

**О.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук, наук. співроб.

**Є.В. АЛЕКСЄЄВ**, наук. співроб.

**В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.

**Т.О. ШЕВЧЕНКО**, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.

**С.В. МАКУЩЕНКО**, студент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ ОДЕРЖАННЯ МЕТАКАОЛІНІВ ТА ЇХ ФАЗОВОГО СКЛАДУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ**

В статті приведені результати досліджень впливу фазового складу метакеолинів на їх пуцоланову активність. Розглянуто особливості фазових перетворень в процесі термічної обробки вторинних каолинів Пологівського, Мурзинського та Володимирського родовищ. Встановлена залежність термінів тужавлення цементного розчину та механічної міцності цементного каменю від температурних параметрів отримання метакеолинів.

В статье приведены результаты исследований влияния фазового состава метакеолитов на их пуццолановую активность. Рассмотрены особенности фазовых превращений в процессе термической обработки вторичных каолинов Пологовского, Мурзинского и Владимирского месторождений. Установлена зависимость сроков схватывания цементного раствора и механической прочности цементного камня от температурных параметров получения метакеолитов.

In article are leaded the results of researches the effect of phase composition metakaolin's on their pucalano-vi activity. The peculiarities of phase transformations in heating of kaolin's Pologovskyi, Murzinskyi and Vladimirskyi deposits are considered. The dependence of the setting time of cement mortar and mechanical properties of a cement stone from the temperature parameters of manufacture of metakaolin's.

Останнім часом у виробництві будівельних матеріалів все більшого застосування знаходить метакеолін – продукт дегідратації природних каолінів. У літературних джерелах [1, 2] відзначається висока активність метакеоліну в порівнянні з відомими пуцолановими добавками. Однак на практиці багато виробників та споживачів сухих будівельних сумішей, в яких метакеолін вже знайшов застосування, зіштовхуються із суперечливими результатами ефективності використання цього продукту.

Метою даної роботи явилось дослідити вплив фазового складу метакеолінів, отриманих в широкому температурному інтервалі із різних каолінів, на основні властивості шлакопортландцементу. В якості об'єктів досліджень

були обрані каоліни різних родовищ – Пологівського (Запорізька обл.), Мурзинського (Черкаська обл.) та Володимирського (Донецька обл.).

Для отримання продуктів дегідратації, нами була проведена послідовна термічна обробка вказаних каолінів в температурному інтервалі 500 – 900 °С з кроком в 50 °С [3]. На одержаних пробах за допомогою рентгенофазового та дифференційно-термічного аналізів вивчали динаміку зміни їх фазового складу. Схематично фазовий склад продуктів термообробки представлений в таблиці.

Таблиця

Фазовий склад продуктів дегідратації каолінів, отриманих при різних температурах\*

| Темпер.<br>прожарю-<br>вання, °С | Найменування каоліну                                                           |                                                                                                                  |                                                                                |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                                  | Полозький                                                                      | Мурзинський                                                                                                      | Володимирський                                                                 |
| до 500                           | каолініт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                  |                                                                                |
| 500                              | каолініт↓                                                                      | каолініт↓                                                                                                        | каолініт↓<br><br>метакаолініт<br>$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ↑ |
| 550                              |                                                                                | метакаолініт<br>$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ↑                                                    |                                                                                |
| 600                              | Аморфізація структури                                                          |                                                                                                                  |                                                                                |
| 650                              | активні $\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2$                               | активні $\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2$ ↓<br><br>силіманіт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ↑ |                                                                                |
| 700                              | активні $\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2$                               |                                                                                                                  |                                                                                |
| 750                              | активні $\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2$                               |                                                                                                                  |                                                                                |
| 800                              | активні $\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2$ ↓                             |                                                                                                                  |                                                                                |
| 850                              | силіманіт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ↑                         |                                                                                                                  |                                                                                |
| 900                              | силіманіт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ↑                         | активні $\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2$ ↓                                                               |                                                                                |
| 950                              |                                                                                | силіманіт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ↑                                                           |                                                                                |
| вище 950                         | муліт первинний (980 °С)<br>$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ↑     | муліт первинний (990 °С)<br>$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ↑                                       | муліт первинний (990 °С)<br>$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ↑     |

\* – з метою виключення впливу кварцової складової зміну фазового складу досліджували після збагачення каолінів

Приведені дані свідчать, що в процесі термічної обробки дослідних каолінів, відбувається руйнування кристалічної решітки каоліниту, що призводить до появи нових кристалічних фаз та аморфних утворень, причому для кожного каоліну ці процеси протікають при різних температурах.

У володимирському каоліні, починаючи з 650 °С, утворюється метакаолінит, кількість якого збільшується з підвищенням температури (рис. 1, 2). Аморфізація структури каоліниту відбувається в межах температури ~ 800 °С,

а при температурі 850 °С вже можна ідентифікувати появу таких фаз, як кварц ( $\text{SiO}_2$ ), глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) і силіманіт ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), які при подальшому нагріванні приймають участь у формуванні кристалічної решітки первинного муліту [4], що підтверджується чітким, добре вираженим екзо ефектом при 980 °С на термограмі каоліну (рис. 3).

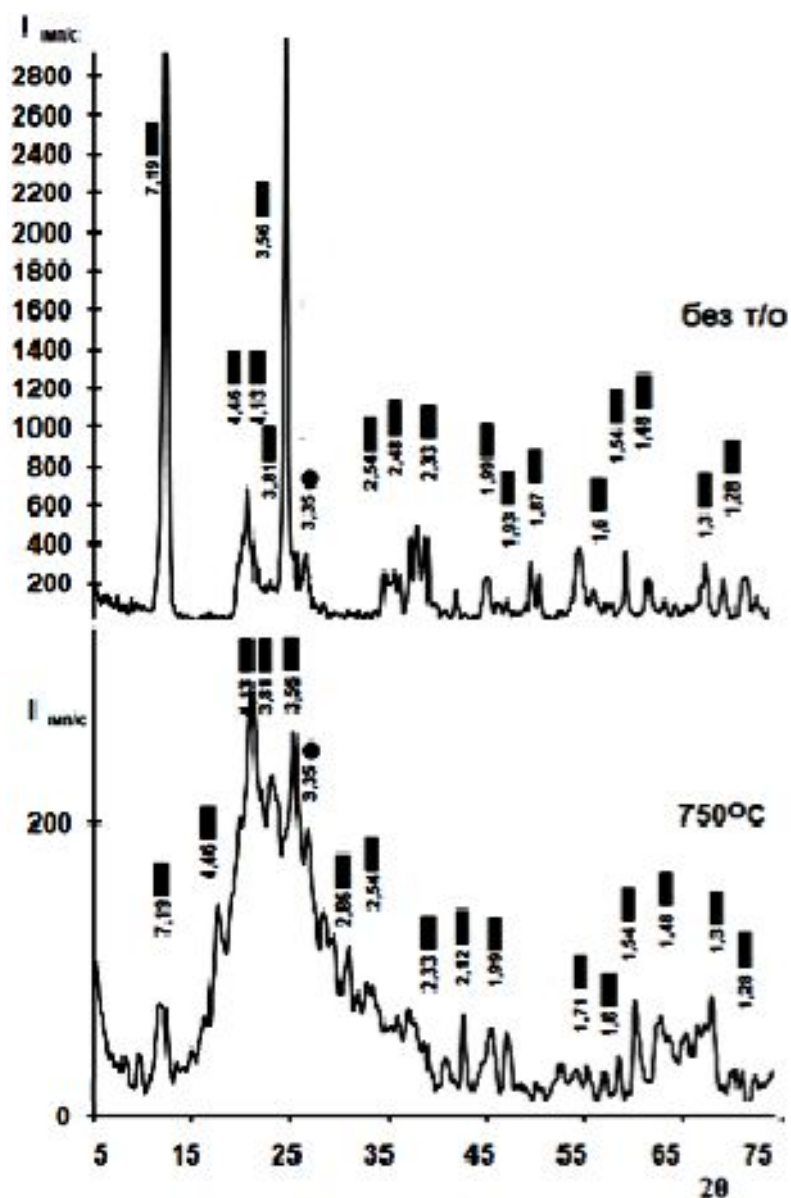


Рис. 1. Рентгенограми володимирського каоліну до та після термічної обробки при різних температурах

Аналогічний характер фазових змін відзначається для пологівського й мурзинського каолінів, однак деяка відмінність полягає в більш низьких температурах перетворення кристалічної решітки каолінітів в аморфний стан (відповідно при ~ 700 °С й 650 °С), що, на нашу думку, пов'язано з невисо-

ким ступенем упорядкованості їхньої кристалічної решітки (індекси впорядкованості структури Д. Хінклі відповідно для цих каолінів складають 0,49 і 0,66 ).

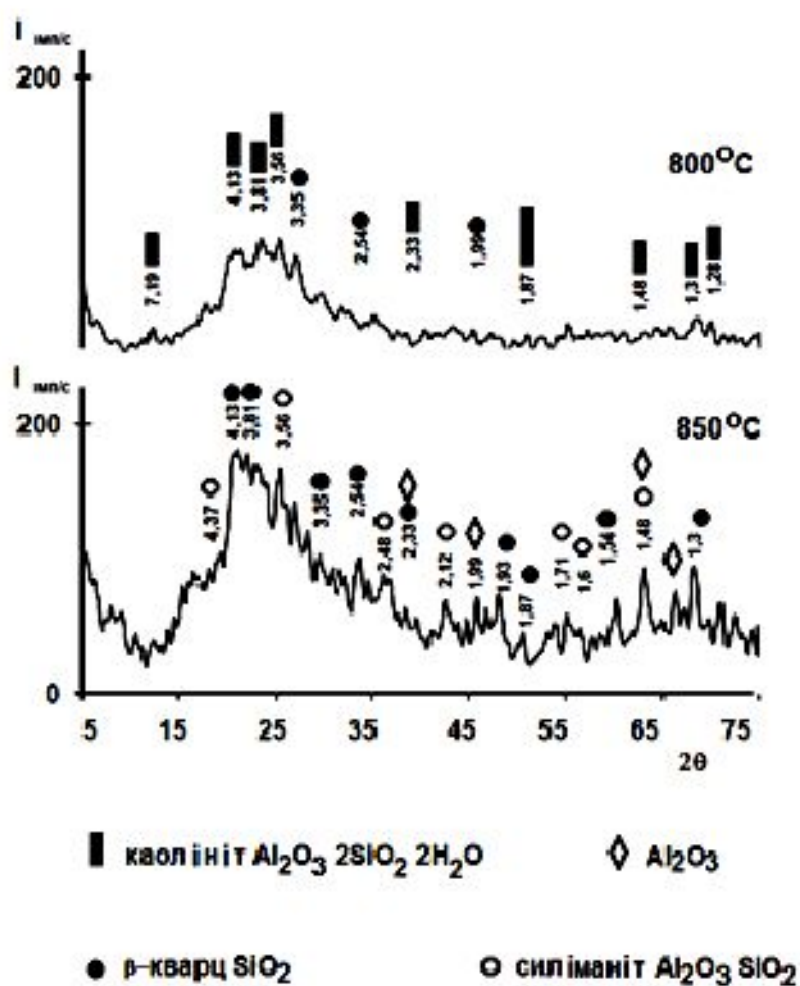


Рис. 2. Рентгенограми володимирського каоліну до та після термічної обробки при різних температурах

У таких каолінів втрачається хімічнопов'язана вода, а отже й руйнується решітка при більш низьких температурах, тоді як найбільш стійкою за ступенем збереженості є кристалічна решітка каолініту володимирського каоліну (індекс Д. Хінклі 1,15) – аморфізація його структури відбувається при більш високих температурах (800 – 850 °C).

Вказані відмінності зміни фазового складу метаклаолінів, отриманих при різних температурах, будуть невід'ємно впливати на пуцоланову активність при введенні їх до цементних розчинів. Для дослідження такого впливу на наступному етапі роботи були приготовлені будівельні суміші, які склались з 80 мас. % шлакопортландцементу марки М-400 та 20 мас. % кожного з

дослідних метакаолінів, отриманих при різних температурах.

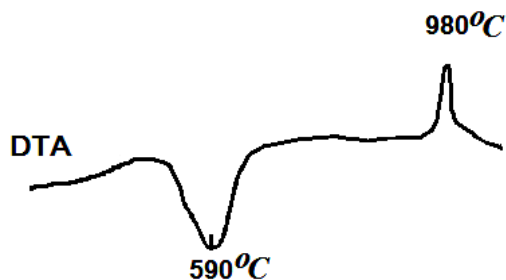


Рис. 3. Термограма володимирського каоліну

З метою запобігання небажаної гідратації активних компонентів останніх при контакті з повітрям, дослідні метакаоліни до введення їх до цементних розчинів зберігали в ексикаторі. Суміші затворяли однаковою кількістю води і, за стандартною методикою, визначали початок тужавлення отриманих розчинів. Крім того, із цих же розчинів були відлиті зразки балочки, на яких, після 7 діб вистоювання в природних умовах, визначали міцність при стисканні.

Результати визначення термінів тужавлення приведені на рис. 4.

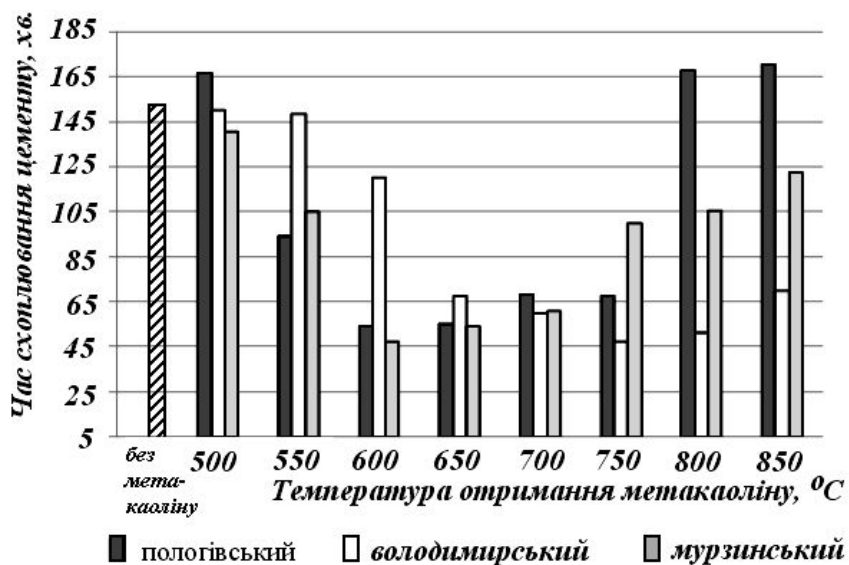


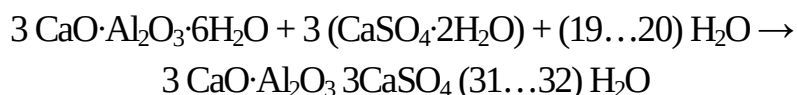
Рис. 4. Терміни тужавлення цементних розчинів з добавками метакаолінів, отриманих з дослідних каолінів при різних температурах.

Із приведених даних видно, що майже в усіх випадках введення дегідратованого каоліну позитивно впливає на скорочення термінів тужавлення цементного тіста. Однак для кожної з дослідних проб метакаолінів спостерігаються деякі особливості, які викликані, по-перше – умовами теплової обробки, а по-друге - природою самого каоліну.

Наприклад при введенні до складу цементних розчинів «пологівського» метакеоліну спостерігається спочатку незначне збільшення терміну тужавлення (якщо дегідратація проходила в межах 500 °C) до 166 хв. проти 150 хв. для базового складу (без метакеоліну). Потім, при підвищенні температури до 600 – 650 °C термін тужавлення цементних розчинів зменшується до 55 хв., після чого знов починає зростати, а введення метакеолінів, отриманих при 800 – 850 °C збільшує терміни тужавлення і навіть перевищує базовий.

Таку тенденцію, на нашу думку, можна пояснити інтенсивним утворенням еtringіту  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$  [5], яке стимулюється поруватою структурою дегідратованого каолініту, що виконує роль «затравки» для його кристалізації. Отриманий в зазначеному інтервалі температур метакеолін має нестійку структуру, характерну нестабільним фазам  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , тому частки (молекули)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можуть активно брати участь в процесі утворення еtringіту з присутніх в цементах вільного вапна та сульфату кальцію.

Термін тужавлення цементного тіста прямо залежить від інтенсивності утворення еtringіту в процесі взаємодії гідроалюмінатів (що утворюються внаслідок взаємодії клінкерних мінералів  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  під час протікання реакцій гідратації) і гідросульфатів кальцію (тобто гіпсу, який вводиться при помелі цементного клінкеру) [5]:



Утворення еtringіту на ранніх стадіях твердіння сприяє швидкому зростанню міцності цементного каменю, але більш пізнє формування еtringіту призводить до деструктивних процесів (зниження міцності за рахунок розрихлення структури матеріалу, що формується).

Як видно з приведеної реакції, до структури еtringіту входить велика кількість води, яка під час кристалізації цієї сполуки викликає розширення і продукти гідратації збільшуються в об'ємі в 2 – 2,5 рази. Однак, разом із об'ємним розширенням, відбувається і наростання міцності цементного каменю. Якщо утворення еtringіту відбувається раніше, ніж у цементного каменю з'явиться мінімальна міцність, то еtringіт буде «стискати» піддатливу гелеподібну структуру й руйнівного ефекта не відбудеться, а, якщо еtringіт буде утворюватись після набору міцності цементного каменю, то з'являться

внутрішні напруги, які й обумовлюють зниження його міцності.

Зазвичай активна дія мінеральних наповнювачів, що вводяться до цементів, пов'язана з фізичним ефектом [6], який проявляється в тому, що дрібні часточки звичайно мають більш тонкий гранулометричний склад, ніж портландцемент, або з хімічним, що полягає в інтенсифікації реакцій гідратації активних складових цементу.

Метакаолін – являється добавкою комплексної дії, яка, з одного боку, є тонкодисперсною, тому може виступати у вигляді активних центрів, навколо яких групуються структурні продукти гідратації цементу, стимулюючи формування гідроалюмінатів, а отже й еtringіту. З іншого боку, утворення активних форм оксидів кремнію та алюмінію сприяє утворенню силікатів та алюмінатів кальцію в низькоосновних формах.

Отже, при наближенні структури каолініту при дегідратації до аморфного стану, зв'язки Al- та Si- існують в активному стані, тому легко може відбуватись приєднання інших елементних груп чи радикалів, в тому числі, утворення еtringіту. Але, цей процес є тривалим та не закінчується навіть через 7 діб витримки зразків, що обумовлює низьку механічну міцність затверділого цементного каменю.

В процесі аморфізації структури, в метакаоліні утворюються окремі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$ , і процес утворення еtringіту уповільнюється. Отже метакаолін залишається активним щодо тужавлення утвореного цементного каменю в той період, коли вже видаляється з решітки каолініту структурна вода, але утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  ще не йде інтенсивно. Коли вже відбувається утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який бере участь в утворенні гідросульфатів, тоді вже інтенсифікується процес – наростання механічної міцності.

Аналогічний характер зміни властивостей цементного каменю спостерігається з додаванням метакаолінів, отриманих з каолінів Володимирського та Мурзинського родовищ.

Як було нами очікувано, всі цементні розчини також проходять в процесі тужавлення через мінімальні значення, але температурні параметри отримання аморфізованих активних метакаолінів відрізняються, що, як було вже зазначено вище, обумовлено різною впорядкованістю кристалічної решітки їх каолінітів. Найшвидше тужавлення спостерігається у цементних розчинів з додаванням мурзинського метакаоліну, отриманого при температурах 600 – 650 °C, володимирського – при 750 – 800 °C, а пологівського – при 600 – 750 °C.

Інтерес представляють результати, отримані при вимірюванні міцності дослідних зразків цементного каменю (рис. 5).

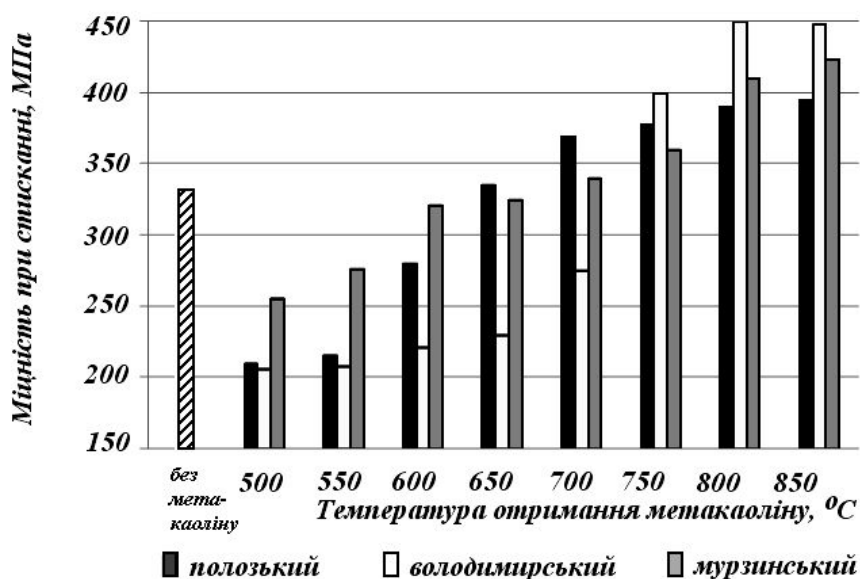


Рис. 5. Залежність механічної міцності цементного каменю від активності метакаолінів, отриманих при різних температурах

Із приведенного рисунку видно, що для всіх дослідних зразків спостерігається наступна тенденція: введення метакаолінів (незалежно від родовища вихідного каоліну), отриманих в низькотемпературному інтервалі, призводить до значного зниження механічної міцності цементного каменю. Це пояснюється тим, що в метакаолінах низькотемпературного прожарювання ще міститься значна кількість недегідратованого каолініту та пасивує твердіння цементу.

По мірі підвищення температури прожарювання каолінів, зростає й міцність цементного каменю, оскільки в метакаолінах, що вводяться, при руйнуванні кристалічної решітки каолініту збільшується кількість реакційноздатних  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5]. Найбільша міцність спостерігається у зразків цементів, до складу яких вводили володимирський каолін, прожарений при температурах 750 – 850 °C; у зразків з пологівським каоліном – після прожарювання в межах 700 – 850 °C, у зразків з мурзинським каоліном – після прожарювання каоліну при 800 – 850 °C. Це пояснюється тим, що активні пуцоланові компоненти в цементних розчинах сприяють зниженню концентрації гідроксиду кальцію у водному середовищі [6] до такого рівня, при якому порушуються умови стабільного існування високоосновних гідроалюмінатів кальцію ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  і  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) і створюються передумови їх переходу



в більш стійкі низько основні форми. Останнє призводить зазвичай до зменшення внутрішніх напруг і підвищення механічної міцності цементного каменю [5, 7].

Необхідно також зазначити, що найбільш підвищена міцність (до  $450 \text{ кг/см}^2$  проти  $330 \text{ кг/см}^2$  для базового зразка) може бути досягнута при використанні метакаоліну, виготовленого з володимирського каоліну при температурах  $800 - 850^\circ\text{C}$ .

Таким чином, природа вихідного каоліну (ступінь впорядкованості кристалічної решітки каолініту) обумовлює одержання при різних температурах продуктів термообробки з різною активністю, їх вплив на властивості цементів, буде проявлятися по-різному, через що можна виділити декілька груп метакаолінів (рис. 6).



Рис. 6. Схема класифікації метакаолінів за їх активною дією в складі цементних сумішей

Найбільш універсальний за властивостями метакаолін можна отримати із володимирського каоліну після його термообробки в інтервалі  $800 - 850^\circ\text{C}$  – саме при введенні такого метакаоліну спостерігається скорочення строків тужавіння цементного розчину та збільшення механічної міцності цементного каменю.

**Список літератури:** 1. Захаров С.А. Высокоэффективный метакаолин – современный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, В.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 56 – 57. 2. Королёв А.С. Сухие строительные смеси с добавкой метакаолина / А.С. Королёв, Ф.А. Зырянов, П.С. Омотин // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 5. – С. 30 – 31. 3. Дворкін Л.Й. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / Л.Й. Дворкін. – Киев: Видавництво КНУБіА, 2007. – 216 с. 4. Грум-Гржимайло О.С. Муллит в керамических массах / О.С. Грум-Гржимайло // Труды НИИСтройкерамики. – М.: Госстройиздат, 1975. Вып. 40 – 41. – С. 79 – 117. 5. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Коло-

кольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с. 6. Каримов И. Влияние тонкодисперсных минеральных наполнителей на прочность бетона / И. Каримов // Бетон в мире технологий. – 2006. – № 1. – С. 35 – 39. 7. Алексеев С.В. О влиянии температурного режима получения высокоактивного метакрилатного для строительных смесей на основе портландцемента / [С.В. Алексеев, Е.С. Михайлюта, В.В. Колёда и др.] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: II междунар. конф., 23-24 марта 2011г.: тезисы докл. – Х.: НТУ «ХПИ», 2011. – С. 54.

Надійшла до редколегії 25.07.11

УДК 693.54.

**Л.А. КОЗИНКО**, інженер, НТУ«ХПІ», Харків

## **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ АСПЕКТИ МОНОЛІТНОГО БУДІВНИЦТВА ЗАЛІЗОБЕТОННИХ СПОРУД**

Експериментальні дослідження корозійного стану сталевих елементів залізобетонних конструкцій в бетонах на портландських і шлакопортландських цементів. Деякі випадки адаптації залізобетону.

Экспериментальные исследования коррозионного состояния стальных элементов железобетонных конструкций в бетонах на портландских и шлакопортландских цементах. Некоторые случаи адаптации железобетона.

There are corrosion state of the reinforced steel in the portlandcement and portlandblast-slag cement. Same example adaptation of the reinforced concrete.

Незахищене залізо та сталь підлягають дії корозійного впливу у більшості середовищ, та треба сказати, що ступінь корозійного руйнування залежить від ряду факторів, найбільш важливими з котрих є склад металу, стан його поверхні, властивості агресивного середовища та локальні умови експлуатації.

Якщо розглядати залежність якості металевих сплавів від їх складу, тоді залізні сплави можна розділити на три великих групи: звичайні чавуни, варочне залізо, сталі без додавання легуючих добавок. Ці матеріали легко піддаються корозії. Низьколеговані сталі, з добавками міді, хрому та нікелю, вмістом 2 – 3 % легуючих добавок також легко підлягають корозії, але при звичайних умовах досить довго експлуатуються. Такі низьколеговані сталі нази-