по ГОСТ 31108-2003[87,89].

Анализ полученных результатов показывает, что для цементов, содержащих 5% гипса, предел прочности при изгибе в 2-х суточном возрасте твердения в нормальных условиях практически не изменяется при введении карбонатных добавок от 5% до 15% при испытании по ГОСТ 10178-85. При испытании по ГОСТ 31108-2003 для всех цементов характерны пониженные показатели $R_{изг}$ в 2-суточном возрасте, значительные снижения наблюдаются для цементов с уменьшенным вводом гипса до 2,5%. В возрасте 28-суток величины $R_{изг}$ близки для всех цементов, они практически не зависят от количества карбонатных добавок и количества гипса. Предел прочности при сжатии в 2-х суточном возрасте твердения в нормальных условиях для композиционных портландцементов при содержании в них 5% гипса не зависит от количества карбонатной добавки, но его величина на 5-7% меньше, чем показатель контрольного состава при испытании по ГОСТ 10178-85. При испытании по ГОСТ 31108-2003 характер изменения показателей аналогичен, но величина их значительно ниже. При уменьшении количества гипса наблюдается одинаковое

понижение ранней прочности в присутствии любого количества карбонатных добавок.

Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток твердения в нормальных условиях для композиционных цементов с 5% гипса имеет тенденцию к понижению с увеличением количества карбонатных добавок, отклонение показателей составляет 5-10%. У цементов, содержащих 2,5% гипса наблюдается большее снижение прочности, составляющее от 7 до 15%.

При испытаниях в 28-суточном возрасте становятся малозначительными расхождения показателей, полученных по ГОСТ 10178-85 и ГОСТ 31108-2003. Для композиционных цементов содержащих 5% гипса и различное количество карбонатных добавок, твердевших в условиях пропаривания, предел прочности при изгибе колеблется от 4,1 до 4,5 МПа, оставаясь несколько меньше этого показателя для контрольного состава. При уменьшении содержания гипса до 2,5% прочность при изгибе после пропаривания снижается более чем на 20% в присутствии карбонатсодержащих добавок независимо от их количества.

Предел прочности при сжатии для этих цементов сразу после пропаривания при содержании 5% гипса снижается на 10-17%, при этом снижение прочности возрастает с увеличением количества карбонатсодержащих добавок. У композиционных портландцементов с карбонатными добавками, содержащих 2,5% гипса, предел прочности при сжатии сразу после пропаривания на 20-30% ниже, чем у контрольного состава.

Оценивая общее влияние условий гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками и количества гипса в них, следует отметить, что при твердении в нормальных условиях у цементов, содержащих 5% гипса, предел прочности при изгибе в 2-х суточном и 28-суточном возрасте находится на уровне прочности контрольного состава. Прочность при сжатии в оба срока твердения имеет тенденцию к незначительному понижению для цементов, содержащих 5% гипса. Более заметное понижение прочности наблюдается у цементов с пониженным содержанием гипса.

Для цементов, содержащих 5% гипса, также наблюдается снижение прочности сразу после пропаривания, увеличивающееся при возрастании количества карбонатных добавок. Но, как видно из результатов, приведенных в таблице 3.7, через 27 суток воздушного хранения после пропаривания, прочность значительно увеличивается и соответствует прочности контрольного состава при тех же условиях твердения.

Уменьшение содержания гипса в композиционных цементах приводит к значительному снижению прочности после пропаривания.

Заметное понижение прочности композиционных цементов, твердевших в условиях пропаривания можно объяснить тем, что при повышении температуры резко уменьшается растворимость CO_2 в воде, следовательно в жидкой фазе цементного теста уменьшается концентрация ионов HCO_3^- , участвующих в образовании гидратных фаз. Значительная часть образовавшегося бикарбоната кальция при температурах, соответствующих режиму пропаривания, разлагается на воду и углекислый газ, который прорываясь из тела бетона в окружающую среду, может способствовать увеличению пористости бетона и снижению его прочности. При повышенных температурах может происходить разложение не только гидрокарбоната кальция, но и гидрокарбонатных групп в составе образовавшихся сложных гидратов типа гидрокарбоалюминатов и гидрокарбосиликатов кальция. Результаты исследований, представленные в таблице 3.6, показали, что при хранении образцов после пропаривания продолжающееся взаимодействие приводит к значительному повышению прочности, наблюдается эффект «залечивания». Возможно, при использовании композиционных портландцементов с карбонатными добавками для производства пропариваемых бетонов, необходимо снижать температуру технологического пара.

Особый интерес представляет установленный факт получения цементного камня высокой прочности при гидратации композиционных портландцементов с карбонатными добавками в условиях тепловлажностной обработки при повышенном давлении. Считаем, что в этих условиях скорость разложения

гидрокарбонатов кальция и магния и гидрокарбонатных групп в составе гидратных фаз при высоком давлении минимальна, а возможные продукты разложения не могут покинуть цементный камень и участвуют в дальнейшем процессе формирования состава гидратных фаз. Известно что в этих условиях активно образуется минерал дефернит - $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, значительное количество карбонатных анионов может внедряться в структуру тоберморита, на основе такого взаимодействия образуется минерал скоутит[50].

В заключении можно отметить, что при решении вопроса о производстве и использовании композиционных портландцементов с карбонатными добавками необходимо учитывать, что наряду с положительным влиянием вводимых добавок на такие свойства, как водопотребность цемента, величина и характер пористости цементного камня, содержание в нём свободного гидроксида кальция, величина усадочных деформаций при твердении, коррозионная стойкость и другие, большое влияние на прочностные свойства таких цементов оказывают условия твердения. Наиболее благоприятные результаты получаются при твердении в нормальных условиях, при твердении в условиях пропаривания прочность, достигаемая после окончания процесса, может составлять менее 70% марочной прочности, хотя к 28- суточному возрасту имеет место добор прочности до соответствующей марки. Высокая прочность достигается при твердении таких цементов в автоклавных условиях.

Отрицательное влияние тепловлажностной обработки при нормальном давлении на прочность композиционных цементов с карбонатными добавками может быть объяснено, с одной стороны, снижением концентрации ионов HCO_3^- в жидкой фазе цементного теста при повышении температуры и, соответственно, менее активным их участие в формировании гидратных фаз, с другой стороны, особенностью состава образующихся соединений, способностью содержащихся в них гидрокарбонатных фрагментов при повышении температуры превращаться в карбонатные с выделением воды и углекислого газа.

Большое влияние на прочностные свойства таких композиционных цементов оказывает количество вводимого в них двуводного гипса. При

значительном уменьшении его содержания, несмотря на соблюдающиеся требования ГОСТа по срокам схватывания, заметно снижаются пределы прочности при сжатии в нормальных условиях твердения, более значительно снижается прочность при сжатии цементов, твердевших в условиях пропаривания.

3.8. Выводы

Обобщая полученные результаты при изучении влияния карбонатных добавок на свойства получаемых композиционных портландцементов, можно сделать следующие выводы:

1. Использование известняка и доломита в качестве составляющих комплексных минеральных добавок в совокупности с доменным гранулированным шлаком приводит к повышению размолоспособности смесей клинкера с указанными добавками. Получаемый портландцемент характеризуется оптимальным гранулометрическим составом. При введении 20% комплексной минеральной добавки, состоящей из шлака и доломита в соотношении 1:1, в составе цемента снижается доля переизмельченной и крупной фракции, доля фракции 5-30мкм возрастает до 53%.
2. Добавки известняка или доломита в составе цемента в количестве 20%, а также в составе комплексной добавки в количестве 10%, приводят к более выраженному замедлению схватывания цементного теста, чем добавка 5% двуводного гипса. При одновременном присутствии в портландцементе 10% карбонатных добавок и уменьшенного в 2 раза количества гипсового камня сроки схватывания портландцементов отвечают требованиям ГОСТ 31108-2003. При изучении процессов, происходящих на ранней гидратации портландцементов, путем определения изменений во времени показателя рН жидкой фазы цементного теста установлено, что жидкая фаза цементных тест, изготовленных из портландцементов с карбонатными добавками в

отсутствии двуводного гипса, характеризуется более низким начальным значением показателя рН, равного 13,1. Видимо, выраженной способностью карбонатных добавок снижать показатель рН жидкой фазы цементного теста, объясняется их эффективное замедляющее влияние на сроки схватывания.

Замедляющее действие на процессы гидратации цемента на ранних стадиях и карбонатных добавок и добавки двуводного гипса коррелируется с их влиянием на изменение показателя рН жидкой фазы цементного теста.

3. Использование минеральных добавок, содержащих известняк или доломит способствуют значительному снижению коэффициента водоотделения получаемых портландцементов, в отличии от добавок доменного гранулированного шлака. Твердение портландцементов с комплексными добавками сопровождается некоторым снижением контракционного объема по сравнению с портландцементом, содержащим 20% шлака. Замена части шлака доломитом способствует также значительному снижению усадочных деформаций при твердении портландцемента.
4. Изучение влияния состава минеральных добавок в портландцементе на характер пористости цементного камня, получаемого при твердении портландцементов в нормальных условиях показало, что цементный камень из портландцемента с добавкой 20% доменного гранулированного шлака характеризуется наибольшей величиной суммарного объема пор. Замена части шлака доломитом приводит к значительному снижению пористости цементного камня, так при замене половины шлака доломитом суммарная пористость цементного камня снизилась на 20%.
5. Характеризуя влияние добавок известняка и доломита на прочность композиционных портландцементов необходимо отметить, что более выраженное позитивное влияние оказывают добавки доломита. Оптимальным решением является использование известняка и доломита в качестве составляющих комплексных минеральных добавок. Наиболее высокой прочностью обладают композиционные портландцементы,

изготовленные с использованием комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1.

6. Большое влияние на показатели прочности композиционных портландцементов с карбонатными добавками оказывает количество вводимого в их состав двуводного гипса. При значительном уменьшении его содержания, несмотря на соблюдающиеся требования стандартов по срокам схватывания, заметно снижаются пределы прочности при сжатии в нормальных условиях, более значительно снижается прочность при сжатии цементов, твердевших в условиях пропаривания.
7. Выбирая условия и режимы твердения для строительных материалов, изготовленных с применением портландцементов с карбонатными добавками, необходимо учитывать, что наиболее благоприятные результаты достигаются при твердении в нормальных условиях и в условиях тепловлажностной обработки при повышенном давлении. При твердении в условиях пропаривания прочность после окончания процесса может составлять менее 70% марочной прочности, хотя к возрасту 28 суток наблюдается добор прочности до соответствующей марки.
При использовании композиционных портландцементов с карбонатными добавками для изготовления пропариваемых бетонов необходимо снижать температуру тепловлажностной обработки.

4. Особенности состава продуктов гидратации портландцементов с карбонатными добавками и их влияние на коррозионную стойкость цементного камня

4.1. Взаимодействие портландцемента с водой и состав возникающих новообразований

Взаимодействия портландцемента с водой приводит к образованию гидратных фаз, обеспечивающих схватывание и твердение цементного теста, растворных и бетонных смесей. Состав новообразований зависит от минералогического и вещественного состава портландцементов, большое влияние оказывают условия, при которых протекает процесс взаимодействия цемента с водой.

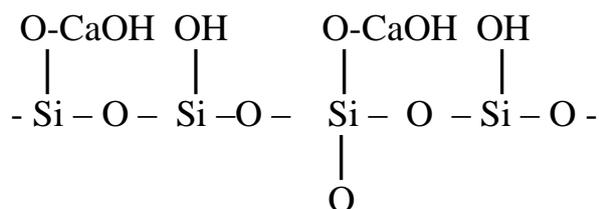
Большинство видов портландцементов представляют собой продукт тонкого измельчения смеси клинкера, гипса и активных минеральных добавок. Основу клинкера составляют силикаты кальция, трехкальциевый силикат C_3S и двухкальциевый силикат β - C_2S до 80% трехкальциевый алюминат C_3A , четырехкальциевый алюмоферрит C_4AF и клинкерное стекло.

Продукты гидратации минералов-силикатов отличаются многообразием составов, обусловленным способностью анионов ортокремниевой кислоты с течением времени и при повышении температуры укрупняться за счет процесса полимеризации, образуя сначала анионы диортокремниевой кислоты, затем более крупные анионные комплексы поликремниевых кислот. При взаимодействии образовавшихся анионов с катионными группами, содержащими кальций, возникает большое количество кальциево-силикатных гидратных фаз, способных к совместному существованию. Гидросиликаты кальция включают в себя как

соединения с четко выраженной кристаллической структурой, так и плохо закристаллизованные вещества, состав части которых до настоящего времени недостаточно точно установлен. Семейство гидросиликатов кальция переменного состава, образующихся при температурах до 100°C и характеризующихся отношением CaO/SiO_2 от 0,8 до 1,5, обозначено Тейлором формулой C-S-H(I) [6]. Эти гидросиликаты отличаются слабой степенью кристаллизации, имеют слоистую структуру и могут содержать разное количество молекул воды (1,0-2,5), размещающейся между слоями кристаллической решетки. Атомы кремния в тетраэдрах могут замещаться атомами алюминия с образованием смешанных алюмосиликатных анионов. В составе низкоосновных гидросиликатов кальция преобладают анионы с высокой степенью полимеризации, что предопределяет повышенные связующие свойства этих гидратных фаз. На скорость и степень полимеризации, а также на «конфигурацию» кремнекислородных анионов, а следовательно на прочность и другие свойства цементного камня могут активно влиять некоторые вводимые в цемент добавки [6, 236].

В гелевой фазе C-S-H со временем присутствует смесь силикатных анионов разной степени конденсации, являющихся основой образовавшихся гидросиликатов различного состава.

Так, через 2 года гидратации трехкальциевого силиката в нормальных условиях в образовавшихся продуктах обнаружены как анионы моно-, ди- и трисиликатов (в количестве до 35%), так и анионы поликремниевых кислот (более 50%). Гидратные фазы полисиликатного типа представляются в виде бесконечных одинарных и двойных цепочек. Схема валентных связей для гидрополисиликата кальция в виде одинарной цепочки и характеризующегося отношением Ca/Si , равным 1, может иметь следующий вид:



При высокой концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе цементного теста минералы-силикаты C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ гидратируются с образованием семейства

гидросиликатов кальция, обозначенного Тейлором формулой C-S-H(II), характеризующегося более высоким отношением CaO/SiO_2 (от 1,5 до 2,0), отличающегося также более высокой степенью закристаллизованности. При гидратации цемента в нормальных условиях образуются, в основном, гидросиликаты кальция, относящиеся к группе C-S-H(I). При постоянном действии на гидросиликаты кальция проточной воды происходит их полное разложение за счет выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в твердой фазе в рыхлом виде остается гель кремниевых кислот. Считается, что гидросиликаты кальция разлагаются содержащейся в воздухе углекислотой [6].

При гидратации трехкальциевого алюмината в чистом виде в нормальных условиях образуются две гидратные фазы - четырехкальциевый и двухкальциевый гидроалюминаты, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

При повышении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе двухкальциевый гидроалюминат превращается в четырехкальциевый $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. При температуре выше 25°C гексагональные гидроалюминаты C_4AH_{13} и C_2AH_8 переходят в кубический гидроалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако в составе продуктов гидратации портландцемента перечисленные гидратные фазы отсутствуют, так как при гидратации трехкальциевого алюмината в присутствии гидросиликатов кальция, гипса и других добавок образуются продукты, представляющие собой комплексные соединения (двойные соли).

При гидратации трехкальциевого алюмината при наличии сульфата кальция образуются гидросульфалюминаты кальция



Трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция образуется в насыщенном водном растворе гидроксида кальция и гипса по схеме:



Встречающийся в природе минерал такого же состава называется эттрингитом.

Образование трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция в растворах и бетонах, изготовленных на основе портландцемента, в начальный

период твердения способствует быстрому нарастанию прочности, позднее образование повышенного количества этtringита сопровождается сильным напряжением и деформациями, приводящими к снижению прочности.

Трехкальциевый алюминат при длительном взаимодействии в водной среде с продуктами гидратации силикатов кальция способен образовывать гидросиликоалюминаты кальция различного состава.

Под воздействием углекислоты воздуха, а также карбоната кальция на продукты гидратации алюминатной фазы в составе портландцемента образуются гидрокарбоалюминаты кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Эти же продукты могут образовываться в присутствии карбонатных добавок[51].

В водной среде возможно также взаимодействие продуктов гидратации трехкальциевого алюмината с хлоридом кальция с образованием гидрохлоралюмината кальция.

Кроме того, известно, что значительная часть продуктов гидратации трехкальциевого алюмината входит в состав C-S-H фазы [6].

Таким образом, можно считать, что в составе продуктов гидратации портландцемента отсутствуют гидроалюминаты кальция в свободном состоянии. Все продукты гидратации C_3A , реагируя с другими новообразованиями и добавками, образуют сложные комплексные соединения.

Алюмоферритная фаза клинкера, представленная в обыкновенных портландцементах четырехкальциевым алюмоферритом, соответствующим формуле $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или более правильно $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, взаимодействует с водой с образованием гидроалюминатов и гидроферритов кальция, состав которых точно не установлен. Гидроферриты и гидроалюминаты кальция при одновременном образовании дают твердые растворы с общей формулой $4\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$. Гидроферриты кальция подобно гидроалюминатам кальция образуют комплексные соединения с гипсом, хлоридом кальция и другими солями, известны ферритные аналоги гидросульфалюминатов кальция.

Необходимо отметить, что в процессе гидролиза всех минералов портландцементного клинкера выделяется определенное количество гидроксида кальция, основное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется при гидратации трехкальциевого силиката, часть его связывается образующимися новыми гидратными фазами, а часть остается в свободном состоянии и присутствует в цементном камне в виде минерала портландита.

4.2. Изменение состава продуктов гидратации портландцемента в процессе карбонизации

Все гидратные фазы, возникающие при взаимодействии портландцемента с водой, во время службы бетонов и строительных растворов изменяются под действием углекислоты, образующейся из содержащегося в воздухе углекислого газа. Масштабы происходящих изменений различны для всех имеющихся продуктов гидратации, в результате взаимодействия которых с углекислотой образуются новые химические соединения. В качестве основных соединений, возникающих в процессе карбонизации фаз, составляющих цементный камень, большинство авторов называет различные модификации карбоната кальция (кальцит, ватерит, арагонит), допускается также возможность образования гидрокарбоалюмината кальция состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [51], при этом заключение о составе продуктов карбонизации делается на основании результатов дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенографического методов анализа. Наличие и количество карбоната кальция в продуктах карбонизации оценивается, в основном, по эндотермическому эффекту при температурах 800-880°C и по потере массы при этих температурах.

Например, гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ разлагается с выделением углекислого газа и воды при температуре 90-95°C.



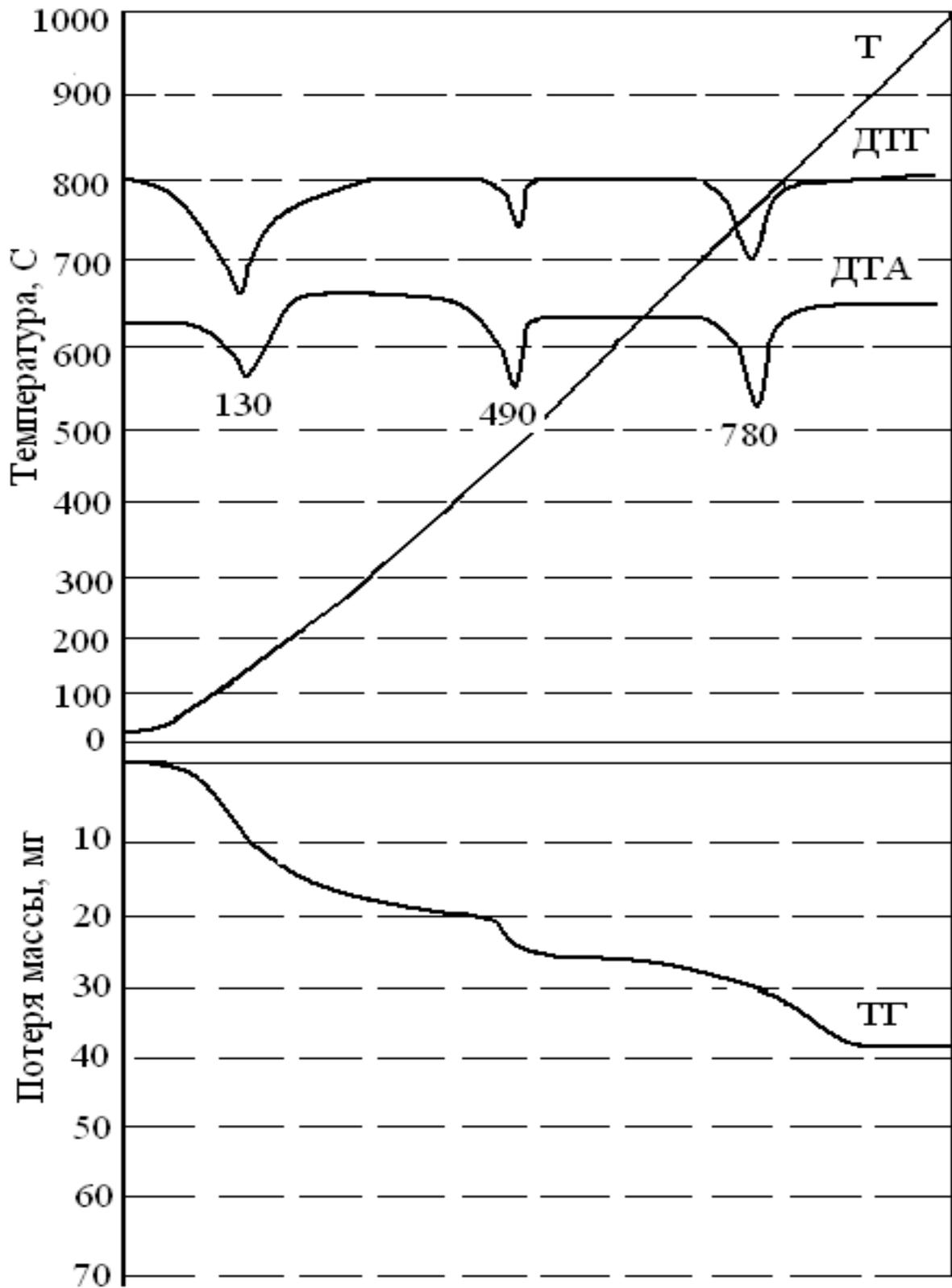
Образовавшийся в результате такой реакции карбонат кальция разлагается с выделением CO_2 при высоких температурах.

Необходимо отметить, что сразу после карбонизации всех гидратных фаз карбонатный анион в составе вновь образовавшихся продуктов будет представлен не анионом CO_3^{2-} , а группой HCO_3^- . Углекислый газ из воздуха взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, которая диссоциирует по схеме: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$. Ион HCO_3^- диссоциирует значительно слабее, чем H_2CO_3 [3], поэтому при карбонизации взаимодействие продуктов гидратации будет, в основном, происходить с ионом HCO_3^- . Так, взаимодействие углекислоты с гидроксидом кальция будет происходить по схеме:



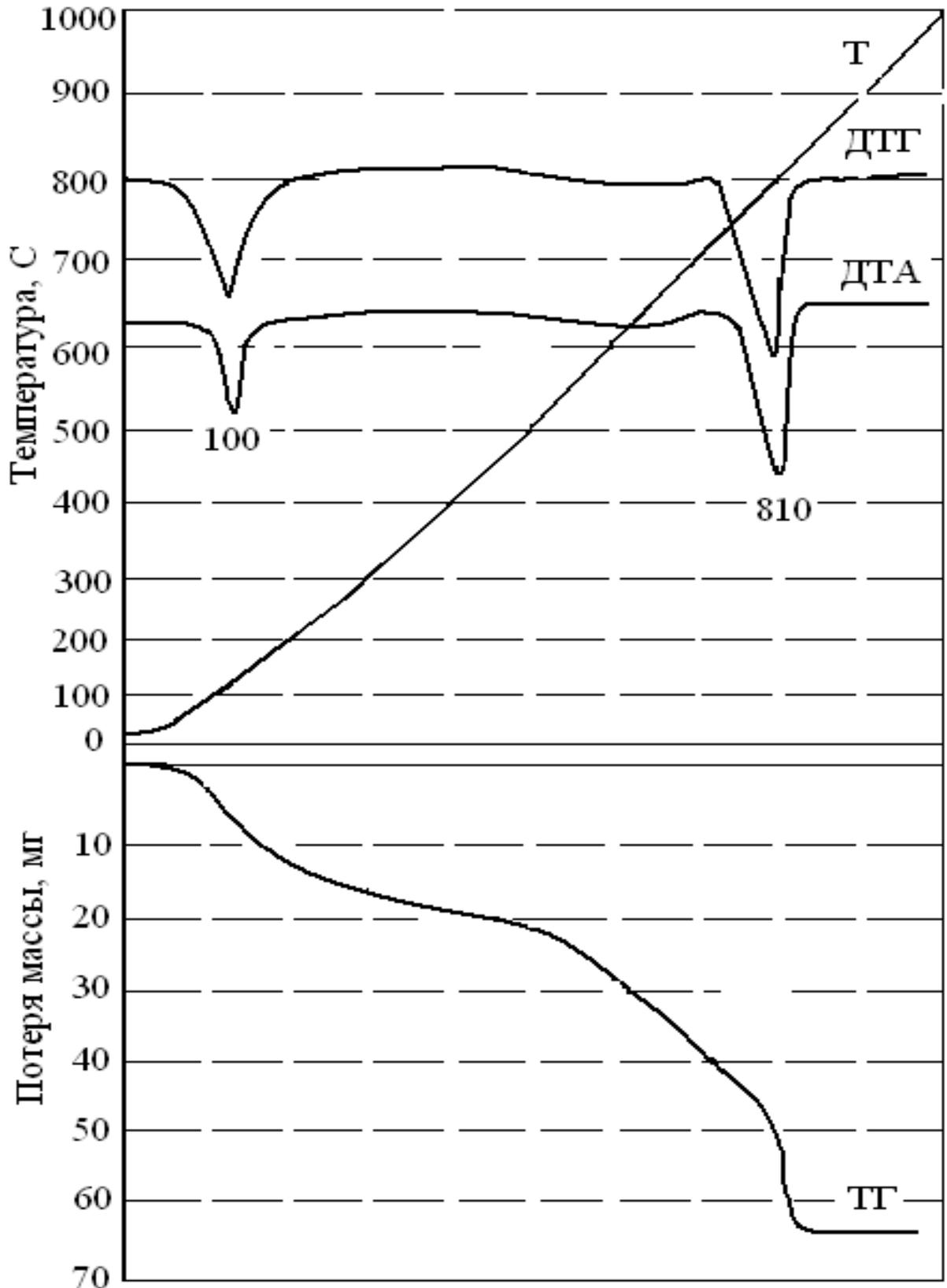
Гидрокарбонат кальция – нестойкое вещество, разлагающееся с течением времени и при повышении температуры.

Таким образом, можно предположить, что в составе цементного камня после карбонизации будут присутствовать фазы, часть которых разлагается при нагревании при низких температурах с выделением CO_2 , а часть будет разлагаться при температурах, соответствующих разложению CaCO_3 . С целью проверки этого предположения был выполнен дифференциально-термический и термогравиметрический анализ цементного камня, полученного из цемента ОАО «Искитимцемент», твердевшего 28 суток в нормальных условиях (хранившегося месяц), а также цементного камня, подвергнутого после 28 суток твердения принудительной карбонизации. Дериватограммы проб цементного камня приведены на рисунках 4.1 и 4.2



Навеска – 220 мг; ДТА = 1/10; ДТГ = 1/10

Рисунок 4.1 Дериватограмма продуктов гидратации: Искитимский цемент(28 суток нормального твердения)



Навеска – 192 мг; ДТА = 1/10; ДТГ = 1/10

Рисунок 4.2 Дериватограмма продуктов гидратации: Искитимский цемент(28 суток нормального твердения + карбонизация).

На кривой ДТА гидратированного 28 суток в нормальных условиях портландцемента ОАО «Искитимцемент»(рис.4.1) имеется три эндотермических эффекта, при 130°C, 490 °C, 780 °C. Первый эффект может соответствовать разложению этtringита и потере гидратной воды низкоосновными гидросиликатами. Эндотермический эффект при температуре 490°C соответствует диссоциации гидроксида кальция, а при 780°C – разложению карбоната кальция.

На кривой ДТА гидратированного цемента, затем подвергнутого принудительной карбонизации (рис.4.2) первый эндоэффект сместился в сторону более низких температур (100°C), исчез эндотермический эффект дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, эндотермический эффект разложения карбоната кальция сместился до температуры 810°C.

Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа гидратированных цементов приведены в таблице 4.1

Сравнение потерь массы в эндотермических эффектах для цементного камня до и после принудительной карбонизации показывает, что у карбонизированных проб имеет место увеличение потерь массы как в низкотемпературных, так и в высокотемпературных эндотермических эффектах, а также наблюдается увеличение потерь массы между эффектами. Так, в низкотемпературном эффекте потеря массы увеличилась на 35 мг/г цемента, между первым и третьим эффектом (от 100-120°C до 820°C) потери возросли на 130мг/г цемента, в эндотермическом эффекте при температуре около 820°C потери массы увеличились на 123 мг/г цемента. Следовательно в составе цементного камня после карбонизации имеются фазы, разлагающиеся с выделением CO_2 при низких, промежуточных и высоких температурах.

Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа гидратированных цементов

Наименование цементов	Потери массы в эндотермических эффектах, в мг на 1 г исходного вещества								Примечание
	До карбонизации					После принудительной карбонизации			
	I эффект 100-120°C	Между I и II эффекта ми	II эффект	Между II и III эффекта ми	III эффект, 820°C	I эффект 100-120°C	Между I и III эффекта ми	III эффект, 820°C	
Искитимский ПЦ 500 Д0, 28сут+хранение 1мес. Общая потеря массы – 229мг/г	83,0	30,0	28,0	11,0	77,0				
После карбонизации общая потеря массы – 518мг/г						118,0	200,0	200,0	Поглощение CO ₂ в процессе карбонизации составило 400 мг/г цемента.

В процессе карбонизации цементный камень связывает 400 мг CO_2 на 1г цемента, хотя общая потеря массы после карбонизации возрастает на 289 мг/г цемента, что указывает на возможность выделения свободной воды при взаимодействии цементного камня с углекислотой. Ориентировочные расчеты показывают, что при карбонизации гидратных фаз, составляющих цементный камень, в процессе химического взаимодействия выделяется вода в свободном состоянии в количестве, примерно, равном 100 мг/г цемента или 100 г/кг. Уменьшение объема твердой фазы в бетоне за счет этого процесса может составить 30-40 л на 1 м³ бетона. Охарактеризованные процессы могут быть причиной карбонизационной усадки цементного камня.

Степень карбонизации продуктов гидратации рассчитывалась как отношение количества связанного CO_2 к тому количеству, которое может быть связано при полном превращении всего СаО в составе цемента в карбонат кальция. При хранении растертых проб цементного камня в течение месяца перед выполнением дифференциально-термического и термогравиметрического анализа степень карбонизации цементного камня составила 17,5%. Следовательно, у гидратированных цементов, не защищенных от действия углекислоты воздуха, уже через месяц около 20% СаО из состава продуктов гидратации находится в карбонатсодержащих фазах.

Процесс принудительной карбонизации считался окончанным после прекращения связывания CO_2 пробой цементного камня. Степень карбонизации продуктов гидратации искитимского портландцемента составила 75,8%.

Результаты термогравиметрического анализа карбонизированных продуктов гидратации цемента позволяют считать, что большая половина связанного при карбонизации углекислого газа при нагревании цементного камня удаляется в области низкотемпературных эндотермических эффектов совместно с водой. При таких температурах могут разлагаться гидрокарбонат кальция, гидроксидкарбонат кальция состава $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также гидрокарбонатные фрагменты в составе гидрокарбоалюминатов и гидрокарбосиликатов кальция. Кроме того при карбонизации продуктов

гидратации цементов, содержащих добавки активного кремнезема и достаточного количества гипса, может образовываться минерал таумасит ($\text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) разлагающийся при температуре 110°C . Связывание большого количества углекислого газа в процессе карбонизации указывает на то, что основное количество CO_2 реагирует с гидросиликатами кальция, так как в составе продуктов гидратации очень мало гидроалюминатных фаз. На основе каждой гидросиликатной фазы из семейства C-S-H(I) и семейства C-S-H(II) могут образоваться свои гидрокарбосиликаты кальция с сохранением типа кремнекислородного мотива прореагировавшего с углекислотой.

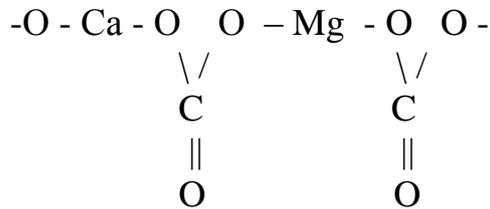
4.3 Определение активности карбонатных добавок при взаимодействии с гидроксидом кальция и гидроксидом натрия

Активность минеральных добавок, вводимых в состав портландцемента и участвующих в кислотно-основном взаимодействии, оценивается, в основном по их способности связывать гидроксид кальция из его насыщенного раствора [6]. Поскольку до настоящего времени до конца не установлено, имеет ли место химическое взаимодействие продуктов гидратации цемента с карбонатными добавками или они выступают в роли инертной добавки, представляло интерес изучение химической активности последних по методике, используемой для оценки активности минеральных добавок алюмосиликатного состава.

Большинство исследователей при изучении влияния карбонатсодержащих добавок на свойства цементов рассматривают только влияние известняка, хотя доломиты и доломитизированные известняки могут быть более предпочтительны, авторами [91] установлена повышенная активность доломита при взаимодействии

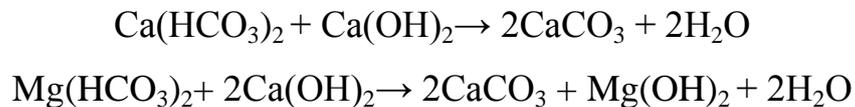
с известью, в результате этого взаимодействия образуются гелевидные продукты, повышающие прочность строительных изделий.

Доломит представляет собой двойной карбонат кальция и магния. Это самостоятельное химическое соединение со следующей схемой валентных связей:



Структура доломита подобна структуре кальцита и отличается тем, что ионы кальция попеременно чередуются с ионами магния.

Взаимодействие известняка и доломита с водой представляет собой процесс гидролитического разложения солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, в результате чего образуются гидрокарбонаты кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, способные взаимодействовать с гидроксидом кальция по реакциям:



Кроме указанных соединений при наличии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ возможно образование новой фазы в виде соединения $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – минерала дефернита и его магниального аналога $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Отличительной особенностью состава продуктов, образующихся на первой стадии взаимодействия известняка и доломита с гидроксидом кальция является образование в последнем случае дополнительной фазы в виде гидроксида магния.

Указанные реакции аналогичны протекающей в бетонных смесях с доломитовым заполнителем так называемой реакции дедоломитизации [6, стр.481]: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-}$, в результате которой на поверхности зерен доломита образуются кристаллы брусита.

Выполненное определение активности известняка и доломита по поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора извести показало, что в течение 28 суток 1г известняка связывает 36 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как 1 г доломита

связывает 60 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Полученные результаты подтверждают, что карбонатные добавки обоих видов могут связывать значительную часть гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов-силикатов в твердеющем цементе. Значительная часть образующегося при этом гидрокарбоната кальция может взаимодействовать с гидросиликатами кальция с образованием гидрокарбосиликатов кальция и гидроалюминатами кальция с образованием гидрокарбоалюмината кальция.

Часть гидроксида магния, образующегося при взаимодействии доломита с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, может взаимодействовать с промежуточным продуктом – гидрокарбонатом магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ с образованием гидроксиогидрокарбоната магния $[\text{HO}-\text{Mg}-\text{HCO}_3]_2$, известного как минерал несквегонит [19]. По причине высокого содержания гидроксида кальция в гидратирующемся цементе, образование несквегонита более вероятно в отдаленные сроки службы материалов, изготовленных из цементов с добавкой доломита, в процессе карбонизации цементного камня.

При наличии достаточного количества гипса в составе композиционного цемента с добавкой доломита, образовавшийся гидроксид магния может взаимодействовать с сульфатом кальция, при этом возникает гидросульфат кальция и магния, гидрат, состава $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [48].

Протекающие при гидратации композиционных портландцементов с добавкой доломита реакции дедоломитизации не представляют опасности, в отличие от бетонов с крупным заполнителем в виде доломита, в которых образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ накапливается в контактной зоне. Как показали выполненные нами исследования, в гидратирующемся портландцементе с добавкой 10% доломита, в реакциях гидратации участвует около 30% введенной добавки, при этом возможно образование только 1% $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Часть образующегося гидроксида магния может быть связана в более сложные гидратные фазы, другая часть равномерно распределится в порах цементного камня.

Об активном взаимодействии карбонатных добавок с гидроксидом кальция, выделяющемся в процессе гидролиза минералов-силикатов, свидетельствует определение содержания свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в затвердевшем цементном камне, изготовленном из композиционных портландцементов, содержащих добавки известняка и доломита. Так, в цементном камне из портландцемента, содержащего в качестве минеральной добавки 20% доменного гранулированного шлака, содержание свободного гидроксида кальция, определенное химическим методом, составляет 5,5% (в пересчете на CaO). В цементном камне, полученном при гидратации в нормальных условиях портландцемента, содержащего 20% комплексной минеральной добавки, состоящей из шлака и доломита в соотношении 1:1, содержание свободного гидроксида кальция снижается до 3,7%. При введении в состав цемента комплексной минеральной добавки, состоящей из шлака и известняка в соотношении 1:1, получаемый при гидратации такого цемента цементный камень содержит 4,5% несвязанного гидроксида кальция. На основании результатов можно утверждать, что добавка доломита приводит к заметно большему снижению содержания свободного гидроксида кальция в затвердевшем цементе.

Авторами [36] установлена возможность взаимодействия доломитизированных пород с гидроксидом натрия. При затворении молотого доломита раствором NaOH (5% от массы доломита), в результате протекающих реакций взаимодействия между доломитом и раствором NaOH в течение суток образовалось основное количество гидроксида магния и карбоната натрия. Аналогичное взаимодействие с образованием Na_2CO_3 наблюдалось при затворении молотого известняка раствором NaOH .

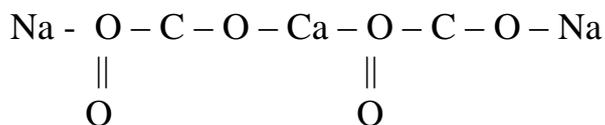
По нашему мнению между известняком и гидроксидом натрия протекает следующее взаимодействие:



При взаимодействии доломита с раствором гидроксида натрия более вероятно протекание реакции:



Образующийся карбонат натрия способен взаимодействовать с имеющимся в избытке карбонатом кальция, образуя гидрат двойного карбоната кальция и натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со схемой валентных связей:



Аналогичная реакция может протекать между карбонатом магния и карбонатами щелочных металлов с образованием плохо растворимых двойных солей: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ [7].

Кроме того, известно, что образовавшийся гидроксид магния может взаимодействовать с Na_2CO_3 , возникающий при этом продукт получил название соли Эшке, вероятный состав такой гидратной фазы отвечает формуле $\text{NaMg}(\text{CO}_3, \text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

С целью определения влияния рассмотренных взаимодействий на прочностные свойства системы, из тонкомолотого доломита и раствора NaOH была изготовлена смесь с влажностью 12%, из которой изготавливались методом прессования при давлении 20,0 МПа образцы-цилиндры с диаметром и высотой, равными 5 см. В течение 28 суток образцы хранились в воздушной среде с относительной влажностью 70-80%. Испытания показали, что предел прочности при сжатии таких образцов составил 17,4 МПа.

Полученные результаты подтверждают имеющиеся литературные данные об активном взаимодействии карбонатных пород с гидроксидом кальция, с гидроксидами и карбонатами щелочных металлов [6]. Более детальное изучение рассматриваемых взаимодействий может иметь далеко идущие последствия. В стандартах на портландцементы различного назначения постоянно ужесточаются требования по содержанию щелочей в составе клинкеров. Для ряда цементных заводов установленные требования становятся не выполнимыми в связи с истощением сырьевой базы. К повышению содержания щелочесодержащих соединений в клинкерах приводит также широко используемый способ утилизации пыли-уноса вращающихся печей путем возврата ее в печь.

По данным [55] деструктивные процессы в бетоне в значительной степени зависят от содержания щелочей в цементе и активности кремнеземистого заполнителя. При содержании щелочей в цементе меньше 0,6% снижается вероятность разрушения в результате реакций между щелочами и заполнителем. Наиболее опасны такие реакции в плотных бетонах, вокруг реакционноспособного заполнителя появляется каемка геля, в дальнейшем процесс разрушения начинается с появления трещин.

Введение карбонатных добавок в портландцементы, получаемые на основе клинкеров с повышенным содержанием щелочей, позволит связать часть щелочных соединений и уменьшить концентрацию щелочей в составе цементного теста и в жидкой фазе в составе бетона. При этом значительно уменьшится опасность коррозии, вызываемой щелочами цемента.

4.4. Взаимодействие карбонатных добавок с продуктами гидратации силикатных и алюминатных фаз портландцементов

Поглощение карбонатными добавками гидроксида кальция из его насыщенного раствора, значительное снижение показателя рН жидкой фазы цементного теста, содержащего карбонатные добавки, уменьшение количества свободного гидроксида кальция в продуктах гидратации композиционных цементов с такими добавками свидетельствуют об активном взаимодействии карбонатных добавок с продуктами гидратации клинкерных минералов с образованием новых гидратных фаз. Спектр протекающих при этом химических реакций значительно шире, чем кислотно-основное взаимодействие между известью и алюмосиликатным стеклом или активным микрокремнеземом в составе широко используемых активных минеральных добавок. Продукты

гидролиза карбонатов кальция и магния (гидрокарбонатные анионы) способны реагировать со всеми новообразованиями, возникающими при гидратации цементов. При этом состав образующихся новых фаз аналогичен составу продуктов, образующихся при взаимодействии углекислого газа и угольной кислоты на цементный камень во время углекислотной коррозии[51].

Для решения вопросов, связанных с широким использованием композиционных портландцементов, содержащих карбонатные добавки, для изготовления бетонов на их основе, твердеющих в различных условиях, необходимо выяснение химического механизма взаимодействия карбонатов с другими продуктами гидратации цементов, чтобы правильно оценить возможное влияние образующихся новых фаз на свойства цементного камня.

Долгое время добавки карбонатов в цементы и бетоны относили к группе микронаполнителей, считая их химически инертными веществами, а основным продуктом, образующимся при действии углекислого газа на цементный камень, считался карбонат кальция CaCO_3 . Авторами [19] было установлено, что при гидратации в нормальных условиях смеси портландцемента с тонкоизмельченным известняком в качестве одного из продуктов гидратации образуется гидрокарбоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии с доломитом может образоваться аналогичное соединение $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Авторы отмечали, что при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ эти соединения начинают разлагаться.

В связи с тем, что основным продуктом взаимодействия CaCO_3 с водой является растворимый гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ [53], в его растворе находятся ионы CaHCO_3^+ и HCO_3^- , следовательно в момент образования новые гидратные фазы отвечают составу $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидрокарбонатная часть в таких соединениях при продолжительном хранении на воздухе или при повышении температуры до $95\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$, разлагается с выделением воды и углекислого газа и образованием средней соли CaCO_3 . Только после таких изменений, сопровождающихся выделением молекул H_2O и CO_2 , состав образовавшейся двойной соли может отвечать ранее предложенной

формуле. Видимо, такое преобразование было обнаружено авторами, отмечавшими что гидрокарбоалюминаты кальция начинают разлагаться при температуре выше 100°C [19]. Такое разложение этих продуктов может оказать отрицательное влияние на свойства бетонов, твердеющих в условиях пропаривания.

Со времени обнаружения в составе продуктов гидратации цементов с карбонатными добавками новообразований в виде гидрокарбоалюмината кальция, для изготовления таких портландцементов рекомендуется, в основном, применять клинкеры с повышенным до 10-13 % содержанием трехкальциевого алюмината. По этой же причине, когда речь идет о влиянии карбонатсодержащих добавок на состав продуктов гидратации цементов, то чаще всего это влияние связывают с составом гидратных фаз, образующихся при взаимодействии продуктов гидратации трехкальциевого алюмината с указанными добавками, как бы автоматически, исключая возможность участия этих добавок в формировании продуктов гидратации силикатных фаз. При гидратации трехкальциевого алюмината в присутствии карбонатных добавок бесспорно может иметь место образование гидрокарбоалюмината кальция, возможно также образование твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [41]. Не исключается также возможность замещения части сульфатных ионов в составе этtringита на карбонатные ионы. Однако необходимо учитывать, что в портландцементных клинкерах, производимых цементными заводами России, расчетное содержание трехкальциевого алюмината составляет 7,0-8,0 %, а фактическое содержание этого минерала в большинстве клинкеров составляет 5,0 - 6,0 % [94].

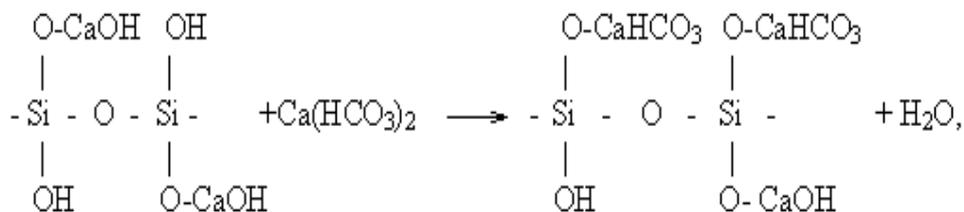
Кроме того, по мнению многих авторов [6] в продуктах гидратации цементно-кремнеземистых материалов практически весь Al_2O_3 входит в C-S-H фазу. В связи с этим можно считать, что при гидратации C_3A в присутствии карбонатных добавок может образоваться незначительное количество

гидрокарбоалюминатной фазы, которая не может определяющим образом влиять на свойства цементного камня.

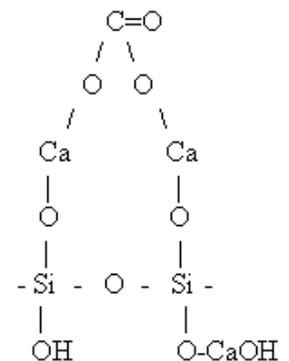
Продукты гидратации кальциево-силикатных фаз, взаимодействуя с угольной кислотой и её солями, образуют новые соединения – гидрокарбосиликаты кальция, состав которых к настоящему времени недостаточно изучен. Авторами [55] показано, что в процессе карбонизации цементного камня самое большое количество CO_2 поглощается продуктами гидратации C_3S , в составе образующихся новых фаз отмечается наличие гидрокарбосиликатов кальция.

Необходимо отметить, что состав образующихся в процессе гидратации цемента гидросиликатных фаз трудно идентифицировать с применением современных инструментальных методов, так как они представляют собой рентгеноаморфные неорганические полимеры. Получить ценную информацию о их составе и путях образования можно с применением широко используемого в органической химии метода построения схемы валентных связей.

Взаимодействие продуктов гидратации силикатов, составляющих С-S-H фазу, с карбонатами может происходить по следующей схеме:

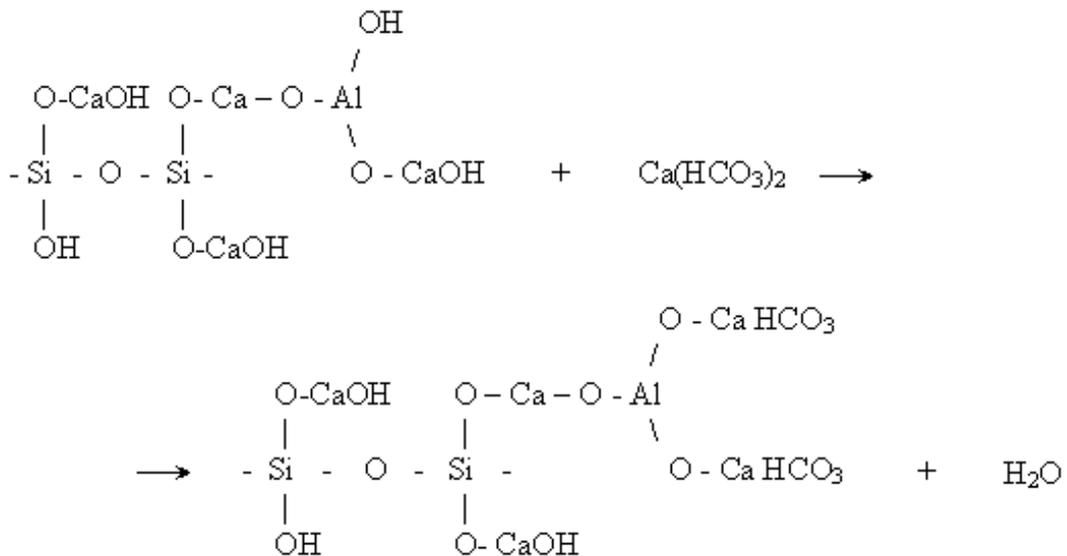


при этом $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ диссоциирует на ионы CaHCO_3^+ и HCO_3^- . С течением длительного времени или при повышении температуры до 80-100°C может произойти разложение гидрокарбонатных групп с выделением CO_2 и H_2O и образованием гидрокарбосиликатного фрагмента состава:

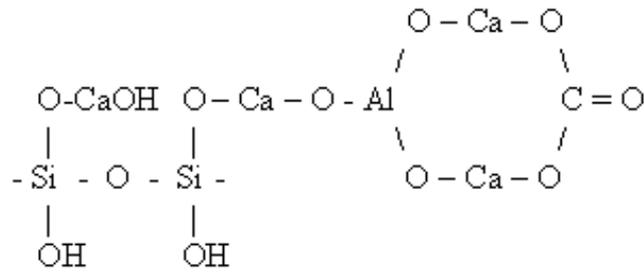


Об активном взаимодействии гидросиликатов кальция с углекислым газом свидетельствуют результаты ранее выполненных исследований [56], показавшие, что в процессе принудительной карбонизации гидратных фаз, полученных при автоклавной обработке известково-кварцевых смесей, за 60 часов связывается количество CO_2 , соответствующее 50-процентной степени карбонизации всего содержания CaO в продуктах гидратации. При наличии добавок гипса или хлорида кальция процесс связывания CO_2 протекает ещё активнее и степень карбонизации составляет около 70%. Наименьшее количество CO_2 поглощается продуктами взаимодействия известково-кварцевых смесей, если в их составе имеется добавка карбоната кальция. На дериватограммах продуктов карбонизации всех смесей основным являлся глубокий эндотермический эффект со значительной потерей массы при температуре 100-120 °С. Эндотермический эффект при температуре 860-880 °С, соответствующий разложению CaCO_3 , сопровождался потерей массы в 2-3 раза меньшей, чем количество связанного углекислого газа.

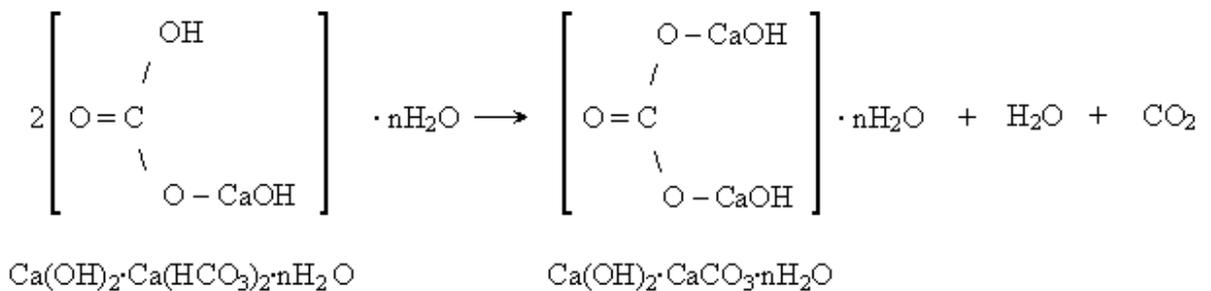
Если С-S-H фаза содержит в своем составе алюминий, то параллельное взаимодействие с гидрокарбонатом кальция может протекать по схеме:



Образующаяся при этом группа является составляющей частью карбонизированной алюминийсодержащей С-S-H фазы. После разложения гидрокарбонатных анионов алюминийсодержащий гидрокарбосиликат кальция может иметь состав:

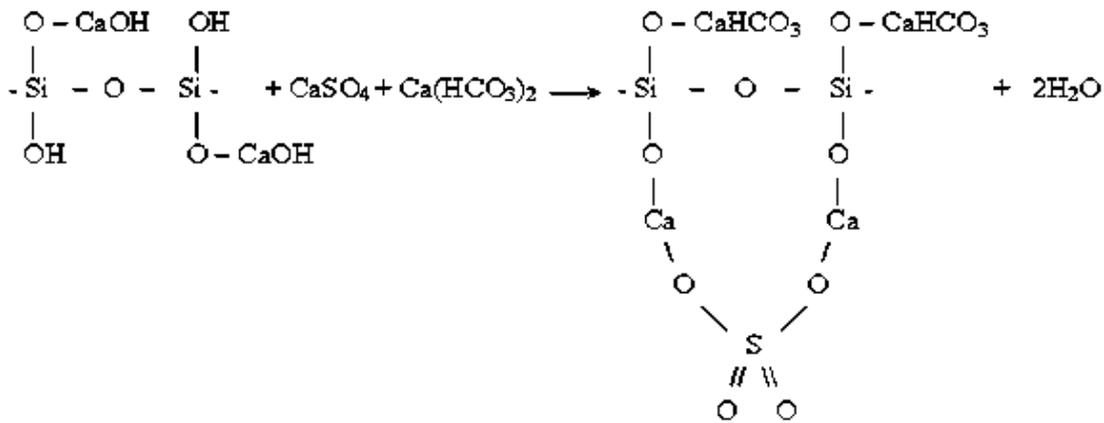


Среди возможных новых гидратных фаз, способных образоваться в процессе гидратации композиционных портландцементов с карбонатными добавками, значительную долю могут составлять гидроксокарбонат кальция – $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, минерал дефернит [6,с.430] и его аналог – $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По всей вероятности эти фазы образуются в первую очередь, так как жидкая фаза цементного теста за счет гидролиза C_3S содержит значительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$. За счет образования этих соединений в цементном камне, полученном из композиционного портландцемента с карбонатными добавками, содержание свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно меньше, чем в цементном камне из портландцемента с добавкой такого же количества доменного гранулированного шлака. Как и другие новообразования эти фазы имеют первоначальный состав $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и претерпевают со временем или с повышением температуры те же изменения, гидрокарбонатная группа в их составе превращается в карбонатную по схеме:



При одновременном наличии карбонатных добавок и достаточного количества гипса могут образоваться продукты гидратации цементных фаз, в составе которых одновременно присутствуют сульфатные и карбонатные анионы.

Возможность образования таких сложных гидратов на основе продуктов гидратации C_3A отмечена в работе [41]. По нашему мнению, могут также образоваться тройные гидратные фазы – гидросульфокарбосиликаты кальция, такое взаимодействие возможно по схеме:

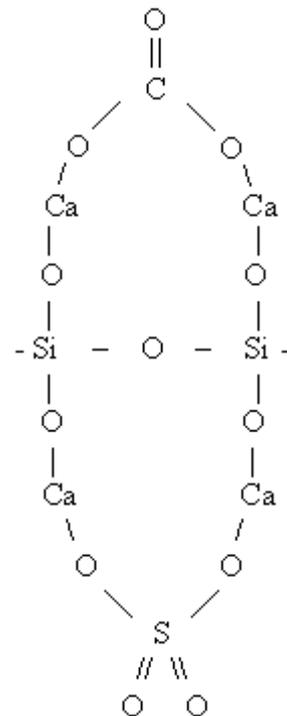


При повышении температуры возможно разложение гидрокарбонатных групп с выделением воды и углекислого газа и образование гидросульфокарбосиликата кальция другого состава:

Поскольку в составе всех композиционных портландцементов с карбонатными добавками имеется добавка гипса, при гидратации таких цементов нельзя исключать возможность образования некоторого количества таумасита $\text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Все эти новообразования могут способствовать созданию оптимального соотношения гелеобразных и хорошо закристаллизованных фаз, что необходимо для формирования прочной структуры. Кроме того, при пониженном содержании гипса на самой ранней стадии гидратации будет образовываться значительно меньшее количество этtringита.

Изучение состава продуктов гидратации цемента контрольного состава, содержащего 20 % доменного гранулированного шлака, и композиционного



портландцемента, содержащего комплексную добавку, состоящую из 10 % гранулированного доменного шлака и 10 % доломита (добавка гипса в том и другом цементе составляет 5 %), твердевших в нормальных условиях, выполнено при помощи дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенографического методов анализа.

Для изготовления цементов использовался портландцементный клинкер цементного завода ОАО «Искитимцемент» (коэффициент насыщения – 0,9; силикатный модуль – 2,2; глиноземный модуль – 1,25), доменный гранулированный шлак (г. Новокузнецк), доломит Таензинского месторождения. Дериватограммы приведены на рисунках 4.3 и 4.4

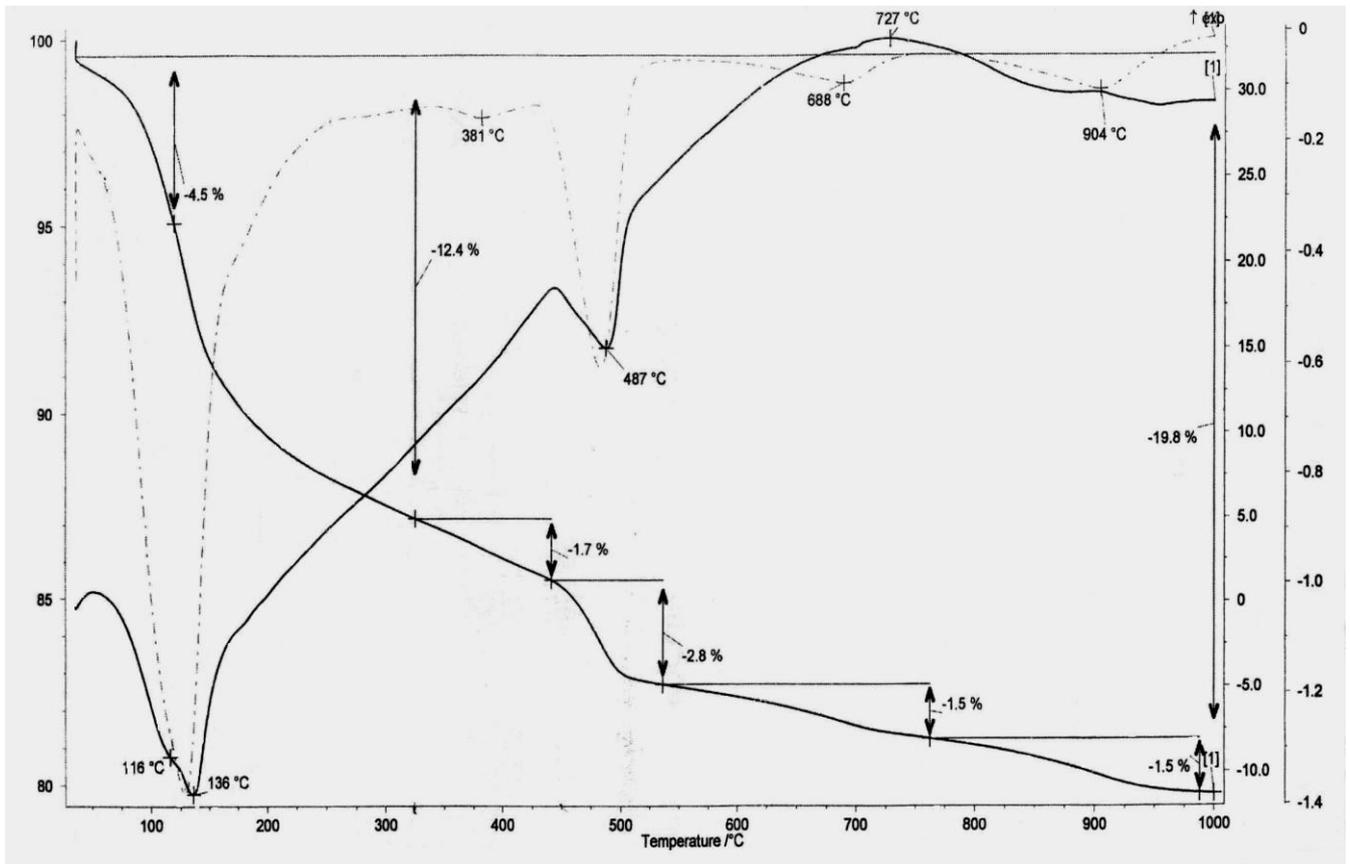


Рисунок 4.3 Дериватограмма продуктов гидратации цемента состава:
80%клинкер + 20 % ДГШ+ 5%гипс.

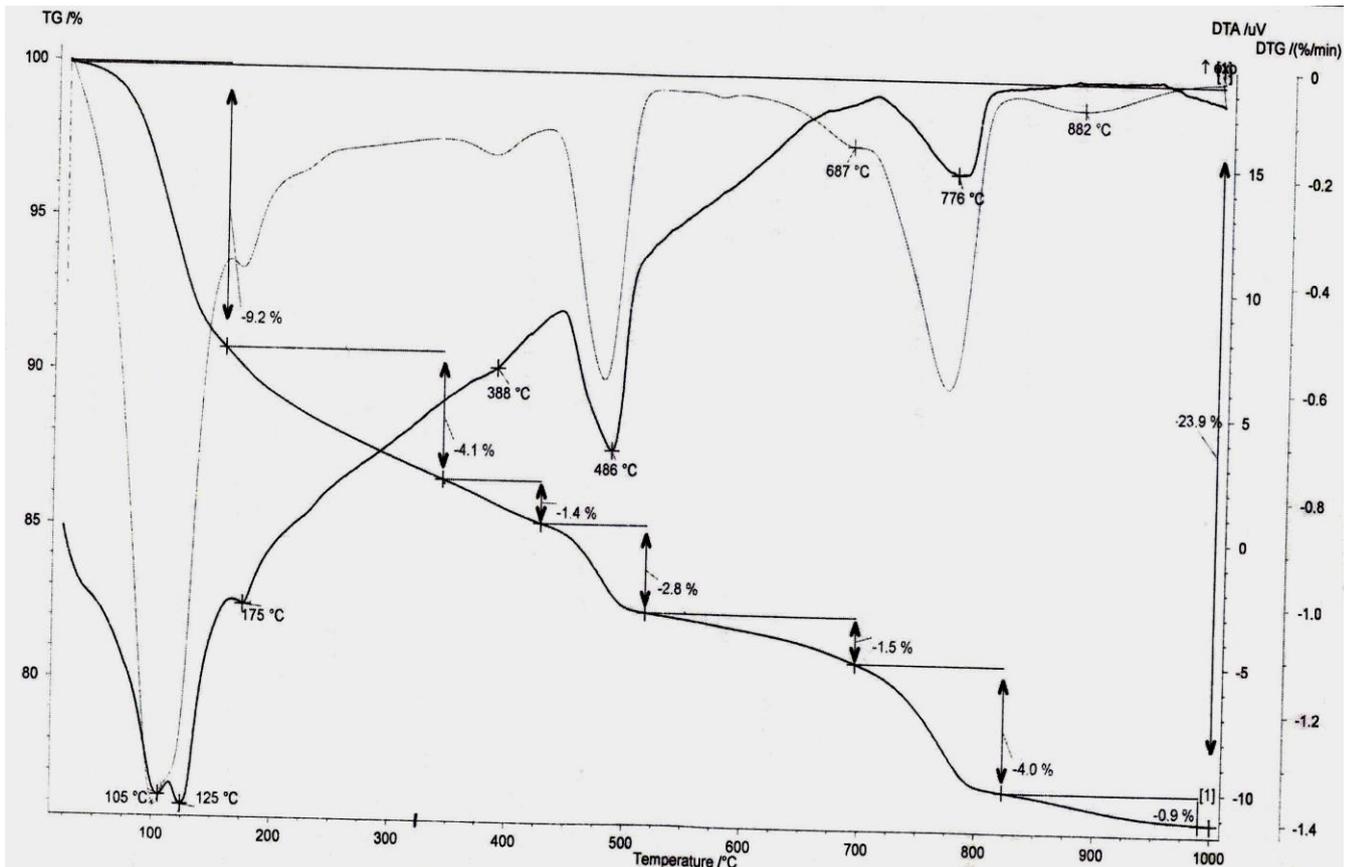


Рисунок 4.4 Дериватограмма продуктов гидратации цемента состава: 80% клинкер + 10 % ДГШ + 10 % доломит + 5% гипс.

На кривой ДТА продуктов гидратации цемента контрольного состава (рис. 4.3) имеются три эндотермических эффекта, два слившихся эндотермических эффекта при температурах 116 °С и 136 °С и эндотермический эффект при 487 °С. Эндотермический эффект при 116 °С может соответствовать удалению химически связанной воды из состава гидросиликатной фазы, часть эндоэффекта при 136 °С – удалению воды из этtringита и, возможно, из гидросульфосиликатов кальция. Потеря массы в низкотемпературных эффектах составляет до 125 °С – 4,5 %, до 325 °С – 12,4 %. Эндоэффект при температуре 487 °С соответствует удалению воды из свободного гидроксида кальция, а также из групп CaOH^+ , находящихся в составе С-S-H фазы. На кривой ДТА продуктов гидратации композиционного портландцемента с добавкой доломита (рис. 4.4) четко выделились в области низких температур два самостоятельных эндотермических эффекта, при температурах 105 °С и 125 °С. Считаем, что эндоэффект при 105 °С соответствует разложению гидрокарбоната кальция и

гидрокарбонатных групп, входящих в состав других гидратных фаз. Эндоеффект при 125 °С может соответствовать удалению воды из гидросиликатов различного состава. В продуктах гидратации этого цемента, вероятно, уменьшилось количество этtringита, так как при температуре 175 °С появился эндотермический эффект, характерный для гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Возможно, что этот эндотермический эффект отражает так же наличие гидрокарбоалюминатных групп в составе C-S-H фазы. Потери массы в низкотемпературных эндотермических эффектах составляют до 125 °С - 9,2 %, до 325 °С - 13,3 %.

Поскольку композиционный портландцемент содержит добавку доломита, на кривой ДТА присутствуют его эндотермические эффекты. Однако, сравнение потерь массы в эндотермических эффектах выше 500°С для продуктов гидратации контрольного цемента и композиционного портландцемента с добавкой доломита показывает, что потери массы в этом интервале температур за счет наличия доломита в композиционном цементе на 1,5 % меньше расчетной величины. Следовательно, часть CO_2 из состава доломита в качестве анионов HCO_3^- перешла в состав продуктов гидратации, разлагающихся при температуре ниже 500 °С.

На рентгенограммах исследуемых проб гидратированных цементов (рис.4.5 и 4.6) основные дифракционные максимумы принадлежат остаткам не гидратированного алита $(3,03; 2,77; 2,60) \times 10^{-10}$ м. Из образовавшихся продуктов гидратации идентифицируется только гидроксид кальция $(4,90; 2,63; 1,93) \times 10^{-10}$ м. Остальные продукты гидратации являются слабо закристаллизованными фазами. На рентгенограмме гидратированного композиционного портландцемента с карбонатной добавкой дополнительно присутствует слабая линия гидрокарбоалюмината кальция $(7,60) \times 10^{-10}$ м и слабые дифракционные максимумы доломита $(2,88; 2,19; 1,79) \times 10^{-10}$ м.

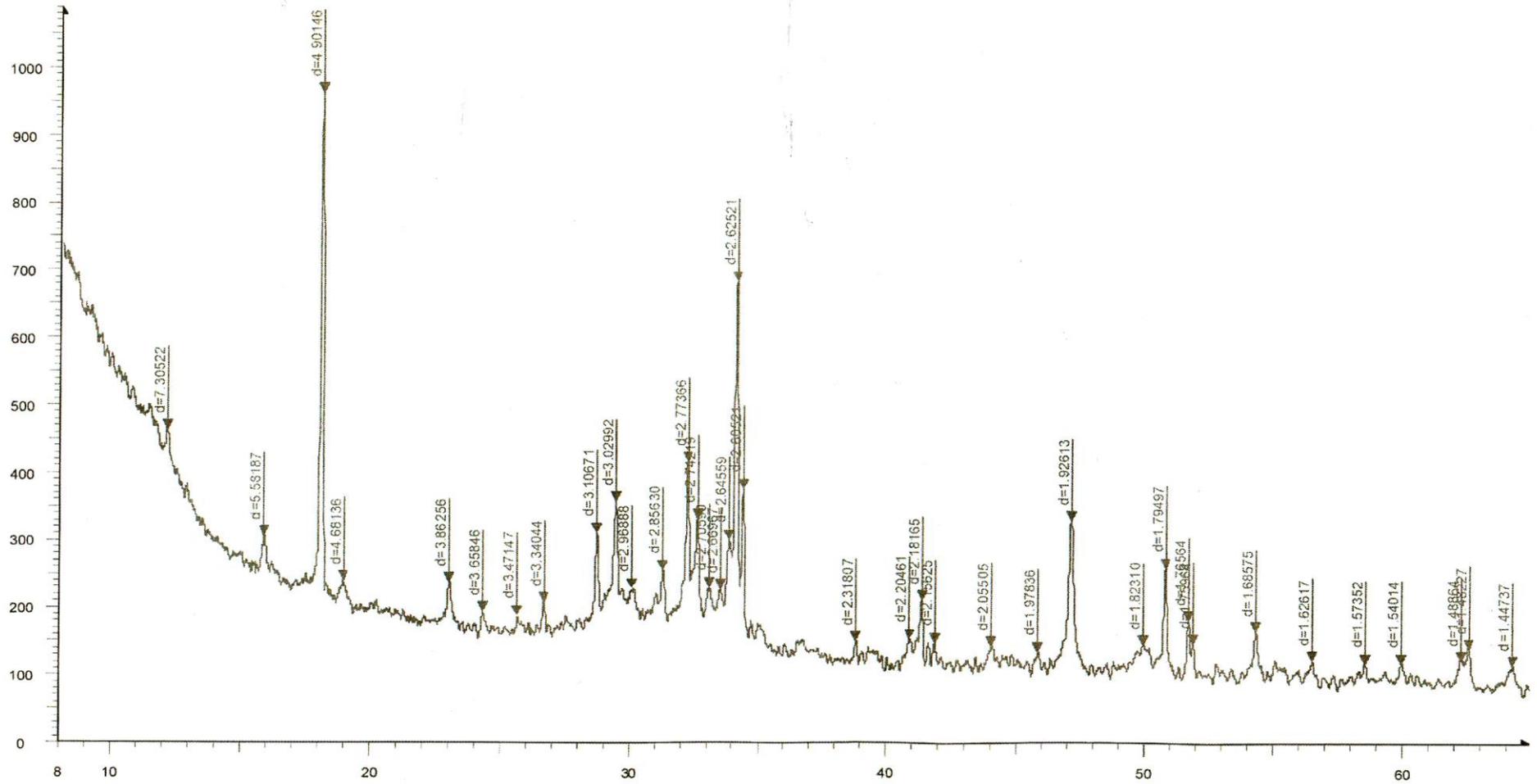


Рисунок 4.5 Рентгенограмма продуктов гидратации портландцемента ПЦ 400Д20.

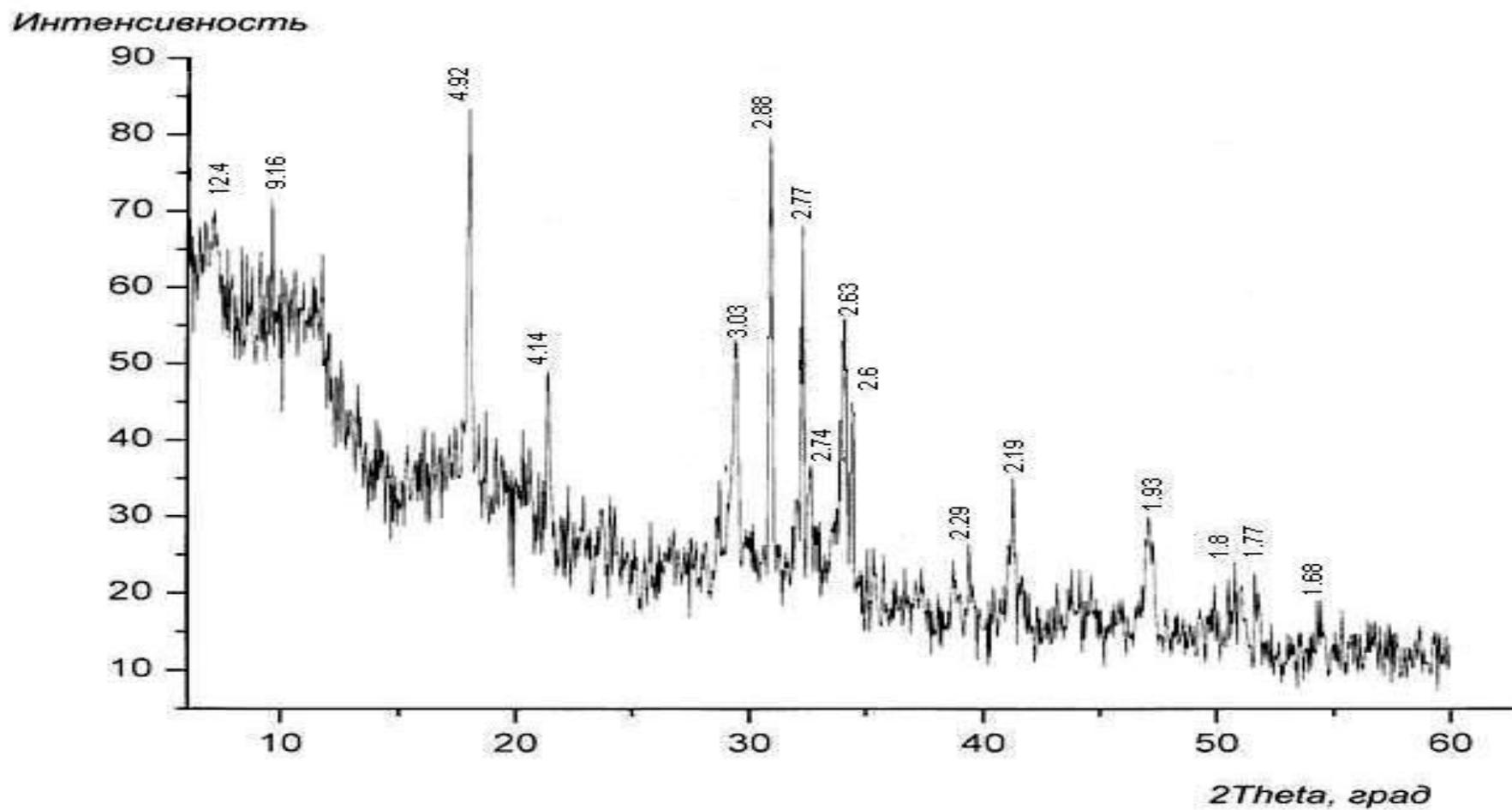


Рисунок 4.6 Рентгенограмма гидратированного портландцемента с комплексной добавкой (10%ДГШ+ 10% доломит).

4.5. Влияние карбонатных добавок на стойкость цементного камня к химической коррозии

Цементный камень бетонных сооружений подвергается постоянному действию агрессивной окружающей среды и разрушается значительно быстрее, чем природные горные породы.

Одним из важнейших факторов, определяющих долговечность бетонных и железобетонных конструкций, является химическая коррозия цементного камня под действием агрессивных жидкостей и газов.

В условиях эксплуатации на цементный камень и бетон могут воздействовать воды различного происхождения, в том числе дождевые, талые, речные, морские, грунтовые, промышленные и сточные. В зависимости от природы содержащихся в воде веществ их влияние на долговечность бетона будет различно. В зависимости от характера процессов, протекающих в бетонах под действием агрессивных вод, В.В.Киндом выделены основные виды химической коррозии: выщелачивающая, кислотная, углекислотная, сульфатная и магнезиальная.

В естественных условиях редко встречается коррозия только одного вида, по существу, только углекислотная коррозия может быть таким примером. Во всех других случаях к действию различных агрессивных компонентов примешивается действие углекислоты, находящейся в воде или воздухе. Можно считать, что все виды химической коррозии неотделимы от углекислотной.

В зависимости от условий службы бетонных конструкций можно выделить наиболее опасные для них виды химической коррозии. Так, для плотин и других гидротехнических сооружений, на которые действуют речные воды, основными видами являются коррозия выщелачивания и углекислотная коррозия. Для бетонных сооружений, служба которых протекает в условиях действия подземных и морских вод, главными видами могут стать сульфатная и магнезиальная коррозия, но при этом нельзя исключать влияние углекислотной коррозии и

коррозии выщелачивания. В районах с крупными промышленными объектами в воздушной среде повышается концентрация сернистого газа, что также может активизировать протекание сульфатной коррозии. Наиболее опасными видами химической коррозии для дорожных бетонов также являются коррозия выщелачивания и углекислотная коррозия.

В процессе коррозии выщелачивания в результате растворения и выноса фильтрационными водами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, снижается его содержание в цементном камне, что нарушает равновесие в системе и приводит к потере устойчивости основных структурообразующих компонентов цементного камня. По мере снижения концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе происходит разложение гидратных фаз, устойчивых в растворах с высоким содержанием гидроксида кальция.

Разложение гидросиликатов кальция в составе цементного камня приводит сначала к снижению прочности, а затем к его полному разложению. Аналогично протекает процесс разложения других гидратных фаз.

Интенсивность вымывания гидроксида кальция из цементного камня зависит от состава продуктов гидратации, что определяется минералогическим и вещественным составом портландцемента, а также от условий выщелачивания, пористости цементного камня, доступности для воды его внутренней поверхности. Коррозия выщелачивания усиливается и происходит особенно интенсивно, когда в бетоне фильтруется вода под определенным напором. Повышенное количество углекислого газа в воде может одновременно усилить углекислотную коррозию.

Результаты определения коррозии выщелачивания по общепринятой методике [46], выполненного для цементного камня из портландцемента с добавкой 20% доменного гранулированного шлака, а также для цементного камня, полученного из портландцементов, содержащих 20% комплексной минеральной добавки, состоящей из шлака и карбонатсодержащей породы в соотношении 1:1, приведены в таблице 4.2.

Показатели коррозии выщелачивания

Цементный камень из портландцемента	Выщелачивание в дистиллированной воде, мг/л	Выщелачивание в растворе CO ₂ (0,5%), мг/л
80%клинкер+20%ДГШ+5%гипс	1097 (1370)	785 (981)
80%клинкера+10%ДГШ+10%известняка+5%гипс	830 (1038)	605 (756)
80%клинкер+10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	694 (868)	516 (645)

Примечание: значения в скобках даны в расчете на долю клинкера.

Из приведенных результатов видно, что цементный камень, полученный при гидратации портландцементов с карбонатными породами, обладает высокой стойкостью против коррозии выщелачивания, особенно эффективно использование в качестве комплексной минеральной добавки смеси доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1. Необходимо отметить, что в концентрированном растворе CO₂ резко снижается количество вымываемого гидроксида кальция. При обработке цементного камня таким раствором одновременно протекает коррозия выщелачивания и углекислотная коррозия, последняя оказывает положительное влияние на общий процесс, заключающееся в значительном уменьшении масштабов коррозии выщелачивания. В целом, введение карбонатных добавок в состав портландцементов приводит как к повышению стойкости цементного камня против коррозии выщелачивания, так и к повышению стойкости против совместно протекающих видов химической коррозии.

Исследователями, изучающими влияние окружающей среды на долговечность цементного камня и бетона, недооценивается масштабность коррозионных процессов, протекающих при действии агрессивных компонентов воздушной среды, в первую очередь углекислоты. До настоящего времени не существует какой-либо стандартизированной методики определения стойкости цементного камня против углекислотной коррозии, хотя известно, что совместное действие факторов физической коррозии (колебание влажности, температуры, радиация и др.), карбонатных и гидрокарбонатных ионов в воздухе может

привести к значительному снижению прочностных свойств бетонов не только в процессе службы, но даже при длительном хранении в неотапливаемых помещениях.

В районах с холодным климатом с внутренней стороны стен отапливаемых помещений карбонизация в 2,5 раза интенсивнее, чем на открытом воздухе. Интенсификация процессов карбонизации влажных внутренних стен объясняется значительным увеличением растворимости CO_2 в воде при низких температурах.

Главными факторами, влияющими на степень углекислотного воздействия на цементный камень, являются относительная влажность воздуха, температура окружающей среды, пористость затвердевшего камня, состав продуктов гидратации, зависящий от минералогического состава и вещественного состава цемента.

Для определения скорости и степени карбонизации цементного камня, полученного при гидратации в течение 28 суток в нормальных условиях тех же портландцементов использовали метод принудительной карбонизации, предложенный в работе [19].

Кинетика процессов карбонизации цементного камня показана на рисунке 4.7.

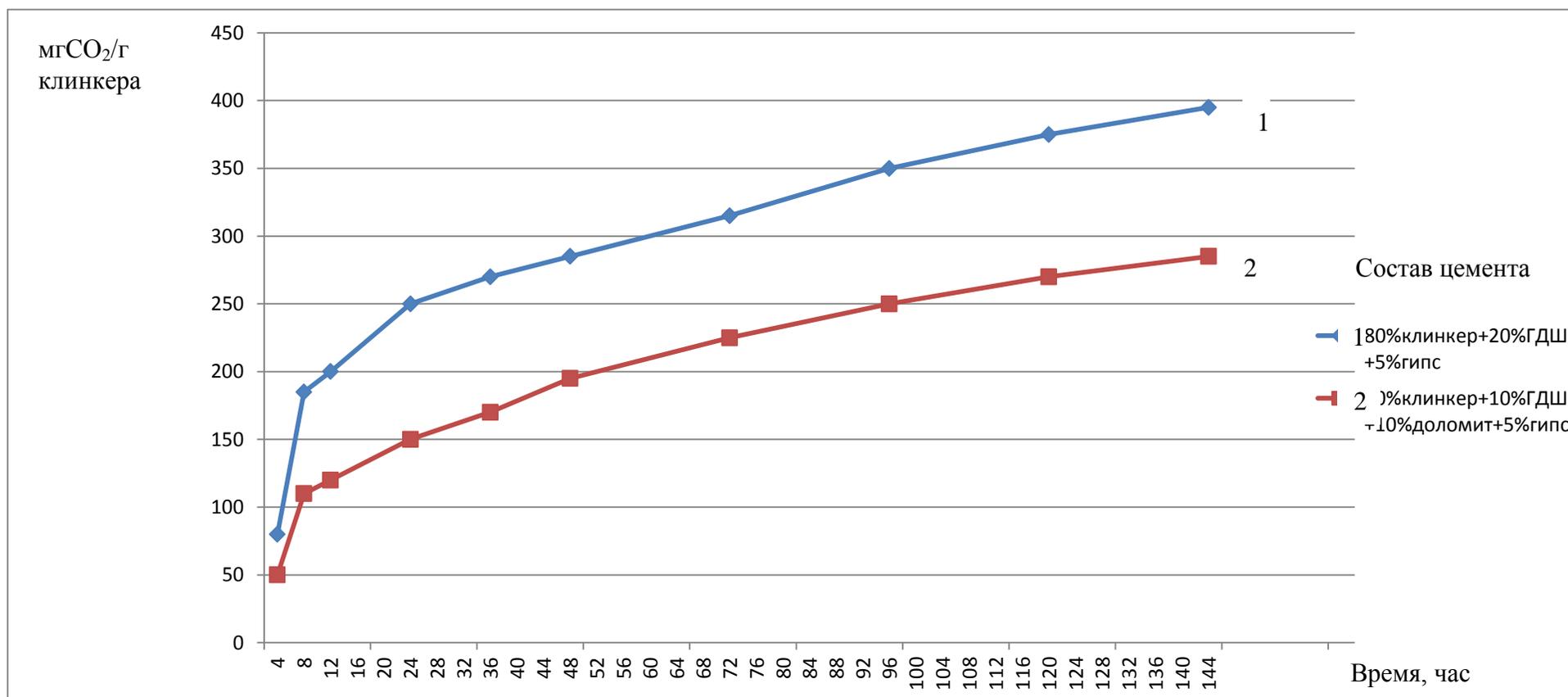


Рисунок 4.7 Кинетика карбонизации цементного камня.

Цементный камень, полученный при гидратации портландцемента, содержащего 20% доменного гранулированного шлака, в процессе принудительной карбонизации связывает 395 мг CO_2 в расчете на 1 г клинкера. Степень карбонизации составляет 76,5%.

Цементный камень, изготовленный с использованием портландцемента с комплексной минеральной добавкой, состоящей из шлака и доломита, связывает в процессе принудительной карбонизации 285 мг CO_2 в расчете на 1 г клинкера. Степень карбонизации такого цементного камня составляет 57,0%.

При гидратации исследованных цементов и хранении в течении месяца без ограничения доступа CO_2 , степень карбонизации цементного камня, полученного из цемента с 20% шлаковой добавки, составила 17,5%, в то время как степень карбонизации цементного камня, изготовленного из портландцемента с комплексной добавкой, содержащей доломит в тех же условиях составила 8,0%.

На основании полученных результатов можно утверждать, что использование доломита в качестве компонента комплексной минеральной добавки в составе портландцемента, приводит к повышению стойкости цементного камня против углекислотной коррозии.

Ранее выполненные исследования [93] показали, что введение в состав бетона химических добавок, различного функционального действия приводит к значительному ускорению углекислотной коррозии цементного камня. Одним из условий повышения карбонизационной стойкости бетонов является применение модификаторов твердения цемента. Карбонатные добавки в составе портландцемента способны в значительной степени выполнять такую роль.

Одним из актуальных вопросов современного материаловедения является обеспечение надежности и высокой долговечности бетонных изделий и конструкций, в том числе через разработку различных способов повышения коррозионной стойкости бетонов. В различных отраслях промышленности и транспорта большое количество сооружений подвергается сульфатной коррозии. Содержание сульфатов в грунтовых и промышленных водах колеблется в широких пределах. Если оно превышает 1500 мг/л (в пересчете на SO^{2-}), то

долговечность бетона и железобетона в этих условиях может быть обеспечена только применением сульфатостойких цементов. Использование таких цементов особенно необходимо при строительстве подземных и подводных сооружений, железобетонных трубопроводов, отделки заглубленных в грунт ядерных реакторов.

В настоящее время отсутствует единая общепринятая методика оценки сульфатостойкости цементного камня. В большинстве случаев с этой целью определяется коэффициент сульфатостойкости, вычисляемый отношением предела прочности образцов мелкозернистого бетона состава 1:3, выдержанных в течении 180 суток в 5% растворе сульфата натрия или сульфата магния, к прочности таких же образцов в 28-суточном возрасте. Для многих портландцементов при таких испытаниях коэффициент сульфатостойкости получается больше единицы, либо незначительно ниже (0,85÷0,95). По этим показателям трудно оценить время службы сооружений. Такие испытания моделируют условия службы только тех бетонных изделий, которые постоянно находятся в водной среде с высоким содержанием сульфатов.

В наших исследованиях с целью определения стойкости цементного камня против сульфатной коррозии использован ускоренный метод. Предложенный Б.Г.Скрамтаевым [54]. Этот метод не только позволяет сравнить коррозионную стойкость различных цементов, но и приближается к реальным условиям эксплуатации большого количества бетонных сооружений. При испытании по этому методу производится попеременное насыщение агрессивным раствором и высушивание до разрушения образцов. В переменных условиях образцы разрушаются значительно быстрее, чем в условиях их постоянного нахождения в сульфатном растворе.

Определение сульфатостойкости выполнено для портландцементов, изготовленных на основе искитимского, топкинского и голухинского клинкеров. В процессе испытаний на сульфатостойкость через каждые три цикла определялись линейные деформации образцов во влажном состоянии. Линейные деформации разрушения – это максимальные значения линейных деформаций

образцов до того, как они полностью или частично разрушились. Опасными считаются деформации превышающие 0,5%, т.е. 5 мм/м. Результаты определения линейных деформаций образцов в процессе испытаний на сульфатостойкость и количество циклов испытаний до разрушения приведены в таблице 4.3.

Из приведенных результатов видно, что при введении в состав портландцементов комплексной минеральной добавки снижаются усадочные деформации при твердении в нормальных условиях.

В процессе испытаний для образцов характерно плавное нарастание линейных деформаций, при увеличении количества циклов, максимальная величина деформаций перед разрушением для цементов с добавкой 20% шлака составила 5,38 мм/м, для цементов с комплексной минеральной добавкой – 3,22 мм/м.

Использование комплексных минеральных добавок, состоящих из доменного гранулированного шлака и доломита, позволяет значительно повысить способность получаемых цементов противостоять разрушающему действию агрессивной сульфатной среды. Для портландцементов с такими добавками в два раза и более возрастает количество циклов испытаний до разрушения.

Таблица 4.3

Деформации при твердении и испытании цементов на сульфатостойкость

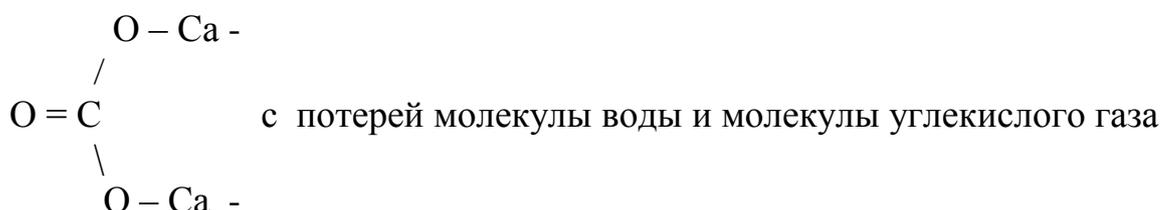
Состав портландцементов	Деформации образцов-балочек, мм/м						Общее количество циклов до разрушения
	28сут. Норм. условия	3 цикла	6 циклов	9 циклов	12 циклов	Перед разрушением	
Искитимский клинкер:							
Клинкер +20% ДГШ+5%гипс	-0,25	0,18	0,43	-----	0,52	2,62	13
Клинкер+10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	-0,12	0,16	-----	0,25	0,51	1,08	28
Топкинский клинкер:							
Клинкер +20% ДГШ+5%гипс	-0,31	0,37	0,44	0,94	1,52	2,19	12
Клинкер+10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	-0,06	0,25	0,34	-----	0,62	0,94	31
Голухинский клинкер:							
Клинкер +20% ДГШ+5%гипс	-0,25	0,13	0,25	1,52	-----	5,38	10
Клинкер+10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	-0,12	0,08	0,18	0,62	0,93	3,22	22

4.6. Выводы

1. Поскольку установлено [51], что при взаимодействии продуктов гидратации портландцемента с карбонатными добавками образуются новые фазы, идентичные продуктам, возникающим при карбонизации цементного камня, на первом этапе было изучено изменение состава продуктов гидратации портландцемента в процессе принудительной карбонизации.
2. Результаты эксперимента показали, что при полной карбонизации цементный камень связывает 400 мг CO_2 в расчете на 1 г. клинкера. По результатам термогравиметрического анализа общая масса цементного камня после карбонизации возрастает на 289 мг. В расчете на 1 г. клинкера, что указывает на возможность выделения свободной воды при взаимодействии цементного камня с углекислотой.
3. Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа карбонизированных продуктов гидратации портландцемента позволяют считать, что большая половина, связанного при карбонизации углекислого газа при нагревании цементного камня удаляется в области низкотемпературных эндотермических эффектов вместе с химически связанной водой. При общем количестве связанного CO_2 400 мг/1 г клинкера в высокотемпературном эндотермическом эффекте (820°C) потеря массы карбонизированного цементного камня увеличилась на 123 мг/г клинкера. Из этого следует, что основное количество углекислоты в процессе карбонизации связывается в фазы, отличающиеся от CaCO_3 .
4. Определение активности известняка и доломита по поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из его насыщенного раствора показало, что в течение 28 суток 1 г известняка связывает 36 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как 1 г доломита связывает 60 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в пересчете на CaO). При взаимодействии доломита с

гидроксидом кальция в качестве одного из продуктов реакции образуется некоторое количество гидроксида магния. Полученные результаты подтверждают, что карбонатные добавки обоих видов могут связывать значительную часть гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов силикатов в твердеющем цементе. Определение количества свободного гидроксида кальция в цементном камне, изготовленном из портландцемента с карбонатными добавками, показало значительное уменьшение его содержания по сравнению с цементным камнем, изготовленным из портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака.

5. Показана возможность образования прочного камня при взаимодействии тонкомолотого доломита с раствором NaOH. Введение добавки доломита в состав портландцементов, получаемых на основе клинкеров с повышенным содержанием щелочей, позволит уменьшить концентрацию щелочных катионов в цементном тесте и в жидкой фазе в составе бетонов.
6. При рассмотрении теоретически возможных составов продуктов гидратации клинкерных минералов в присутствии карбонатных добавок показана вероятность образования минерала деферрита, гидрокарбоалюмината кальция и его твердых растворов, гидрокарбосиликатов кальция, возникающих на основе гидросиликатов, являющихся составной частью C-S-H фазы, а также возможность внедрения гидрокарбонатных фрагментов в состав продуктов гидратации алюминий содержащей C-S-H фазы. Показано, что в начальный период гидратации гидрокарбонатные фрагменты должны быть представлены группами CaHCO_3^+ , с течением длительного времени или при повышении температуры способными превратиться в карбонатную группу



7. При изучении состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатными добавками при помощи дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенографического методов анализа установлено, что на дериватограмме их продуктов гидратации исчезает эндотермический эффект при температуре 136-140°C, характеризующий этtringитовую фазу в цементном камне контрольного состава. При температуре 175°C появляется эндотермический эффект гидрокарбоалюмината кальция. Сравнение потерь массы в эндотермических эффектах с температурой выше 500°C для продуктов гидратации цемента контрольного состава и композиционного портландцемента с добавкой доломита показывает, что потери массы в этом интервале температур за счет наличия доломита в композиционном цементе на 1,5% меньше расчетной величины. Следовательно, часть массы доломита в виде ионов HCO_3^- перешла в состав продуктов гидратации, разлагающихся при температуре ниже 500°C. На рентгенограммах исследованных проб цементного камня основные дифракционные максимумы принадлежат остаткам не гидратированного алита. Из образовавшихся продуктов гидратации идентифицируется только гидроксид кальция. На рентгенограмме цементного камня с добавкой доломита дополнительно присутствуют слабые дифракционные максимумы гидрокарбоалюмината кальция и доломита.
8. Изучение влияния карбонатных добавок в составе портландцемента на стойкость цементного камня к химической коррозии показало, что в их присутствии повышается стойкость против трех основных видов коррозионного воздействия: коррозии выщелачивания, углекислотной и сульфатной коррозии.

5. Получение композиционных портландцементов с комплексной карбонатсодержащей добавкой в промышленных условиях и бетонов на их основе

С целью выявления возможности снижения себестоимости 1 тонны портландцемента класса 32,5 за счет снижения расхода гипса и замены части шлака карбонатной добавкой, расширения ассортимента выпускаемой продукции, был проведен выпуск промышленных партий композиционного портландцемента с комплексной карбонатсодержащей добавкой (в качестве карбонатной добавки использовался доломит). Были выпущены партии цемента ГОСТ31108-2003 с заменой доменного гранулированного шлака доломитом на 25% и 50%, а также сокращением расхода гипса на 50%.

Доломит поступил в железнодорожном вагоне со станции Шерегеш Кемеровской области в виде щебня фракции 0-20мм. Выгрузка произведена в склад добавок. Приготовление добавок производилось на площадке склада путем дозирования по объему грейферным краном с ёмкостью ковша 10м³ в соотношении доменный гранулированный шлак - доломит 1,5:1 и 4,5:1. Дозирование материалов в цементную мельницу (клинкера, комплексной минеральной добавки и гипса) осуществлялось отдельными тарельчатыми питателями. Вещественное содержание полученного цемента определялось химическим методом ежечасно при поступлении цемента в силос.

В результате промышленных испытаний был получен портландцемент с комплексной минеральной добавкой класса ЦЕМШ/А-К32,5Б соответствующий ГОСТ31108-2003.

Характеристика материалов и цемента, результаты физико-механических испытаний цемента, режим работы мельницы и основные показатели работы

мельницы приведены в Акте промышленных технологических испытаний на цементной мельнице № 4 ОАО «Искитимцемент» (Приложение № 2).

В результате промышленных испытаний было отмечено, что при снижении количества гипса в 1,5-2 раза сохраняются сроки схватывания соответствующие требованиям ГОСТа 31108-2003; при сравнении данных по прочности цемента с доломитом и без доломита (28 суток при сжатии) существенных изменений нет. Использование известняка и доломита в качестве составляющих комплексных минеральных добавок в совокупности с доменным гранулированным шлаком приводит к повышению размолоспособности смесей клинкера с указанными добавками. Получаемый портландцемент характеризуется оптимальным гранулометрическим составом.

Использование минеральных добавок, содержащих известняк или доломит способствует значительному снижению коэффициента водоотделения получаемых портландцементов, в отличие от добавок доменного гранулированного шлака. Твердение портландцементов с комплексными добавками сопровождается некоторым снижением контракционного объема по сравнению с портландцементом, содержащим 20% шлака. Замена части шлака доломитом способствует также значительному снижению усадочных деформаций при твердении портландцемента.

Замена части шлака доломитом приводит к значительному снижению пористости цементного камня, так при замене половины шлака доломитом суммарная пористость цементного камня снизилась на 20%.

Характеризуя влияние добавок известняка и доломита на прочность композиционных портландцементов необходимо отметить, что более выраженное позитивное влияние оказывают добавки доломита. Оптимальным решением является использование известняка и доломита в качестве составляющих комплексных минеральных добавок. Наиболее высокой прочностью обладают композиционные портландцементы, изготовленные с использованием комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1 по массе.

Большое влияние на показатели прочности композиционных портландцементов с карбонатными добавками оказывает количество вводимого в их состав двуводного гипса. При значительном уменьшении его содержания, несмотря на соблюдающиеся требования стандартов по срокам схватывания, заметно снижаются пределы прочности при сжатии в нормальных условиях, более значительно снижается прочность при сжатии цементов, твердевших в условиях пропаривания. Согласно данным приведенным в приложении 2, с.167 прочность образцов при пропаривании составила 25,8МПа. В то время как для контрольного состава(ПЦ400-Д20) прочность при пропаривании составила 30,16Мпа.

Выбирая условия и режимы твердения для строительных материалов, изготовленных с применением портландцементов с карбонатными добавками, необходимо учитывать, что наиболее благоприятные результаты достигаются при твердении в нормальных условиях и в условиях тепловлажностной обработки при повышенном давлении. При твердении в условиях пропаривания прочность после окончания процесса может составлять менее 70% марочной прочности, хотя к возрасту 28 суток наблюдается добор прочности до соответствующей марки.

При использовании композиционных портландцементов с карбонатными добавками для изготовления пропариваемых бетонов необходимо снижать температуру тепловлажностной обработки.

5.1. Техничко-экономическое обоснование выпуска композиционного портландцемента с комплексной минеральной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита

Оценка целесообразности увеличения объемов выпуска вяжущих разных типов заключается в повышении экономической эффективности за счет снижения

затрат при их производстве и использования активных минеральных добавок в виде шлака и карбонатной добавки (доломит). Суммарный экономический эффект производства продукции может быть определен как разность снижения себестоимости по отдельным статьям расходов и приведенных капитальных вложений на производство вяжущего. Суммарный экономический эффект рассчитан по отдельным статьям расходов с учетом цен на материалы и электроэнергию по данным планово-экономического отдела ОАО «Искитимцемент» без учета НДС на 01.04.2012 г. Удельные расходы электроэнергии на 1 т продукции и производительность цементных мельниц приняты по данным, полученным в процессе выпуска опытных промышленных партий вяжущих разных типов. Расходы материалов (вещественный состав вяжущих) на выпуск различных типов вяжущих определен исходя из результатов лабораторных физико-механических испытаний. По результатам промышленных испытаний предложен вещественный состав для включения в технологический регламент выпуска вяжущих на ОАО «Искитимцемент». Для определения технико-экономических показателей приняты максимально допустимые значения расходов материалов на выпуск 1 тонны соответствующих типов вяжущих. Эффективность выпуска композиционных вяжущих оценивалась по сравнению с затратами на серийный выпуск портландцемента марки 400 с минеральной добавкой доменного гранулированного шлака ПЦ400-Д20 на ОАО «Искитимцемент».

Отдельные статьи расходов на производство 100 тонн цемента ПЦ400-Д20с вводом 20% доменного гранулированного шлака и 5% гипса приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Наименование отдельных статей расхода	Единица величины	Цена за ед. величины, руб.	Расход материалов продукции и электроэнергии на 100 т продукции	Стоимость 100т.цемента, руб.
клинкер	т	1241,52	75	93114
гипс	т	1262,71	5	6313,55
Увеличение расхода гипса за счет содержания породы в гипсовом камне и транспортных потерь	т	1262,71	1,45	1830,93
Доменный гранулированный шлак	т	1168,00	20	23360,00
ИТОГО за материалы				124618,48
Электроэнергия	кВт/ч	1,54	3420	5266,8
ИТОГО стоимость 100т.цемента,руб.				129885,28
ИТОГО стоимость 1т.цемента,руб.				1298,85

Отдельные статьи расходов на производство 100 тонн цемента ЦЕМII/A-Ш32,5Б на ОАО «Искитимцемент» с вводом 5% известняка в качестве составляющей части комплексной добавки по ГОСТ31108-2003 приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Наименование отдельных статей расхода	Единица величины	Цена за ед. величины, руб.	Расход материалов продукции и электроэнергии на 100 т продукции	Стоимость 100т.цемента, руб.
клинкер	т	1241,52	75	93114
гипс	т	1262,71	5	6313,55
Увеличение расхода гипса за счет содержания породы в гипсовом камне и транспортных потерь	т	1262,71	1,45	1830,93
Известняк	т	346	5	1730,00
Доменный гранулированный шлак	т	1168,00	15	17520,00
ИТОГО за материалы				120508,48
Электроэнергия	кВт/ч	1,54	3040	4681,60
ИТОГО стоимость 100т.цемента,руб.				125190,08
ИТОГО стоимость 1т.цемента,руб.				1251,90

Отдельные статьи расходов на производство 100 тонн цемента ЦЕМШ/А-К(Ш-Д)32,5Б с вводом 5% доломита, в качестве составляющей части комплексной добавки и 2,5% гипса, приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Наименование отдельных статей расхода	Единица величины	Цена за ед. величины, руб.	Расход материалов продукции и электроэнергии на 100 т продукции	Стоимость 100т.цемента, руб.
клинкер	т	1241,52	77,5	96217,8
гипс	т	1262,71	2,5	3156,78
Увеличение расхода гипса за счет содержания породы в гипсовом камне и транспортных потерь	т	1262,71	0,73	921,78
Доломит	т	700,20	5	3501,00
Доменный гранулированный шлак	т	1168,00	15	17520,00
ИТОГО за материалы				121317,36
Электроэнергия	кВт/ч	1,54	3042	4684,68
ИТОГО стоимость 100т.цемента,руб.				126002,04
ИТОГО стоимость 1т.цемента,руб.				1260,02

Отдельные статьи расходов на производство 100 тонн цемента ЦЕМШ/А-К(Ш-Д)32,5Б с комплексной добавкой, состоящей из 10% доменного гранулированного шлака и 10% доломита, и вводом 2,5% гипса в цемент класса 32,5Б по ГОСТ 31108-2003, приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Наименование отдельных статей расхода	Единица величины	Цена за ед. величины, руб.	Расход материалов продукции и электроэнергии на 100 т продукции	Стоимость 100т.цемента, руб.
клинкер	т	1241,52	77,5	96217,8
гипс	т	1262,71	2,5	3156,78
Увеличение расхода гипса за счет содержания породы в гипсовом камне и транспортных потерь	т	1262,71	0,73	921,78
Доломит	т	700,20	10	7002,00
Доменный гранулированный шлак	т	1168,00	10	11680,00
ИТОГО за материалы				118978,36
Электроэнергия	кВт/ч	1,54	2460	3788,40
ИТОГО стоимость 100т.цемента,руб.				122766,76
ИТОГО стоимость 1т.цемента,руб.				1227,70

Экономический эффект использования комплексной доломитсодержащей добавки при выпуске 1 тонны композиционного портландцемента

Компоненты	Цена руб/т*	ПЦ400 Д20		Композиционный портландцемент класса 32,5Б с комплексной добавкой шлак-доломит	
		Содержание %	Стоимость руб.	Содержание %	Стоимость руб
Клинкер	1241,52	75	931,14	77,5	962,18
Гипсовый камень	1262,71	6,45	81,44	3,23	40,79
Доменный гранулированный шлак	1168,00	20	233,60	10	116,80
Доломит	700,20	-	-	10	70,02
Стоимость материалов на 1т цемента			1246,18		1189,79
Электроэнергия на помол цемента	Цена за кВт/ч, руб.	Расход на т цемента	Стоимость эл.энергии на т цемента	Расход на т цемента	Стоимость эл.энергии на т цемента
	1,54	34,20	52,67	24,60	37,88
Итого			1298,85		1227,67

Затраты на основные технологические материалы и электроэнергию для производства 1 тонны цемента с комплексной добавкой, содержащей доломит, ниже на 71,18 рублей, чем на 1 тонну портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака.

При запланированном выпуске 1 миллиона тонн в год портландцемента с комплексной добавкой (доменный гранулированный шлак – доломит) составит 71 миллион рублей в год.

Слабо поддается учету экономический эффект от повышения долговечности строительных материалов, изготовленных на получаемом композиционном портландцементе. Ориентировочно, минимальное повышение отпускной цены за счет повышения качества (повышение коррозионной стойкости) может составлять 5-10%.

5.2. Состав и свойства бетонов на основе композиционного портландцемента с карбонатсодержащими добавками

Для изучения влияния состава композиционного портландцемента с комплексной минеральной добавкой на прочность и другие характеристики бетона были определены свойства бетонных смесей, изготовленных на основе экспериментального портландцемента.

Испытания бетонных смесей и бетонов проводились в лаборатории ОАО «Искитимцемент».

Образцы контрольного состава изготавливались на основе цемента ПЦ400-Д20 (добавка - доменный гранулированный шлак).

Образцы экспериментального состава изготавливались на основе портландцементов, с комплексной минеральной добавкой, состоящей из доломита и доменного гранулированного шлака в соотношении 1:1 по массе.

В качестве заполнителей использовались песок полифракционный и кварцит, (Анжеросудженское месторождение), пластифицирующая добавка не применялась

Основные физико-механические свойства бетона зависят от водоцементного отношения и подвижности бетонной смеси, поэтому для исследований физико-механических свойств изготавливались бетонные смеси равной подвижности.

Подвижность и жесткость бетонной смеси, укладываемой в монолитные конструкции, должны назначаться в зависимости от размеров конструкции, плотности армирования, способов транспортирования и применяемых средств уплотнения бетонной смеси при ее укладке и должны обеспечивать получение бетонных конструкций без дефектов[90].

В лабораторных условиях изготавливалась бетонная смесь с подвижностью ПЗ, с осадкой конуса 10-15см. Применялись заполнители- песок $M_k=2$, щебень кварцита фракции 5-40, предварительно высушенные до постоянной массы.

Активность контрольного и экспериментального цементов определены в процессе экспериментальных исследований. Состав бетонной смеси, определенный при цементно-водном отношении 1,95 приведен в таблице 5.6

Таблица 5.6

Состав бетонных смесей

№ пп	Вещественный состав цемента	Расход материалов на 1 м ³ бетона, кг			Вода, л	В/Ц
		цемент	песок	щебень		
1	Клинкер +20% ГДШ+5%гипс (ПЦ400-Д20)	341	701	1200	175	0,51
2	Клинкер+10%ГДШ+10%доломит +5%гипс	341	704	1201	171	0,50

Испытания бетонных смесей и бетонов проводились поверенными средствами измерений на аттестованном испытательном оборудовании.

Физико-механические и деформативные показатели бетонов определяли на образцах, изготовленных из бетонных смесей и подвергнутых ТВО в лаборатории предприятия.

Размеры контрольных образцов были приняты по ГОСТ 10180-90 с учетом наибольшего номинального размера зерна заполнителя (размер зерен заполнителя был 20 мм и менее). Контрольные образцы-кубы формовались размерами 100x100x100 мм. Прочность при сжатии определялась в соответствие с ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» и ГОСТ 18105-2010 «Бетоны. Правила контроля прочности».

Изготовленные образцы бетона твердели в нормальных условиях. Характер набора прочности бетона контрольного состава и бетона, приготовленного на основе портландцемента, аналогичен.

Результаты испытания приведены в таблице 5.7.

Результаты испытаний бетонных смесей

№ пп	Состав бетонной смеси	Сред няя плотн ость, кг/м ³	Класс бетона	Предел прочности при сжатии ,МПа		Предел прочности после ТВО,МПа
				14 сут.	28 сут	
1	ПЦ400-Д20 с ДГШ - 0,341кг Песок - 0,701кг Щебень кварцита - 1,200кг Вода - 175 мл	2,25	В12,5	9,8	13,2	7,3
2	Портландцемент с комплексной минеральной добавкой(10% ДГШ+10% доломита) -0,341кг Песок -0,704кг Щебень кварцита - 1,201кг Вода - 171 мл	2,32	В15	15,4	16,8	5,8

Прочность при сжатии бетона контрольного состава на 28 сутки твердения ниже, чем прочность при сжатии предлагаемых составов.

На цементе контрольного состава получен бетон класса В12,5. На композиционном портландцементе получен бетон класса В15. Бетон, полученный на композиционном цементе, после пропаривания характеризуются пониженной прочностью.

Большое значение для прочности бетона имеет показатель водопоглощения. Водопоглощение по массе или по объему, % определялось по ГОСТ12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

Испытания показали, что водопоглощение бетона, приготовленного на основе портландцемента с комплексной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1, ниже, чем водопоглощение бетона контрольного состава. Результаты приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8

Водопоглощение бетона на основе портландцемента с добавкой ГДШ и
портландцемента с комплексной добавкой

№ пп	Портландцемент в составе бетонной смеси	Нормальные условия твердения бетона, 28 сут.		Пропаривание бетона при температуре 85°С	
		Водо- поглощение по массе, %	Водо- поглощение по объёму, %	Водо- поглощение по массе, %	Водо- поглощени е по объёму, %
1	ПЦ400-Д20 с добавкой 20% ДГШ	3,35	6,86	4,49	6,47
2	Портландцемент с комплексной добавкой 10% ДГШ+ 10% доломита	2,72	5,71	3,26	5,65

Снижение объемного водопоглощения указывает на снижение открытой и общей пористости. Получение бетона с меньшей пористостью и большей плотностью увеличивает коррозионную стойкость бетона.

Одной из предпосылок длительной и надежной работы бетона в конструкции является высокая морозостойкость и водонепроницаемость. Как показали результаты эксперимента водонепроницаемость и морозостойкость бетона на основе предлагаемого композиционного портландцемента с комплексной добавкой шлак-доломит в соотношении 1:1 значительно выше, чем для бетона на основе портландцемента контрольного состава.

Водонепроницаемость определялась по ГОСТ 12730.5-84 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости» и соответствует W₆.

Плотность или объемную массу, кг/м³ определяли по ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности».

Для определения влияния типа вяжущего на морозостойкость бетонов были отобраны по три образца-куба бетона класса В15. Морозостойкость определялась ускоренным методом в соответствии с ГОСТ 10060.0-95 «Бетоны. Методы

определения морозостойкости. Общие требования» и ГОСТ 10060.3-95 «Бетоны. Дилатометрический метод ускоренного определения морозостойкости». Для бетонов, изготовленных на портландцементе с 20% добавкой ДГШ, морозостойкость соответствует марке F200. Морозостойкость бетонов, изготовленных на портландцементе с комплексной минеральной добавкой, содержащей доломит, составляет 250 циклов, что соответствует марке морозостойкости F200.

Исследование влияния вещественного состава вяжущего опытной промышленной партии композиционного портландцемента с карбонатсодержащей добавкой, выпущенной на ОАО «Искитимцемент», в составе бетонов проводили на ОАО «ЛДСК»- Линеvский домостроительный комбинат (Искитимский район Новосибирская обл., р-п Линево).

Из опытной партии цемента изготовлены наружные стеновые панели по конвейерной технологии.

Акт опытно-производственных испытаний бетонов на основе композиционных портландцементов с карбонат содержащими добавками прилагается (Приложение №3).

В качестве заполнителей использовались песок и щебень. Щебень, используемый на предприятии в качестве крупного заполнителя, из плотных горных пород по ГОСТ 8267-93 – диабазовых порфиритов Медведского месторождения, с.Медведск, Новосибирская область.

В качестве мелкого заполнителя на предприятии используется песок для строительных работ по ГОСТ 8736-93, Горловского месторождения Искитимского района Новосибирской области. В качестве пластифицирующей добавки на предприятии применяется суперпластификатор «Полипласт СП-1» по ТУ 5870-005-58042865-05 ООО «Полипласт», УралСиб. Так же применялась питьевая водопроводная вода.

За период испытаний была произведена формовка наружных стеновых панелей с гибкими связями серии С.90Л-05.1-КЖИ 1 ГОСТ 31310-2005 (ЗНС4; ЗНС17;ЗНС18; ЗНС1/2), и контрольных образцов-кубов бетонной смесью БСТ

B15П2F100W4 ГОСТ 7473-2010 производственного состава приведенного в табл.

5.9

Таблица 5.9

Состав бетонной смеси

№ п/п	Наименование материала	Технические требования	Расход на 1м ³ бетона, кг.
1	2	3	4
1	Щебень из плотных горных пород по ГОСТ 8267-93 – «диабазовых порфиритов» Медведского месторождения, Медведский карьер, с.Медведск, Новосибирская область.	Фракция 5-20мм; 1 класса применения;	1330
2	Песок для строительных работ по ГОСТ 8736-93. Горловское месторождение (старое русло р.Бердь), д.Горлово, Искитимского района Новосибирской области.	Модуль крупности, Мк 1,85	800
3	ЦЕМ П/А-К 32,5Б (Композиционный цемент с карбонатсодержащей добавкой) ОАО «Искитимцемент, г.Искитим, Новосибирская область.	Клинкер – 77,5% ДГШ – 10% Доломит – 10% Гипс – 3,23%	312
4	Добавка для бетонов и строительных растворов суперпластификатор «Полипласт СП-1» по ТУ 5870-005-58042865-05 ООО «Полипласт - УралСиб».	Показатель активности водородных ионов (рН) -8±1; Массовая доля ионов хлора в пересчете на сухой продукт не более 0,1%.	9,36 (10% раствор)
5	Вода питьевая водопроводная		130

Расход суперпластификатора «Полипласт СП-1» в пересчете на сухое вещество составляет 0,3% от массы цемента. Приготовление бетонной смеси производилось в бетоно-смесителе марки СБ146. Изделия твердели в условиях тепловлажностной обработки с последующим дозреванием в условиях нормального твердения.

Контрольные образцы экспериментального бетона с применением композиционного портландцемента с карбонатсодержащей добавкой подвергались испытаниям с учетом всех показателей по соответствующей нормативно-технической документации. Результаты испытаний приведены в таблице 5.10.

Результаты испытаний бетонных образцов-кубов бетона В 15

№ образца	Режим	Наименование контролируемых конструкций	Нормируемые характеристики прочности		Удобоукладываемость бетонной смеси (осадка конуса), см	Масса образца, г	Средняя плотность, г/см ³	Прочность бетона к базовому размеру образца МПа с учетом влажн.коэф.,	Средняя прочность	
			Класс (марка).	Отпускная прочность						
1	ТВО	ЗНС4; ЗНС17; ЗНС18; ЗНС1/2	В15	70% 13,5	5	2380	2,380	15,6	14,9	
2						2380	2,380	16,4		
3						2440	2,440	13,5		
4						2460	2,460	14,2		
5						2420	2,420	14,0		
6						2420	2,420	14,2		
7	ТВО+ 28сут.		ЗНС4; ЗНС17; ЗНС18; ЗНС1/2	В15	70% 13,5	5	2400	2,400	23,3	23,6
8							2400	2,400	22,7	
9							2440	2,440	22,4	
10							2410	2,410	24,0	
11							2420	2,420	23,3	
12							2440	2,440	23,8	

Долговечность бетонных изделий оценивалась степенью морозостойкости. (Приложение №4) На основании полученных результатов, представленные бетонные образцы класса В15 выдержали испытание на морозостойкость в количестве 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания по второму методу согласно ГОСТ 10060.0-95 и соответствует марке F100 согласно п.1.3.3. ГОСТ 26633-11, ГОСТ 13015-2003. Результаты представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11

Результаты испытаний на морозостойкость

№ п/п	Измеряемый показатель, ед.изм.	Нормативное значение по ГОСТ26633-11, ГОСТ31310-2005	Фактическое значение
1	Масса основных образцов		2484г
2	Масса основных образцов после морозостойкости F100, г		2483г
3	Потеря по массе после морозостойкости F100,%	Не более 3%	Потеря массы на 0,04%
4	Предел прочности на сжатие контрольных образцов на морозостойкость F100, МПа		29,2МПа
5	Предел прочности на сжатие основных образцов после испытания на морозостойкость F100, МПа		31,7МПа
6	Потеря прочности после морозостойкости F100,%	Не более 5%	Прирост в прочности на 8,6%

Бетонные образцы класса В15 выдержали испытание на водонепроницаемость (Приложение №5), фактическая марка бетона по водонепроницаемости W6 согласно ГОСТ 26633-2011 п.3.3.1. Испытание проводилось в соответствии ГОСТ 12730.5 по прибору «АГАМА-2Р». Результаты испытаний приведены в таблице 5.12.

Водонепроницаемость

№ образца	Требования		Результаты испытаний	W
	Нормативный документ	Нормативное значение, W		
212-107/1	ГОСТ13015-2003	4	5,1	6
212-107/2			7,1	
212-107/3			7,4	
212-107/4			9,4	
212-107/5			11,3	
212-107/6			13,7	
			Ср.8,4 (ср.значение 3и4 образцов)	

Изделия, полученные из бетона с использованием композиционного портландцемента с карбонатсодержащими добавками, находились на складе готовой продукции ОАО «ЛДСК» готовой продукции в течении 6 месяцев и дефектов не наблюдалось.

Бетон в изделиях ЗНС4; ЗНС17; 3 НС18; ЗНС1/2 на основе композиционного портландцемента с карбонатсодержащими добавками на плотном заполнителе с плотной структурой, твердевшего в условиях тепловлажностной обработки и последующим дозреванием в условиях нормального твердения в соответствии п.2.3.2 ГОСТ10180-90 и п.2.4. ГОСТ18105-1986, с плотностью 2418 кг/м^3 и фактической прочностью бетона при сжатии $R=23,6 \text{ Мпа}$ (Приложение №3-1) в проектном возрасте при $R_T = K_T \cdot B = 1,07 \cdot 15 = 16,1 \text{ Мпа}$ (п.4.1 ГОСТ 18105-1986; п.7.1 ГОСТ Р 53231-2008) подтверждает

результаты расчета фактического класса бетона $V_{\phi} = 21,8$ Мпа (п.7.4 ГОСТ Р53231-2008) и соответствует требованию п.8.2 ГОСТ Р 53231-2008 (Приложение №6). Бетон класса В15 относится к бетону по ГОСТ 25192-82 «Бетоны. Классификация и общие технические требования» и ГОСТ 26633-20011 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия».

За основу расчета изменения себестоимости продукции по технико-экономическим факторам принимались нормы расхода материалов на приготовление 1 м^3 бетона и раствора, принятые на предприятии ОАО «ЛДСК » при использовании цемента марки ПЦ 400-Д20 при выпуске указанных изделий.

Эффективность выпуска бетонных изделий, оценивалась по сравнению с затратами на выпуск наружных стеновых панелей с гибкими связями серии с.90Л-05.1-КЖИ 1 ГОСТ 31310-2005 (ЗНС4; ЗНС17; 3 НС18; ЗНС1/2) на основе цемента типа ПЦ400-Д20. Данный тип цемента принят в качестве контрольного.

Сравнительный расчет себестоимости производства 1 м^3 ж/б изделий на композиционном вяжущем типа ЦЕМ II/A-K (Ш-И) 32,5Б (в качестве карбонатсодержащей добавки вместо известняка использовался доломит) и контрольном цементе ПЦ 400-Д20 при выпуске наружных стеновых панелей с гибкими связями серии с.90Л-05.1-КЖИ 1 ГОСТ 31310-2005 (ЗНС4; ЗНС17; 3 НС18; ЗНС1/2) приведен в таблице 5.13. Расчет произведен по состоянию цен на 06.06.2012 г.

**Сравнительная себестоимость производства 1м³ ж/б изделий на вяжущих
ЦЕМШ/А-К 32,5Б и ПЦ 400-Д20**

Наименование статей расхода	Ед.величины	Цена за ед.величины,руб.	Затраты на выпуск 1м ³ ж/б изделий на портландцементе ПЦ400-Д20		Затраты на выпуск 1м ³ ж/б изделий на портландцементе ЦЕМШ/А-К 32,5Б		Изменение затрат на 1 м ³ , руб.
			Норма расхода на 1м ³ ж/б изделий	Затраты на ед.,руб	Норма расхода на 1м ³ ж/б изделий	Затраты на ед.,руб	
Сырье и основные материалы:							
Цемент	т						
ПЦ400-Д20		1298,85	0,21	272,76			
ЦЕМШ/А-К 32,5Б		1227,67			0,21	257,81	-14,95
Песок	м ³	371	0,516	191,4	0,516	191,4	
Щебень	м ³	551	0,96	529	0,96	529	
Вода	м ³	27	0,14	3,8	0,14	3,8	
Арматура	кг	27	30,25	816,75	30,25	816,75	
Вспомогательные материалы:							
Электроды	кг	19	0,23	4,37	0,23	4,37	
Смазка	кг	15	0,96	14,4	0,96	14,4	
Энергия на технологические цели (ТВО):							
Электроэнергия	кВт*ч	2,6	14,6	37,96	14,6	37,96	
Пар	т	635	0,355	225,43	0,355	225,43	
Вода	м ³	27	0,03	0,81	0,03	0,81	
Основная зарплата производственных рабочих				239		239	
Дополнительная заработная плата производственных рабочих				28,78		28,78	
Отчисления на социальные нужды (26%)				62		62	
Расходы на подготовку и освоение производства				16,35		16,35	
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования				110		110	
Цеховые расходы				458,7		458,7	
Итоговая цеховая себестоимость				3011,51		2996,56	
Общезаводские расходы (15% от цеховой себестоимости по базовому варианту)				542,4		542,4	
Итого производственная себестоимость				3553,91		3538,96	
Внепроизводственные расходы (2% от производств. Себестоимости)				83,17		83,17	
Итого полная себестоимость:				3637,08		3622,13	-14,95

5.3 Выводы

1. Лабораторные и промышленные испытания на ОАО «Искитимцемент» по выпуску опытной партии цемента, а затем использование ее для изготовления бетона класса В15 и изготовления стеновых панелей из бетона на композиционном цементе с комплексной добавкой из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1 на ОАО «Линевский домостроительный комбинат» подтвердили возможность использования доломита в качестве карбонатной добавки при производстве композиционного портландцемента.
2. Экспериментально доказано, что карбонатная добавка в виде доломита улучшает свойства бетона – понижает водопоглощение бетона, уменьшает пористость, повышает водонепроницаемость, а так же коррозионную стойкость.
3. Экономический эффект от использования доломита в качестве карбонатной добавки в составе комплексной добавки в цемент (доменный гранулированный шлак – доломит) составит 71 млн. рублей в год при выпуске 1 млн.т. цемента с комплексной добавкой.
4. Техничко-экономические расчеты показали эффективность использования композиционных вяжущих при производстве бетонов, которая заключается в снижении себестоимости производства 1 м³ ж/б изделий за счет снижения цены на цемент, условно-годовой экономии денежных средств в размере 14,5 млн.рублей.
5. Можно рекомендовать ввести в стандарт на портландцемент ГОСТ 31108-2003 в качестве карбонатной добавки доломит наряду с известняком при производстве ЦЕМII/A-K 32,5Б (в количестве 5-10%). Наличие нормативной документации позволит цементным заводам полнее использовать местное сырье с заменой части привозного гранулированного шлака, повысить эффективность производства.

Основные выводы

1. Изучение влияния минеральных добавок в виде известняка и доломита в составе композиционного портландцемента показало, что при введении указанных добавок в количестве 10-20%, значительно меняются свойства цементов. Оптимальным решением является использование известняка или доломита в качестве составляющих комплексных минеральных добавок. Наилучшие результаты достигаются при использовании комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и карбонатов в соотношении 1:1.

2. Получаемые композиционные портландцементы характеризуются оптимальным гранулометрическим составом, количество фракции 5-30мкм возрастает до 53%, снижаются доли переизмельченной и крупной фракции.

Цементное тесто, изготовленное из таких портландцементов, характеризуется пониженным коэффициентом водоотделения, твердение цемента сопровождается некоторым снижением контракционного объема, по сравнению с портландцементами, содержащими 20% минеральных добавок в виде доменного гранулированного шлака.

3. Карбонатные добавки оказывают замедляющее действие на процессы схватывания, которое хорошо коррелируется с их влиянием на изменение показателя рН жидкой фазы цементного теста. При твердении композиционного портландцемента с карбонатными добавками в нормальных условиях получается цементный камень, характеризующийся более высокой плотностью, при замене в составе цемента половины доменного гранулированного шлака доломитом величина суммарного объема пор в цементном камне уменьшается на 20%.

4. Характеризуя влияние добавок известняка и доломита на прочность композиционных портландцементов необходимо отметить, что более выраженное позитивное влияние оказывают добавки доломита.

Выбирая условия и режимы твердения для строительных материалов, изготовленных с применением портландцементов с карбонатными добавками, необходимо учитывать, что наиболее благоприятные результаты достигаются при твердении в нормальных условиях и в условиях тепловлажностной обработки. При твердении в условиях пропаривания прочность после окончания процесса может составлять менее 70% марочной прочности, хотя к возрасту 28 суток наблюдается добор прочности до соответствующей марки.

5. Большое влияние на показатели прочности композиционных портландцементов с карбонатными добавками оказывает количество вводимого в их состав двуводного гипса. При значительном уменьшении его содержания, несмотря на соблюдающиеся требования стандартов по срокам схватывания, незначительно снижается прочность цементного камня при сжатии как при твердении в нормальных условиях, так и в условиях пропаривания.

6. Определение активности известняка и доломита по поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из его насыщенного раствора показало, что в течение 28 суток 1г известняка связывает 36мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как 1г доломита связывает 60 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в пересчете на CaO). При обменном взаимодействии доломита с портландитом, в качестве одного из продуктов реакции образуется гидроксид магния. Полученные результаты подтверждают, что карбонатные добавки обоих видов могут связывать значительную часть гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов силикатов в твердеющем цементе. Определение количества свободного гидроксида кальция в цементном камне, изготовленном из портландцемента с карбонатными добавками, показало значительное уменьшение его содержания по сравнению с цементным камнем, изготовленным из портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака.

7. При гидратации клинкерных минералов в присутствии карбонатных добавок показана вероятность образования минерала деферрита, гидрокарбоалюмината кальция и его твердых растворов, гидрокарбосиликатов кальция, возникающих на основе гидросиликатов, являющихся составной частью C-S-H фазы, а также возможность внедрения гидрокарбонатных фрагментов в состав продуктов

гидратации алюминий содержащей C-S-H фазы. Показано, что в начальный период гидратации гидрокарбонатные фрагменты могут быть представлены группами CaHCO_3^+ , с течением длительного времени или при повышении температуры способными превратиться в карбонатную группу.

8. При изучении состава продуктов гидратации композиционных портландцементов при помощи дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенографического методов анализа установлено, что на дериватограмме их продуктов гидратации исчезает эндотермический эффект при температуре 136-140°C, характеризующий этtringитовую фазу в цементном камне контрольного состава. При температуре 175°C появляется эндотермический эффект гидрокарбоалюмината кальция. На рентгенограммах исследованных проб цементного камня основные дифракционные максимумы принадлежат остаткам не гидратированного алита. Из образовавшихся продуктов гидратации идентифицируется только гидроксид кальция и дополнительно присутствуют слабые дифракционные максимумы гидрокарбоалюмината кальция и доломита.

9. Изучение влияния карбонатных добавок в составе портландцемента на стойкость цементного камня к химической коррозии показало, что в их присутствии повышается стойкость против трех основных видов коррозионного воздействия: коррозии выщелачивания, углекислотной и сульфатной коррозии.

10. Лабораторные и промышленные испытания на ОАО «Искитимцемент» по выпуску опытной партии цемента, а затем использование ее при изготовлении стеновых панелей из бетона класса В 15 на композиционном цементе с комплексной добавкой из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1 на ОАО «Линевский домостроительный комбинат» подтвердили возможность использования доломита в качестве карбонатной добавки при производстве композиционного портландцемента.

Экспериментально доказано, что карбонатная добавка в виде доломита улучшает свойства бетона – понижает водопоглощение бетона, уменьшает пористость, повышает водонепроницаемость, а так же коррозионную стойкость.

11. Экономический эффект от использования доломита в качестве карбонатной добавки в составе комплексной добавки в цемент (доменный гранулированный шлак – доломит) составит 71 млн. рублей в год при выпуске 1 млн.т. цемента с комплексной добавкой.

12. Техничко-экономические расчеты показали эффективность использования композиционных вяжущих при производстве бетонов, которая заключается в снижении себестоимости производства 1 м³ ж/б изделий за счет снижения цены на цемент, условно-годовой экономии денежных средств в размере 14,5 млн.рублей. На основе результатов работы рекомендуется в стандарте на портландцемент ГОСТ 31108-2003 использовать в качестве карбонатной добавки доломита, наряду с известняком, при производстве ЦЕМII/A-K 32,5Б в количестве 5-10%. Наличие нормативной документации позволит цементным заводам полнее использовать местное сырье с заменой части привозного гранулированного шлака и повысить эффективность производства.

Список литературы

1. Regourd M. Chem. Scripta – 1985. – 26A. – P.37.
2. Regourd M. in 8th JCCC – 1986. – Vol. 1. – P.199.
3. Ciogout P., Hornain.H., Thuret.B., Mortureux. B., Volant.I. and Regourd. M. in 8th JCCC – 1986. – Vol.4. – P.197.
4. Любимова Т.Ю., Пинус Э.Р. // Коллоидный журнал. – 1962. – Т.24 – С.491.
5. Buck A.D. and Dolch. W.L. I. Am. Coner.Inst. Proc. – 1966. – 63 – P.755.
6. Тейлор Х. Химия цемента / Х.Тейлор – М.: Мир, 1996. – с.481.
7. Поваренных А.С. К вопросу о природе растворимости минералов / А.С.Поваренных // Записки всесоюзного минералогического общества. – 1958. – Т.87. – №2 – С.215-222.
8. Боженков П.И. Влияние природы заполнителей на прочность растворов / П.И.Боженков, В.И.Кавалерова // Бетон и железобетон. – 1961. – №3. – С.120-121.
9. Андреевская А.Я. Использование сложных карбонатов, как цементирующих фаз в строительных материалах: автореф дис. ... к.т.н./ А.Я. Андреевская – Л., 1976 – 18 с.
10. Бернштейн Ю.И. Исследование взаимодействия гидратных образований цементного камня с заполнителем: автореф дис. ... к.т.н./ Ю.И.Бернштейн – М., 1971 – 145 с.
11. Пинус Э.Р. Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение / Э.Р.Пинус // Структура, прочность и деформация бетонов. – М.: Стройиздат. – 1966 – С.240-293.
12. Тимашев В.В. Влияние добавок карбонатов кальция на процессы гидратации портландцемента / В.В.Тимашев, П.Г.Кожемякин // Труды института МХТИ – 1978 – Выпуск №118 – С.70-78.

13. Матулис Б.Ю. О взаимодействии доломита с известью / Б.Ю.Матулис, Б.И.Векторис // Труды АН Литовской ССР. – Вильнюс, 1963 – Серия Б. 2/33/ – С.185-192.
14. Винник Э.М. Петрографические исследования бетона на карбонатном песке / Э.М.Винник // Труды института ВНИИЖруд – М.: Госстрой-издат, 1962 – Вып.1 – С. 17-24.
15. Hoshino S. XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone / Seiichi Hoshino, Kazuo Yamada, Hiroshi Hirao // Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 4 – 2006. – № 3. – P. 357-367.
16. Пантелеев А.С. О значении тонкости помола для производства цемента с микронаполнителями / А.С.Пантелеев // Труды совещания по применению вибропомола в промышленности строительных материалов. – М.: Промстройиздат, 1957 – с.114-119.
17. Чистов Ю.Д. Вторичное использование отходов, образующихся после дробления железобетонных конструкций сносимых зданий / Проблемы и пути создания композиционных материалов // Ю.Д.Чистов, М.В.Краснов. – Сб. трудов семинара Новокузнецк – 2002 – с.110.
18. Тимашев В.В. Свойства цементов с карбонатными добавками/ В.В.Тимашев, В.М.Колбасов // Цемент. – 1981. – №10. – С.10-12.
19. Будников П.П. О взаимодействии $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с карбонатами кальция и магния / П.П.Будников, В.М.Колбасов, А.С.Пантелеев // ДАН СССР. – 1959. – Т. 129 – № 5. – С.1104-1106.
20. Пантелеев А.С. Цементы с минеральными добавками – микронаполнителями / В кн.: Новое в химии и технологии цемента // А.С.Пантелеев, В.М.Колбасов – М., Стройиздат. 1962, – с. 155-164.
21. Шпынова Л.Г. Эффективность применения рядового и безгипсового портландцементов при зимнем бетонировании / Л.Г.Шпынова, М.А.Саницкий и др. // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1985. – №10. – С.65-69.

22. Пьячев В.А. Свойства портландцементов с частичной заменой гипса известняком / В.А.Пьячев, К.С.Ишутин // Цемент и его применение. – 2009. – №1. – С. 59-60.
23. Шахова Л.Д., Кучеров Д.Е. Микроструктура композиционных цементов / Л.Д.Шахова, Д.Е. Кучеров // Цемент и его применение. – 2010. – №5. –С.65-68.
24. Козлова В.К. Получение и свойства безгипсовых цементов / В.К.Козлова, А.В.Вольф, А.А.Лихошерстов, Е.В.Божок // Ползуновский вестник, Барнаул. – 2010, №3 – С.109-112.
25. Хердтл Р. Долговечность бетонов на основе многокомпонентных цементов / Р.Хердтл, М.Дитерманн, К.Шмидт // Цемент и его применение. – 2011. – №1 – С.76-80.
26. Тамкин Е.С. Влияние карбонатной пыли в составе мелкого заполнителя на физико-механические свойства бетона / Е.С.Тамкин, В.Г.Кривошлыков // Строительство и архитектура Узбекистана. – 1970. – №9 – С.73-76.
27. Сычев М.М., Сватовская Л.Б. Некоторые аспекты химической активации цементов и бетонов / М.М.Сычев, Л.Б.Сватовская // Цемент. – 1979. – №4. – С.23-25.
28. Borchard F. Kalkstein-Zuschlag für Beton / F.Borchard, G.Kilian, H.Voschgerand // Bauwirtschaft. – 1973. –№ 3. – P.18.
29. Cussino L. Studio chimicofisico dell'aderenza tra il cement ed aggregate calcarei e silicici nelle malte / L.Cussino, L.Murat, A.Negra // Cemento. - 1976. – №2. – P. 73.
30. Jachowicz M. Badania kilku kruszym z wapieni region kieleckiego / M.Jachowicz, Z.Jamrozy // Cement, vapo, gips. – 1974. – №4. – P.36-39.
31. Voves B.K. Otazbe zeaktivnosti kameniva s alkaliemi / B.K.Voves // Stavivo, – 1975. – №7 – P.25-27.
32. Wilker C. Stade zur Hydratazion von Zement in Gegenwart von Asbest / C.Wilker, W.Wieker // Baustoffindustrie. – 1974. – №6. – 65-69.

33. Кудяков А.И. К вопросу о влиянии доломитового заполнителя на гидратацию цемента. Сб. трудов. / А.И.Кудяков // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. – Л., 1981. – С.72-83.
34. Грушко И.М. Структура и прочность дорожного цементного бетона / И.М.Грушко, Н.Ф.Глущенко, А.Г.Ильин. – Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1968, – С.121-125.
35. Прошин А.П. Пенобетон (состав, свойства, применение) / А.П.Прошин и др. – Пенза: ПГУАС, 2003. – 162с.
36. Калашников В.И. Сухие строительные смеси на основе карбонатного смешанного вяжущего / В.И.Калашников, В.С.Демьянова, Н.М.Дубошина // Известия вузов. Строительство. – 2000. – №6. – С.52-58.
37. Юндин А.Н. Ячеистые композиты с карбонатсодержащим компонентом при одностадийном приготовлении пенобетонной смеси / А.Н.Юндин, Г.А.Ткаченко, Е.В.Измалкова // Известия вузов. Строительство. – 2000. – №12. – С. 40-44.
38. Копаница Н.О. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / Н.О.Копаница, Л.А.Аниканова, М.С.Макаревич // Строительные материалы. – 2002. – №9. – С.23-26.
39. Сивков С.П. Современные тенденции в производстве цемента в Российской Федерации / С.П.Сивков // Российский ежегодник ССС. – 2011. – С.76-80.
40. Сузев Н.А. Некоторые свойства бетонов на карбонатном портландцементе / Н.А. Сузев, Т.М. Худякова, С.А. Некипелов // Строительные материалы. – 2009. – №9. – С.20-22.
41. Сивков С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов // Цемент и его применение. – 2008. – №4. – С.112-115.
42. Курятников Ю.Ю. Влияние карбонатных модификаторов на физико-механические свойства газобетона. Сб. трудов. / Ю.Ю.Курятников, В.В.Белов // Интеграция, партнерство, инновация в строительной науке и образовании. М., Т.2 – С.112-115.

43. Лугинина И.Г. Новые пути использования доломитов и магнезиальных известняков в технологии специальных цементов / И.Г.Лугинина, Л.Д.Шахова, Н.В.Литвишова // Известия вузов. Строительство. – 1998. – №5. – С.60-63.
44. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин. – М.: Химия, 1994 – с.285.
45. Козлова В.К. Использование зол тепловых электростанций в производстве строительных материалов / В.К.Козлова. – Барнаул: Алтайское книжное изд-во, 1975. – 144с.
46. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 472 с.
47. Душевина А.М. Разработка способов комплексного использования доломита: автореф дис. ... кандидата технических наук / Душевина Анастасия Михайловна. – Барнаул, 2005. – 22 с.
48. Долгих О.И. Гипсомагнезиальные вяжущие вещества: автореф дис. ... кандидата технических наук / О.И.Долгих. – Барнаул, 2003. – 20 с.
49. Калашников В.И. Реакции взаимодействия доломитизированных пород с гидроксидом натрия. Тезисы докладов международной научно-технической конференции / В.И.Калашников, Т.Н.Хаслова, А.А.Шумкина // Архитектура и строительство. Томск ТГАСУ. – 2002. – С.34.
50. Позин М.Е. Технология минеральных солей / М.Е.Позин. – Издательство «Химия» Ленинградское отделение, 1970. – с.266.
51. Пащенко А.А. Теория цемента / Под ред А.А.Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. – с.161.
52. Ратинов В.Б. Добавки в бетоны / В.Б.Ратинов, Т.И.Розенберг. - М.: Строииздат, 1973. – с.324.
53. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л.Глинка. – Л.: Химия, 1981. – 440 с.
54. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В.А.Лотов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т.311. – №3 – С.84-86.

55. Самченко С.В. Карбонизация гидратных составляющих портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов / С.В.Самченко, Е.М.Макаров // Техника и технология силикатов. – 2013. – №3. – С.27-29.
56. Козлова В.К. Продукты гидратации кальцево-силикатных фаз цемента и смешанных вяжущих веществ: монография [текст] / В.К.Козлова, Ю.В.Карпова, Ю.А.Ильевский; Алт. гос. тех. ун-т. – Барнаул: изд-во АлтГТУ. – 2005. – 163с.
57. Пантелеев А.С. Цементы с минеральными добавками-микронаполнителями / А.С.Пантелеев, В.М.Колбасов // Новое в химии и технологии цемента. – М.: Стройиздат, 1962. – С.155-164.
58. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В.Волженский. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
59. Козлова В.К. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В.К.Козлова, А.М.Манюха, А.А.Лихошерстов, Е.В.Мануйлов, Е.Ю.Малова // Цемент и его применение. – 2012. – №3. – С.53-57.
60. Проект ГОСТ Р. Цементы для транспортного строительства. Технические условия. Москва, Стандартинформ. – 2012. – 15с.
61. Фатеева И.И. Определение содержания некоторых минералов в клинкерах методом рационального химического анализа / И.И.Фатеева, В.К.Козлова // Цемент. – 1966. – №4. – С.24-26.
62. Макфи Д.Е. Факторы, влияющие на цвет белых портландцементов / Д.Е.Макфи, Дж.Даффи и др. // Цемент и его применение. – 2010. – №3. – С.45-47.
63. Козлова В.К. Определение состава и количества железосодержащей фазы в портландцементных клинкерах / В.К.Козлова // Материалы научно-технической конференции Алтайского политехнического института. – Барнаул. – 1967. – С.56-59.
64. Шинут Р. Анализ методом Ритвельда / Р.Шинут // Цемент, известь гипс. – 2006. – №2. – С.38-42.

65. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. – М.: Госстрой СССР, 1991. – 94 с.
66. ГОСТ 310.1-76, ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.6-85. Цементы. Методы испытаний. – М.: ГОССТРОЙ России, 2001. – 89 с.
67. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – М.: МНТСК, 2001. – 52 с.
68. ГОСТ 51795-2001. Цементы. Методы определения содержания минеральных добавок. – М.: МНТСК, 2001. – 45 с.
69. Методика выполнения измерений массовых долей комбинированной добавки в цементе / ООО НТЦ СибНИИцемент. – 2012. – 10 с.
70. Сивков С.П. Особенности процессов гидратации цементов в сухих строительных смесях / С.П.Сивков // Строительные материалы. – 2008. – № 2. – С. 4-5.
71. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
72. Кузнецова Т.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В.Кузнецова, В.В.Самченко. – М.: МИКХиС. – 2007. – 235 с.
73. Энтин З.Б. О дисперсности и гранулометрии российских и зарубежных цементов / З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова // Цемент и его применение. – 2008. – № 2. – С. 86-88.
74. Бахарев М.В., Применение цементов с минеральными добавками в современных бетонах / М.В.Бахарев // ALITIFORM Международное аналитическое обозрение. – 2009. – №4-5. – С.59-62.
75. Энтин З.Б. Свойства многокомпонентного цемента с добавками наполнителями / З.Б.Энтин, А.С.Шевцов, Г.А.Руднева // Цемент и его применение. – 1987. – №1. – С.12-13
76. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М.Рояк, Г.С.Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с.

77. Ильевский Ю.А. Способ определения объемных изменений системы «цемент – вода – воздух». Авторское свидетельство №372499 / Ю.А.Ильевский, В.Л.Матвиевский, В.К. Козлова – бюллетень №13, 1973.
78. ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». – М.: Госстрой СССР, 1990. – 89с.
79. ГОСТ 18105-86 «Бетоны. Правила контроля прочности». – М.: Госстрой СССР, 1986. – 45с.
80. ГОСТ 24544-81 «Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести». – М.: Госстрой СССР, 1981. – 50с.
81. ГОСТ 12730.0-78 «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости», ГОСТ 12730.2-78 «Бетоны. Метод определения влажности». – М.: Госстрой СССР, 1978. – 95с.
82. ГОСТ12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения». – М.: Госстрой СССР, 1978. – 35с.
83. ГОСТ 12730.4-78 «Бетоны. Методы определения показателей пористости». – М.: Госстрой СССР, 1978. – 25с.
84. ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности». – М.: Госстрой СССР, 1978. – 25с.
85. ГОСТ 10060:0-95 Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования, ГОСТ 10060.3-95 Бетоны. Дилатометрический метод ускоренного определения морозостойкости. – М.: ГОССТРОЙ России, 1995. – 78с.
86. Козлова В.К. Повышение долговечности гидротехнических бетонов / В.К.Козлова, В.М.Мозырский, Ю.А.Ильевский, А.М.Душевина, В.С.Бессонов // Ползуновский вестник алтайского гос. тех. университета им. И.И.Ползунова. – 2012. – №3. – С.70-73.
87. ГОСТ 31108-2003 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.:МНТКС. – 2003. – 75 с.

88. ГОСТ 30515-97 Цементы. Общие технические условия – М.: ГОССТРОЙ России. – 1997. – 97 с.
89. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия – М: Государственный строительный комитет СССР. – 1988. – 56 с.
90. ГОСТ 7473-2010 Смеси бетонные. Технические условия – М.: Стандартиформ. – 2010. – 56 с.
91. Козлова В.К. Потенциометрический метод определения эффективности добавок, замедляющих схватывание цементов / В.К.Козлова, В.Г.Григорьев, А.М.Маноха, Е.Ю.Малова // Ползуновский вестник алтайского гос. тех. университета им. И.И.Ползунова. – 2012. – №1/2. – С.69-73.
92. Энтин З.Б. Химия и технология тонкомолотых многокомпонентных цементов: автореф. дис. ... доктора технических наук / Энтин Зиновий Борисович. – М. – 1993. – 48 с.
93. Козлова В.К. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография. Часть II: Продукты гидратации алюминатных фаз различных цементов и их участие в процессах коррозии бетонов / В.К.Козлова, Ю.В.Карпова, А.В.Вольф; Изд-во АлтГТУ. – Барнаул, 2009. – 186 с.
94. Козлова В.К. Сравнительные результаты определения фазового состава и микроструктуры клинкеров современными методами физико-химического анализа / В.К.Козлова, Г.В.Григорьев, Е.Ю.Малова, Е.В.Божок, Е.В.Мануйлов // Цемент и его применение. – 2013. – №3. – С.68-71.
95. Баженов Ю.М., Технология бетона, строительных изделий и конструкций / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов и др. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 235 с.
96. Комохов П.Г. Роль дисперсно-акцепторных центров поверхности твердых тел в нанотехнологии бетона / П.Г.Комохов, Л.Б.Сватовская, Н.Н.Шангина // Вестник отделения строительных наук. – 1998. – № 2. – С. 205-210.
97. Лесовик Р.В. Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Р.В.Лесовик – Белгород, БГТУ, 2009. – 46 с.

98. Демьянова В.С. Экологические и технико-экономические аспекты использования отходов нерудной промышленности в производстве цемента / В.С.Демьянова, В.И.Калашников, Г.Н.Казина, С.М.Саденко // Строительные материалы. – 2006. – №11. – С. 52-54.
99. Сулейманова Л.А. Ресурсосберегающие материалы в строительстве / Л.А.Сулейманова, А.Г.Ерохина, А.Г. Сулейманов // Изв. Вузов «Строительство». – 2007. – №7. – С. 113-116.
100. Чернышев Е.М. Устойчивость структур твердения вяжущих на основе природного и техногенного алюмосиликатного сырья (развитие обобщающих представлений) / Е.М.Чернышев, В.В.Власов // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы пятых академических чтений РААСН / Воронежская Государственная Архитектурно-Строительная академия – Воронеж. – 1999. – С. 551-555.
101. Ольгинский А.Г., Исследование влияния минералов заполнителя на формирование структуры гидратируемых цементов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / А.Г.Ольгинский – Харьков ХИИТ – 1969. – 23 с.
102. Высоцкий С.А. Оптимизация состава бетонов с дисперсными минеральными добавками / С.А.Высоцкий, М.И.Бруссер, А.М.Церик, В.П.Смирнов // Бетон и железобетон. – 1989. – № 8. – С. 21-24.
103. Шангина Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Шангина Н. Н. – СПб., 1998. – С.45.
104. Ольгинский А.Г. Влияние удельной поверхности мономинеральных наполнителей на структурообразование цементных микробетонов / А.Г.Ольгинский // Харьков: ХИИТ – М: Транспорт; 1969. – Вып. 109. – С. 45-50.
105. Коваль С.В. Развитие научных основ модифицирования бетонов полифункциональными добавками: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / С.В.Коваль. – О., 2004. – 43с.

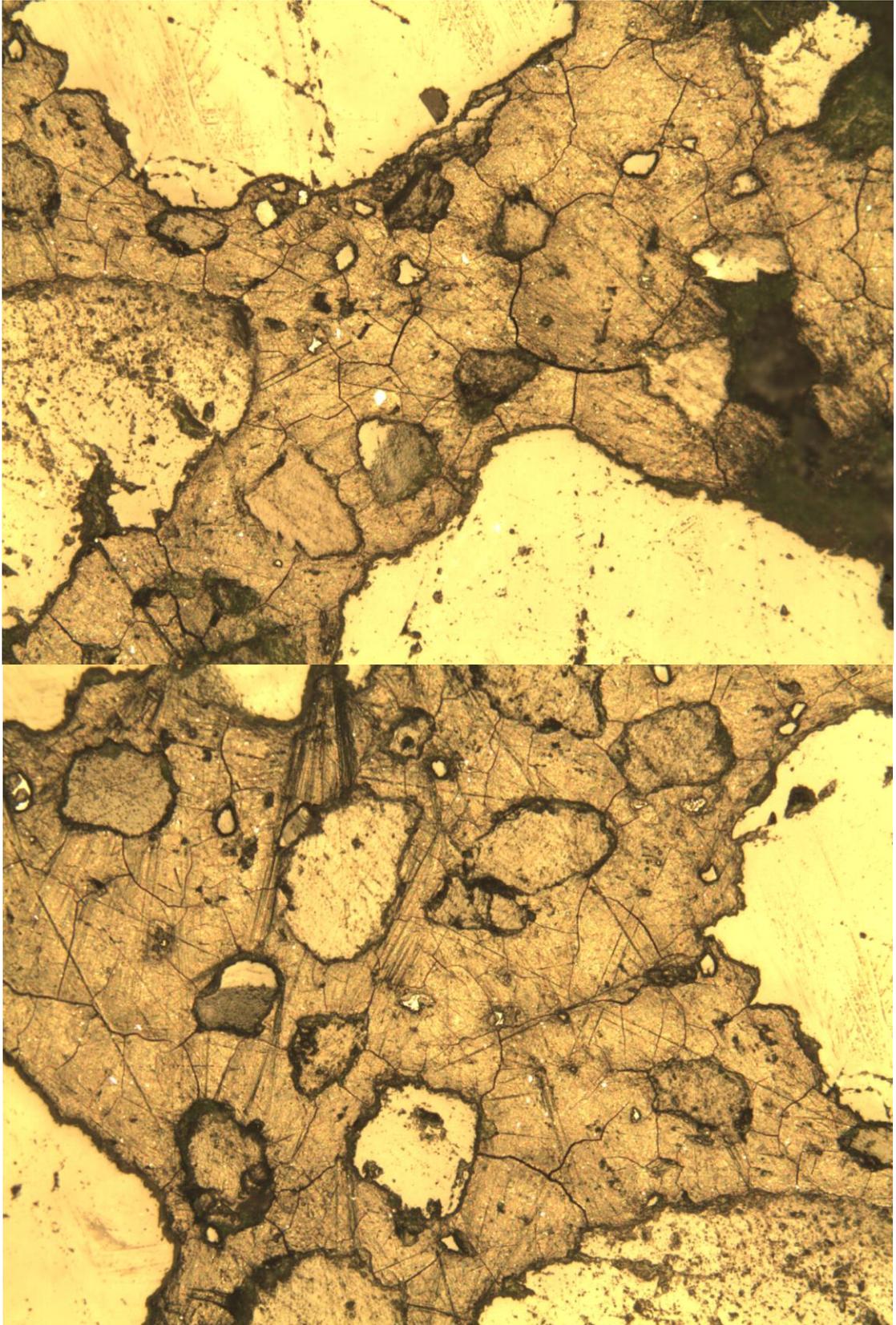
106. Комохов П.Г. Управление свойствами цементных смесей природой наполнителя / П.Г.Комохов, Л.Б.Сватовская, Н.Н.Шангина, А.П.Лейкин // Известия вузов. Строительство. – 1997. – №9. – С. 51-54.
107. Алимов Л.А., Смеси для производства эффективных малоцебеночных бетонов / Л.А.Алимов, В.В.Воронин, В.Ф.Коровяков // Сухие строительные смеси. – 2010. – №2. – С. 44-47.
108. Рачмадран В.С. Добавки в бетон: Справочное пособие. Пер. с англ. / Т.И.Розенберг, В.Б.Ратинов. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
109. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С.Горшков, В.Г.Савельев, Н.Ф.Федоров. – М.: Высш. школа, 1988. – 400 с.
110. Горшков В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства: справ, пособие / В.С.Горшков, В.Г.Савельев, А.В.Абакумов. – М.: Стройиздат. – 1995. – 576 с.
111. Горшков В.С. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В.С.Горшков, С.Е.Александров, С.И.Иващенко, И.В.Горшкова. – М.: Стройиздат. – 1985. – 272 с.
112. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве / М.Венюа. – М.: Стройиздат. – 1980. – 309 с.
113. Uchikawa H. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate / H.Uchikawa, S.Hanehara, H. Hirao // Cement and Concrete Research. – 1996. – Vol. 26. – P. 101-111.
114. Портландцемент: пат. 2460699 Рос. Федерация: МПК С04В7/02 (2006.01) / Вольф А.В., Козлова В.К., Лихошерстов А.А., Маноха А.М.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова» (АлтГТУ). – №2010154362/03; заявл. 29.12.2010; опубл. 10.09.2012.

115. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ / В.Ф.Журавлев // Госхимиздат. – 1951. – 277с.
116. Сивков С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов / С.П.Сивков // Цемент и его применение. – 2009. – № 4. – С. 112-115.
117. Catinaud S. Influence of limestone addition on calciu leaching mechanisms in cement- based materials / S.Catinaud, J.J.Beaudoin, J.Marchand // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30 – P. 1961-1968.
118. Sawicz Z. Durability of concrete with addition of limestone powder / Z. Sawicz, S.S.Heng // Magazine of Concrete Research. – 1996. – Vol. 48. – P. 131-137.
119. Сивков С.П. Термодинамический анализ причин коррозии цемента, сопровождающейся образованием вторичного этtringита / С.П.Сивков, Н.Н.Корж // Техника и технология силикатов. – 2000. – № 1-2. – С. 22-24.
120. Kuzel H.J. Hydration of C3A in the presence of Ca (OH) ₂, CaSO₄-2H₂O and CaCO₃ / H.J.Kuzel, H.Poellmann // Cement and Concrete Research. – 1991. – Vol. 21 – P. 885-895.
121. Козлова В.К. Анализ состава и свойств клинкеров различных производителей / В.К.Козлова, А.М.Маноха, А.В.Вольф, Е.Ю.Малова, Е.В.Мануйлов // Ползуновский вестник алтайского гос. тех. университета им. И.И.Ползунова. – 2011. – №1. – С.83-86.
122. Хигерович М.И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов. Расшифровка рентг. фаз./ М.И.Хигерович, А.П.Меркин. – М.: Высшая школа, 1968. – 136 с.
123. Малинина Л.А. Проблемы производства и применения тонкомолотых многокомпонентных цементов / Л.А.Малинина // Бетон и железобетон. – 1990. – №2. – С. 3-5.
124. Юнг В.Н. Химия портландцемента / В.Н.Юнг. - М.: Промстройиздат, 1951. – с.547.

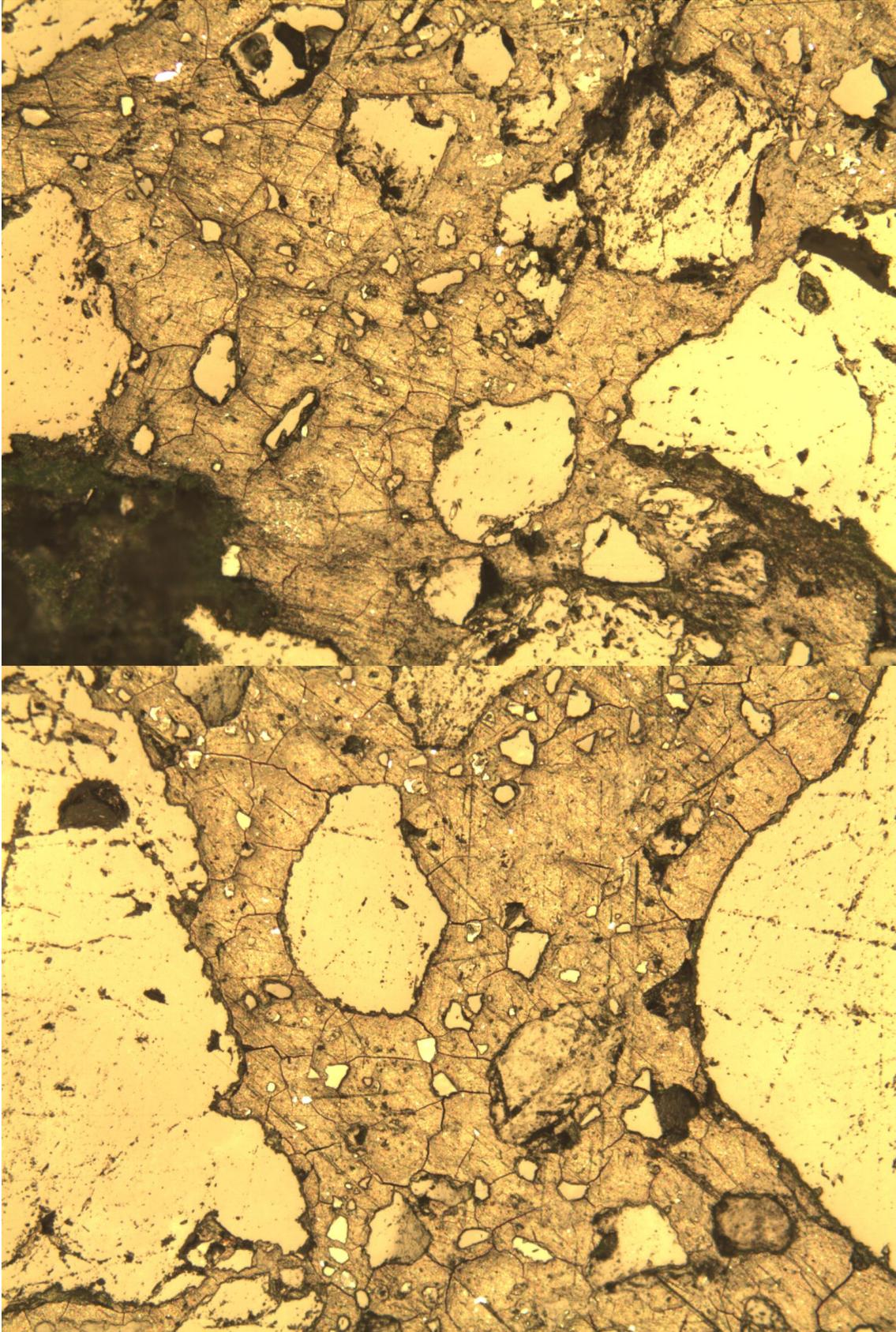
125. Чеховский Ю.В. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня / Ю.В.Чеховский, Л.Е.Берлин // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – С.294-297.
126. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство / Л.И.Миркин. – М.: Наука, 1976. – 570 с.
127. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И.Михеев – М.: Гос. Научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр. – 1957. – 305 с.
128. Geiger W. Verein Deutscher Zementwerke.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie / Wilhelm Geiger GmbH & Co. // Tätigkeitsbericht 2003-2005 Dusseldorf. – 2005. – P. 99-127.
129. Мюллер К. Свойства цементов с добавками шлака, известняка, золы-уноса / К.Мюллер // Цемент и его применение. – 2008. – №1 – С.40-43.
130. Будевейн Пиксар. Мука карбоната кальция: средство для снижения затрат и содержания CO₂. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www/cpi-web.ru/Archive/main.htm>
131. Smolczyk H.G. «Zement-Kalk-Gips». – 1963. – №18. – P. 238-246.
132. Takemoto K. The pozzolanic reaction between clinoptilolite and portlandite: a time and spatially resolved IR study / К.Takemoto, Н.Uchikawa // – 7th Intern.Congress of the Chem of Cement, v. VI/ Theme IV, Paris. – 1980. – I.-IV-2/1-2/29.
133. Дмитриев А.М. Теоретические и экономические основы технологии многокомпонентных цементов / А.М.Дмитриев, В.В.Тимашев // Цемент. – 1981. – №10. – С.15-18.
134. Дмитриев А.М. Цементы с минеральными добавками / А.М.Дмитриев, З.Б.Энтин, Ю.В.Никифоров // Цемент. – 1980. – №12. – С.24-26.
135. Кравченко И.В. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы / И.В.Кравченко, М.Т.Власова, Б.Э.Юдович. – М.: Издательство литературы по строительству. – 1971. – 133 с.

Приложения

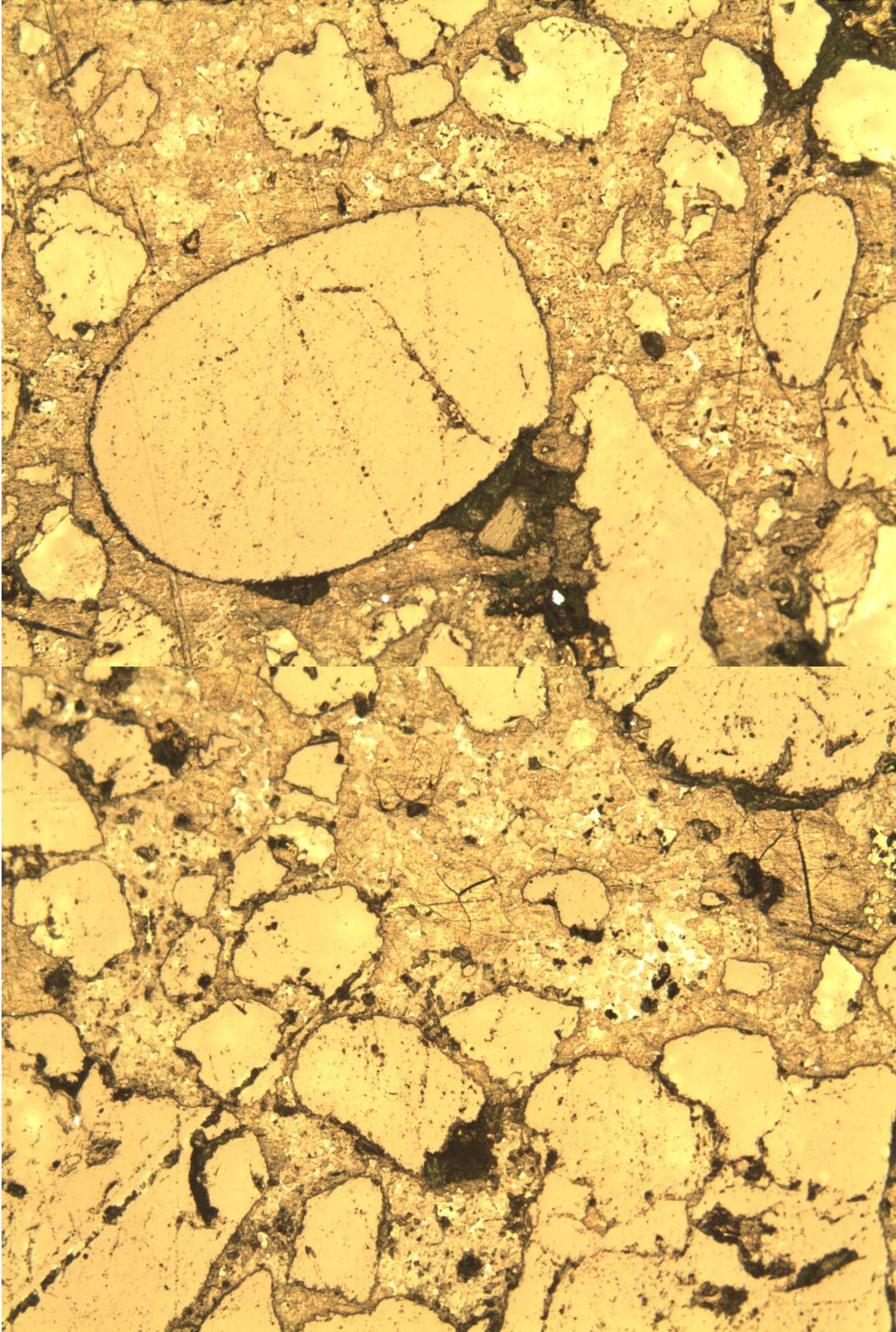
Приложение 1



Микрофотографии шлифа цементного камня из цемента состава: клинкер +5% гипс. Увеличение x100.



Микрофотографии шлифа цементного камня из цемента состава: клинкер +20%ДГШ+5% гипс. Увеличение x100.



Микрофотографии шлифа цементного камня из цемента состава: клинкер +10%ДГШ+10%доломит+5% гипс. Увеличение x100.

УТВЕРЖДАЮ
 Технический директор
 ОАО «Искитимцемент»
 В.Е.Мануйлов
 2012г.

А К Т
Промышленных технологических испытаний
на цементной мельнице №4
ОАО « ИСКИТИМЦЕМЕНТ»

Настоящий акт составлен в том, что работниками ПТО, лаборатории и цеха «Помол» 16 мая 2012 года были проведены промышленные технологические испытания на цементной мельнице №4 размером 3.0x14.

Цель работы – выявление возможности снижения себестоимости 1 тонны портландцемента класса 32,5 Б за счет снижения расхода гипса и замены части шлака карбонатной добавкой доломитом, расширение ассортимента выпускаемой продукции.

Определение основных показателей:

- производительность мельницы – по циклам камерного насоса;
- гранулометрический состав клинкера, гипса, добавки, тонкость помола цемента-методом ситового анализа;
- процентное содержание компонентов в цементе(клинкер, гипс, добавки) - химическим методом по соответствующим ГОСТ;
- химический состав компонентов цемента – по соответствующим ГОСТ;
- физико - механические испытания цемента – по соответствующим ГОСТ;
- расход ДЭГ- по показаниям прибора(контроль - по времени наполнения ёмкости)
- температура клинкера, цемента – термометром;
- определение угла откоса цемента – лабораторным методом;
- объёмный вес клинкера, цемента – лабораторным методом.

Все полученные результаты сведены в таблицу:

Таблица 1

№ п/п	Наименование показателей	Единицы измерения	Величина
1	2	3	4
1.	Тип цемента	ЦЕМ П/А-К 32,5Б	
2.	Продолжительность работы	час	5
3.	Часы работы мельницы	час	5
4.	Выработка цемента	т	323,5
5.	Характеристика клинкера: - температура -гранулометрический состав – фракционные остатки на ситах диаметром:	°С	92
	40мм	%	6,8
	30мм	%	15,2
	20мм	%	17,9
	10мм	%	3,0
	5мм	%	38,9
	2,5мм	%	14,6
	1,25мм	%	3,2
	менее 1,25мм	%	0,4
	средневзвешенный диаметр	мм	16,5

1	2	3	4
	Химический состав клинкера:		
	ппп	%	0,13
	SiO ₂	%	21,41
	Al ₂ O ₃	%	5,46
	Fe ₂ O ₃	%	4,74
	CaO	%	65,59
	MgO	%	1,53
	SO ₃	%	0,14
	CaO _{св}	%	0,12
	КН	-	0,91
	п	-	2,09
	р	-	1,15
	Минералогический состав:		
	C ₃ S	%	60
	C ₂ S	%	16
	C ₃ A	%	6,4
	C ₄ AF	%	14
	FeO	%	нет
6.	Характеристика добавки(граншлак+ доломит в соотношении 1: 1): -гранулометрический состав – фракционные остатки на ситах:		
	20мм	%	0,3
	10мм	%	40,5
	5мм	%	17,3
	2,5мм	%	13,2
	1,25мм	%	8,8
	менее 1,25мм	%	19,9
	средневзвешенный диаметр	мм	13,9
	Химический состав доломита:		
	титр	%	99,38
	ппп	%	46,26
	SiO ₂	%	0,40
	Al ₂ O ₃	%	Следы
	Fe ₂ O ₃	%	0,08
	CaO	%	31,59
	MgO	%	21,23
	SO ₃	%	0,32
	Na ₂ O	%	0,06
	K ₂ O	%	0,02
	TiO ₂	%	0,01
	MnO	%	0,01
	Химический состав граншлака:		
	SiO ₂	%	38,82
	Al ₂ O ₃	%	12,72
	Fe ₂ O ₃	%	следы
	CaO	%	38,40
	MgO	%	8,72
	SO ₃	%	0,16
	TiO ₂	%	0,93
	MnO	%	0,28

1	2	3	4
7.	Характеристика гипса: -гранулометрический состав – фракционные остатки на ситах: 40мм 30мм 20мм 10мм 5мм 2,5мм 1,25мм менее 1,25мм средневзвешенный диаметр Химический состав гипса: ппп SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaO MgO SO ₃	% % % % % % % % мм % % % % % % % %	16,5 9,1 15,4 26,4 12,6 7,3 2,1 10,7 18,9 13,65 3,47 0,32 0,17 35,51 3,13 43,77
8.	Характеристика цемента: Температура Тонкость помола - остаток на сите 008 Содержание компонентов: -гипс (по SO ₃) -добавка-шлак+доломит -угол естественного откоса Физико-механические испытания цемента с доломитом: -нормальная густота -сроки схватывания: • начало • конец -Равномерность изменения объёма -в/ц отношение -Предел прочности при нормальном твердении: • при изгибе 2 суток 28 суток • при сжатии 2 суток 28 суток -коэффициент водоотделения -объёмный насыпной вес	°С % % % град % Час-мин Час-мин мм % МПа МПа МПа МПа % г/см ³	140 11,9 1,25 20 37 24,4 3-00 4-11 0,62 0,50 2,6 6,7 13,6 47,0 28,8 1260
9.	Режим работы мельницы: -температура за мельницей -разряжение за мельницей --разряжение до фильтра -разряжение после фильтра	°С мм.в.ст. мм.в.ст. мм.в.ст.	75 84 136 278

1	2	3	4
10.	<p>Основные показатели работы мельницы:</p> <p>Часовая производительность:</p> <p>-по натуральной продукции</p> <p>-приведенная к 12% остатка на сите 008</p> <p>-расход электроэнергии</p> <p>-расход диэтиленгликоля(при разбавлении 1:10)</p> <p>-расход диэтиленгликоля (конц.)</p>	<p>т/час</p> <p>т/час</p> <p>кВт/час на т цемента</p> <p>л/мин</p> <p>мл/т</p>	<p>64,7</p> <p>65,2</p> <p>24,60</p> <p>0,767</p> <p>84,1</p>

Для сравнения в таблице 2 приведены основные показатели работы мельницы и качества цемента при выпуске цемента с гранулированным доменным шлаком и с комплексной добавкой (шлак+доломит).

Таблица 2

№ п/п	Наименование показателей	Размерность	Величина	
			Без доломита	С доломитом
1.	Часовая производительность: - по натуральной продукции - приведенная к 12% остатка на сите 008	т/час	62,7	64,7
		т/час	65,2	65,2
2.	Предел прочности при сжатии при нормальном твердении (28 суток)	МПа	48,4	47,0

Выводы:

- отмечено снижение ввода гипса в 1,99 раза с сохранением стандартных сроков схватывания.
- производительность мельницы при помоле с доломитом повысилась на 2т/час по натуральной продукции.
- при сравнении данных по прочности цемента с доломитом и без доломита(28 суток при сжатии) существенных изменений нет, результаты прилагаются (результаты физико-механических испытаний цемента с доломитом средней пробы промышленных испытаний).

Экономический эффект показан в таблице 3

Таблица 3

Компоненты	Цена руб/т*	Без доломита		С доломитом	
		Содержание %	Стоимость руб.	Содержание %	Стоимость руб
Клинкер	1241,52	75	931,14	77,5	962,18
Гипсовый камень	1262,71	6,45	81,44	3,23	40,79
Шлак	1168,00	20	233,60	10	116,80
Доломит	700,20	-	-	10	70,02
Стоимость материалов на 1т цемента			1246,18		1189,79
Электроэнергия на помол цемента	Цена за кВт/ч, руб.	Расход на т цемента	Стоимость эл.энергии на т цемента	Расход на т цемента	Стоимость эл.энергии на т цемента
	1,54	34,20	52,67	24,60	37,88
Итого			1298,85		1227,67

Выводы:

- затраты на основные технологические материалы и эл.энергию для производства 1т цемента с доломитом ниже на 71,18 рубля.

*Примечание: Все цены взяты без учета НДС.

Главный технолог- начальник ПТО

Начальник цеха «Помол»

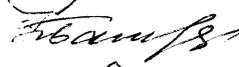
Начальник лаборатории

Начальник ОТК

Аспирант АГТУ
им. И.И.Ползунова

 А.А.Чубенко

 В.В.Бульшев

 Н.Н.Батурина

 Г.Е.Рислинг

 Е.Ю.Малова

Результаты

Физико-механических испытаний цемента с доломитом средней пробы промышленных испытаний по ГОСТ 30744-2001

Дата изготовления	Нормальная густота		Сроки схват. Час.мин.		Равномерность изменения объёма (расширением), мм	в/ц отношение, %	Тонкость помола		Предел прочности при изгибе и сжатии, МПа						Коэффициент водопоглощения, %	Объёмный насыпной вес г/см ³
	начало	конец	По остатку на сите 008, %	По дальной пов-сти, м ² /кг. по Брёллю			При нормальном твердении		При изгибе		При сжатии		При пропаривании по ГОСТ 10178-85			
					2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	изгиб	сжатие				
	2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	2 сут	28 суток	изгиб	сжатие		
16.05.12	24,4	3-00	4-11	0,62	0,50	11,9	328	2,6	6,7	13,6	47,0	3,9	25,8	28,8	1260	



Начальник ОТК

Г.Е.Рислинг



Российская Федерация
Открытое акционерное общество



ЛИНЕВСКИЙ ДОМОСТРОИТЕЛЬНЫЙ КОМБИНАТ

633216, Новосибирская область,
Искитимский район, р.п. Линево, а/я 329
тел/факс 8 (383 43) 3-11-98
E-mail: oaoldsk@ngs.ru

Свидетельство аттестации
№754/2010
зарегистрировано в
ФГУ «Новосибирский ЦСМ»
«05» июля 2010г.
«05» июля 2013г.

АКТ

опытно – производственных испытаний бетонов на основе композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками

Настоящий акт составлен о получении в производственных условиях в производственной практике предприятия ОАО «Линево» (далее по тексту ОАО «ЛДСК») с последующим испытанием, наблюдением, с применением ранее не используемого состава цемента в составе бетонной смеси при формовании железобетонных изделий: ЗНС4; ЗНС17; ЗНС18; ЗНС1/2 (наружных стеновых панелей с гибкими связями серии с.90Л-05.1-КЖИ 1 ГОСТ 31310-2005) по конвейерной технологии на 1 пролете производственного корпуса №1.

Испытания проведены с 06. 06. 2012 года по 27.07.2012 год сотрудниками ОАО «ЛДСК», сотрудниками кафедры «Строительные материалы» ФГБОУ ВПО «Алтайский Государственный технический университет им. Ползунова» в соответствии с ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности», ГОСТ 10060-95-10060.2-95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости», ГОСТ 12730.5-84* «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».

Формовка наружных стеновых панелей с гибкими связями серии с.90Л-05.1-КЖИ1 ГОСТ 31310-2005 (ЗНС4; ЗНС17; ЗНС18; ЗНС1/2) и контрольных образцов кубов производилась бетонной смесью БСТ В15 П2Ф100W4ГОСТ7473-2010 производственного состава приведенного в таблице №1.

Таблица №1

№п/п	Наименование материала	Технические требования	Расход на 1м ³ бетона, (кг)
1	2	3	4
1	Щебень из плотных горных пород по ГОСТ 8267-93 - «диабазовых порфиров» Медведского месторождения, Медведский карьер, с. Медведск, Новосибирская область.	Фракция 5-20мм; I класса применения;	1330
2	Песок для строительных работ по ГОСТ 8736-93. Горловское месторождение (старое русло р. Бердь, д. Горлово, Искитимского района, Новосибирской области.	Модуль крупности, Мк 1,85	800
3	ЦЕМШ/А-К(Ш-Д)32,5Б (Композиционный портландцемент с карбонатсодержащими добавками). ООО «Искитимцемент», г. Искитим, Новосибирская область.	Клинкер – 80%; ДГШ – 10%; Доломит – 10%; Гипс – 5%.	312
4	Добавка для бетонов и строительных растворов суперпластификатор «Полипласт СП-1» ТУ5870-005-58042865-05, ООО «Полипласт – УралСиб».	Показатель активности водородных ионов (рН) -8±1; Массовая доля ионов хлора в пересчете на сухой продукт не более 0,1%.	9,36 (10% раствор)
5	Вода питьевая водопроводная		130

Дозировка суперпластификатора «Полипласт СП-1» проводилась в виде водного 10% раствора в количестве 0,3% от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

Приготовление бетонной смеси производилось в бетоносмесителе марки СБ146.

Изделия, полученные из бетона с использованием композиционного портландцемента с карбонатсодержащими добавками, находились на складе

Таблица №1

№п/п	Наименование материала	Технические требования	Расход на 1м ³ бетона, (кг)
1	2	3	4
1	Щебень из плотных горных пород по ГОСТ 8267-93 - «диабазовых порфиритов» Медведского месторождения, Медведский карьер, с. Медведск, Новосибирская область.	Фракция 5-20мм; 1 класса применения;	1330
2	Песок для строительных работ по ГОСТ 8736-93. Горловское месторождение (старое русло р. Бердь, д. Горлово, Искитимского района, Новосибирской области.	Модуль крупности, Мк 1,85	800
3	ЦЕМШ/А-К(Ш-Д)32,5Б (Композиционный портландцемент с карбонатсодержащими добавками). ООО «Искитимцемент», г. Искитим, Новосибирская область.	Клинкер – 77,5%; ДГШ – 10%; Доломит – 10%; Гипс – 2,5%.	312
4	Добавка для бетонов и строительных растворов суперпластификатор «Полипласт СП-1» ТУ5870-005-58042865-05, ООО «Полипласт – УралСиб».	Показатель активности водородных ионов (рН) -8±1; Массовая доля ионов хлора в пересчете на сухой продукт не более 0,1%.	9,36 (10% раствор)
5	Вода питьевая водопроводная		130

Дозировка суперпластификатора «Полипласт СП-1» проводилась в виде водного 10% раствора в количестве 0,3% от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

Приготовление бетонной смеси производилось в бетоносмесителе марки СБ146.

Изделия, полученные из бетона с использованием композиционного портландцемента с карбонатсодержащими добавками, находились на складе

Приложение №2
Ф.ДП 8.2.4-010



Российская Федерация
Открытое акционерное общество

ЛИНЕВСКИЙ ДОМОСТРОИТЕЛЬНЫЙ КОМБИНАТ

Новосибирская область
Искитимский район, р.п.Линево
тел/факс: (383-43) 31198
e-mail: oaoldsk@ngs.ru

Свидетельство аттестации
№754 /2010
зарегистрировано в
ФГУ «Новосибирский ЦСМ»
«05» июля 2010г.
Действительно до
« 05 » июля 2013г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

№212-072ц от 27.07. 2012г.

Заявитель и основание для проведения испытаний: ОАО «ЛДСК» от 09.07.2012г.

Место проведения испытаний: ОАО «ЛДСК», р.п.Линево, Искитимский р-он, Новосибирская область.

Наименование продукции: Образцы бетона по ГОСТ26633-91, ГОСТ31310-2005

Сведения об испытываемых образцах: В15 F100 по ГОСТ26633-11, ГОСТ31310-2005.

Код 200-24 (1-ый слой). ЦЕМШ/А-К(Ш-Д) 32,5Б - 312кг/м³ (ОАО «Искитимцемент» г. Искитим, Новосибирская область);

П (не с)-800кг/м³ (ООО «ДСПМК ЛИНЕВСКАЯ»); Щ(Диабазовые порфиры)-1330кг/м³ (ОАО «Новосибирское карьероуправление, Медведский карьер» с. Медведск);

Добавка (0,3% от массы цемента)–« Полипласт СП-1»-9,36 кг/м³ (раствор 10% концентрации)

Вода-130 л.

Производитель продукции: ОАО «ЛДСК»

Дата отбора образцов заказчиком: 06.06.2012г.

Дата получения образцов: 09.07.2012г.

Конструкция: ЗНС 4 и др. с.90Л-05.1-КЖИ1 (Трехслойные наружные стеновые панели с гибкими связями формовка на 1 пролете Производственный корпус №1).

Количество образцов: 12 шт.

Регистрационные данные ИЛ: Регистр. № 212-107, маркировка 212-072ц/1+212-072ц/12

НД на методы испытаний: ГОСТ 10060.0-95+ ГОСТ 10060.2-95

Условия проведения испытаний: нормальные условия

Дата испытания образцов: 13.07.2012г.-27.07.2012г.

Результаты испытаний приведены в приложении к протоколу на 2-х листах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

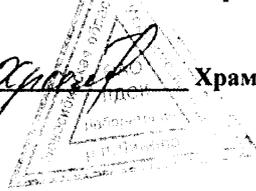
На основании полученных результатов, представленные бетонные образцы класса В15 выдержали испытание на морозостойкость в количестве 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания по второму методу согласно ГОСТ 10060.0-95 табл.3 и соответствует марке F100 согласно п.1.3.3.ГОСТ26633-11,ГОСТ 13015-2003.

Настоящие результаты испытаний относятся только к представленным образцам.

Полная или частичная перепечатка результатов испытаний без разрешения ИЛ не допускается.

Начальник лаборатории

Храмцова Н.П.



Ф.ДП 8.2.4-003
Приложение к протоколу испытаний
от 27.07.2012г.

Результаты испытаний

Сведения об образцах				Дата испытания	Измеряемый показатель, ед. изм.	Требования к измеряемому показателю		Обозначение НД на метод испытаний	Результаты испытаний	Фактическое значение
№ регистрации ИЛ	Дата изготовления	Маркировка заказчика	Маркировка ИЛ			Обозначение НД на продукцию	Нормативное значение			
212	06.06.2012г.	3	4 212-072ш/7 212-072ш/8 212-072ш/9 212-072ш/10 212-072ш/11 212-072ш/12	5 13.07.2012г.	6 Масса основных образцов	7 ГОСТ 26633-11 ГОСТ 31310-2005	8 -	9 ГОСТ 10060.2-95	10 2475 2480 2510 2495 2475 2470	11 2484г.
212	06.06.2012г.		212-072ш/7 212-072ш/8 212-072ш/9 212-072ш/10 212-072ш/11 212-072ш/12	27.07.2012г.	Масса основных образцов после Морозостойкости F100, г	-/-	-	ГОСТ 10060.2-95	2475 2480 2510 2495 2470 2470	2483 г.
212	06.06.2012г.		212-072ш/7- 212-072ш/12	27.07.2012г.	Потеря по массе после морозостойкости F100, %	-/-	Не более 3%	ГОСТ 10060.2-95	-	Потеря массы на 0,04%
212	06.06.2012г.		212-072ш/1 212-072ш/2 212-072ш/3 212-072ш/4 212-072ш/5 212-072ш/6	13.07.2012г.	Предел прочности на сжатие контрольных образцов на морозостойкость F100, МПа	-/-		ГОСТ 10060.2-95 ГОСТ 10180-90	30,7 25,4 28,5 28,7 29,0 27,9	29,2 МПа

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
212	06.06.2012г.		212-072ш/7 212-072ш/8 212-072ш/9 212-072ш/10 212-072ш/11 212-072ш/12	27.07.2012г.	Предел прочности на сжатие основных образцов после испытания на морозостойкость F100, МПа	-/-		ГОСТ 10060.2-95 ГОСТ 10180-90	32,0 31,3 32,1 29,1 31,2 29,3	
212	06.06.2012г.		212-072ш/7- 212-072ш/12	27.07.2012г.	Потеря по прочности после морозостойкости F100, %	-/-	Не более 5%	ГОСТ 10060.2-95	-	Прирост в прочности на 8,6%

Примечание:

Начальник лаборатории ОАО «ЛДСК»

Инженер – лаборант

Н.П. Храмова

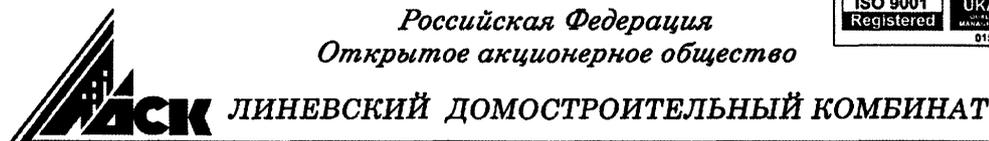
О.В. Шульга



Форма №4

Размеры образца, см	Средняя плотность образца в момент испытания г-см3	№ испытательной машины, шкала	Показания силоизмерителя испытательн. машины	Разрушающая нагрузка, кН (кгс)	Прочн. бетона к базовому размеру образца МПа (с учетом влажн. Коэф.)	Средняя влажность (для легкого бетона) в серии, % по массе	Средняя плотность в сухом ост. бетона (для легкого бетона)	Средняя прочность серии образцов МПа	Примечание	Подпись лица испытывающего образцы
10x10x10 2, 380	2, 380	№ 592	16750	16750	15,6					
10x10x10 2, 380	2, 380	125 Т.С	16500	16500	15,4					
10x10x10 2, 440	2, 440		17500	17500	13,5					
10x10x10 2, 460	2, 460		15250	15250	14,2					
10x10x10 2, 480	2, 480		15000	15000	14,0					
10x10x10 2, 400	2, 400	№ 1172	15250	15250	17,2		14,9			Бергм Л.Г.
10x10x10 2, 400	2, 400	125 Т.С	25000	25000	23,3					
10x10x10 2, 440	2, 440		24375	24375	22,7					
10x10x10 2, 410	2, 410		24000	24000	22,4					
10x10x10 2, 410	2, 410		25750	25750	24,0					
10x10x10 2, 420	2, 420		25000	25000	23,3					
10x10x10 2, 440	2, 440		25500	25500	23,8			23,6		Бергм Л.Г.
Испытания прощел: итсенер-лаборант										
Испытания производимые на прессе гидравлической: № 592										
Свидетельство о повторе № 17357 от 27 октября 2012.										
№ 1172 типа П-125 Свидетельство о повторе № 17358 от 27 октября 2012.										
Комплекс в составе: Главный итсенер ОАО "Сургутнефтегаз" Б.В. Красовский										
Старший лаборант ОАО "Сургутнефтегаз" Н.Т. Гранкова										
Старший лаборант ОАО "Сургутнефтегаз" Г.И. Козлов										
Лаборант в/д/д/д, Сургутского ВУЗ "Сургутский ВУЗ" Н.Н. Франгурина										
ОПБСУ ВПО, Кемальского ВУЗ "Сургутский ВУЗ"										
техническое учреждение и.п.п. Сургутского ВУЗ "Сургутский ВУЗ" Е.Ю. Мамова										

Приложение №3
Ф. ДП 8.2.4-002



Новосибирская область
Искитимский район, р.п.Линево
тел/факс: (383-43) 31198
e-mail: oaoldsk@ngs.ru

Свидетельство аттестации
№754 /2010
зарегистрировано в
ФГУ «Новосибирский ЦСМ»
«05» июля 2010г.
Действительно до
« 05 » июля 2013г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ
№212-107 от 04.07.2012г.

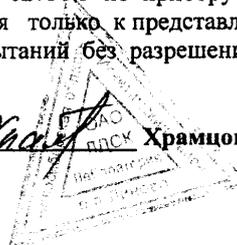
Основание для проведения испытаний: ОАО «ЛДСК» от 04.07.2012г.
Место проведения испытаний: ОАО «ЛДСК» р.п.Линево, Искитимский р-он, Новосибирская область.
Наименование продукции: Образцы бетона по ГОСТ 26633-2011, ГОСТ 31310-2005
Производитель бетонной смеси: ОАО «ЛДСК»
Сведения об испытываемых образцах: В15 F100 W4 с.90Л-05.1- КЖИ 1 по ГОСТ 31310-2005, ГОСТ 26633-2011.
Дата отбора образцов заказчиком: 06.06.2012г.
Дата получения образцов: 04.07.2012г.
Конструкция: ЗНС 4 и др. с.90Л-05.1-КЖИ 1. (Трехслойные наружные стеновые панели с гибкими связями ГОСТ 31310-2005). Формовка на 1 пролете. Производственный корпус №1.
Количество образцов: 6 шт.
Регистрационные данные ИЛ: Регистр. № 212-107, маркировка 212-107/1-212-107/6
НД на методы испытаний: ГОСТ 12730.5-84*
Условия проведения испытаний: по ГОСТ 12730.0-78*
Дата испытания образцов: 04.07.2012г.
Результаты испытаний приведены в приложении к протоколу на 1-ом листе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

На основании полученных результатов, представленные бетонные образцы класса В15 выдержали испытание на водонепроницаемость, фактическая марка бетона по водонепроницаемости W6 согласно ГОСТ 26633-2011 п.3.3.1.
Испытание проводилось в соответствии ГОСТ 12730,5 по прибору «АГАМА-2Р».
Настоящие результаты испытаний относятся только к представленным образцам. Полная или частичная перепечатка результатов испытаний без разрешения ИЛ не допускается.

Начальник лаборатории _____

 Храмцова Н.П.



Ф.ДП 8.2.4-003

Приложение к протоколу испытаний №212-107
04.07.2012г

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

№ регист рации ИЛ	Сведения об образцах			Дата испытания	Измеряемый показатель, ед.изм. W	Требования к измеряемому показателю		Обозначение НД на метод испытаний	Результаты испытаний с/см³
	Дата изготовления	Маркиров ка заказчика	Маркиров ка ИЛ			Обозначение НД на продукции	Нормати вное значение W		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
212	06.06.2012г.		212-107/1 212-107/2 212-107/3 212-107/4 212-107/5 212-107/6	04.07.2012г	Волокнопрони цаемость, марка (W)	ГОСТ 13015-2003	4	ГОСТ 12730.5-84*	5,1 7,1 7,4 9,4 11,3 13,7 Ср. 8,4 (Среднее значение 3 и 4 образцов)
									11
									W 6

Начальник лаборатории

Инженер лаборат

Храмцова Н.П.
Гердт Т.Г.

Приложение №4

Расчёт требуемой прочности и фактического класса прочности бетона В15 изготовленного 06.06.2012г. для изделий ЗНС4; ЗНС17; ЗНС18; ЗНС1/2.

1. Определение прочности бетона в серии образцов (R_m), МПа п.2.7 ГОСТ18105-1986, п.5.8 ГОСТ53231-2008

$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

R_i – единичное значение прочности бетона, МПа. (приложение №1 данного документа);

n – общее число единичных значений прочности бетона.

$$R_m = \frac{23,3 + 22,7 + 22,4 + 24,0 + 23,3 + 23,8}{6} = 23,3 \text{ МПа}$$

2. Определение среднеквадратического отклонения (S_m), МПа п.3.3 ГОСТ18105-1986; п.6.3 ГОСТ53231-2008

$$S_m = \frac{W_m}{\alpha}$$

W_m – размах единичных значений прочности бетона в контролируемой серии, определяемый как разность между максимальным и минимальным единичными значениями прочности, МПа;

α - коэффициент, зависящий от числа единичных значений прочности бетона n , принимаемый по таблице 1. ГОСТ 18105-1986, п.3.3

$$W_m = R_{\max} - R_{\min}$$

$$W_m = 24,0 - 22,4 = 1,6 \text{ МПа}$$

$$S_m = \frac{1,6}{2,5} = 0,64 \text{ МПа}$$

3. Определение коэффициента вариации прочности бетона в серии (V_m) в процентах вычисляем по формуле п.6.6 ГОСТ53231-2008, п. 3.4 ГОСТ18105-1986

$$V_m = \frac{S_m}{R_m} 100$$

$$V_m = \frac{0,64}{23,3} 100 = 3\%$$

4. Определение требуемой прочности и фактического класса прочности бетона (R_t), МПа рассчитываем по формуле п.7.1 ГОСТ 53231-2008, п. 4.1 ГОСТ 18105-1986

$$R_t = K_t \times V_{\text{норм}}$$

$V_{\text{норм}}$ – нормируемое значение прочности бетона (в проектном возрасте) для бетона данного класса по прочности на сжатие, МПа;

K_t - коэффициент требуемой прочности для всех видов бетонов, принимаемый в соответствии с таблицей 2 при контроле по схеме А п.7.1 ГОСТ 53231-2008.

$$R_t = 1,07 \times 15 = 16,1 \text{ МПа}$$

5. Фактический класс бетона (V_{ϕ}) рассчитывают по формуле п.7.4 ГОСТ 53231-2008

$$V_{\phi} = \frac{R_m}{K_t}$$

R_m – средняя фактическая прочность бетона по данным испытаний, МПа
 K_t - коэффициент требуемой прочности для всех видов бетонов, принимаемый в соответствии с таблицей 2 при контроле по схеме А п.7.1 ГОСТ 53231-2008.

$$V_{\phi} = \frac{23,3}{1,07} = 21,8 \text{ МПа}$$

Заключение: Согласно результатам расчета выполняется требование п.8.2 ГОСТ 53231-2008, фактическая прочность бетона

R_m будет не ниже требуемой прочности R_t ($R_m \geq R_t$); R_{min} - не менее величины ($R_t - 4$) МПа.

Фактический класс бетона V_{ϕ} не ниже проектного класса бетона В ($V_{\phi} \geq В$).

