

Д. Т. Н. Р. Стонис, д. т. н. И. Пундиене, д. т. н. В. Антонович,
д. т. н. М. Клигис, д. т. н. Е. Спудулис

Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета
им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.974.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЗАМЕНЫ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В СОСТАВЕ ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА

Проведено сравнительное исследование влияния добавки микрокремнезема и добавки на основе метакеолина на процессы гидратации глиноземистого цемента и формирования структуры цементного камня после твердения и обжига. Установлено, что в композиции с глиноземистым цементом добавка на основе метакеолина интенсивнее, чем добавка микрокремнезема, способствует переходу минералов цемента в раствор, а также что гидратация композиции с добавкой на основе метакеолина протекает быстрее, чем композиции с микрокремнеземом. Добавка на основе метакеолина по сравнению с добавкой микрокремнезема улучшает механические свойства жаростойкого бетона на основе шамотного заполнителя: после твердения и обжига предел прочности при сжатии образцов с добавкой на основе метакеолина на 5–27 % выше, чем этот показатель для образцов с добавкой микрокремнезема.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, метакеолин, микрокремнезем, жаростойкий бетон.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для производства жаростойких бетонов в качестве активной дисперсной добавки в основном применяют микрокремнезем [1] и реактивный глинозем [2]. Широкое применение в жаростойких бетонах микрокремнезема — отхода металлургического производства основано как на его относительно низкой цене, так и на известном преимуществе перед другими добавками — возможности (в сочетании с дефлокулянтами) значительно уменьшить количество цемента и воды в бетоне [1, 3–5]. К сожалению, количество производимого микрокремнезема в мире зависит от металлургической отрасли. В определенные периоды этого материала может не хватать, так как добавка микрокремнезема широко применяется также при изготовлении других строительных материалов. В этой связи изучение возможности применения метакеолина (или добавок на его основе) в жаростойком бетоне с целью замены микрокремнезема представляется интересным.

Метакеолин — аморфный силикат алюминия, который получают путем термической обработки каолина, широко применяется в производстве геополимеров [6, 7] и бетонов на портландцементе. Исследования бетонов на портландцементе показали, что добавка метакеолина проявляет пуццолановые свойства (образуются гидросиликаты кальция) и ускоряет процессы твердения бетонов [8, 9], особенно в ранние сроки твердения. Показано [10], что при замене части портландце-

мента на метакеолин уменьшается усадка бетона и количество в нем трещин.

Данные о применении метакеолина в жаростойких композициях немногочисленны. Так, установлено [11–13], что добавки микрокремнезема и метакеолина в композиции с глиноземистым цементом способствуют образованию такого продукта гидратации, как стратлингит. Образовавшийся стратлингит, в свою очередь, ограничивает возможность реакций «конверсии» ($\text{C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$) продуктов гидратации цемента. Также указывается [14], что специально подобранная фракция метакеолина повышает термостойкость огнеупорной композиции.

При изучении возможности замены микрокремнезема в жаростойком бетоне добавкой на основе метакеолина выполнен сравнительный анализ свойств двух материалов, исследованы суспензии цемента, цементный камень и бетоны с шамотными заполнителями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были использованы следующие материалы: микрокремнезем (96,1 % SiO_2), добавка на основе метакеолина (52,1 % SiO_2 , 45 % Al_2O_3), глиноземистый цемент (ГЦ, не менее 40 % Al_2O_3), шамотный заполнитель (ШЗ) фракции 0–5 мм (не менее 38 % Al_2O_3); дефлокулянт на основе поликарбоксилатного эфира (FS-40).

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгенодифрактометре ДРОН-7, антикатод — медный, фильтр — никелевый, анодное напряжение

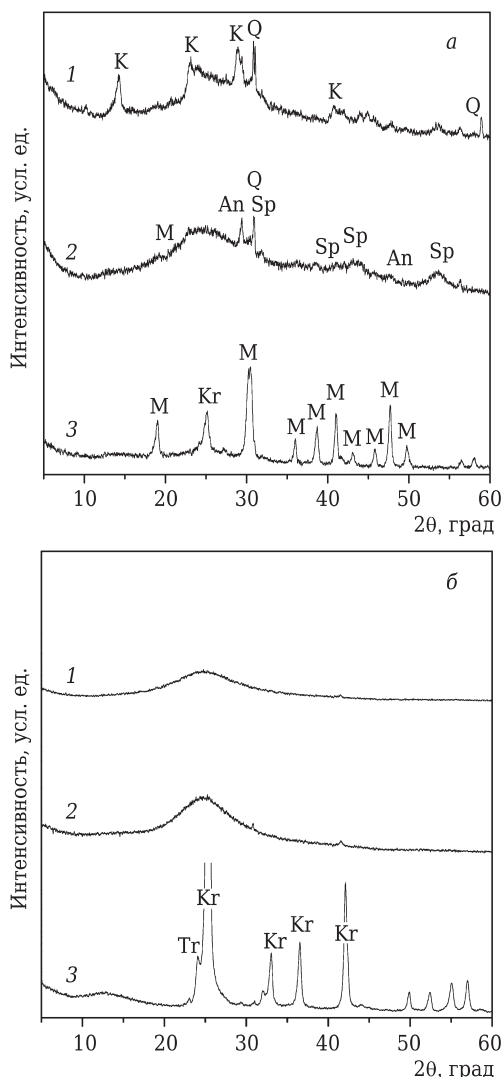


Рис. 1. Рентгенограммы МК_а (а) и МК_р (б): 1 — исходный материал; 2 — материал после обжига при 1000 °С; 3 — после обжига при 1200 °С; Кг — кристобалит; Тр — тридимит; К — каолинит; Q — кварц; An — анатаз; Sp — шпинель; М — муллит

30 кВ, анодный ток 12 мА. Для расшифровки пиков пользовались базой данных ICDD. Для исследований структуры образцов материала был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-7600F JEOL.

Основными минералами исследуемой в работе добавки на основе метакАОлина (МК_а) являются каолинит и кварц (рис. 1, а). МетакАОлину соответствует присутствующая на рентгенограмме аморфная фаза. После обжига МК_а при 1000 °С наряду с кварцем идентифицированы образовавшиеся минералы анатаза, шпинели и муллита, количество аморфной фазы все еще значительное. После обжига при 1200 °С в материале доминирует муллит, также наблюдается образование кристобалита и значительное уменьшение аморфной фазы.

На рентгенограммах исходного или обожженного при 1000 °С микрокремнезема (МК_р) наблюдается только аморфная фаза (рис. 1, б). После обжига при 1200 °С в материале доминирует кристобалит, идентифицирован тридимит.

На снимках, полученных с помощью СЭМ, частицы МК_а в виде пластинок ориентированы параллельно и перпендикулярно поверхности, размер основной массы пластинок находится в пределах 0,4–1,0 мкм (рис. 2, а). После обжига при 1000 °С изменения, обнаруженные с помощью рентгенофазового анализа, практически не отображаются на снимках СЭМ — структура практически не изменилась (рис. 2, б). После обжига при 1200 °С пластинчатая структура МК_а преобразуется, в материале наблюдается слипание и агломерация частиц (рис. 2, в).

МК_р на снимках СЭМ (рис. 3, а) представляет собой смесь сферических частиц различного диаметра (средний диаметр около 0,2 мкм). После обжига при 1000 °С в МК_р наблюдается появление контактов между микросферами (рис. 3, б), после обжига при 1200 °С в структуре материала преобладают оплавленные агломераты (рис. 3, в).

С целью выявления свойств МК_а и МК_р в водном растворе были проведены измерения pH и электропроводности прибором Mettler Toledo MPC227 при соотношении твердый компонент : дистиллированная вода 1:10. Измерения проводили в течение 60 мин. Также были проведены сравнительные измерения электропроводности в цементных суспензиях при соотношении (цемент : МК_а или МК_р : дефлокулянт: дистиллиро-

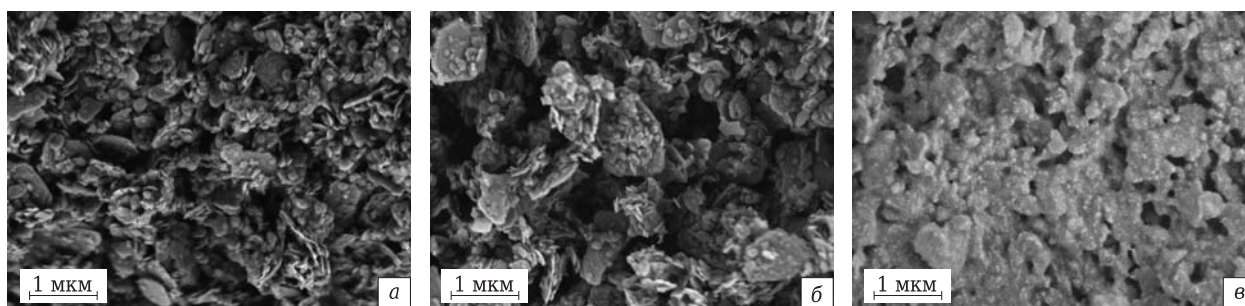


Рис. 2. Микроструктура МК_а: а — исходный материал; б — материал после обжига при 1000 °С; в — после обжига при 1200 °С

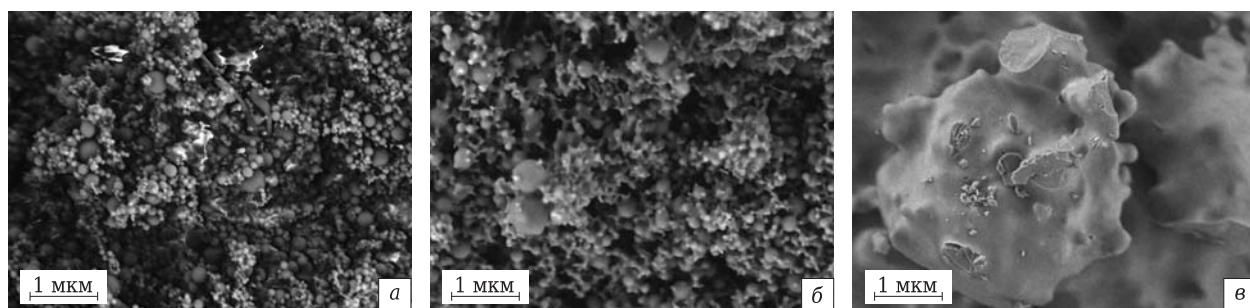


Рис. 3. Микроструктура МК_р: а — исходный материал; б — материал после обжига при 1000 °С; в — после обжига при 1200 °С

ванная вода 10:1:0,1:20) и в цементной суспензии без добавок при соотношении цемент:дефлокулянт:дистиллированная вода 10:0,1:20. Приготовление и обработку образцов бетона, исследование механических свойств проводили в соответствии с требованиями LST EN1402. Изменения структуры твердеющего бетона наблюдали по изменению скорости распространения ультразвука, определяемой при помощи специального оборудования (Schleibinger Geräte GmbH), позволяющего фиксировать изменения скорости ультразвука в бетонной смеси непосредственно после смешивания с водой. Исследовали 3 состава жаростойкого бетона с шамотным заполнителем (см. таблицу).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что активные добавки обладают различным влиянием на гидратацию глиноземистого цемента. Это влияние проявляется непосредственно после смешивания цементной композиции с водой, при котором происходит растворение минералов цемента и ионы переходят в раствор. Растворение самой добавки (часто примесей [15, 16]) замедляет или ускоряет растворение минералов цемента. Косвенно это влияние как отдельной добавки, так и ее смеси с цементом можно оценить по результатам исследований pH и электропроводности водных суспензий.

Измерения электропроводности и pH суспензий МК_а и МК_р (рис. 4) показали, что в суспензии с МК_а значения электропроводности по истечении 60 мин значительно ниже (265 мкСм), чем этот показатель суспензии с МК_р (548 мкСм). Возможно, такая разница обусловлена различными

растворимыми примесями, содержащимися в составе МК_а и МК_р. Показатели pH также указывают на существенные различия: суспензия с МК_р обладает щелочной реакцией (~8,5), суспензия с МК_а — кислотной (~5).

Полученные различия проявляются при исследовании суспензий с глиноземистым цементом (рис. 5): в течение первых 15–20 мин электропроводность цементной суспензии с МК_а достигает 3240 мкСм, с добавкой МК_р 2300 мкСм, а без добавки 2600 мкСм. Эти результаты означают, что МК_а способствует растворению минералов цемента и переходу ионов в раствор, а МК_р замедляет этот процесс. Полученная информация полезна при проектировании составов бетона и подборе пластифицирующих добавок.

Рентгенофазовый анализ композиций (ГЦ:добавка:вода = 1:1:1) после 24 ч твердения показал (рис. 6, а), что в материале с МК_а общее количество гидратов (суммарная интенсивность пиков ми-

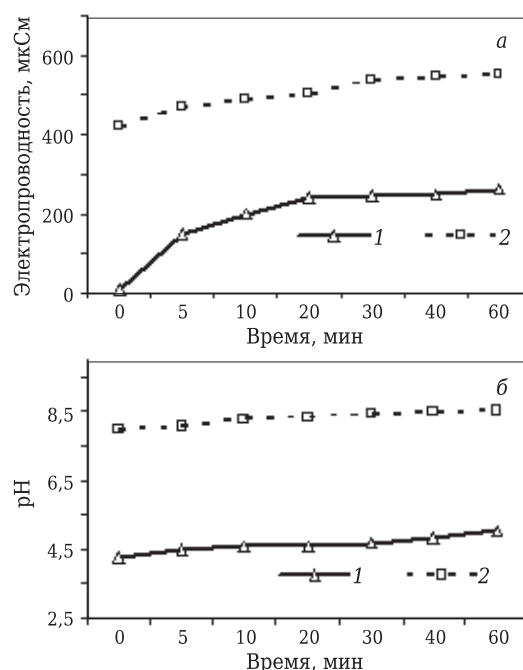


Рис. 4. Изменения электропроводности (а) и pH (б) суспензий с МК_а (1) и с МК_р (2) в течение 60 мин

Составы исследованных бетонов, %

Состав* ¹	МК _а	МК _р	ШЗ	FS-40* ²	Вода* ²
1	2	—	73	0,1	8
2	—	2	73	0,1	8
3	—	—	75	—	12

*¹ Все составы содержат 25 % глиноземистого цемента.

*² Сверх 100 % сухих материалов.

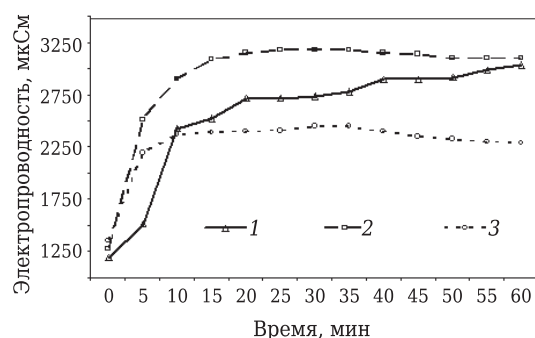


Рис. 5. Изменения электропроводности цементной суспензии в течение 60 мин: ГЦ без добавок (1) и с добавками МКа (2) и МКр (3)

нерала CA_{10} и C_2AH_8) значительно выше, а интенсивность пиков минерала СА ниже, чем у соответствующих композиций с МКр (рис. 6, б). Эти данные коррелируют с результатами исследований электропроводности, указывающих на более интенсивный переход ионов в раствор в присутствии МКа, вследствие чего гидратация цемента протекает интенсивнее.

Различные минеральный и химический составы добавок МКа и МКр по-разному влияют на формирование структуры цементного камня после обжига при 1000 и 1200 °С. После обжига при 1000 °С (рис. 7, а) в композиции с МКа новообразований не наблюдается, минералы СА и геленит кристаллизуются с равной интенсивностью (рис. 8, а). В композиции с МКр, напротив, процессы кристаллизации протекают значительно интенсивнее, интенсивность пиков СА убывает, наблюдается дополнительная кристаллизация геленита и образование анортита и CA_2 . После обжига при 1200 °С (рис. 8, б) в обеих композициях продолжается интенсивная кристаллизация геленита и анортита, более выраженная в композиции с МКр. В этой композиции практически весь минерал СА прореагировал, а также кристаллизуется почти в 2 раза больше анортита, чем в композиции с МКа. Минерал CA_2 в композиции с МКр не наблюдается, а в композиции с МКа избыток СА интенсивно кристаллизуется в минерал CA_2 , обладающий более высокими огнеупорными свойствами.

Полученные выше результаты показали, что добавка на основе метакаолина, так же как и микрокремнезема, является активной в композиции с глиноземистым цементом, влияя на его гидратацию и минеральный состав цементного камня после обжига при 1000 и 1200 °С.

Исследуя свойства жаростойкого бетона, важно было определить, как МКа влияет на водопотребность бетонной смеси. Было установлено, что эта добавка в сочетании с дефлокулянт аналогично добавке микрокремнезема способствует

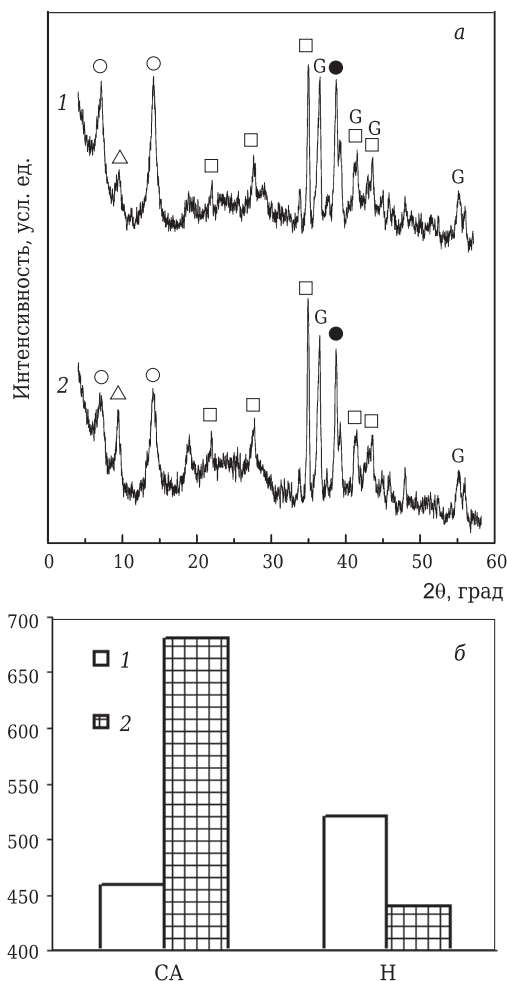


Рис. 6. Рентгенограммы цементных композиций с МКа (1) и МКр (2) после 24 ч твердения (а) и интенсивность характерных пиков минералов (б): СА — моноалюминат кальция, Н — суммарная интенсивность характерных пиков минералов CA_{10} и C_2AH_8 ; О — CA_{10} ; Δ — C_2AH_8 ; □ — СА; G — геленит; ● — C_4AF

значительному снижению количества воды, необходимой для приготовления бетонной смеси нормальной консистенции. Как видно из таблицы, количество воды в бетонах с добавками снизилось с 12 до 8 %.

Исследование формирования структуры твердеющего бетона показало, что ее уплотнение (резкое увеличение скорости ультразвука) во время кристаллизации гидратов цемента в случае применения МКа происходит раньше (на 1,5 ч), чем у бетона с добавкой МКр (рис. 9). Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании цементной суспензии, а именно МКа способствует быстрому переходу ионов в раствор. А это, в свою очередь, ускоряет процесс гидратации.

Установлено, что после твердения (рис. 10) и сушки прочность образцов бетона с МКа выше на 27 и 16 %, чем прочность образцов бетона с добав-

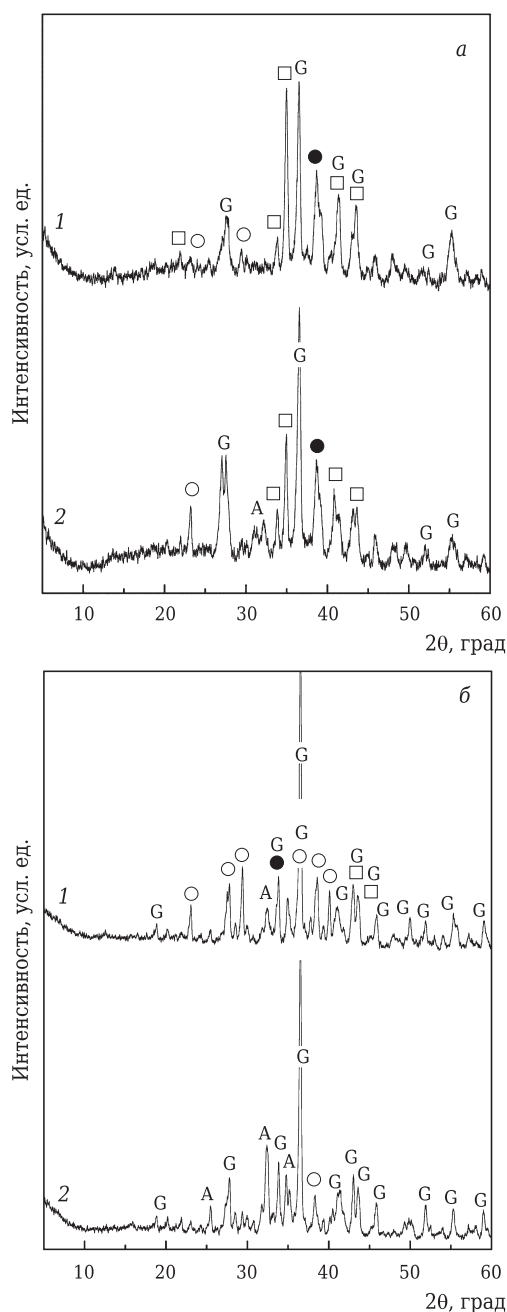


Рис. 7. Рентгенограммы цементных композиций с МК_а (1) и МК_р (2) после обжига при 1000 (а) и 1200 °С (б): G — геленит; А — анортит; СА — моноалюминат кальция; СА₂ — диалюминат кальция; С₄АF — ферритная фаза; □ — СА; ○ — СА₂; ● — С₄АF

кой МК_р. После обжига при температурах 800 и 1200 °С прочность образцов бетона всех составов уменьшается, особенно в образцах бетона без добавок. Однако в образцах с добавкой МК_а она наивысшая и на 5–10 % выше, чем в образцах с добавкой МК_р, что свидетельствует о позитивной роли добавки МК_а на структуру бетона после обжига. Возможно, на это влияет установленное различие в формировании фаз цементного камня в зависимости от применяемой добавки (рис. 8).

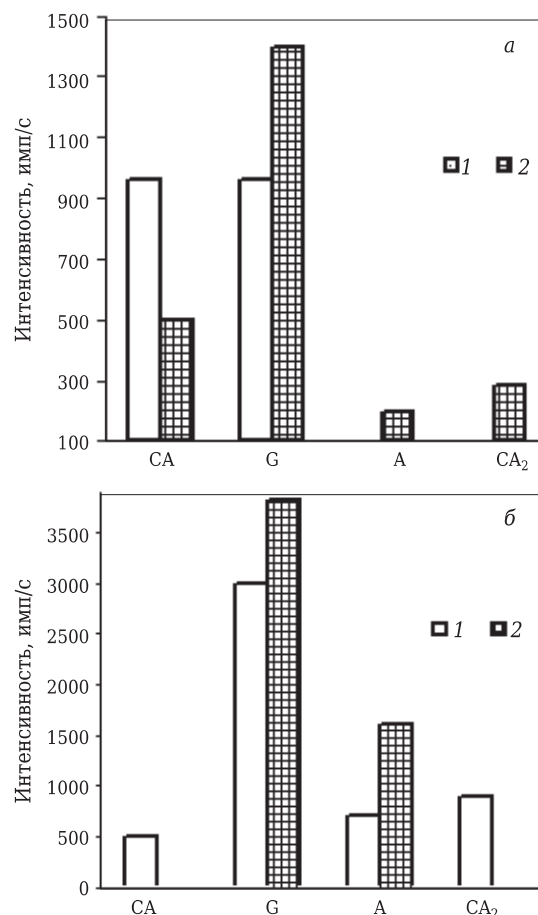


Рис. 8. Изменения интенсивности характерных пиков минералов моноалюмината кальция (СА), геленита (G), анортита (А) и диалюмината кальция (СА₂) в композициях с МК_а (1) и МК_р (2) после обжига при 1000 (а) и 1200 °С (б)

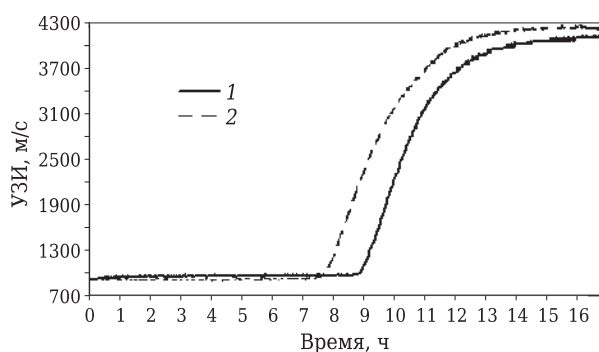


Рис. 9. Скорость ультразвука (УЗИ) в образцах бетона при твердении с добавками МК_а (1) и МК_р (2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В некоторых типах жаростойкого бетона возможна замена добавки микрокремнезема на добавку на основе метакеолина.

Сравнительное исследование цементных суспензий с добавками микрокремнезема и метакеолина показало, что добавка на основе метакеолина активнее, чем добавка микрокремнезема,

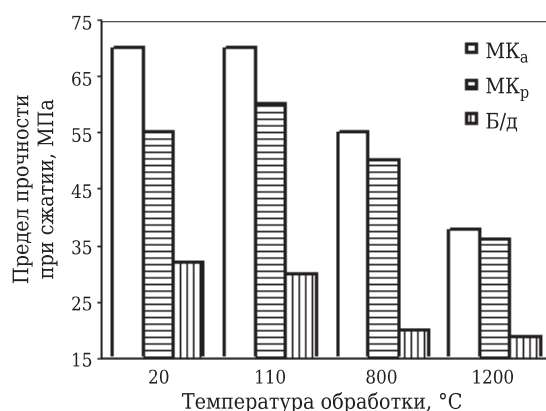


Рис. 10. Изменения предела прочности при сжатии образцов бетона в зависимости от добавки (Б/д — без добавки) и температуры обработки

способствует переходу ионов в раствор и электропроводность суспензии при этом достигает 3240 мкСм. Добавка микрокремнезема замедляет переход ионов в раствор, электропроводность цементной суспензии ниже (2300 мкСм), чем этот показатель суспензии без добавок (2600 мкСм).

Рентгенофазовым анализом композиций цементного камня выявлено, что после твердения в композиции с добавкой на основе метакеолина гидратация протекает быстрее, чем в композиции с микрокремнеземом, который замедляет гидратацию минералов цемента. После обжига при 1200 °C в композиции с добавкой на основе метакеолина избыток СА интенсивно кристаллизуется в минерал CA_2 , в композиции с микрокремнеземом — в анортит.

Влияние метакеолина как активной добавки на физико-механические свойства жаростойкого бетона проявляется при исследовании прочностных свойств бетона на шамотном заполнителе. Установлено, что после твердения и сушки предел прочности при сжатии такого бетона с добавкой на основе метакеолина на 27 и 16 % выше, чем аналогичного бетона с добавкой микрокремнезема, после обжига при 800 и 1200 °C на 5 и 10 % соответственно.

Библиографический список

1. **Myhre, B.** Microsilica in refractory castables-how does microsilica quality influence performance? / B. Myhre // Proc. of 9th Biental Worldwide Congr. on Refractories, 2005. — P. 1–8.
2. **Бюхель, Г.** E-SY и E-SY 2000 — новые реактивные глиноземы для улучшения технологичности огнеупорных бетонов / Г. Бюхель, И. Штиннессен, А. Бур [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 142–148.
3. **Myhre, B.** The use of microsilica in refractory castables / B. Myhre, B. Sandberg // Elkem ASA Materials. — P. 1–7.
4. **Moehmel, S.** The influence of microsilica on the course of hydration of monocalcium aluminate / S. Moehmel, W. Gessner, C. Parr [et al.] // Calcium Aluminate Cements 2001: Proc. of the Int. Conf. on Calcium Aluminate Cements (CAC) held at Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland, UK, 16–19 July 2001. — P. 319–330.

5. **Кузнецов, Д. В.** Наноматериалы в технологии огнеупоров / Д. В. Кузнецов, Д. В. Лысов, А. А. Немтинов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 3–5.

6. **Kuznetsov, D.** Nanomaterials in refractory technology / D. Kuznetsov, D. Lysov, A. Nemtinov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 61–63.

7. **Bell, J. L.** Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers: Part I. Cs-based geopolymer / J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven // J. Amer. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 1. — P. 1–8.

8. **Кос, С.** Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite / S. Koc, N. Toplan, K. Yildiz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — Vol. 103. — P. 791–796.

9. **Bai, J.** Accelerating early strength development of concrete using metakaolin as an admixture / J. Bai, S. Wild, A. Gailius // Materials Science (Medžiagotyra). — 2004. — Vol. 10, № 4. — P. 338–344.

10. **Allahverdi, A.** Effects of RFCC spent catalyst on some physico mechanical properties of portland cement paste / A. Allahverdi, S. Vakili, P. Gharabeglu // Ceramics — Silikáty. — 2011. — Vol. 55, № 2. — P. 161–168.

11. **Malathy, R.** Efficiency factor for silica fume & metakaoline at various replacement levels / R. Malathy, K. Subramanian // 32-nd Conference on our world in concrete & structures in Singapore. 28–29 August 2007. 1–10. The online version of this article can be found at: <http://cipremier.com/100032037>.

12. **Badogiannis, E.** Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins / E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou [et al.] // Cement and Concrete Composites. — 2005. — Vol. 27. — P. 197–203.

13. **Majumdar, A. J.** Properties of some blended high-alumina cements / A. J. Majumdar, B. Singh // Cement and Concrete Research. — 1992. — Vol. 22, № 6. — P. 1101–1114.

14. **Pat. 5624489.** Conversion-preventing additive for high alumina cement products / Fu Y., Ding J., Beaudoin J. J. ; 1997.

15. **Morsy, M. S.** Effect of silica fume and metakaoline pozzolana on the performance of blended cement pastes against fire / M. S. Morsy, S. S. Shebl // Ceramics — Silikáty. — 2007. — Vol. 51, № 1. — P. 40–44.

16. **Пундиене, И.** Исследование возможности применения отходов катализатора в жаростойком бетоне с дефлокулянтom Castament FS20 / И. Пундиене, С. Гоберис, В. Антонович [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 9. — С. 53.

17. **Pundienė, I.** Study of the possible application of low quality microsilica in medium cement heat-resistant concrete with deflocculant Castament FS 20 / I. Pundienė, S. Goberis, V. Antonovič [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 4. — P. 298–302.

18. **Антонович, В.** Влияние дефлокулянта новой генерации и количества микрокремнезема на свойства традиционного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем / В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундиене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 5. — С. 44.

19. **Antonovich, V.** A new generation of deflocculants and microsilica used to modify the properties of a conventional refractory based on a chamotte filler / V. Antonovich, S. Goberis, I. Pundienė [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 178–182. ■

Получено 09.01.13

© П. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович, М. Клигис, Е. Спудулис, 2013 г.