

## КОМПЛЕКСНЫЙ МОДИФИКАТОР С МЕТАКАОЛИНОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКОЙ РАННЕЙ ПРОЧНОСТЬЮ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ\*

*А.А. Курсанова, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Т.М. Аргынбаев, З.В. Стафеева*

Рассмотрена возможность получения комплексной модифицирующей добавки на основе метакАОлина для формирования цементного камня с высокими эксплуатационными характеристиками. Исследовано влияние добавок на структуру и фазовый состав цементного камня. Найден оптимальный состав модификатора.

*Ключевые слова:* цементный камень, метакАОлин, микрокремнезем, СП-1, комплексная добавка.

МетакАОлин (МТК) – высокореакционный, метастабильный продукт дегидратации каолина, полученный обжигом при 650...850 °С [1]. Обладая пуццолановой активностью и повышенной дисперсностью, метакАОлин способствует увеличению прочности и плотности цементного камня и композитов на его основе. Многие исследователи [2–5] отмечают, что метакАОлин снижает расход цемента в бетоне, ускоряет гидратацию и твердение цементных композиций, приводит к получению высокой ранней и конечной прочности бетона и обладает повышенной водопотребностью, вследствие чего его необходимо использовать совместно с водоредуцирующими добавками.

Целью настоящего исследования является разработка комплексной добавки на основе МТК для получения цементного камня с высокой ранней прочностью и стабильностью в процессе эксплуатации.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- изучить особенности работы МТК совместно с суперпластификатором СП-1 и микрокремнеземом;
- оценить влияние комплексных добавок на механические, физико-химические свойства и особенности структуры цементного камня;
- оптимизировать и обосновать состав комплексного модификатора.

Известно [5], что метакАОлин может способствовать образованию в цементном камне высокоосновных нестабильных алюминатных фаз, склонных к последующей перекристаллизации, вызывающей сбросы прочности камня при эксплуатации. Для регулирования уровня рН-среды и формирования камня из стабильных алюминатных фаз с плотной структурой совместно с МТК применяли МК, а водопотребность цемента с добавками АМД снижали применением суперпластификатора СП-1.

В работе использовали:

- метакАОлин, производства ЗАО «Пласт-Рифей» с активностью 1460 мг Са(ОН)<sub>2</sub>/г, месторождение Журавлиный Лог, ТУ 5729-095-51460677-2009;
- гранулированный микрокремнезем г. Новокузнецк в соответствии с ТУ 5743-048-02495332-96, с пуццолановой активностью 1575 мг/г;
- суперпластификатор СП-1 производства ОАО «Полипласт» г. Новомосковск, ТУ 5870-005-58042865-2005;
- цемент производства ЗАО «Невьянский цементник» марки 500Д0, с НГ 24 %.

Для проведения исследований из теста нормальной плотности готовили образцы-кубы с ребром 2 см, которые твердели и набирали прочность при температуре 20 ± 2 °С с влажностью 95...100 °С.

Физико-механические свойства цементного камня на тесте НГ оценивали по изменению прочности и открытой пористости. Влияние добавок на структурные характеристики цементного камня оценивали: по изменению удельной поверхности гидратных новообразований, методом БЭТ; фазовый состав изучали с помощью: дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе системы LuxxSTA 409 фирмы Netsch; рентгенофазового анализа (РФА), на дифрактометре ДРОН-3М, (модернизированном приставкой PDWin); электронной микроскопии, на растровом электронном микроскопе JeolJSM-700 1F.

Для проведения исследования применяли метод математического планирования. В качестве варьируемых факторов были приняты:

- X – количество МТК от массы цемента, от 0 до 5 %;
- Y – количество СП-1 от 0 до 1,2 %;
- Z – количество МК от массы цемента, от 0 до 10 %.

Откликами служили: свойства цементного теста – нормальная плотность и сроки схватывания; физико-механические свойства и структура цементного камня – прочность при сжатии, водопоглощение по массе, удельная поверхность и т. д.

\* Печатается в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ № 7.4208.2011.

## Строительные материалы и изделия

Полученные в результате обработки трехфакторного эксперимента математические зависимости позволили оценить влияние добавок на свойства цементного теста и камня. В математических зависимостях величины  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  представлены в кодовых значениях от  $-1$  до  $1$ .

Введение в цементное тесто активных минеральных добавок МТК и МК приводит к значительному повышению водопотребности от  $8$  до  $20\%$ . Применение в комплексе с АМД водоредуцирующей добавки СП-1 в количестве  $0,6...1\%$  от массы цемента позволяет релаксировать этот эффект.

Введение добавки МК до  $5\%$  совместно с МТК и СП-1 приводит к ускорению накопления ионов кальция в жидкой фазе и к активизации начала гидролиза клинкерных составляющих цемента (рис. 1, б). При повышении дозировки добавок МК до  $10\%$  и СП-1 от  $0,6$  до  $1,2\%$  происходит увеличение в жидкой фазе содержания геля кремнезема за счет его гидратации, снижение рН-среды, все это приводит к замедлению начала схватывания цементного теста (рис. 1, в).

Использование добавки «МТК+СП-1» способствует расширению диапазона времени между

началом и концом схватывания, который составляет около полутора часов, тогда как введение максимальной дозировки МК сокращает этот период до часа (рис. 2). Уменьшение сроков схватывания влияет на сохраняемость удобоукладываемости смеси, что необходимо учитывать при организации работ по бетонированию.

Исследование прочностных характеристик цементного камня показало, что введение комплексной добавки с повышенным содержанием метаксаолина « $4-5\%$  МТК +  $5\%$  МК +  $0,6-0,9\%$  СП-1» в первые сутки твердения увеличивает прочность в  $3$  раза, по сравнению с бездобавочным составом. Повышение дозировок МК от  $5$  до  $10\%$  и СП-1 от  $0,6$  до  $1,2\%$  снижает скорость набора прочности цементного камня. Это, вероятно, связано с замедлением процесса гидратации при повышенном содержании СП-1, а также с образованием дефицита ионов кальция, так как все рассматриваемые АМД активно его поглощают [2, 6].

На  $3$ -и сутки картина меняется, и наилучшие результаты по прочности получены при использовании модификатора « $1,5-3,5\%$  МТК +  $5\%$  МК +  $0,9-1,2\%$  СП-1», что связано с активизацией системы при снижении В/В отношения.

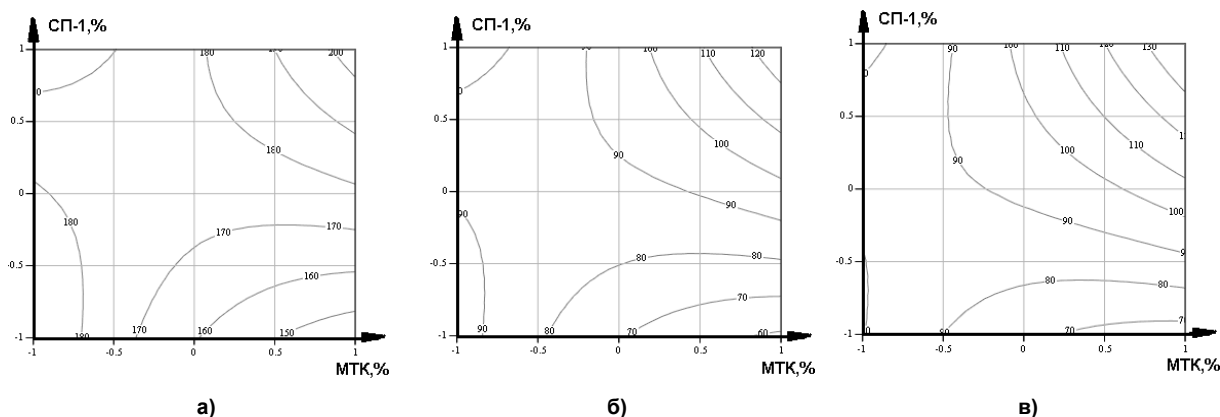


Рис. 1. Влияние добавок на начало схватывания: а – без МК; б – с  $5\%$  МК; в – с  $10\%$  МК

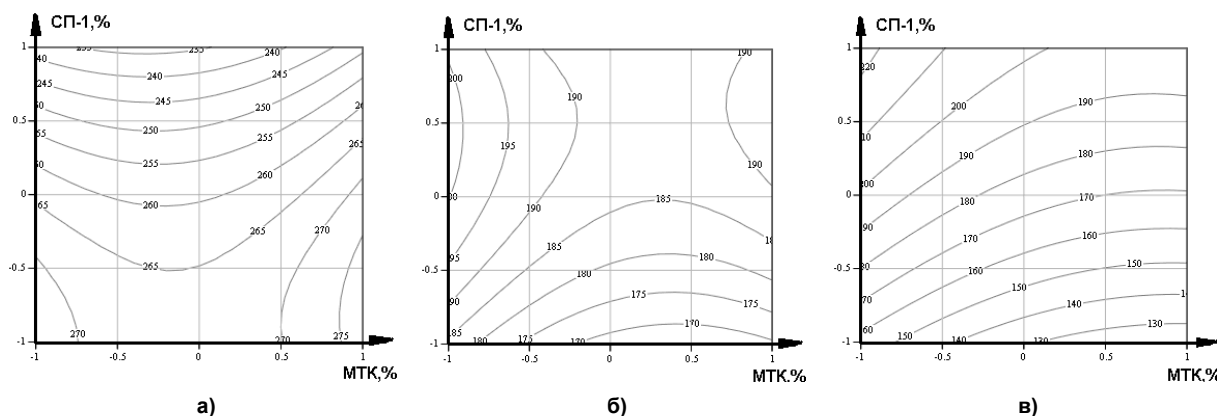


Рис. 2. Влияние добавок на конец схватывания: а – без МК; б – с  $5\%$  МК; в – с  $10\%$  МК

Оптимальными являются модификаторы следующих составов – «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,6–0,9 % СП-1», которые в марочном возрасте позволяют получить цементный камень с прочностью на 70 % выше, по сравнению с бездобавочным составом. Увеличение в комплексной добавке дозировки МК до 10 % приводит к некоторому снижению прочности (рис. 3). Повышение в комплексной добавке дозировки МТК до 5 % сопровождается сбросами прочности камня в поздние сроки твердения, что, по мнению авторов [5], связано с перекристаллизацией высокоосновных метастабильных алюминатных фаз в стабильные.

Таким образом, из проведенных исследований свойств цементного теста и камня, модифицированного оптимальным диапазоном комплексной добавки «МТК + МК + СП-1», следует, что их введение приводит к ускорению набора прочности камня и получению стабильного материала с высокой конечной прочностью.

Для уточнения влияния разрабатываемой добавки на фазовый состав получаемого цементного

каменя использовали методы дериватографического и рентгенофазового анализа.

Активные минеральные добавки согласно данным ДТА, при оптимальных дозировках СП-1 0,6...0,9 мас. %, способствуют формированию гидратных фаз с повышенным содержанием химически связанной воды (рис. 4). Но, увеличение в комплексной добавке доли СП-1 до 1,2 мас. % приводит к снижению в гидратных образованиях содержания химически связанной воды на 7 %.

Совместное введение АМД с суперпластификатором СП-1 снижает содержание гидроксида кальция в структуре цементного камня примерно на 70 % по сравнению с бездобавочным составом (рис. 5).

Анализ фазового состава цементного камня к 60-м суткам твердения выявил, что применение добавки-модификатора «МТК + МК + СП-1» способствует формированию камня предпочтительно из высокоосновного гидросиликатного геля типа С-S-H(II) (эндозффект при 164, 775 °С), при этом присутствует также низкоосновный гель С-S-H(I)

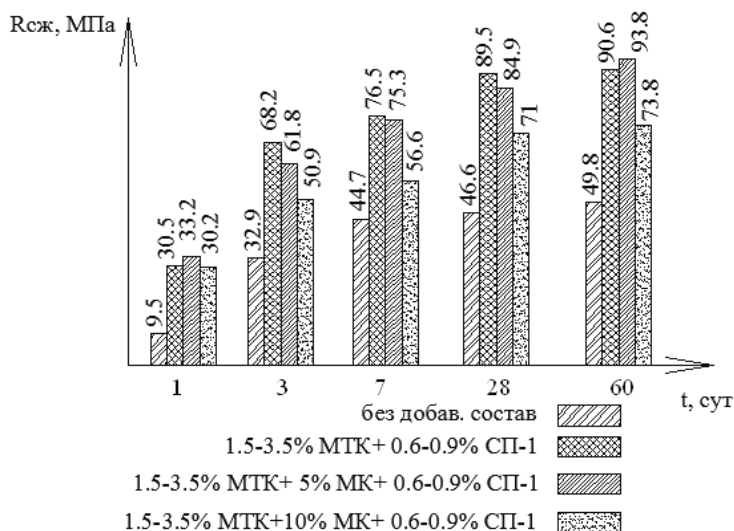


Рис. 3. Диаграмма изменения набора прочности цементного камня во времени

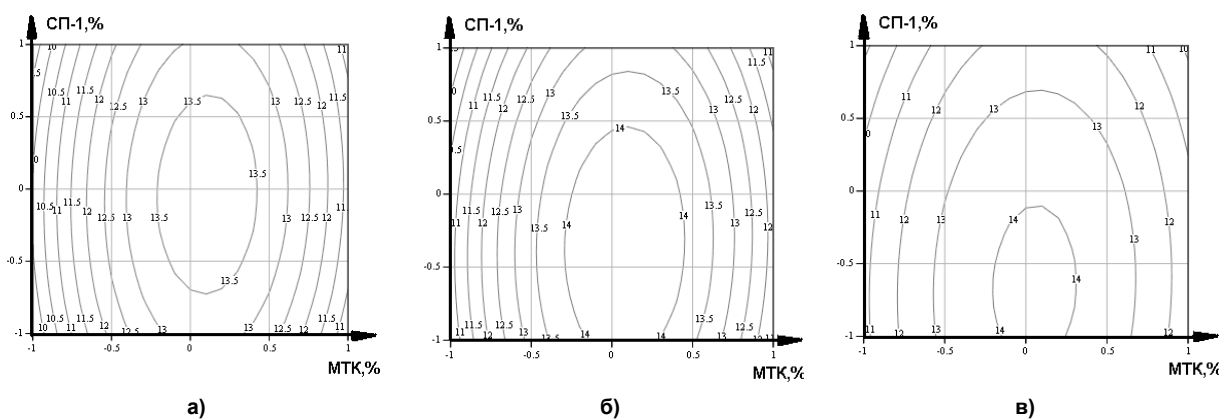


Рис. 4. Содержание хим. связанной воды в камне с модификатором «МТК + СП-1 + МК»: а – без МК; б – при 5 % МК; в – при 10 % МК

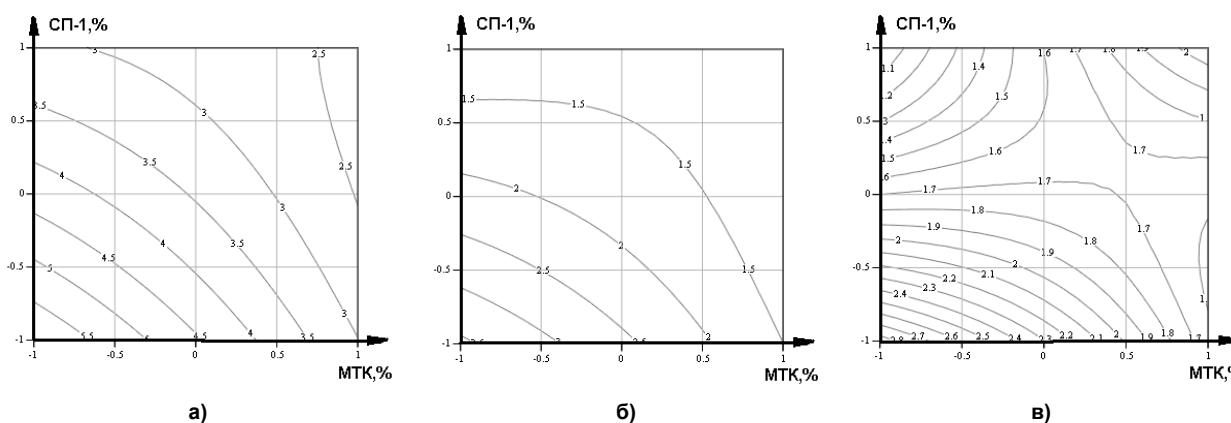


Рис. 5. Содержание гидроксида кальция в камне с модификатором «МТК + СП-1 + МК»: а – без МК; б – при 5 % МК; в – при 10 % МК

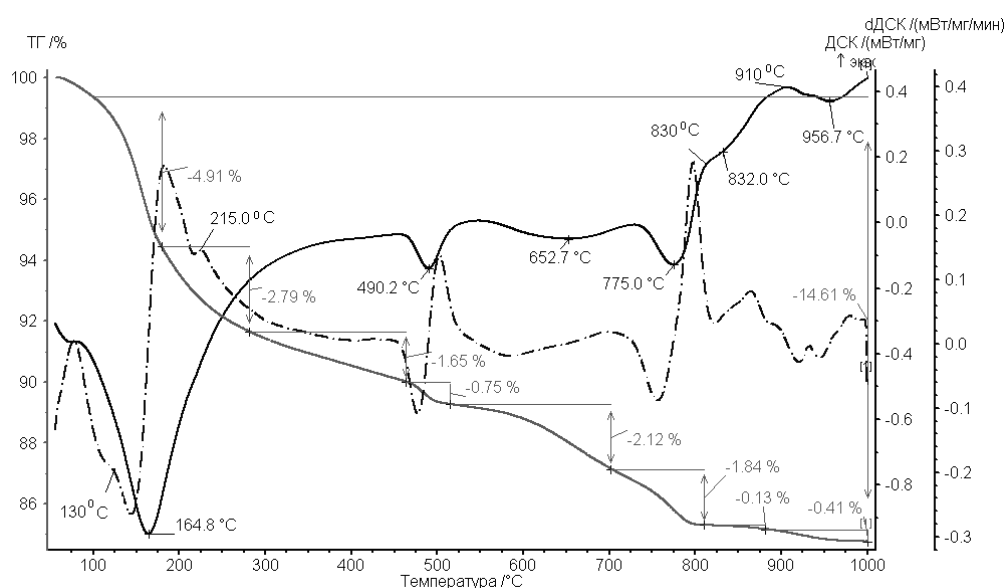


Рис. 6. ДТА цементного камня на 60-е сутки твердения с модификатором «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,6–0,9 % СП-1»

(эндоэффект при 215 °С, экзоэффект при 830 °С) и гидроксид кальция (потери при 490 °С). В присутствии оптимальной дозировки добавки МТК, цементный камень дополнительно включает стабильные закристаллизованные кубические гидроалюминаты типа  $C_3AH_6$  (потери при 325...400 °С, эндоэффект при 490 °С), с присутствием незначительного количества метастабильных гидроалюминатов кальция таких как  $C_4AH_9$  (с эндоэффектами при 130, 215 °С) и низкоосновных ГСК типа  $C_3S_6H_6$  (эндоэффект при 775 °С).

Введение в комплекс «МТК + СП-1» 5 % МК приводит к изменению фазового состава цементного камня, который представлен в равной степени гелевидными С-S-H(II) и С-S-H(I) фазами, стабильными алюминатами – кубическими  $C_3AH_6$  и гексагональными  $CAH_{10}$  (потери при 164; 215 °С и экзоэффект при 910 °С), а также гидрогранатами  $C_3ASH_4$  (эндоэффект при 490 °С), которые в дальнейшем, с изменением щелочности среды, не под-

вергаются процессам перекристаллизации и способствуют повышению прочности камня (рис. 6).

Ранее выявленные сбросы прочности цементного камня, содержащего добавку 5 мас. % МТК (рис. 7) подтверждаются РФА, который показал, что цементный камень наряду с высокоосновной С-S-H (II) фазой ( $d/n = 9,8; 3,07; 2,8; 2,0; 1,83 \text{ \AA}$ ),  $Ca(OH)_2$  ( $d/n = 4,9; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,49 \text{ \AA}$ ), при одновременном присутствии низкоосновной фазы С-S-H (I) ( $d/n = 3,07; 2,81; 1,83 \text{ \AA}$ ), включает метастабильные алюминатные фазы, представленные в основном гексагональным гидроалюминатом кальция  $C_4AH_9$  ( $d/n = 3,94; 2,78; 2,46; 2,21 \text{ \AA}$ ), наличие которого приводит к сбросам прочности при перекристаллизации в стабильное состояние. Кроме этого, незначительная часть алюминатов кристаллизуется в кубическую форму  $C_3AH_6$  ( $d/n = 5,01; 4,4; 3,37; 2,82; 2,23; 2,07; 1,68 \text{ \AA}$ ). Введение в комплексную оптимальную добавку «1,5–3,5 % МТК + 0,6–0,9 % СП-1» микрокремнезема до 5 %

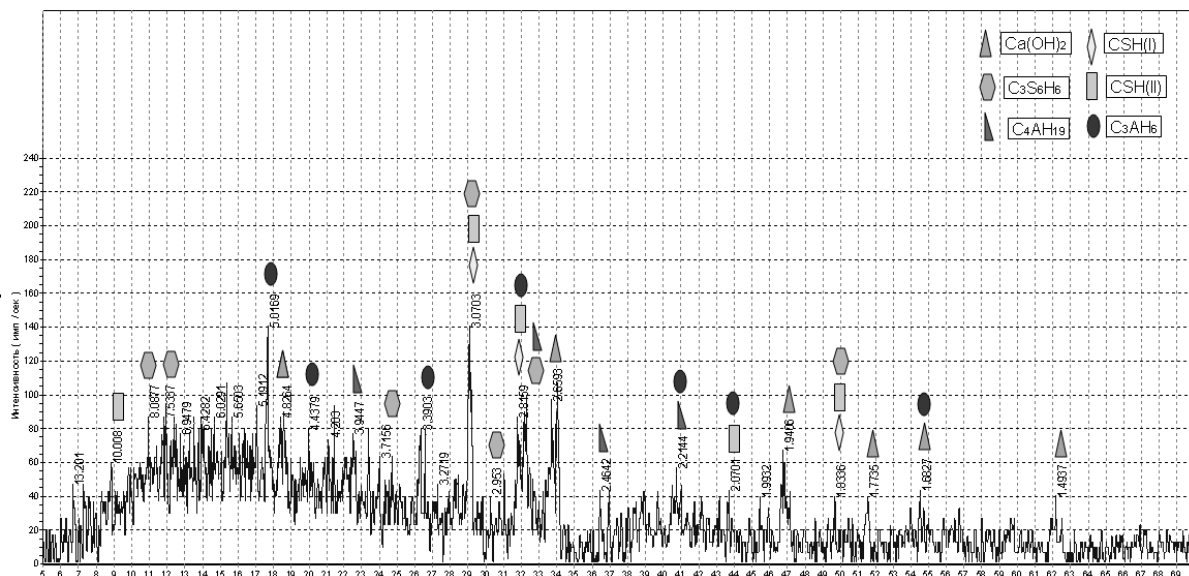


Рис. 7. Рентгенограмма цементного камня на 60-е сутки с добавкой 5 % МТК

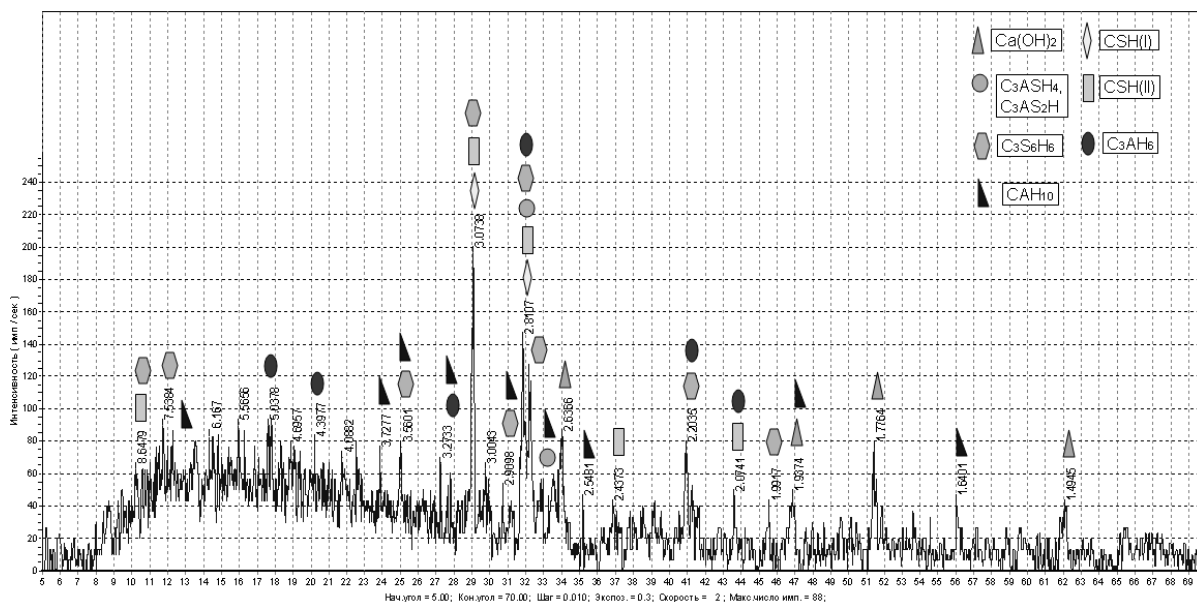
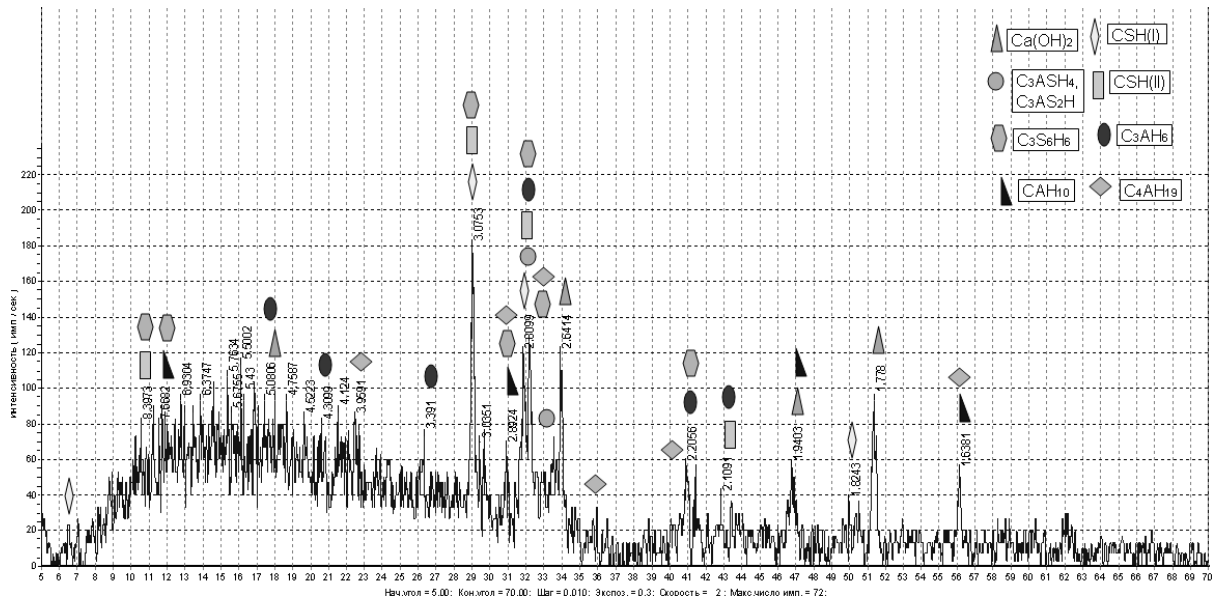


Рис. 8. Рентгенограмма цементного камня с модификатором «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,9–1,2 % СП-1»

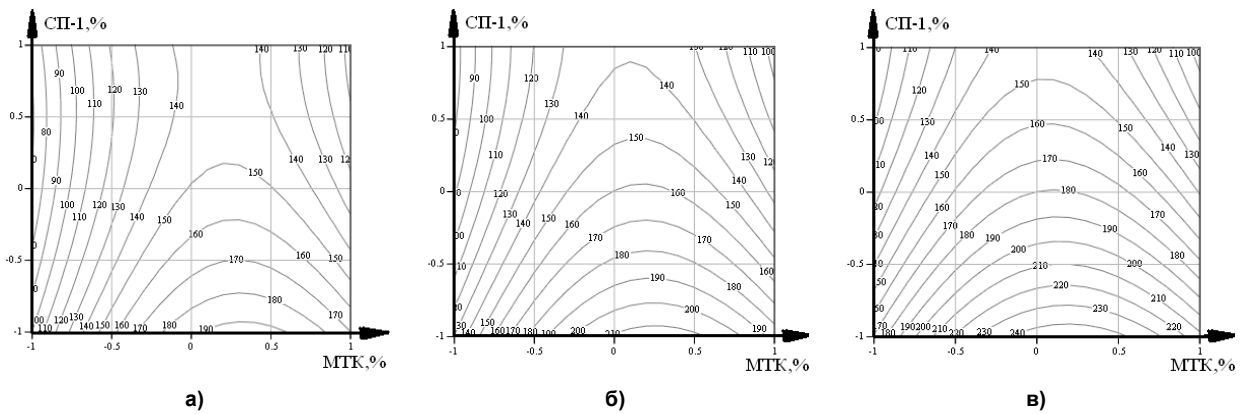
приводит к формированию стабильной, гексагональной фазы  $CAH_{10}$  ( $d/n = 7,16; 3,72; 3,56; 3,27; 2,88; 2,69; 2,55; 1,94; 1,64 \text{ \AA}$ ) и гидрогранатов типа  $C_3ASH_4$  и  $C_3AS_2H_2$  ( $d/n = 2,8; 2,72 \text{ \AA}$ ) (рис. 8, 9). Увеличение в комплексе количества добавки СП-1 способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на рентгенограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз (см. рис. 8).

Изучение структуры новообразований формирующегося цементного камня выявило, что рост дозировки микрокремнезема приводит к увеличению удельной поверхности материала максимально на 64 % и снижению его открытой пористости

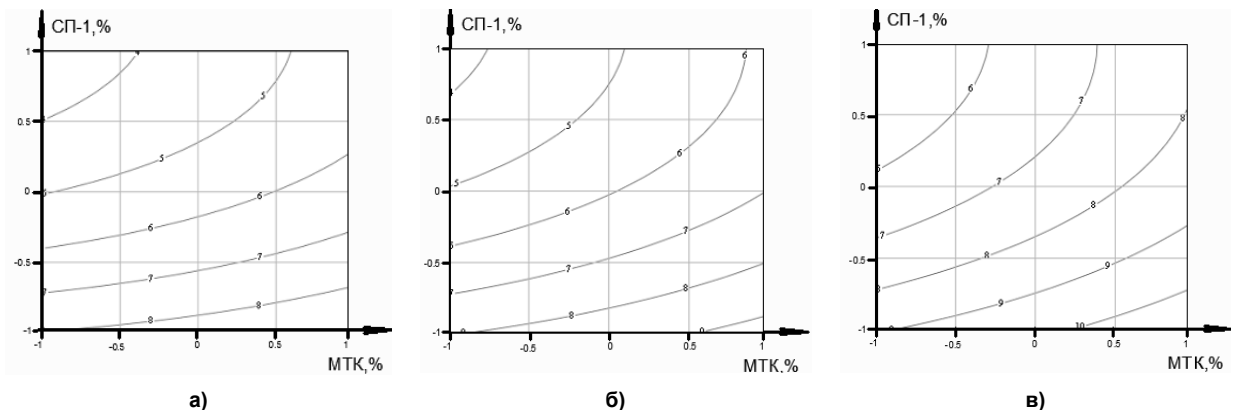
на 13 % по сравнению с бездобавочным составом (рис. 10). Введение метакаолина до 3,5 % увеличивает  $S_{уд}$  новообразований, дальнейшее повышение дозировок МТК уменьшает их удельную поверхность и увеличивает открытую пористость материала. Применение СП-1 приводит к уменьшению удельной поверхности формирующихся фаз, что, возможно, связано с замедлением процессов кристаллизации в ее присутствии, а также стесненными условиями при гидратации в области наименьшей нормальной плотности. Из полученных результатов, можно сделать вывод, что наиболее плотный цементный камень, с высокой удельной поверхностью и низкой открытой пористостью получается с применением модификатора оптимального состава



**Рис. 9. Рентгенограмма цементного камня на 60-е сутки с модификатором «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,6–0,9 % СП-1»**



**Рис. 10. Влияние модификатора «МТК + МК + СП-1» на удельную поверхность: а – без МК; б – при 5 % МК; в – при 10 % МК**



**Рис. 11. Открытая пористость цементного камня с модификатором «МТК + МК + СП-1»: а – без МК; б – при 5 % МК; в – при 10 % МК**

«1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,6–0,9 % СП-1». Открытая пористость цементного камня при оптимальных дозировках модификатора составляет 6...7 % (рис. 11).

Исследование цементного камня методом электронной микроскопии подтвердили результаты ДТА и РФА. В образцах с модификатором оптимального состава были обнаружены высоко-

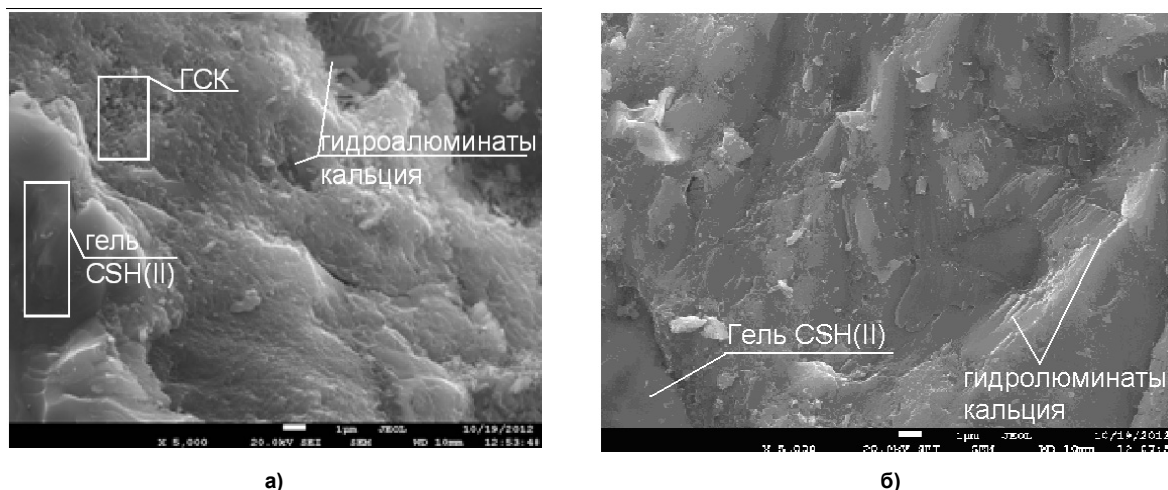


Рис. 12. Структура цементного камня с модификатором:  
а – «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,6–0,9 % СП-1»; б – «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,9–1,2 % СП-1»

основные и низкоосновные ГСК, гидроалюминаты кальция. Структура материала однородная, сложена в основном из плотно спаянных пластинок (рис. 12, а). При увеличении доли СП-1 камень имеет более аморфную и плотную структуру (рис. 12, б).

#### Выводы

1. С применением метакаолина разработана модифицирующая добавка «1,5–3,5 % МТК + 5 % МК + 0,6–0,9 % СП-1», повышающая начальную и конечную прочность цементного камня и обеспечивающая стабильность его свойств при эксплуатации.

2. Установлено, что применение разработанной добавки способствует получению цементного камня в первые сутки твердения с прочностью достигающей 80...90 % от марочной, а в 28-е сутки прочность камня на 70 % выше по сравнению с бездобавочным составом.

3. Показано, что МК совместно с СП-1 способствуют формированию цементного камня, структура которого состоит из слабозакристаллизованных гидросиликатных фаз типа CSH(I), CSH(II), стабильных гидроалюминатов, таких как  $C_3AH_6$ ,  $CAH_{10}$  и гидрогранатов –  $C_3ASH_4$  и  $C_3AS_2H_2$ .

4. Превышение оптимальной дозировки суперпластификатора приводит к аморфизации структуры цементного камня.

5. Установлено, что структура цементного камня на оптимальном составе комплексной

добавки отличается высокой плотностью, кристаллическая составляющая камня представлена в основном гидратными фазами кристаллизующимися в виде тонких пластинок.

#### Литература

1. Платонова, Р.А. Влияние дисперсности каолина месторождения Журавлиный Лог на пуццолановую активность метакаолина / Р.А. Платонова, Т.М. Аргынбаев, З.В. Стафеева // *Строительные материалы*. – 2012. – № 1. – С. 1–6.
2. *Метакаолин в строительных растворах и бетонах* / Л.И. Дворкин, Н.В. Лушикова, Р.Ф. Рунова и др. – Киев: Изд-во КНУБіА, 2007. – 215 с.
3. Кузнецова, Т.В. *Алюминатные и сульфатоалюминатные цементы* / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
4. Ушеров-Маршак, А.В. *Добавки нового поколения* / А.В. Ушеров-Маршак // *Химические и минеральные добавки в бетон*. – Харьков: Колорит, 2005. – С. 45–50.
5. Кузнецова, Т.В., *Глиноземистый цемент* / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 272 с.
6. Влияние добавки микрокремнезема на гидратацию алита и сульфатостойкость цементного камня / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Л.С. Талисман и др. // *Цемент*. – 1989. – № 6. – С. 14–17.

**Кирсанова Алена Андреевна**, аспирант кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет. E-mail: kiss@mail.ru.

**Крамар Людмила Яковлевна**, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет. E-mail: kramar-l@mail.ru.

**Черных Тамара Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет. E-mail: chernyh\_tn@mail.ru.

**Аргынбаев Тагир Маратович**, генеральный директор предприятия ЗАО «Пласт-Рифей». Тел.: (35160) 22945, 21640.

**Стафеева Зинаида Владимировна**, заместитель генерального директора по производству предприятия ЗАО «Пласт-Рифей». Тел.: (35160) 22945, 21640 доб. 220, e-mail: zinaida.stafeeva@mail.ru.

**COMPLEX MODIFIER WITH METAKAOLIN FOR OBTAINING CEMENT COMPOSITES OF HIGH EARLY STRENGTH AND STABILITY**

**A.A. Kirsanova, L.Ya. Kramar, T.N. Chernykh, T.M. Argynbaev, Z.V. Stafeeva**

The article considers the possibility of obtaining complex modifying additions on the basis of metakaolin for the formation of cement rock of high performance. It investigates influence of additions on the structure and phase composition of cement rock. The author finds optimal composition of modifier.

*Keywords: cement rock, metakaolin, microsilika, complex admixture.*

**Kirsanova Alena Andreevna**, postgraduate student of Construction Materials Department, South Ural State University. E-mail: kiss@mail.ru.

**Kramar Lyudmila Yakovlevna**, is Doctor of Science (Engineering), Professor of the Construction Materials Department, South Ural State University. E-mail: kramar-l@mail.ru.

**Chernich Tamara Nikolaevna**, is a Can. Sc. (Engineering), an Assistant Professor of Construction Materials Department, South Ural State University. E-mail: chernyh\_tn@mail.ru.

**Argynbaev Tagir Maratovich**, General Director of Plast-Rifey enterprise. Tel.: +7 (35160) 22945, 21640.

**Stafeeva Zinaida Vladimirovna**, Deputy General Director of Plast-Rifey enterprise. Tel: +7 (35160) 22945, 21640 ext. 220, e-mail: zinaida.stafeeva@mail.ru.

*Поступила в редакцию 13 февраля 2013 г.*