

УДК 666.94.052.6

## **ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК С МЕТАКАОЛИНОМ НА СУЛЬФАТОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

*А.А. Курсанова*

Исследовано влияние добавок-ускорителей включающих метакаолин на структуру и свойства бетонов. В качестве ускорителей использовали высокоактивные минеральные добавки – микрокремнезем и метакаолин. Выявлено, что наиболее эффективное влияние на свойства цементного камня и его стойкость к сульфатной коррозии оказывают комплексные добавки включающие микрокремнезем, метакаолин и суперпластификатор СП-1.

Ключевые слова: добавки-ускорители, метакаолин, микрокремнезем, долговечность, сульфатостойкость, сульфатная коррозия.

В современном строительстве наиболее технологичным, экономически целесообразным и универсальным способом регулирования свойств строительных смесей, растворов и бетонов является применение различных модифицирующих добавок. Промышленность строительных материалов в связи с ухудшением экологической обстановки, освоением районов с агрессивными грунтовыми водами и повсеместном применении бетонных изделий на промпредприятиях, активно расширяет использование добавок-ускорителей твердения, с целью получения высокой прочности и долговечности бетонов. Одним из основных показателей долговечности бетонов является стойкости материала к сульфатной коррозии.

Стойкость к сульфатной коррозии бетона напрямую зависит от его плотности, наличия пористости и ее характера, состава гидратных фаз.

Таким образом, целью настоящего исследования стало изучение влияния ранее разработанных комплексных добавок на основе метакаолина (МТК) [1] на получение цементного камня с высокой ранней прочностью и стойкостью к сульфатной коррозии.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- изучить влияние комплексных добавок на основе МТК на кинетику набора прочности цементного камня;
- оценить влияние комплексных добавок на особенность формирования структуры цементного камня;
- исследовать влияние комплексных добавок на основе МТК на сульфатостойкость цементного камня.

В работе использовали:

- МТК, производства ЗАО «Пласт-Рифей» с активностью 1460 мг Са(ОН)2/г, месторождение Журавлиный Лог, ТУ 5729-095-51460677-2009;
- гранулированный микрокремнезем (МК) г. Новокузнецк в соответствии с ТУ 5743-048-02495332-96, с пуццолановой активностью 1575 мг/г;

– суперпластификатор СП-1 производства ОАО «Полипласт» г. Ново-московск, ТУ 5870-005-58042865-2005;

– цемент производства ЗАО «Невьянский цементник» марки 500Д0, с НГ 24 %;

– кварцевый песок производства ЗАО «Завод автоклавного газобетона» Белоносовского участка,  $M_k=1,8$ .

Для проведения исследований кинетики набора прочности цементного камня с применением добавок на основе метаксаолина, из теста нормальной густоты готовили образцы-кубы с ребром 2 см, которые твердели и набирали прочность при температуре  $20\pm 20$  С с влажностью 95–100 °С.

Ранее проведенными исследованиями [1] было установлено, что введение комплексной добавки на основе метаксаолина У-ЖЛ (2,5–3 %МТК+0,6–0,9 %СП-1) в первые сутки твердения увеличивает прочность в 3 раза, по сравнению с бездобавочным составом (рис. 1). Применение МК в комплексе и повышение его дозировок от 5 % (УМ-ЖЛ) до 10 % (УМД-ЖЛ), снижает скорость набора прочности цементного камня (рис. 1), что вероятно, связано с замедлением процесса гидратации, а также с образованием дефицита ионов кальция, так как все рассматриваемые АМД активно его поглощают [2, 3].

В возрасте 28 суток добавки позволяют получить цементный камень с прочностью на 70 % выше, по сравнению с бездобавочным составом. Применение добавки УМ-ЖЛ с повышенным содержанием МК приводит к некоторому снижению набора прочности (рис. 1).

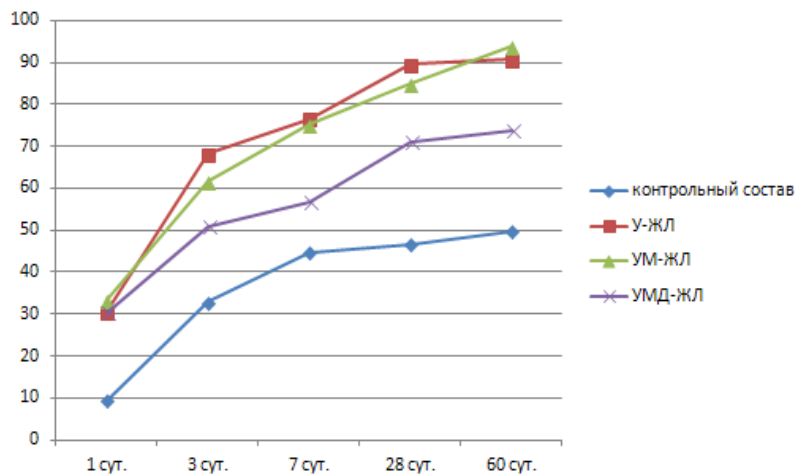


Рис. 1. Кинетика набора прочности цементного камня

Исследование структуры цементного камня позволили установить, что введение всех комплексов снижает открытую пористость цементного камня (рис. 2) и создает более плотную упаковку за счет заполнения межзернового пространства, в следствии мелкой дисперсности минеральных добавок и снижении В/Ц отношения, а также за счет снижения скорости гидратации и образования гидратных фаз в виде плотно спаянных пластинок,

гексагональных и кубических гидроалюминатов и гидроаллюмосиликатов, спаянных субмикрористаллическим гелем, что подтверждается результатами электронно-микроскопического анализа (рис. 3).

Для испытаний на сульфатостойкость изготавливались цементно-песчаные образцы размером 20x20x120 мм, которые твердели 3 суток во влажной среде и 25 суток в воде согласно ГОСТ 27677-88. Концентрация раствора принята 10000 мг/л = 10г/л.

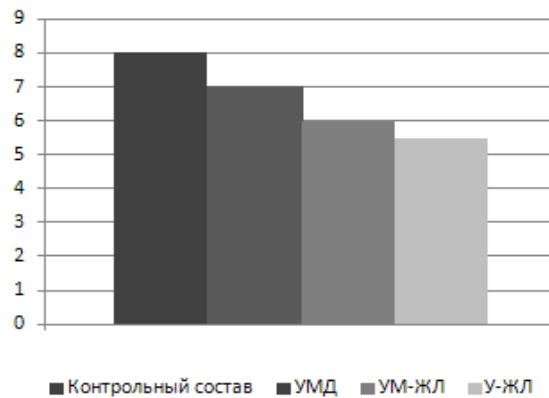
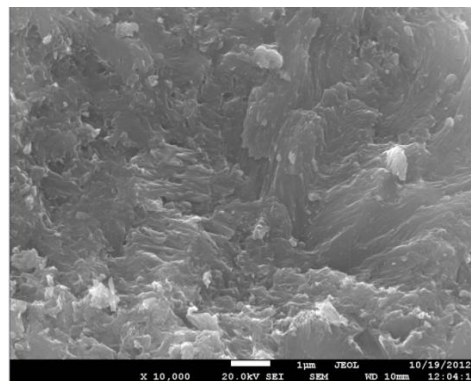
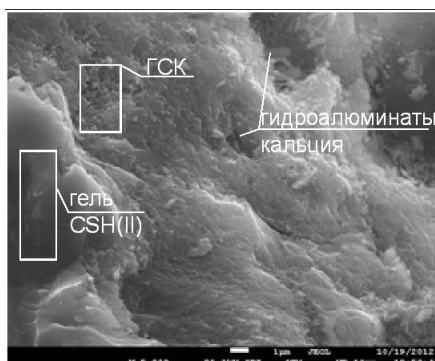


Рис.2. Открытая пористость цементного камня



а)



б)



в)

Рис. 3. Структура цементного камня с модификатором:  
а) У-ЖЛ; б) УМ-ЖЛ; в) УМД-ЖЛ

Применение добавки метакаолина в незначительных дозировках до 3 % не приводит к уменьшению сульфатостойкости и находится на уровне эталонных образцов без применения добавок. Введение добавки метакаолина более 3 % от массы цемента (рис. 4, 5) приводит к увеличению алюминатов в цементной системе и снижению сульфатостойкости цементного камня  $K_{х.с.} < 0,9$  уже после первого месяца, так как сульфатная коррозия связана с взаимодействием сульфат-ионов с алюминием содержащими фазами цемента и цементного камня в присутствии гидроксида кальция с образованием этtringита и гипса. Постоянная перекристаллизация в структуре камня алюминатных фаз под действием сульфатов приводит к нарушению контактов в цементном камне и к сбросам прочности, в результате в цементном камне образуются микро- и макротрещины приводящие к разрушению бетона [4, 5].

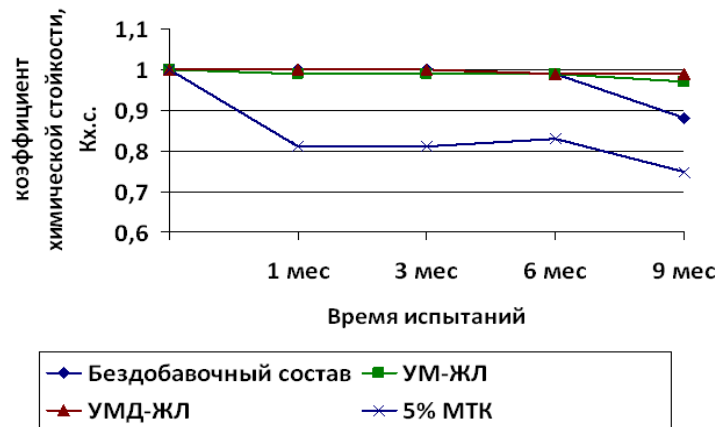


Рис. 4. Влияние комплексных добавок на изменение прочности при изгибе (Кх.с.) в условиях сульфатной среды

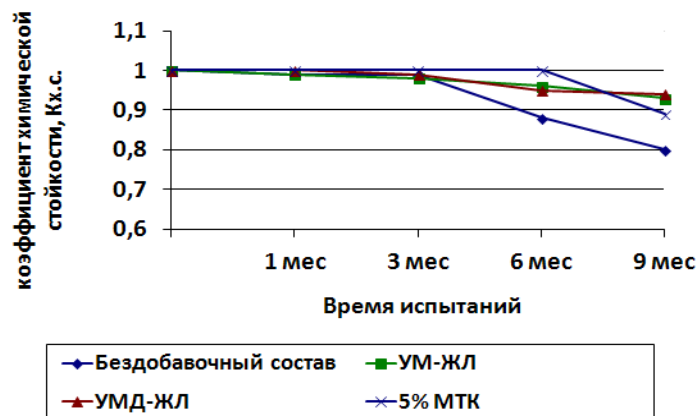


Рис. 5. Влияние комплексных добавок на изменение прочности при сжатии (Кх.с.) в условиях сульфатной среды

Применение добавки МК совместно с пластификатором СП-1 и МТК способствует образованию стабильных гидроалюминатов и гидрогранатов в цементном камне, создавая более плотную структуру цементного камня,

что подтверждается методами РФА и электронной микроскопии (рис. 3б, в), все это приводит к снижению проницаемости цементного камня и увеличению его стойкости к сульфатной коррозии (рис. 4, 5).

Кроме коэффициента химической стойкости к сульфатной коррозии, важным является показатель изменения массы образцов, который должен быть не более 1 %. Применение добавки метакаолина около 5 % приводит к снижению массы более 1 % уже на 3 месяца нахождения образцов в условиях сульфатной среды, что совпадает с бездобавочным составом. Введение в цементно-песчаный состав добавок УМ-ЖЛ и УМД-ЖЛ до 9 месяцев проведения исследований изменения по массе не показали.

Изменение содержания гидроксида кальция оценивали с помощью ДТА по мере проницаемости сульфатного раствора в цементный камень. Пробу брали начиная с поверхности балочки к середине на глубину 15 мм (рис. 6 а, б). Согласно данным приведенным на графиках, введение МТК около 5 % приводит к активизации коррозии цементного камня за счет увеличения количества алюминатов. Коррозия цементного камня без добавок и с применением МТК в дозировке 5 % от массы цемента, составляет примерно 10 мм. Введение в комплекс «МТК+СП-1» добавки МК приводит к повышению стойкости цементного камня против сульфатной коррозии, что подтверждается стабильным содержанием гидроксида кальция на всем периоде испытаний (рис. 6 а, б).

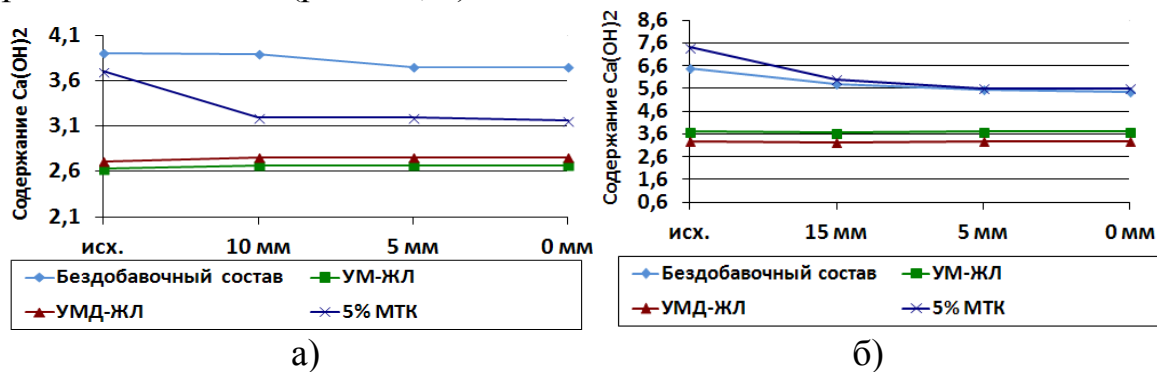


Рис. 6. Изменение содержания в цементном камне  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в сульфатной среде через: а) 3 месяца; б) 6 месяцев

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- применение всех добавок приводит к ускорению набора прочности в ранний период (на первые сутки прочность выше в 3 раза по сравнению с контрольным составом) и в возрасте 28 суток (на 70 % выше по сравнению с контрольным составом);

- комплексные добавки У-ЖЛ, УМ-ЖЛ и УМД-ЖЛ можно отнести к добавкам-ускорителям твердения и повышающим прочность, согласно ГОСТ 24640-91;

- комплексные добавки У-ЖЛ, УМ-ЖЛ и УМД-ЖЛ приводят к формированию более плотной структуры цементного камня с низкой открытой пористостью;

– введение МТК должно производиться в строго определенных дозировках не превышающих 3 %, для повышения коррозионной стойкости цементного камня по отношению к сульфатам совместно с МТК и СП-1 необходимо вводить МК или другую активную не содержащую алюминатов пуццолану.

### Библиографический список

1. Кирсанова, А.А. Комплексный модификатор с метакаолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Строительство и архитектура». – 2013. – Вып. 13, № 1. – С. 49–57.
2. Дворкин, Л.И. Метакаолин в строительных растворах и бетонах / Л.И. Дворкин, Н.В. Лушникова, Р.Ф. Рунова и др. – Киев: Издательство КНУБіА, 2007. – 215 с.
3. Крамар, Л.Я. 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.
4. Сульфатостойкость бетонов с добавками электролитов / В.Б. Грапп, Т.И. Розенберг, С.В. Шестоперов // Конструкции и материалы в строительстве. – Рига: авТотс, 1982. – С. 57–70.
5. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, Е.А. Гузеев. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.