

## **СМЕШАННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА И МАТАКАОЛИНА**

**Нефедьев А. П.**, директор по развитию ГК «Синерго». 455021, г. Магнитогорск, тел.: 8 351 942 00 39; 8 982 300 01 95, [nar@metakaolin.ru](mailto:nar@metakaolin.ru).

**Кузнецова Т.В.**, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, доктор технических наук, профессор, [tvkuzn@rctu.ru](mailto:tvkuzn@rctu.ru).

Ключевые слова: глиноземистый цемент, минералогический состав. гидратация, перекристаллизация гидратных соединений, метакраолин, сухие смеси.

Key words: alumina cement, mineral composition, hydration, hydrate component recrystallization, kaolinite, dry mixes.

Аннотация: Изучен процесс гидратации глиноземистого цемента без и с добавкой метакраолина. Показан состав гидратов при длительном твердении ГЦ и смешанного цемента. Установлено, что высокая дисперсность метакраолина обеспечивает более высокую степень гидратации ГЦ, предотвращает перекристаллизацию гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму, способствуя плавному нарастанию прочности цементного камня при длительном твердении. Исследована и рекомендована композиция глиноземистого цемента, гипса и портландцемента для производства сухих строительных смесей.

Abstract: Hydration of alumina cement with kaolinite was studied. Hydrate composition of mixed cement was shown. It was fixed, that high dispersity of kaolinite promotes more high degree of alumina cement hydration, prevents recrystallization of hexagonal aluminate hydrate into cubic form, leads to fluent increase of cement paste increase at prolonged period. Composition ( Portland Cement, alumina cement and kaolinite) was investigated and recommended for dry mixes production.

### **Введение**

Характерным свойством глиноземистого цемента (ГЦ) является быстрый рост прочности, особенно в начальные сроки твердения цементного камня, и высокая сульфатостойкость. Быстрый рост прочности сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому его применяют при зимнем бетонировании. Несмотря на большое значение глиноземистого цемента в создании вяжущих различного назначения, одним из его недостатков является снижение прочности при длительном твердении. Это обстоятель-

ство привело к запрещению использования ГЦ при возведении железобетонных конструкций. В последние десятилетие с развитием производства сухих строительных смесей ГЦ часто предлагается использовать в качестве одного из компонентов смесей. Поэтому немаловажно изучить стабильность свойств смесей, содержащих в своем составе ГЦ.

Причиной падения прочности цементного камня по общему мнению [1-4] является перекристаллизация образовавшихся при гидратации цемента гексагональных гидроалюминатов в кубическую форму. В течение многих лет исследователями предлагаются различные способы предотвращения снижения прочности. Одни [2,5,6] исследователи предлагают вводить в состав ГЦ различные добавки с целью изменения состава продуктов гидратации, другие [3,4] считают необходимым установить определенные технологические параметры приготовления бетонов: низкое водо-цементного отношение, отсутствие щелочей в заполнителе, температурные условия твердения.

Целью наших исследований являлось исследование влияния метакаолина на процесса гидратации ГЦ и свойства цементного камня.

### **Материалы и методы исследования**

Для исследования были использованы: глиноземистый цемент ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод» и метакаолин ООО «Синегро» марки ВМК-40, химический состав которых представлен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

№№	Наименование	Количество оксидов, %					
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	п.п.п.	прочие
1	ГЦ	40,1	40,5	10,4	2,65	-	6,35
2	ВМК-40	41,8	0,7	51,5	2,3	2,8	0,9

Минералогический состав ГЦ был представлен (%): моноалюминат кальция CA=40; геленит C<sub>2</sub>AS= 38; C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>=10; другие – 12(см.рис.1).

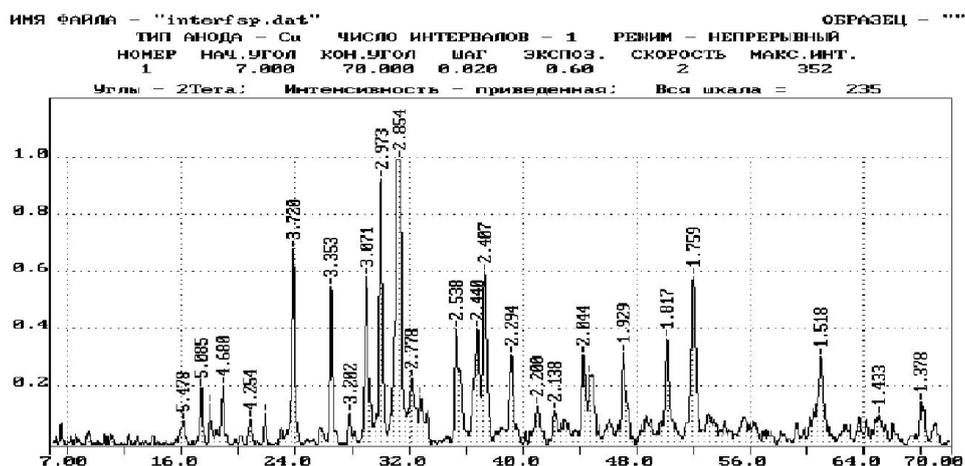


Рис.1. Рентгенограмма глиноземистого цемента

Глиноземистый цемент характеризовался тонкостью помола по удельной поверхности  $S_{уд} = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$  и остатку на сите №008, равному 6,5%. Метакраолин имел следующие показатели  $S_{уд} = 16303 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $R_{008} = 0,95\%$ .

После тщательного перемешивания исходных компонентов с различным их соотношением были получены смеси ГЦ с добавкой метакраолина в пределах 5 – 20%. Для изучения влияния метакраолина на процесс гидратации ГЦ были приготовлены образцы – кубы размером 2x2x2 см при водоцементном отношении, равном 0,4. После водного твердения в течение 1-90 сут образцы испытывали на прочность. Обломки образцов после их обработки спиртом с эфиром изучали с применением физико-химических методов. Определяли состав гидратных фаз, степень гидратации, пористость образцов. Для сравнения аналогичные исследования проводили образцами из бездобавочного глиноземистого цемента.

### Эксперименты и дискуссия

Результаты испытаний образцов на прочность приведены в табл.2. Испытания показали, что введение даже небольшого количества метакраолина (5 мас.%) обеспечивает плавное нарастание прочности образцов по мере увеличения времени их твердения. Испытания показали, что введение даже небольшого количества метакраолина (5 мас.%) обеспечивает плавное нарастание прочности образцов по мере увеличения времени их твердения.

Таблица 2

Прочность глиноземистого цемента с добавкой  
метакаолина

Кол-во ме- такаолина в смеси, %	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа, через сут					
		1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	60 сут	90 сут
5	0,40	29	42	42	50	67	70
10	0,40	27	38	45	60	67	76
20	0,40	25	37	40	55	70	80
ГЦ без до- бавки	0,40	32	43	32	48	60	56

Наблюдается некоторая задержка в росте прочности цементного камня в период 3-7 сут, но при дальнейшем твердении вплоть до 90 сут снижения прочности в сравнении с достигнутой через 7 суток не наблюдается. Однако прирост прочности в период твердения от 60 до 90 сут незначителен. Видимо в структуре цементного камня идут параллельно увеличение степени гидратации, сопровождающееся повышением прочности, и частичная перекристаллизация гидратных соединений. Результатом этих двух процессов и является небольшое изменение прочности образцов.

Увеличение количества метакаолина в смеси способствует стабилизации твердеющего цементного камня. При этом отмечается, что при введении 20 % метакаолина прочность цементного камня достигает более высоких значений при длительном твердении в сравнении с цементами, содержащими 5-10 %, и без спада прочности, характерных для бездобавочного цемента.

Рентгенофазовый анализ (РФА) гидратированных образцов показал, что состав гидратов в значительной степени отличается от состава гидратов бездобавочного ГЦ и зависит от количества введенного метакаолина. При гидратации бездобавочного ГЦ в первые сутки образуется гексагональный гидроалюминат кальция  $C_2AH_8$ , который в дальнейшем перекристаллизовы-

вается в кубическую форму  $C_3AH_6$ , что сопровождается снижением прочности цементного камня. По мере длительности процесса гидратации происходит образование новых порций гексагонального гидроалюмината и перекристаллизации в кубическую форму, что отражается изменением величины прочности (рост и падение).

Добавка метакаолина к ГЦ способствует образованию стратлингита  $C_2ASH_8$  в результате реакции ионов  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  с аморфным кремнеземом метакаолина. Гидратные соединения представлены в виде  $C_2AH_8$ ,  $C_2ASH_8$  и гидрограната кальция. На рентгенограммах образцов дифракционные максимумы линий  $C_2ASH_8$  ( $d = 12,58; 6,3 \text{ \AA}$ ) появляются уже через 7 суток, а линии с  $d = 2,80, 2,72 \text{ \AA}$ , характерных для гидрограната состава  $C_3ASH_4$  обнаруживаются через 28 суток.

Установлено, что степень гидратации ГЦ с добавкой метакаолина увеличивается в сравнении с бездобавочным цементом. Видимо этому способствует повышенная дисперсность метакаолина. Высокая степень гидратации цемента обуславливает низкую пористость цементного камня и соответственно более высокую его прочность во все сроки твердения (табл. 3).

Таблица 3

Степень гидратации и пористость цементного камня  
из ГЦ с добавкой метакаолина

№№ пробы	Количество метакаолина, %	Общая пори- стость, %	Количество пор, %		Степень гидратации,%, через 90 сут
			мелких	крупных	
1	-	16,2	79	12	72
2	20	8,3	97	3,0	90

Отсутствие перекристаллизации гидроалюминатов кальция при твердении ГЦ с добавкой метакаолина предопределила наши последующие исследования.

Была приготовлена смесь, состоящая из портландцемента, глиноземистого цемента, метаксаолина и гипса. Процентное соотношение компонентов составляло соответственно: портландцемент – 68; ГЦ- 15; метаксаолин – 10; гипс – 5. К смеси был добавлен наполнитель в виде кварцевого песка при соотношении смешанного цемента и наполнителя, равного 1:1. Испытания показали, что смесь быстро схватывается: начало схватывания составляет 7 мин и конец – через 12 мин. Прочность через 3 сут достигает 40 МПа, 28 сут – 50 МПа, через 90 сут 68 МПа.

### **Выводы**

Метаксаолин обладает высокой реакционной способностью. Взаимодействуя с глиноземистым цементом, предотвращает перекристаллизацию гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму, способствует уплотнению цементного камня и плавному росту прочности во времени. Он может быть рекомендован в качестве одного из компонентов сухих строительных смесей.

### **Литература**

1. Кравченко И.В. Глинозёмистый цемент. - М.: Госстройиздат, 1960,- 175с.
2. Robson T.D. High alumina cements and concretes. - London, 1962,-421p.
3. Талабер Й. Глинозёмистый цемент / тр. VI межд. конгресса по химии цемента, М., 1976, т. 3, с. 140–148.
4. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глинозёмистые цементы - М.: Стройиздат, 1988,-266с.
5. Кривобородов Ю.Р., Бойко А.А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента/ журнал «Техника и технология силикатов», 2011, № 4. – с.14- 16.
6. Плотников В.В.,Кривобородов Ю.Р., Болтунов А.В.Вязущее на основе глиноземистого цемента и активных минеральных добавок для общестроительных целей/ Труды Брянского технологического института, 2002.- с.39-43.