

## Твердение цемента с добавкой Метаксаолина.

**Кривобородов Юрий Романович**, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, доктор технических наук, профессор, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, тел. +7 915 405 09 32, ykriv@ Rambler.ru

**Нефедьев Алексей Павлович**, директор по развитию ГК «Синерго». 455021, г. Магнитогорск, тел.: 8 351 942 00 39; 8 982 300 01 95, nap@metakaolin.ru .

**Коссов Денис Юрьевич**, технический директор ООО «ЕвроСинтез», 111141, г. Москва, ул. Плеханова 7, 8 495 672 16 46, Kossov.d@evrosintez.ru

### Аннотация

Одним из направлений современного развития производства цемента является выпуск малоклинкерных цементов. Решение этой проблемы может быть осуществлено использованием метаксаолина при производстве цементов.

В статье приведены результаты испытаний портландцемента и глиноземистого цемента с добавкой метаксаолина. Показано, что метаксаолин, обладая способностью взаимодействовать с гидроксидом кальция, обеспечивает повышение прочности цементного камня при меньшем содержании клинкера в цементе.

Введение метаксаолина в состав глиноземистого цемента обеспечивает долговечность цементного камня без сбросов прочности при длительном твердении, что обычно наблюдается при гидратации обычного глиноземистого цемента.

Выпуск цемента является энергоемким производством, поэтому в течение многих лет большое внимание уделяется созданию смешанных (многокомпонентных) цементов. В настоящее время это направление является наиболее перспективным. В качестве добавок к клинкеру используются различные материалы: доменные гранулированные шлаки, золы-уноса, золошлаковые отходы предприятий энергетики, природные материалы: опока, трепел. В последние годы много работ было посвящено использованию микрокремнезема. Однако его дефицитность не обеспечивает повсеместного применения. В настоящее время внимание исследователей уделяется метаксаолину и другим добавкам [1,2].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния добавки метаксаолина на свойства цементов различного химико-минералогического состава: портландцемента и глиноземистого цемента.

Для исследования были использованы портландцементный клинкер, глиноземистый шлак, гипс и метаксаолин, химический состав материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав используемых материалов

Наименование	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	прочие
Клинкер	23,19	4,53	2,21	66,01	2,63	0,17
Глиноземистый шлак	10,4	41,5	2,5	41,7	1,3	2,6
Метаксаолин марки ВТК-40	53,1	43,1	2,4	0,4	0,3	0,6
Гипс	4,58	2,42	0,5	31,2	2,6	58,7*

\*Показано содержание потерь при прокаливании (п.п.п. и SO<sub>3</sub>)

Минералогический состав портландцементного клинкера представлен (%): C<sub>3</sub>S=60; C<sub>2</sub>S=15; C<sub>3</sub>A=6; C<sub>4</sub>AF=15. Глиноземистый шлак содержал (%): моноалюминат кальция CA=53; геленит C<sub>2</sub>AS = 37; прочие минералы ~10.

В лабораторной мельнице были получены цементы помолот клинкера и 5% гипса (ПЦ-1) и ПЦ с добавкой 10% метаксаолина (ПЦ-2). Удельная поверхность обоих проб составляла S<sub>уд</sub> = 350 м<sup>2</sup>/кг. Кроме того, получали шлакопортландцемент с добавкой 50% шлака (ШПЦ-1) и с добавкой шлака и 15% метаксаолина (ШПЦ-2).

Из глиноземистого шлака помолот до S<sub>уд</sub> = 320 м<sup>2</sup>/кг были получены две пробы цементов. одна из них представляла чистый глиноземистый цемент (ГЦ), вторая ГЦ с добавкой 15% метаксаолина.

Определение физико-механических свойств вяжущих производили по действующим стандартам. Процесс гидратации и состав образующихся гидратных соединений изучали с применением методов, применяемых в исследовательской практике: дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый (РФА), оптическая и электронная микроскопия.

Исследования показали, что добавка метакеолина к портландцементу обуславливает повышение нормальной густоты цементного теста и удлинение сроков схватывания. Прочностные свойства композиционных цементов главным образом зависят от времени твердения (табл. 2). В ранние сроки гидратации (1-3 сут) введение метакеолина в состав цемента не снижает прочность стандартных образцов-балочек, как это обычно наблюдается при использовании других минеральных добавок. В последующие сроки твердения за счет интенсивного взаимодействия метакеолина с гидратными новообразованиями цементного камня происходит его уплотнение и прочность камня к 7 и 28 сут она возрастает и достигает большей величины, чем прочность контрольного цемента (табл. 2). Прочность шлакопортландцемента, в котором, часть шлака (15%) заменено на метакеолин также повышается по сравнению с обычным шлакопортландцементом.

Изучение фазового состава твердеющих композиционных цементов проводили с использованием рентгенофазового анализа. Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что связывание гидроксида кальция метакеолином происходит интенсивно. На рентгенограммах полностью отсутствуют дифракционные максимумы, относящиеся к портландиту ( $d=0,491; 0,263; 0,193$  нм).

Таблица 2. Физико-механические свойства цементов

Наименование	Нормальная густота, %	Схватывание, ч-мин		Прочность при сжатии, МПа		
		начало	конец	3 сут	7 сут	28 сут
Портландцемент ПЦ-1	25,0	2-45	5-30	30,1	41,7	51,8
Портландцемент ПЦ-2	26,5	4-15	6-00	30,5	44,5	55,9
Шлакопортландцемент ШПЦ-1	27,0	5-00	7-00	21,6	37,5	43,5
Шлакопортландцемент ШПЦ-2	28,25	6-15	7-45	25,3	42,8	48,5

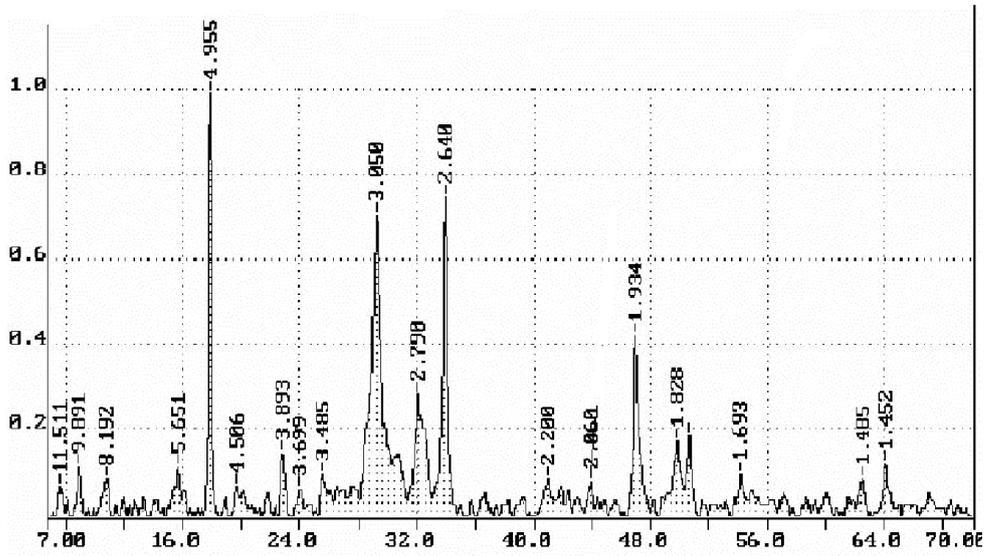
Данные РФА подтверждаются результатами электронно-микроскопических исследований (рис. 2).

Структура затвердевшего камня с метакеолином более плотная, поровое пространство заполнено частицами МК, поверхность которых покрыта гидратными оболочками – продуктами взаимодействия гидроксида кальция с кремнеземом.

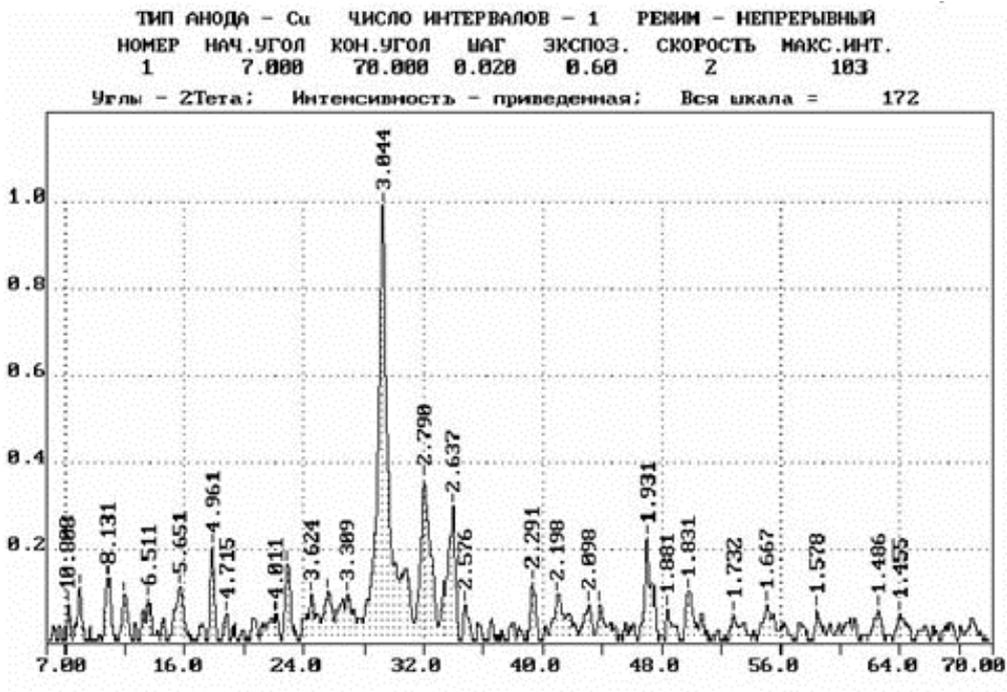
Как видно из рис. 2 в составе цементного камня из портландцемента имеются хорошо закристаллизованные кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в то время как при гидратации цемента с добавкой метакеолина структура камня представлена, в основном, гидросиликатами кальция.

Таким образом, использование метакеолина в качестве добавки к портландцементу или при замене части шлака в шлакопортландцементе обеспечивает повышение прочности цементного камня.

Исследование глиноземистого цемента с добавкой метакеолина показали следующие результаты. Как известно [3], характерным свойством глиноземистого цемента (ГЦ) является быстрый рост прочности, особенно в начальные сроки твердения цементного камня, и высокая сульфатостойкость, из недостатков является снижение прочности при длительном твердении. Это обстоятельство привело к запрещению использования ГЦ при возведении железобетонных конструкций. Причиной падения прочности цементного камня является перекристаллизация образовавшихся при гидратации цемента гексагональных гидроалюминатов в кубическую форму.

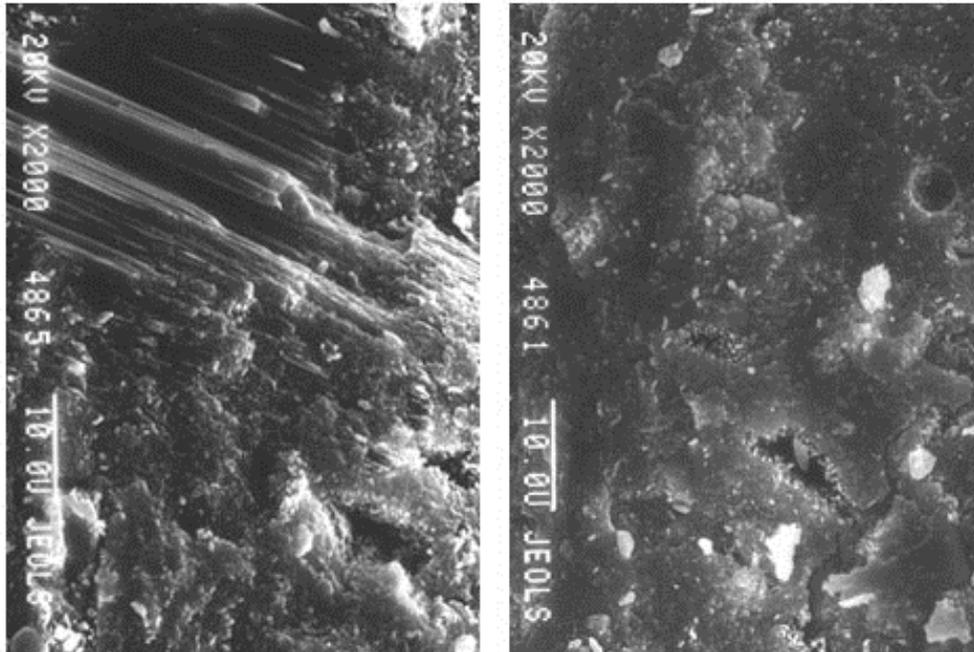


а)



б)

Рис. 1. Рентгенограммы гидратированного ПЦ-1(а) и ПЦ-2 (б) через 28 сут твердения



а) б)

Рис.2. Поверхность скола цементного камня из ПЦ-1 (а) и ПЦ-2 (б) после 28 сут твердения РЭМ, увеличение –  $\times 2000$

В нашей работе были проведены исследования, результаты которых показывают, что большое влияние на перекристаллизацию гидроалюминатов кальция из гексагональной формы в кубическую является пересыщение по СаО поровой жидкости цементного камня. Это способствует кристаллизации  $C_3AH_6$ . Соответственно соотношение количества гексагональных гидроалюминатов кальция к кубическому гидроалюминату кальция в цементном камне все время меняется.

Исследования процесса гидратации глиноземистых цементов с активной минеральной добавкой показали, что в первые сутки состав продуктов гидратации представлен как гексагональными гидроалюминатами кальция  $CAH_{10}$  ( $d=1,41; 0,760; 0,372$  нм),  $C_2AH_8$  ( $d=0,713; 0,536; 0,268$  нм), так и кубическим гидроалюминатом кальция  $C_3AH_6$  ( $d=0,513; 0,445; 0,316$  нм).

Степень гидратации во все сроки твердения выше для цемента 2, содержащего в своем составе метакеолин. Цемент 1 (бездобавочный ГЦ) показывает меньшую степень гидратации.

Выявлено, что соотношение гидратов ( $C_2AH_8 + CAH_{10}$ ) /  $C_3AH_6$  в цементе 2 значительно выше, причем оно все время повышается по сравнению с соотношением этих же гидратов в цементе 1. Видимо, образующийся гидросиликатный гель при введении в состав цемента метакеолина снижает пересыщение по извести и состав продуктов гидратации в меньшей степени подвержен перекристаллизации (рис. 3).

При гидратации цемента 1 количество образующегося  $C_3AH_6$  монотонно увеличивается, соответственно соотношение  $C/C_1$  достигает максимальной величины в 3 сутки, затем снижается в последние сроки гидратации за счет увеличения количества  $C_3AH_6$ .

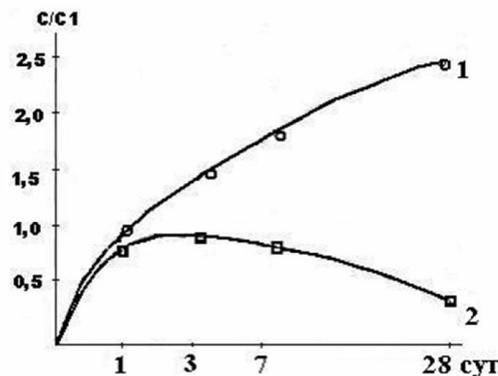


Рис. 3 Соотношение  $(C_2AH_8+CAH_{10})/C_3AH_6$  при гидратации цементов 1 и 2 в течение 1-28 сут.

Концентрация ( $C_2AH_8 + CAH_{10}$ ) обозначена  $C$ , а  $C_3AH_6 - C_1$

Добавка метакеолина к ГЦ способствует образованию стратлингита  $C_2ASH_8$  в результате реакции ионов  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  с аморфным кремнеземом метакеолина. Гидратные соединения представлены в виде  $C_2AH_8$ ,  $C_2ASH_8$  и гидрограната кальция. На рентгенограммах образцов дифракционные максимумы линий  $C_2ASH_8$  ( $d=1,258; 0,63$  нм) появляются уже через 7 суток, а линии с  $d=0,280; 0,272$  нм, характерные для гидрограната состава  $C_3ASH_4$  обнаруживаются через 28 суток.

Высокая степень гидратации цемента с добавкой метакеолина обуславливает низкую пористость цементного камня и, соответственно, более высокую его прочность во все сроки твердения.

Отсутствие перекристаллизации гидроалюминатов кальция при твердении ГЦ с добавкой метакеолина позволила рекомендовать композиционный состав (глиноземистый цемент с добавкой метакеолина) для приготовления сухой строительной смеси.

Была приготовлена смесь, состоящая из портландцемента, глиноземистого цемента, метакеолина и гипса. Процентное соотношение компонентов составляло соответственно: портландцемент – 68; ГЦ – 15; метакеолин – 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**

Метакеолин обладает высокой реакционной способностью, обеспечивает повышение прочности как портландцемента, так и шлакопортландцемента. 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 при производстве сухих строительных смесей.

### **Литература**

1. *M.S. Mansour, M.T. Abadla, R.Jauberthie, I.Messaoudene.* Metakaolin as a pozzolan for high performance mortar. - Cement, Wapno, Beton, 2012. - № 2. - P. 102-108
2. *Кривобородов Ю.Р., Бойко А.А.* Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Техника и технология силикатов, 2011, № 4. – С. 14-16.
3. *Кузнецова Т.В.* Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. - 207 с.