

## ВПЛИВ КАРБОНАТНИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ КОМПОЗИЦІЙНОГО

© Кропивницька Т., Саницький М., Гев'юк І., 2013

Досліджено вплив карбонатних добавок на фізико-механічні властивості портландцементів II типу. Показано, що кальцію карбонат, введений як тонкомеленої мінеральна добавка, бере активну участь у формуванні фазового складу та мікроструктури каменю на основі портландцементу композиційного.

**Ключові слова :** портландцемент композиційний, карбонатні добавки, вапняк, міцність, мікроструктура.

**The effect of carbonate additives on physical and mechanical properties of type II Portland cement was investigated. It was shown that calcium carbonate which is added as fine ground mineral additive, participates in the phase composition and microstructure formation of Portland composite cement paste.**

**Key words:** Portland composite cement, carbonate additives, limestone, strength, microstructure.

### Вступ

Одним із основних документів у ЄС, котрий визначає закон докільля за вимогами щодо зниження емісії та покращення стану навколишнього середовища, є Директива IPPC щодо використання «Найкращих доступних технологій» (Best Available Techniques BAT) в окремих галузях промисловості. Під час виробництва цементів передбачається виконання таких вимог: використання «маловідходних» технологій; переробка як власних відходів, так і тих, що генеруються в інших місцях; забезпечення технологічних переваг і поглиблення наукових підходів; визначення природи та об'ємів викидів; кількість часу для впровадження BAT; процес енергоефективності [1, 2].

В умовах зростаючих вимог до охорони навколишнього середовища виробництво цементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок з кожним роком поступово зростає, а чистоклінкерні портландцементи повинні розглядатися як цементи спеціального призначення. Заміна частини найбільш енергоємної складової цементу – клінкеру – мінеральними добавками робить позитивний внесок у збереження невідновлюваних природних ресурсів та зменшує викиди шкідливих речовин в атмосферу. Методологія розроблення композиційних портландцементів для бетонів та розчинів нової генерації передбачає системні дослідження цементуючої матриці в широкому діапазоні рецептурних рішень на всіх стадіях формування кристалізаційної структури.

### Постановка проблеми

Однією з основних тенденцій світової цементної промисловості є розроблення портландцементів композиційних. Особливу актуальність такі цементи мають для України, тому що витрата умовного палива в середньому по заводах з мокрим способом виробництва – 223,0 кг на 1 т клінкеру, тоді як на сучасних заводах сухого способу вона становить 100 кг. З метою заощадження паливно-енергетичних ресурсів у розвинутих країнах постійно збільшується частка багатокомпонентних цементів. Використання портландцементів композиційних дає можливість не тільки економити паливо та енергію (на 30...40 %) при виробництві цементу, але й збільшити обсяг випуску бетону на цьому в'язучому. Часткова заміна портландцементного клінкеру на мінеральні добавки під час помелу цементу може призвести до значної економії енергії палива та електричної енергії [3, 4].

На більшості цементних заводів як мінеральну добавку використовують доменний гранульований шлак (ДГШ). Водночас із збільшенням вмісту ДГШ погіршується розмелювальна здатність цементів. Тому на відміну від портландцементів з добавкою шлаку (тип ПЦ II/Б-Ш у середньому потребує 77 % від загальної витрати первинної енергії, необхідної для виробництва портландцементу ПЦ I тієї ж марки) та шлакопортландцементу ШПЦ III/A (потребує 64 % первинної енергії), композиційні портландцементи типу ПЦ II/A-K та ПЦ II/Б-K характеризуються меншою енергоємністю (відповідно 82 та 77 %). З іншого боку, використання ДГШ в портландцементів II типу позитивно впливає на кінетику наростання ранньої міцності бетонів та розчинів, проте не забезпечує необхідну легковкладальність та водоутримувальну здатність бетонних та розчинових сумішей. Введення карбонатних добавок до портландцементів з ДГШ типу II дозволяє підвищити активність за рахунок оптимізації гранулометричного складу одержаного портландцементу композиційного, а також покращити технологічні та фізико-механічні властивості будівельних розчинів і бетонів на основі такого в'язучого. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на вивчення впливу тонкодисперсних карбонатних добавок на фізико-механічні властивості портландцементу композиційного, його фазовий склад та мікроструктуру.

### Аналіз останніх джерел і публікацій

В будівництві для виготовлення бетонів та будівельних розчинів використовуються різні типи портландцементів. Група портландцементів композиційних з мінеральними добавками та наповнювачами для виготовлення бетонів та будівельних розчинів є найпоширенішою. Серед різновидів портландцементу загальнобудівельного призначення представники цих груп є достатньо популярними за декількома причинами: зменшення клінкерної складової сприяє зменшенню вартості цементу; практично всі добавки є доступними і регіонально визначеними для кожного виробника цементу; участь мінеральних добавок забезпечує зміни властивостей у заданому напрямі. Різноманітність цементів типів ПЦ II і КЦ V визначається природою мінеральних добавок та їх кількістю [5, 6].

Основним компонентом портландцементів загальнобудівельного призначення є, як правило, алітові середньоалюмінатні портландцементні клінкери. Портландцементи типу II належать до цементів високої якості з гідравлічно-пуцолановими властивостями і характеризуються повільнішими термінами тужавіння порівняно з портландцементом ПЦ I, помірною динамікою наростання ранньої міцності, високою міцністю в пізніші терміни тверднення. Для портландцементів II типу із зменшенням вмісту клінкерної складової від 82 до 65 мас. % гідравлічна активність портландцементів композиційних через 28 діб на 0,3-0,4 МПа вища, ніж портландцементів з додаванням шлаку. При поєднанні доменного гранульованого шлаку та високоалюмінатної золи винесення із збільшенням вмісту мінеральних складових у композиційних в'язучих відбувається приріст гідравлічної активності, тобто проявляється синергічний характер їх взаємодії [1, 7].

Підвищення активності портландцементів композиційних досягають при введенні до них тонкодисперсних карбонатних добавок ( $\text{CaCO}_3$ ). Реакційно-хімічна активність таких мінеральних добавок повинна відповідати високому рівню їх вільної поверхневої енергії. Використання мінеральної добавки з питомою поверхнею, більшою від цементу, призводить до зростання поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню затверділого бетону. В присутності тонкодисперсної карбонатної добавки зростає фактичне водоцементне відношення в системі, відбувається відведення продуктів розчинення з зони реакції до поверхні частинок мікронаповнювача з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Тонкодисперсні карбонатні частинки внаслідок ефекту "дрібних порошоків" і хімічної взаємодії з продуктами гідратації алюмовмісних фаз із утворенням структурно-активних гексагональних  $\text{AF}_m$ -фаз сприяють синтезу міцності цементного каменю [1, 8].

У роботах А.С. Пантелеєва, В.М. Колбасова, В.В. Тимашова та ін. [9] показано дію карбонатних добавок на структуру цементного каменю, а також їх позитивний вплив на будівельно-

технічні властивості портландцементів, що обумовлено хімічною взаємодією карбонатних добавок з алюмінатними фазами портландцементного клінкеру. Карбонатні добавки в цементах, крім участі в процесах фазоутворення, є підкладкою для кристалізації гідратних утворень, прискорюють процеси гідратації і забезпечують добре зчеплення між складовими каменю. Тобто вапняк у цементах з мінеральними добавками сприяє повнішому прояву активності іншими компонентами системи.

Як зазначають Й. Штарк і В. Бернт [10], вапняк є особливо ефективним за тонкого подрібнення. Внаслідок цього забезпечується ширший діапазон розподілу зерен за фракціями, що дозволяє збагатити систему дрібнішими частинками і тим самим зменшити об'єм пустот між зернами клінкеру. Під час тверднення такої цементуючої системи карбонат кальцію активізує реакції гідратації з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію та еtringіту.

Тонкодисперсні мінеральні компоненти різної генези у складах портландцементів композиційних дають змогу забезпечити скеровану дію на процеси структуроутворення для формування щільної, міцної та мінімально напруженої мікроструктури цементного каменю шляхом зв'язування портландиту в гідросилікати і гідроалюмінати кальцію, регулювання утворення топохімічного еtringіту та прискорення пуцоланової реакції в неклінкерній частині системи для одержання будівельних розчинів, сумішей і бетонів з покращеними будівельно-технічними властивостями [11].

**Мета роботи** – дослідження впливу карбонатних добавок на фізико-механічні властивості портландцементу композиційного, фазовий склад та мікроструктуру цементного каменю.

### Методи досліджень і матеріали

Для проведення досліджень використано портландцементи загальнобудівельного призначення ПЦ П/А-Ш-400-Н та ПЦ П/Б-Ш-400-Н ПАТ “Івано-Франківськцемент” на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %:  $C_3S$  – 57,44;  $C_2S$  – 17,65;  $C_3A$  – 6,0;  $C_4AF$  – 11,89; вміст лужних оксидів у перерахунку на  $Na_2O_e$  складає 0,78 мас. %), гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату (в сумі  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  становить 92–96 мас. %; поглинання  $CaSO_4$  з насиченого розчину – 231,4 мг/г). Як карбонатні добавки застосовано вапняк Дубівецького родовища з вмістом 95 мас. %  $CaCO_3$  ( $S_{пит} = 910$  м<sup>2</sup>/кг), мармурове борошно ( $S_{пит} = 720$  м<sup>2</sup>/кг) та крейду ( $S_{пит} = 890$  м<sup>2</sup>/кг), що відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-128. Вапняк – осадова, мономінеральна порода, що складається переважно з кальцію карбонату ( $CaCO_3$ ) у формі кристалів кальциту різного розміру та домішок; мармурове борошно (мікрокальцит) утворюється внаслідок перекристалізації вапняку в земній корі при високих температурах та одержується шляхом подрібнення мармуру механічним способом; крейда – м'яка осадова порода.

Фізико-хімічні дослідження проводились методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-5 при  $CuK_{\alpha}$  випромінюванні методом порошків. Дослідження морфології поверхні свіжих сколів зразків цементного каменю проводили з використанням растрового електронного мікроскопу РЕМ-106И з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

### Результати досліджень

Портландцемент композиційний II типу виду Б одержували шляхом змішування портландцементу типу ПЦ П/А-Ш з добавкою доменного гранульованого шлаку та з карбонатною добавкою – тонкодисперсним вапняком ( $S_{пит} = 910$  м<sup>2</sup>/кг) у різних співвідношеннях. Для портландцементу ПЦ П/А-Ш тонина помелу за питомою поверхнею та залишком на ситі №008 становлять відповідно 340 м<sup>2</sup>/кг та 2 %. При введенні 10-20 мас. % вапняку до портландцементу ПЦ П/А-Ш питома поверхня композиційного цементу збільшується до 400 м<sup>2</sup>/кг. Як видно з табл. 1, введення 10 мас. % вапняку до ПЦ П/А-Ш призводить до зменшення нормальної густоти тіста від 27 до 26 %, при цьому початок і кінець тужавіння скорочується відповідно на 20 і 50 хв, порівняно з портландцементом без добавок. При збільшенні вмісту вапняку до 20 мас. % нормальна густота цементного тіста зменшується на 8,2 %, а початок тужавіння прискорюється на 50 хв.

**Вплив тонкомеленого вапняку на нормальну густоту та терміни тужавіння портландцементу ПЦ II/A-III**

Вміст вапняку, мас. %	НГТ, %	Терміни тужавіння, год-хв	
		початок	кінець
б/д	27	3-20	5-20
5	26	3-10	4-40
10	26	3-00	4-10
15	25	2-50	3-30
20	24	2-10	3-10

Як видно з рис. 1, а, введення вапняку в кількості 5–15 мас. % до портландцементу ПЦ II/A-III (Ц:П=1:3; РК=113-115 мм) дозволяє зменшити водопотребу портландцементів композиційних відповідно на 7,7-15,4 %. Додавання 5 та 10 мас. % вапняку сприяє прискоренню набору ранньої міцності (рис. 1, б), при цьому міцність на стиск через 2 доби тверднення збільшується відповідно на 10,1 та 24,0 % порівняно з портландцементом ПЦ II/A-III. Збільшення вмісту вапняку до 15 мас. % призводить до сповільнення набору міцності портландцементу композиційного у всі терміни тверднення. Забезпечення найвищих показників міцності через 28 діб тверднення (41 МПа) досягається для портландцементу композиційного з вмістом 10 мас. % вапняку.

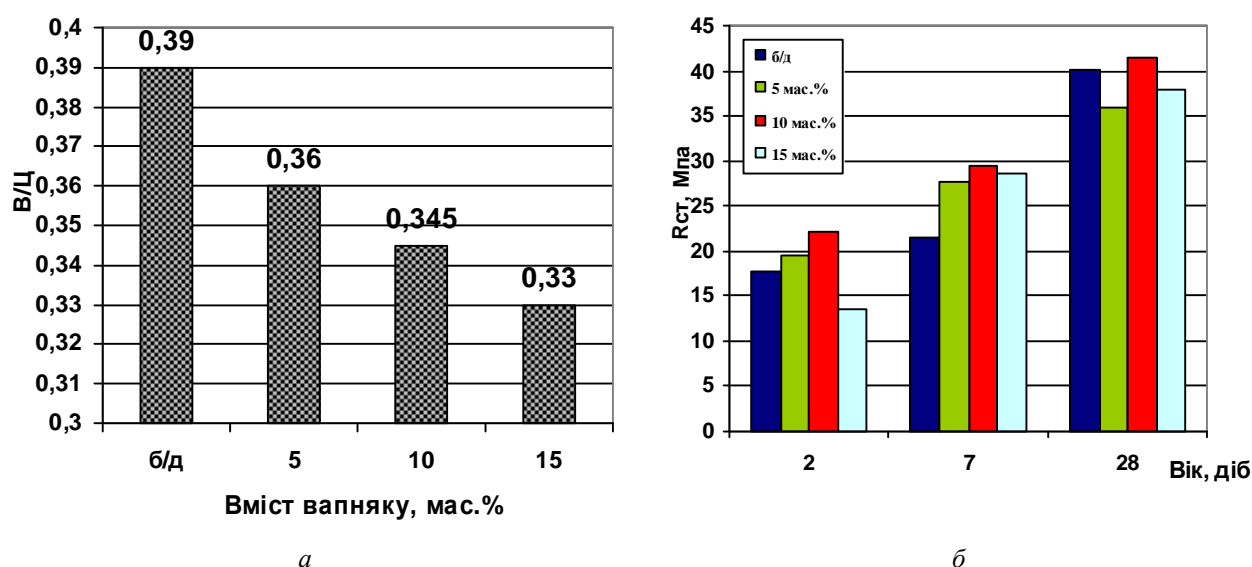


Рис. 1. Вплив тонкомеленого вапняку на В/Ц (а) та міцність портландцементу композиційного ПЦ II/Б-К(III-В) (Ц:П=1:3; РК=113-115 мм)

Для порівняльних досліджень до складу портландцементу з доменним гранульованим шлаком вводили крейду та мармурове борошно в кількості 10 мас. %. Як видно з табл. 2, значення нормальної густоти цементного тіста з карбонатними добавками коливаються в межах 26–27 %. Введення 10 мас. % вапняку та крейди прискорюють процеси раннього структуроутворення. Так, міцність цементного каменю через 1 та 3 доби гідратації збільшується відповідно на 4,5 та 6,7 % (з добавкою вапняку) і 11,4 та 5,6 % (з добавкою крейди) порівняно з цементним каменем без добавок. Висока рання міцність складу з добавкою крейди пояснюється її підвищеною реакційною здатністю порівняно з карбонатними добавками вапняку та мармурового борошна. Через 28 діб тверднення для цементного каменю з добавкою вапняку міцність збільшується і становить 97,0 МПа, тоді як з добавкою крейди дещо зменшується (до 89,0 МПа). Міцнісні показники цементного каменю корелюються з його пористістю. Для цементного каменю з добавкою вапняку, крейди та мармурового борошна загальна пористість збільшується і становить відповідно 30,8; 33,1 та 34,4 %.

**Вплив карбонатних добавок на міцність портландцементного каменю  
(тісто 1:0; зразки 2x2x2 см)**

Портландцемент	НГТ, %	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
		1	3	7	28
ПЦ П/А-Ш	27	30,6	60,7	72,5	92,0
90 мас. % ПЦ П/А-Ш+10 мас. % вапняку	26	32,0	64,8	76,5	97,0
90 мас. % ПЦ П/А-Ш+10 мас. % крейди	26	34,1	64,1	71,2	89,0
90 мас. % ПЦ П/А-Ш+10 мас. % мармурового борошна	27	28,0	60,0	71,0	84,8

У присутності карбонатних добавок спостерігається прискорення процесів гідратації клінкерних частинок портландцементу композиційного. При введенні кальцію карбонату до портландцементу разом із шлаком він активізує процеси гідролізу алітової фази. За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2, а), на дифрактограмах усіх складів портландцементів через 1 добу тверднення спостерігаються лінії негідратованих клінкерних мінералів, кальцію карбонату ( $d/n=0,303$ ;  $0,561$  нм) і фіксуються лінії кристалогідратів: кальцію гідроксиду ( $d/n=0,263$ ;  $0,493$  нм) та еtringіту ( $d/n=0,973$ ;  $0,561$  нм).

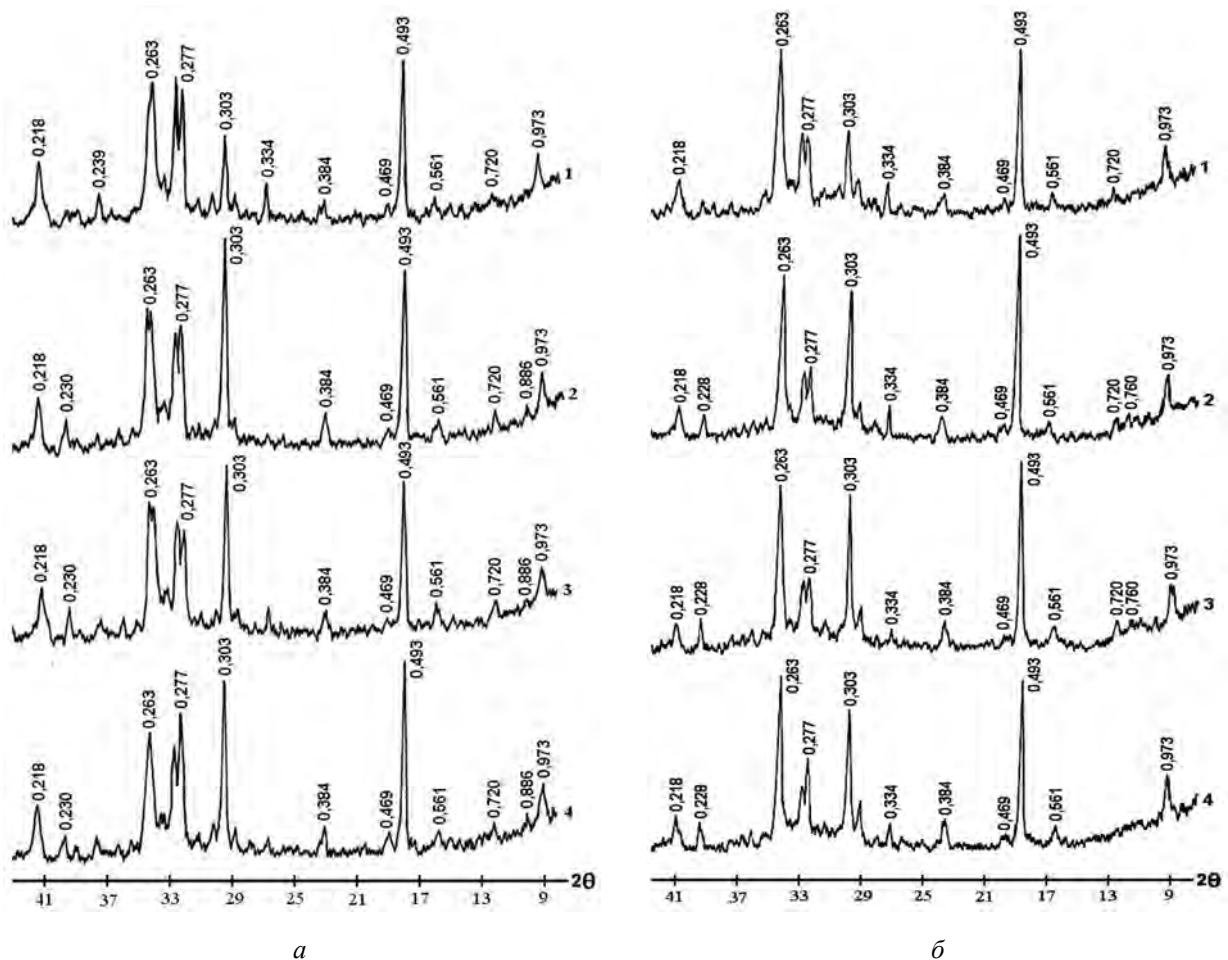


Рис. 2. Дифрактограми каменю на основі портландцементу ПЦ П/А-Ш гідратованого 1 добу (а) та 28 діб (б): 1 – без добавок; 2 – 10 мас. % вапняку; 3 – 10 мас. % крейди; 4 – 10 мас. % мармурового борошна

Як видно з рис. 2, б, для каменю з вапняком та крейдою, через 28 діб тверднення відбувається незначне збільшення кількості кальцію гідроксиду, а також частковий перехід гексагональних гідроалюмінатів у гідрокарбоалюмінати типу  $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$  ( $d/n=0,760; 0,380$  нм). Зазначимо, що гексагональні гідроалюмінати кальцію в присутності  $CaCO_3$  заміщаються на стабільніші гідрокарбоалюмінати  $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ , структуротвірна роль яких з часом зростає. Внаслідок епітаксialних зрощень такі фази забезпечують добре внутрішнє зчеплення між складовими цементного каменю. З іншого боку, в результаті ефекту “дрібних порошоків” частинки  $CaCO_3$  розсувають зерна тверднучої системи й набувають якості мікронаповнювача, що при відведенні продуктів гідратації прискорює процеси твердіння, сприяє ущільненню каменю та зростанню його міцності [1, 10].

Введення вапняку до портландцементу композиційного супроводжується також сприятливими змінами в морфології та стабілізації основних гідратних фаз. За даними електронної мікроскопії (рис. 3, а, б), для цементного каменю з добавкою вапняку характерна щільна структура гідратованої твердої фази. В основній масі вона представлена значною кількістю високодисперсних гідросилікатів кальцію, армованих структурно-активними дрібнокристалічними  $AF_m$ - і  $AF_t$ -фазами. Оптимальне співвідношення гелевої та кристалічної фаз у камені портландцементу композиційного є основною причиною зростання міцності цементного каменю. В процесі взаємодії мінеральних добавок з продуктом гідролізу алітової фази – гідроксидом кальцію – в неклінкерній частині цементуючої матриці утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію, які є додатковим резервом міцності цементного каменю. Згідно із даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу відносний вміст елементів поверхні відкритої пори в зразку цементного каменю відповідає портландиту (рис. 3, в) та еtringіту (рис. 3, г), кристали яких кольматують пори з віком тверднення і сприяють синтезу міцності цементної матриці.

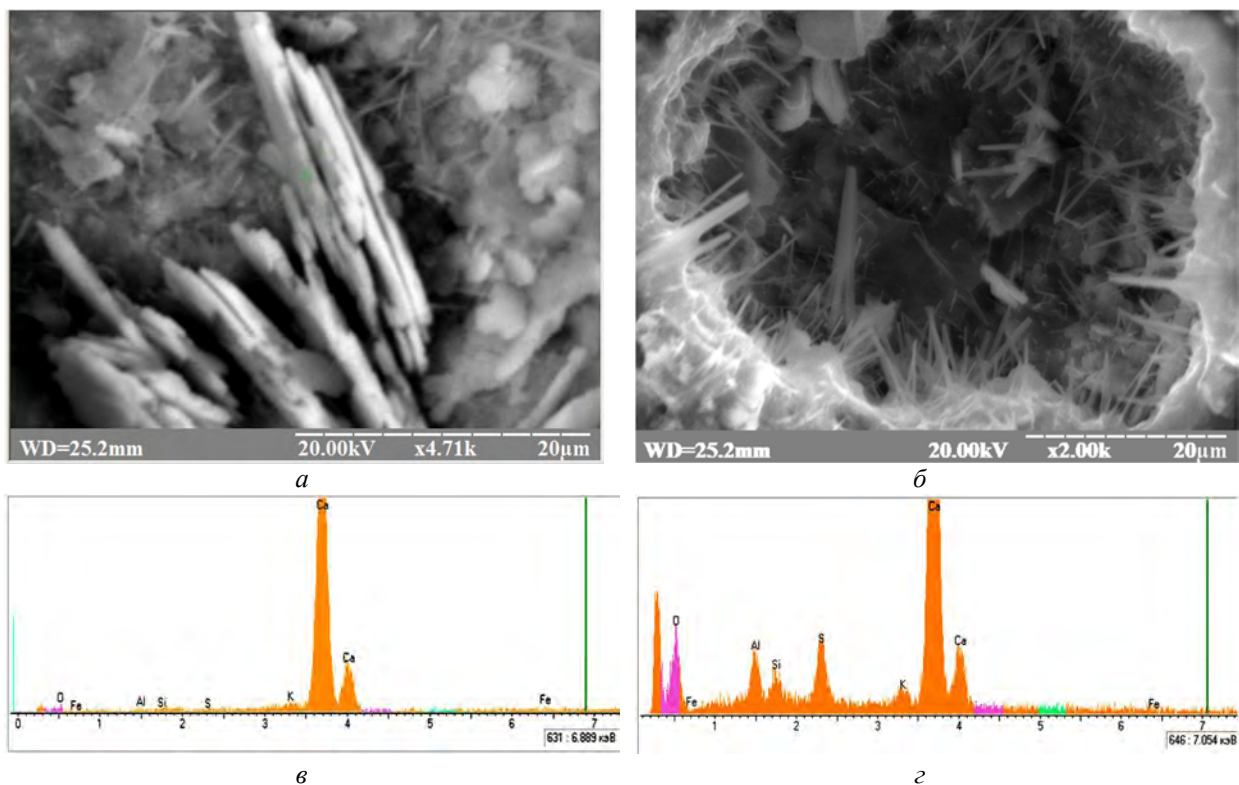


Рис. 3. Мікроструктура цементного каменю на основі ПЦ П/А-Ш з добавкою 10 мас. % вапняку гідратованого 28 діб (а, б) та рентгеноспектральний аналіз різних ділянок поверхні пори (в, г)

Як видно з табл. 3, портландцемент композиційний ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400 з добавкою вапняку характеризується властивостями, наближеними до портландцементів з доменним гранульованим шлаком ПЦ П/А-Ш та ПЦ П/Б-Ш і відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010.

## Фізико-механічні властивості портландцементів типу II (ДСТУ Б В.2.7-46:2010)

Показники		Портландцемент		
		ПЦ II/A-Ш	ПЦ II/B-Ш	ПЦ II/B-K(Ш-B)
Тонина помелу за залишком на ситі № 008, А, %		2,3	1,8	1,6
Тонина помелу за питомою поверхнею, $S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /кг		310	330	405
Терміни тужавіння, год-хв	початок	3-00	2-50	3-00
	кінець	3-50	3-30	4-10
Міцність на стиск, МПа, через	7 діб	30,1	31,6	29,4
	28 діб	41,5	40,7	41,6

Використання карбонатних добавок дає змогу покращити розмелювальну здатність портландцементу композиційного, відбувається вдосконалення порової структури цементної матриці бетону, так як карбонатні добавки добре вписуються в загальну гранулометрію цементуючої системи. Внаслідок пониженого тепловиділення портландцемент композиційний з карбонатними добавками може використовуватись при виготовленні масивних споруд, бетонних і залізобетонних конструкцій, а також для сухих будівельних сумішей та розчинів.

## Висновок

Портландцемент композиційний ПЦ II/B-K(Ш-B) із сумарним до 35 мас. % вмістом доменного гранульованого шлаку та вапняку за фізико-механічними характеристиками не поступається портландцементам II типу з добавкою доменного гранульованого шлаку. Перехід до композиційних портландцементів супроводжується сприятливими змінами в морфології та стабілізації основних гідратних фаз. Фізико-хімічні особливості процесів гідратації композиційних портландцементів з карбонатними добавками визначаються стабілізацією структурно-активних гексагональних AF<sub>m</sub>-фаз.

1. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементу: навч. посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с. 2. Cembureau. Sustainable cement production. Co-processing of alternative fuels and raw materials in the european cement industry. <http://www.cembureau.be> (January 2009). 3. Production and properties of CEM II/B-M Portland composite cements / S. Lindner, H.-M. Ludwig, H. Moller, H.-J. Wachtler // VDZ CONGRESS 2002. Process Technology of Cement Manufacturing. Dusseldorf. 2003. – P. 37–41. 4. Cement portlandzki wieloskladnikowy CEM II/B-M(V-W)32,5R – sklad, wlasciwosci i mozliwosci zastosowania w budownictwie / D. Dziuk, Z. Giergiczny, G. Adamski, A. Garbacik. – Materiały budowlane, 2012. – №5. – S. 37–39. 5. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В.В. Козлова, А.М. Манюха и др. // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С. 53–57. 6. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Malolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // Gorazdze cement. – Opole, 2002. – 191 s. 7. Pichniarczyk P. Cementy z dodatkiem wapienia / Polski cement. Budownictwo. Technologie. Architektura. – 2010. – № 4(52). – P. 62–63. 8. Locher Friedrich W. Cement – Principles of production and use. Verlag Bau+Technic GmbH, 2006. – 536 p. 9. Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками / Цемент. – 1981. – № 10. – С. 10–12. 10. Штарк Й., Бернд В. Цемент и известь / Пер. с нем. А. Тулаганова под ред. П. Кривенко. – К.: Оранта, 2008. – 480 с. 11. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / [Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, М.А. Саницький та ін.] – К.: “ЕксОб”, 2008. – 360 с.