

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВКИ МЕТАКАОЛИНИТА

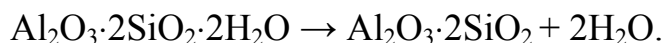
*Е.А. Гамалий, К.Д. Шайхетдинов*

Активные минеральные добавки (АМД) на сегодняшний момент являются одними из наиболее часто применяемых модификаторов цементных композитов. Их вводят в цементные системы для экономии цемента, увеличения степени гидратации и направленного формирования структуры цементного камня из более стабильных гидратных фаз пониженной основности. При этом все большее внимание исследователей привлекает такая АМД как метаксаолинит – метастабильный продукт дегидратации каолинита, получаемый направленным обжигом при 650–850 °С.

Обжиг по заданному режиму каолинита стабильного качества позволяет получить аморфный продукт с высокой степенью чистоты и с заданными характеристиками. За счет аморфного состояния метаксаолинит обладает высокой пуццолановой активностью, значительно ускоряя набор прочности цементных композиций, а также имеет меньший размер частиц по сравнению с цементом, что способствует уплотнению образующегося камня. Метаксаолинит отличается от других АМД тем, что его пуццолановая активность носит смешанный алюминатно-кремнеземистый характер.

Под действием высоких температур при соответственно подобранных показателях скорости и температуры нагревания глин, содержащийся в

них каолин подвергается дегидроксилированию, в результате чего образуется высокорекреационный метакаолинит (МТК) по следующей реакции:



Однако до настоящего времени остаются невыясненными многие вопросы, связанные с гидратацией и структурообразованием цементных систем в присутствии метакаолинита. Разногласия среди исследователей касаются в основном состава образующихся в результате взаимодействия МТК, портландита и воды гидратных новообразований.

Исследования, проводимые на кафедре «Строительные материалы» ЮУрГУ, показали, что введение 15 % МТК в цементный камень при дальнейшем водном твердении (ВТ) образцов вызывает образование в цементном камне, по данным рентгенофазового анализа (РФА), высокоосновных гидроалюминатов кальция  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  с  $d/n = 3,92; 2,88; 2,78; 2,53; 2,48; 2,23; 1,66; 1,64 \text{ \AA}$ , которые обнаруживаются как в 1, так и в 28 сутки твердения (рис. 1). Кроме этого, в состав гидратных фаз входят высокоосновные гидросиликаты кальция (ГСК) C–S–H (II) с  $d/n = 9,8; 3,07; 2,85; 2,80; 2,40; 2,00; 1,83; 1,56; 1,40 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $d/n = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,49; 1,45 \text{ \AA}$ , а также непрореагировавший алит  $\text{C}_3\text{S}$  с  $d/n = 3,04; 2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,77; 1,63 \text{ \AA}$ . В возрасте 28 суток на рентгенограммах композиций с МТК появляются основные отражения низкоосновных ГСК C–S–H (I):  $d/n = 12,5; 3,07; 2,80; 1,83 \text{ \AA}$ , что говорит о дефиците ионов кальция в жидкой фазе.

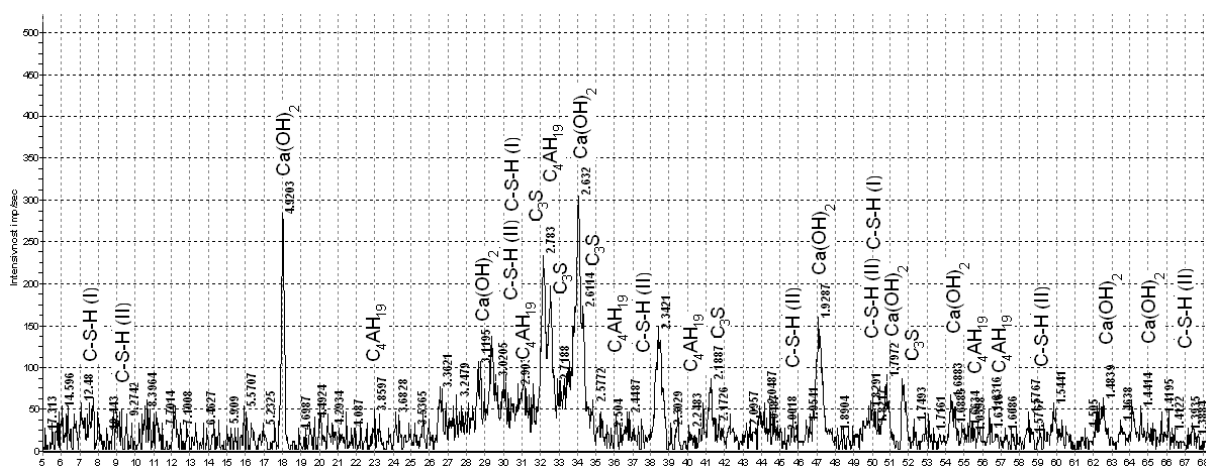


Рис. 1. Рентгенограмма камня с 15 % МТК в возрасте 28 сут, ВТ

После проведения тепло-влажностной обработки (ТВО) при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  структура камня в композициях с МТК в возрасте как 1, так и 28 суток (рис. 2) представлена в основном C–S–H (II) с  $d/n = 9,8; 3,07; 2,85; 2,80; 2,40; 2,00; 1,83; 1,56; 1,40 \text{ \AA}$ ; C–S–H (I) с  $d/n = 12,5; 3,07; 2,80; 1,83 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $d/n = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,49; 1,45 \text{ \AA}$ , алитом с  $d/n = 3,04; 2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,77; 1,63 \text{ \AA}$ , а также  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с  $d/n = 10,7; 5,36; 2,87; 2,68; 2,55; 1,75; 1,73; 1,72; 1,70 \text{ \AA}$ . Образование

C-S-H (I) и гидроалюмината кальция пониженной основности в камне вяжущего уже в первые сутки твердения может быть обусловлено уменьшением растворимости CaO при повышении температуры, что будет вызывать снижение основности образующихся гидратных фаз.

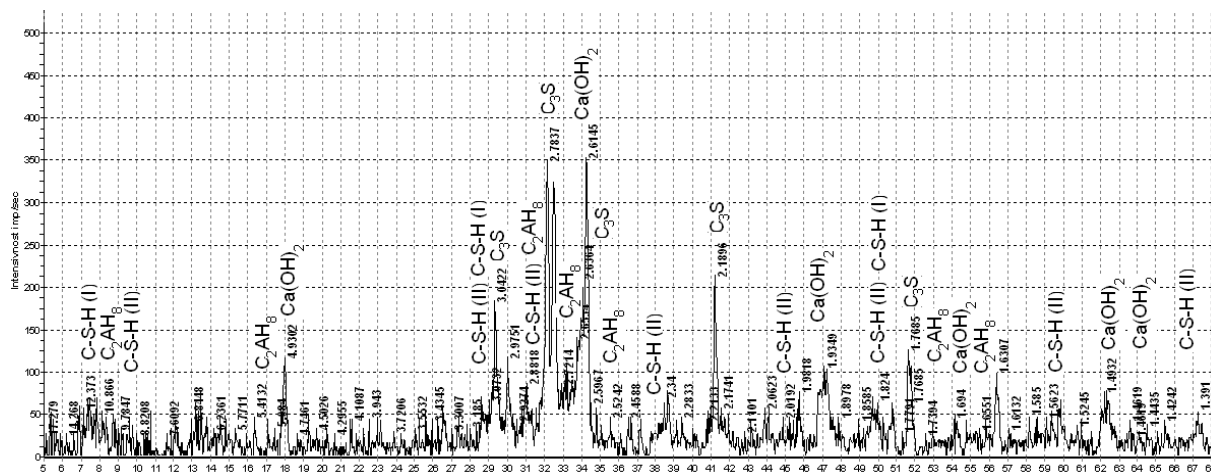


Рис. 2. Рентгенограмма камня с 15 % МТК в возрасте 28 сут, ТВО

ДТА подтвердил данные рентгенофазового анализа (рис. 3). На дериватограммах с МТК при ВТ отмечен эндоэффект при  $\sim 150^\circ\text{C}$ , соответствующий дегидратации  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ . Кроме этого, присутствуют эндоэффекты при  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  и  $680\text{--}740^\circ\text{C}$ , соответствующие дегидратации смеси высокоосновных гидросиликатов кальция, а также эндоэффект при  $470\text{--}500^\circ\text{C}$ , характерный для разложения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Кроме того, на дериватограммах отмечены экзоэффекты при  $\sim 370^\circ\text{C}$  и  $\sim 950^\circ\text{C}$ , которые характеризуют кристаллизацию геля гидрата глинозема и переход обезвоженно-го при  $460\text{--}480^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -форму.

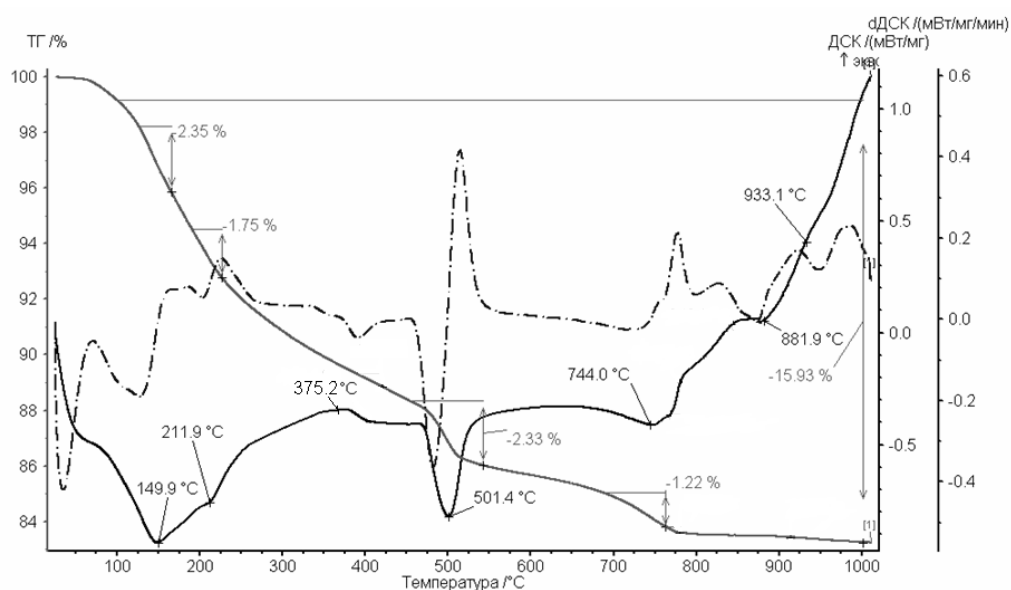


Рис. 3. Дериватограмма цементного камня с 15 % МТК, 28 сут, ВТ

На дериватограммах образцов с МТК в возрасте 28 суток зафиксирован слабый эндоэффект при  $\sim 210\text{ }^\circ\text{C}$ , который, вероятно, соответствует дегидратации рентгеноаморфного гидрогеленита, что подтверждает данные Ф.Л. Глекель об образовании гидрогеленита в композициях с МТК при дефиците ионов кальция в жидкой фазе. Наличие геля гидрата глинозема в камне вяжущего в возрасте 28 суток также, вероятно, объясняется замедлением пуццолановой реакции из-за недостатка ионов кальция. Экзоэффект при  $840\text{--}880\text{ }^\circ\text{C}$  свидетельствует о присутствии в камне вяжущего низкоосновных гидросиликатов кальция С–S–Н (I).

На дериватограммах композиций с МТК после ТВО кроме эффектов, характерных для высокоосновных гидросиликатов кальция и портландита, фиксируются эндоэффекты при  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , соответствующие ступенчатой дегидратации  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Слабый экзоэффект при  $840\text{--}870\text{ }^\circ\text{C}$ , соответствующий переходу обезвоженных низкоосновных ГСК в волластонит, присутствует как в 1, так и в 28 суток твердения. Кроме того, отмечены эффекты, характеризующие наличие геля гидрата глинозема ( $\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\sim 930\text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 4).

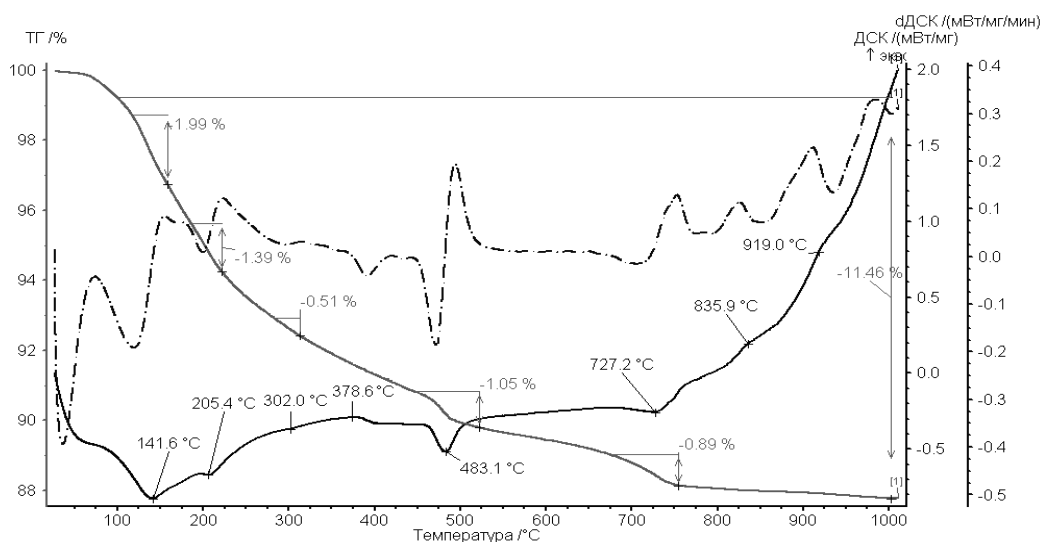


Рис. 4. Дериватограмма цементного камня с 15 % МТК, 28 сут, ТВО

Изучение сколов камня вяжущего в возрасте 28 суток в электронном сканирующем микроскопе показало, что при водном твердении структура композиций с метакаолинитом мелкокристаллическая, рыхлая, состоящая из гидроалюминатов кальция и ГСК разной основности и степени закристаллизованности с включениями непрореагировавших частиц метакаолинита и плохо закристаллизованного портландита (рис. 5, а).

После проведения ТВО структура камня плотная, состоящая из низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов кальция с большим содержанием гидроалюминатов кальция, закристаллизованных в виде пластин (рис. 5, б).

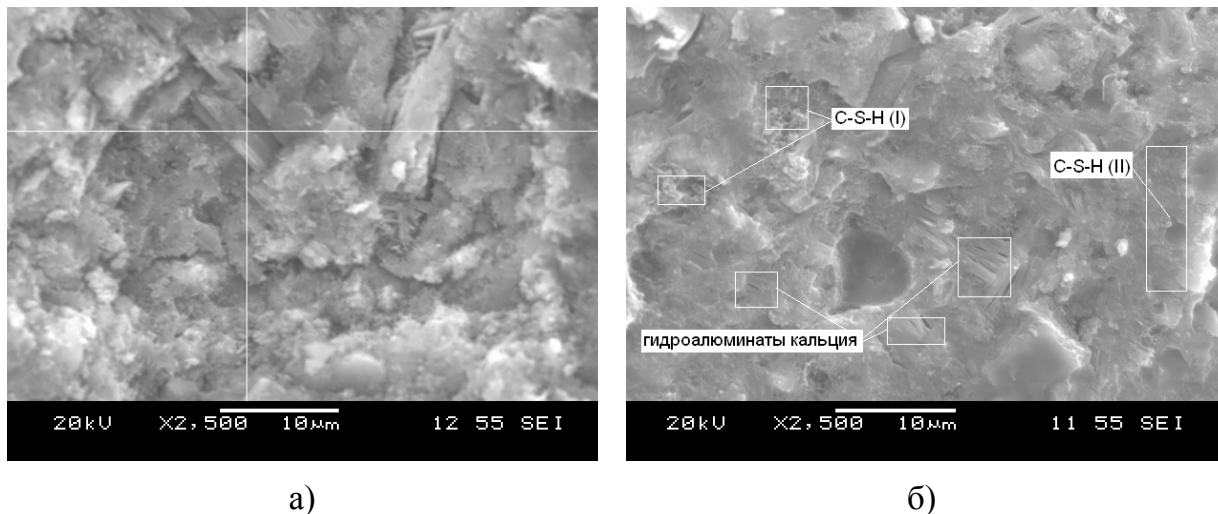


Рис. 5. Фотографии сколов цементного камня с 15 % МТК,  $\times 2500$  крат:  
а – при ВТ в возрасте 28 суток; б – после ТВО в возрасте 28 суток

Таким образом, введение МТК в состав вяжущего позволяет активизировать гидратационные процессы за счет его высокой пуццолановой активности. При этом портландит цементного камня связывается в гексагональные гидроалюминаты кальция, имеющие в зависимости от условий твердения, разную основность, которые склонны к перекристаллизации в дальнейшем в кубический  $C_3AH_6$ . Предпочтительные условия твердения композиций с МТК – нормальные или водные, что позволяет получить более однородную мелкокристаллическую структуру и релаксировать напряжения, возникающие в цементном камне при возможном переходе гексагональных гидроалюминатов кальция в стабильную кубическую форму.