

А.П. ПУСТОВГАР, А.Ф. БУРЬЯНОВ, кандидаты техн. наук, Е.В. ВАСИЛЬЕВ, инженер, ГОУ ВПО Московский государственный строительный университет

Применение метакаолина в сухих строительных смесях

Метакаолин представляет собой силикат алюминия, получаемый при термической обработке каолинита в заданном режиме. Каолинит – основная составляющая глины белого цвета (каолинов), образующихся при разрушении (выветривании) гранитов, гнейсов и других горных пород, содержащих полевые шпаты (первичные каолины). Название каолин происходит от названия местности в провинции Цзянси в Китае, где впервые был найден каолин. Наиболее крупные месторождения каолина находятся в Великобритании, Германии, Чехии, США, Украине, Казахстане и др. В России крупнейшие залежи каолина находятся на Урале.

Режимы термической обработки оказывают существенное влияние на активность метакаолина. Оптимальной для обжига считается температура 500–800°C. Низкая температура обжига приводит к неполной дегидратации исходного продукта, а высокая температура обжига приводит к спеканию и формированию муллита. В обоих случаях наблюдается резкое снижение активности метакаолина, как минеральной добавки для составов на основе цементных вяжущих.

Положительный эффект действия метакаолина базируется на его способности связывать гидроксид кальция, образующийся в результате гидратации минералов портландцемента в присутствии воды при обычной температуре. Данный факт обусловлен содержанием в метакаолине групп Al_2O_3 и SiO_2 в химической активной форме, поэтому характер и интенсивность

взаимодействия с известью различны и зависят от количества Al_2O_3 и SiO_2 , содержание которых может колебаться от 70 до 98%.

В литературных источниках [1] отмечена высокая активность метакаолина по сравнению с известными пуццолановыми добавками. Однако на практике многие производители сухих строительных смесей сталкиваются с противоречивыми результатами эффективности применения метакаолина.

Для оценки эффективности применения метакаолина были проведены сравнительные исследования физико-химических характеристик метакаолина и структурно-технологических свойств сухих строительных смесей с метакаолином различных производителей.

С помощью термоанализатора Labsys фирмы Setaram, методами ТГА и ДСК было исследовано поведение и свойства четырех образцов метакаолина различных производителей. Образцы 1 и 2 зарубежных производителей и образцы 3 и 4 продукция российского производителя ЗАО «Южноуральский завод строительной керамики». Исследования проводились в температурном интервале 40–700°C при постоянной скорости нагрева – 10°C/мин в закрытом тигле. Результаты анализа приведены на рис. 1–4.

При анализе полученных результатов, выявлено наличие каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) в образцах 1 и 2. В образцах 3 и 4 остаточного каолинита не обнаружено.

Содержание каолинита в метакаолине определялось двумя методами:

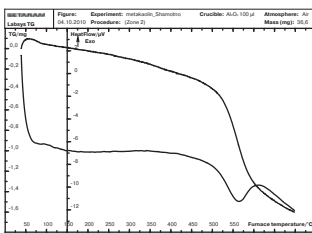


Рис. 1. Кривые ТГА и ДСК образца метакаолина 1

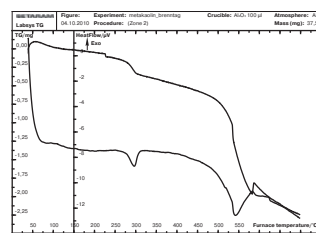


Рис. 2. Кривые ТГА и ДСК образца метакаолина 2

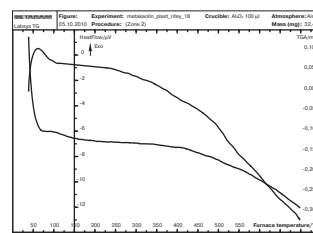


Рис. 3. Кривые ТГА и ДСК образца метакаолина 3

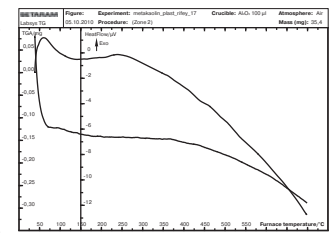


Рис. 4. Кривые ТГА и ДСК образца метакаолина 4

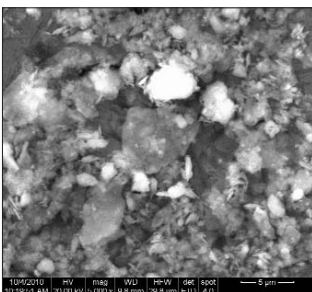


Рис. 5. Микрофотография образца метакаолина 1

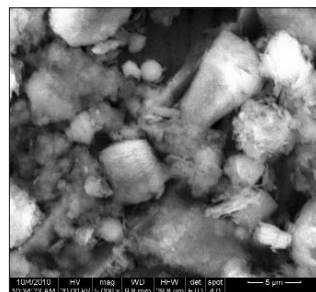


Рис. 6. Микрофотография образца метакаолина 2

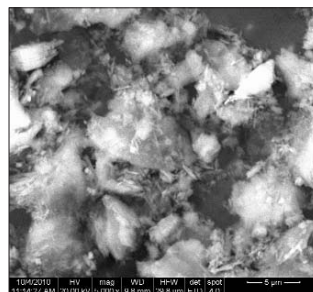


Рис. 7. Микрофотография образца метакаолина 3

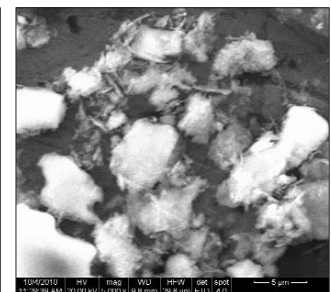


Рис. 8. Микрофотография образца метакаолина 4

Таблица 1

Химический состав метакАОлина различных производителей

Элемент	W _t , %			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Al ₂ O ₃	42,05	36,87	51,5	44,15
SiO ₂	52,47	57,33	45,08	53,2
K ₂ O	0,74	0,44	0,25	0,21
CaO	0,42	0	0,21	0,09
TiO ₂	0,84	0,79	0	0
Fe ₂ O ₃	1,31	1,46	0,73	0,58
CuO	2,17	3,12	2,24	1,76

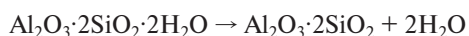
Таблица 2

Характеристики метакАОлина различных производителей

Образцы метакАОлина	Активность, мг/г за 30 сут.	Содержание, % частиц размером менее 10 мкм	Содержание Al ₂ O ₃ , %
Образец 1	160	80	42,05
Образец 2	137	50	36,87
Образец 3	250	50	51,5
Образец 4	242	50	44,15

1. Методом ТГА по потере массы в температурном интервале 475–625°C.
2. Методом ДСК по площади эндотермического пика в температурном интервале 475–625°C с максимумом при 562°C.

Оба процесса соответствуют термическому удалению воды из каолинита, который протекает по уравнению реакции:



В образце метакАОлина 1 содержится около 30% каолинита. В образце метакАОлина 2 содержится около 35% каолинита. Так же в данном образце обнаружено наличие органической добавки, о чем свидетельствует потеря массы (0,6% мас.) на кривой ТГА в интервале температур 260–320°C, и эндотермический эффект на кривой ДСК с максимумом при 295°C, которые соответствуют ее термическому разложению. Сложный характер кривых ТГА и ДСК после 575°C связан с дальнейшими термическими превращениями продуктов распада данной органической добавки.

Наличие каолинита в образцах метакАОлина 1 и 2, вероятно, связано с низкой температурой обжига, недостаточной для полной дегидратации каолинита.

Микроскопический анализ образцов метакАОлина рис. 5, 6, так же указывает на наличие остаточного каолинита в образцах 1 и 2.

Химический состав, определенный методом энергодисперсионного анализа различных образцов метакАОлина, показал различное содержание Al₂O₃ и SiO₂ (табл. 1), при этом наибольшее содержание Al₂O₃ в образце 3, а наименьшее в образце 2.

Образцы метакАОлина 2, 3 и 4 имеют приблизительно одинаковый средний размер частиц, при этом кривые распределения частиц по размерам образцов 3 и 4 (рис. 9, 10) отличаются от кривой распределения частиц

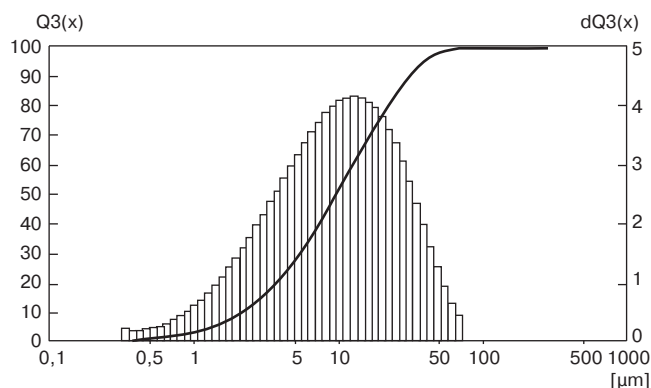


Рис. 9. Распределение частиц по размерам образец 2

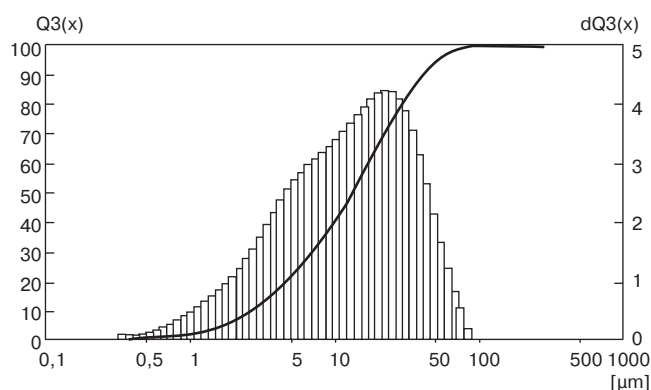


Рис. 10. Распределение частиц по размерам образец 3

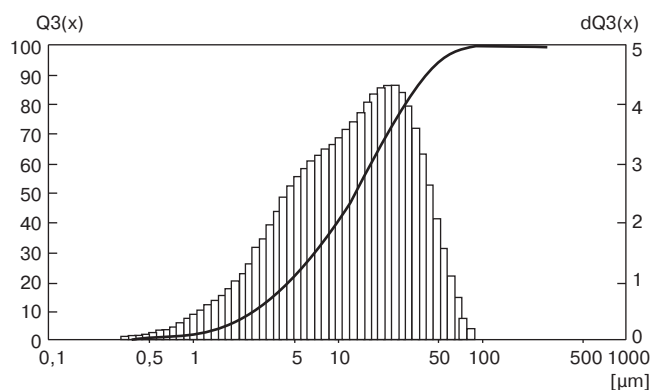


Рис. 11. Распределение частиц по размерам образец 4

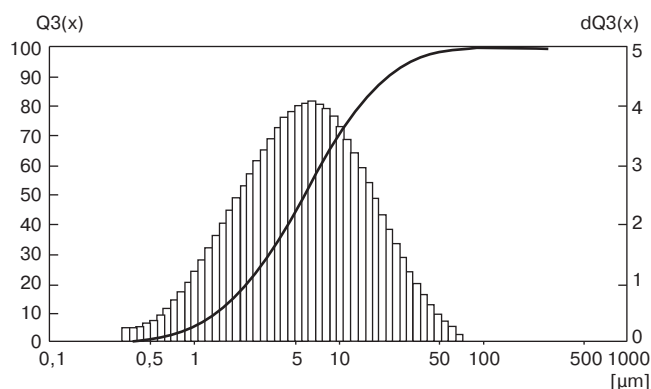


Рис. 12. Распределение частиц по размерам образец 1

Составы сухих строительных смесей для испытаний

Компоненты состава	Экспериментальные составы				
	Контрольный	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Портландцемент М400 Д0 (ОАО Воскресенский цементный завод – Lafarge)	250	225	225	225	225
Песок кварцевый ПБ 150 (ОАО Сибелко Рус)	749,8	749,8	749,8	749,8	749,8
Суперпластификатор	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Метакаолин образец 1	–	25	–	–	–
Метакаолин образец 2	–	–	25	–	–
Метакаолин образец 3	–	–	–	25	–
Метакаолин образец 4	–	–	–	–	25

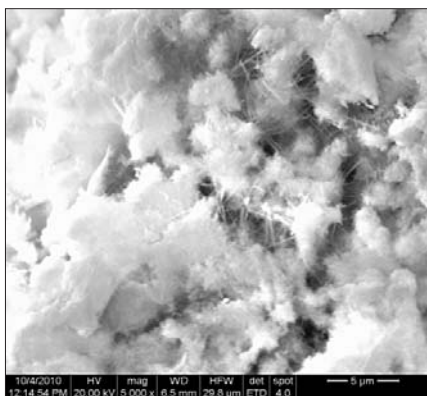


Рис. 13. Микроструктура строительного раствора с метакаолином образец 1

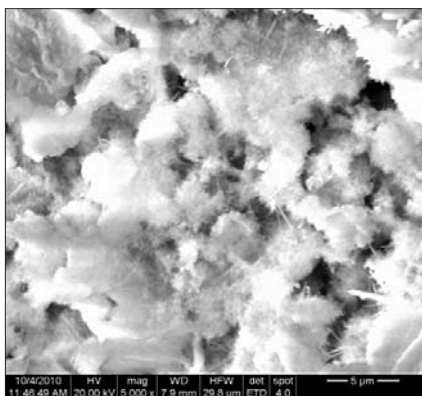


Рис. 14. Микроструктура строительного раствора с метакаолином образец 2

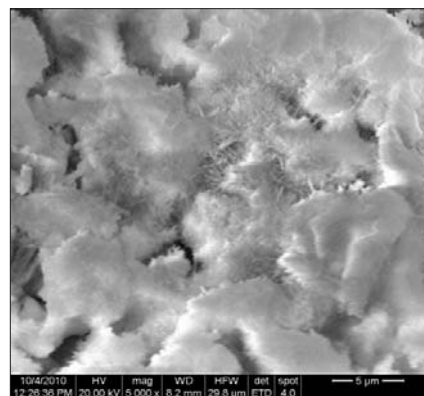


Рис. 15. Микроструктура строительного раствора с метакаолином образец 3

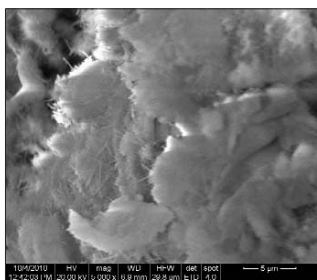


Рис. 16. Микроструктура строительного раствора с метакаолином образец 4

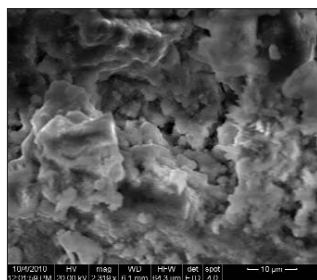


Рис. 17. Микроструктура контрольного образца строительного раствора

образца 2 (рис. 11). Средний размер частиц образца 1 существенно ниже, чем в образцах метакаолина 2, 3 и 4 (рис. 12).

Использование метакаолина в составах сухих строительных смесей способствует улучшению реологии, формированию плотной структуры материала, благодаря чему существенно повышаются прочностные характеристики, морозостойкость, устойчивость к различным видам коррозии, снижается проницаемость и усадка.

При определении активности метакаолина различных производителей использовался метод, основанный на способности поглощения добавками извести из известкового раствора в течение 30 сут. (табл. 2).

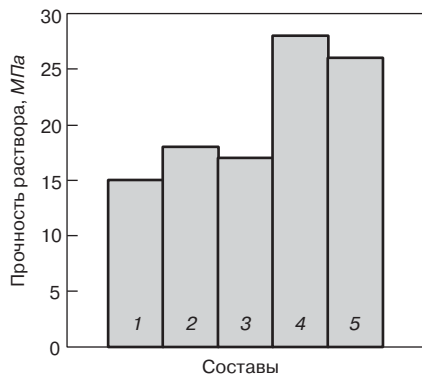


Рис. 18. Прочность экспериментальных составов на сжатие в возрасте 28 сут: 1 – контрольный состав; 2 – экспериментальный состав 1; 3 – экспериментальный состав 2; 4 – экспериментальный состав 3; 5 – экспериментальный состав 4

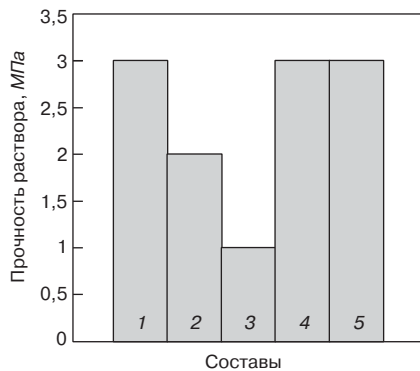


Рис. 19. Прочность экспериментальных составов на сжатие в возрасте 1 сут: 1 – контрольный состав; 2 – экспериментальный состав 1; 3 – экспериментальный состав 2; 4 – экспериментальный состав 3; 5 – экспериментальный состав 4

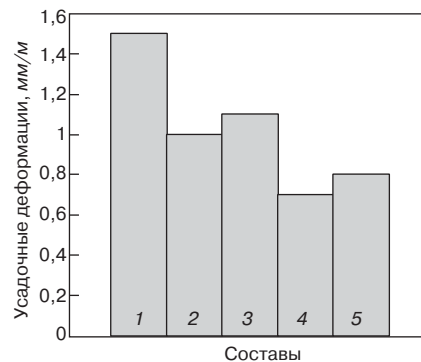


Рис. 20. Усадочные деформации затвердевших растворов в возрасте 28 сут: 1 – контрольный состав; 2 – экспериментальный состав 1; 3 – экспериментальный состав 2; 4 – экспериментальный состав 3; 5 – экспериментальный состав 4

Поглощение извести образцами 3 и 4 через 30 сут. значительно превышает аналогичный показатель образцов 1 и 2, что вероятно обусловлено наличием остаточного каолинита в образцах 1 и 2 и пониженным содержанием активных групп $Al_2O_3-SiO_2$. Увеличение поглощения извести образца 1 по сравнению с образцом 2 можно объяснить повышенным содержанием Al_2O_3 , а также высокой дисперсностью образца 1.

Дальнейшие испытания проводились для составов сухих строительных смесей с различными образцами метакаолина при замещении ими портландцемента в количестве 10%. Для снижения водопотребности в составы сухих строительных смесей дополнительно вводился суперпластификатор на поликарбоксилатной основе табл. 3.

Совместное использование суперпластификатора и метакаолина положительно влияет на формирование плотной структуры строительного раствора (рис. 13–16) по сравнению с контрольным составом (рис. 17) и на прочность затвердевшего раствора в возрасте 28 сут (рис. 18). Однако эффект повышения прочности при использовании различных образцов метакаолина неодинаков и повышение прочности при сжатии экспериментальных составов № 1 и № 2 незначительно по сравнению с контрольным составом. Напротив, прочность образцов № 3 и № 4 практически в два раза превышает прочность при сжатии образцов контрольного состава. Ранняя прочность при сжатии в возрасте 1 сут для составов № 1 и № 2 ниже аналогичного показателя контрольных образцов, а прочность составов № 3 и № 4 в возрасте 1 сут незначительно превышает прочность образцов контрольного состава.

Исследования показали, что при твердении на воздухе при $t = 20^\circ C$ и $W = 50\%$ составов с метакаолином существенно снижаются усадочные деформации по

сравнению с контрольным образцом (рис. 19) за счет формирования на ранней стадии твердения этtringита, кристаллы которого хорошо видны на рис. 13–16. При этом следует отметить некоторое ускорение сроков схватывания экспериментальных составов, что вероятно связано с недостатком гипса на ранней стадии гидратации портландцемента за счет значительного увеличения активных групп Al_2O_3 . Введение в состав строительного раствора гипса позволит избежать сокращения сроков схватывания и может стать дополнительным инструментом компенсации усадочных деформаций.

Эффективность применения метакаолина различных производителей в составах сухих строительных смесей неодинакова и зависит прежде всего от правильного выбора и четкого соблюдения технологических режимов обжига и измельчения. Результаты сравнительных испытаний метакаолина различных производителей показывают, что в производстве сухих строительных смесей следует использовать продукцию выпускаемую специально для применения в качестве добавок в ССС и обеспечивающих максимальный эффект действия. Применение таких добавок при оптимальной дозировке и, особенно, в сочетании с суперпластификаторами, позволит получать сухие смеси с высокими прочностными характеристиками, низкими усадочными деформациями, высокой морозостойкостью и стойкостью к различным видам коррозии.

Литература

1. *N.J. Saikia et al.*, Cementitious properties of Meta-kaolin-normal Portland Cement Mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002): pp. 1717–1724.