

Т. П. Кропивницька, М. М. Гоголь, О. В. Прогонюк, О. Т. Мазурак*,
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра будівельного виробництва,
 *Львівський національний аграрний університет,
 кафедра екології і біології

МОДИФІКОВАНІ ОЗДОБЛЮВАЛЬНІ РОЗЧИНИ З ДОБАВКОЮ КАОЛІНУ

© Кропивницька Т. П., Гоголь М. М., Прогонюк О. В., Мазурак О. Т., 2015

Розроблено оздоблювальні розчини для декоративних фасадних покриттів, у яких каолін природний є одним з основних компонентів. Досліджено хімічний, фазовий склад та мікроструктуру каоліну. Ультрадисперсний каолін ($S_{шт} = 1,58 \text{ м}^2/\text{г}$) бере активну участь у формуванні фазового складу та мікроструктури цементної матриці оздоблювальних розчинів. Нанорозмірні системи глинистих мінералів за рахунок ефекту пластифікації та кольматувального впливу забезпечують покращені адгезійно-когезійні властивості оздоблювальних розчинів. Кристали каолініту мають вигляд лусочок – псевдогексагональних пластин, що видовжені в одному напрямку і формують листо-подібну шарувату структуру. Каолінові глини характеризуються найвищим показником білизни (коефіцієнт відбиття становить 82 %), що дає змогу одержати розчини з необхідними декоративними якостями. Механоактивація каоліну забезпечує інтенсивніший набір міцності оздоблювальних розчинів. Введення комплексної добавки пластифікувально-повітровтягувальної дії сприяє формуванню мікроструктури цементної матриці з системою дрібних замкнених повітряних пор – “демпферів напружень” за крихкого руйнування, термічних ударів, замерзання води, що є визначальним для покращення якості декоративного покриття, а також підвищення його міцності, деформативності та тріщиностійкості. Фізико-хімічне модифікування оздоблювальних розчинів комплексними добавками дає можливість отримати високоякісні оздоблювальні покриття з покращеними експлуатаційними властивостями.

Ключові слова: оздоблювальний розчин, каолінова глина, ультрадисперсний каолін, комплексні добавки, мікроструктура, міцність.

Finishing mortars for decorative and protective facade coatings where natural kaolin is a major component were developed. The chemical and phase composition and microstructure of kaolin were investigated. Ultrafine kaolin ($SSA = 1,58 \text{ m}^2/\text{g}$) actively participates in the formation of phase composition and microstructure of the cement matrix of finishing mortars. Nanoscale systems of clay minerals due to plasticizing effect and filling influence provide improved adhesion-cohesive properties of finishing mortars. Kaolinite crystals has the form of scales – pseudo hexagonal plates, elongated in one direction and form leaflike layered structure. Kaolin clay have the highest rate of whiteness (reflection coefficient is 82 %), which allows to get coatings with the desired decorative qualities. Mechanical activation of kaolin provides intensive set of strength of finishing mortars. Addition of complex plasticizing and air-entraining action additive contributes to the microstructure formation of cement matrix with system of small closed air pores – “tension dampers” during brittle fracture, thermal shock, water freezing, which plays a crucial role in improving the quality of decorative coatings and increases its strength, deformation and fracture toughness. Physico-chemical modification of finishing mortars by complex additives provides a high-quality finishing coatings with improved performance properties.

Key words: finishing mortar, kaolin clay, ultrafine kaolin, complex additives, microstructure, strength.

Вступ

Важливою проблемою перспективного розвитку сучасного будівництва є вирішення завдань енергозбереження та екологічності, зокрема впровадження нових технологій з низьким рівнем енерговитрат. За останні роки значно змінюються підходи до розроблення складів оздоблювальних будівельних розчинів. Потреба в сумішах для оздоблення фасадів становить понад 9,5 тис. т за рік. Архітектурна виразність, декоративний ефект і захист будівель значною мірою залежать від якості опоряджувальних розчинів. Український ринок будівельних матеріалів постійно поповнюється продукцією закордонних компаній, що значно підвищує вартість оздоблювальних розчинів. Значний потенціал каолінових родовищ дасть змогу розробити нові екологічно чисті, енергозбережні технології для одержання нового класу композиційних в'язучих матеріалів у будівельній галузі [1, 2].

Постановка проблеми

Однією з основних проблем сучасної промисловості будівельних матеріалів України є необхідність підвищення ефективності виробництва і конкурентоспроможності вітчизняної продукції, а також впровадження засад сталого розвитку. У будівництві виникає потреба у високоякісних оздоблювальних сумішах і розчинах, що забезпечують одночасно довговічність покриттів і архітектурну виразність будівель. Водночас сьогодні гостро стоїть питання зниження вартості таких розчинів за рахунок впровадження нових технологій і використання місцевих сировинних матеріалів. Більшість вітчизняних виробників готують оздоблювальні розчини за технологіями провідних іноземних фірм, рецептура яких передбачає використання комплексу імпортованих добавок, вартість яких становить до 97 % від усіх витрат на сировину [3, 4].

Аналіз базових рецептурних рішень дає можливість вважати перспективним використання природних каолінів для отримання модифікованих оздоблювальних розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями. Можливість одночасного вирішення питань створення такого матеріалу на основі природного каоліну, поглиблення наукових уявлень про зв'язок складу і кристалохімічної структури каолінів з реологічними властивостями модифікованих оздоблювальних розчинів і визначають доцільність цих досліджень.

Аналіз останніх джерел і публікацій

За масштабами поширення каолінів Україна посідає одне з провідних місць у світі, загальні промислові запаси яких перевищують 300 млн т. Глиниста частина каоліну представлена переважно мінералом каолінітом $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$. Група каолініту складається з трьох поліморфних мінералів – каолініт, діккі і накрит, що мають однаковий хімічний склад, але різну структуру. Двошаровий пакет складається з тетраедричного кремнієкисневого та октаедричного алюмогідроксикисневого шарів. Каолініт характеризується неупорядкованою шаруватою структурою і має міцні зв'язки між атомами одного шару та слабкий взаємозв'язок між шарами. Висока енергія зв'язку між шарами каолініту перешкоджає проникненню молекул більшості органічних речовин у міжпакетний простір мінералу [5, 6].

Питома поверхня частинок, кількість зв'язаної вологи і сумарний об'єм катіонного обміну залежать від кристалічної структури каолініту, форми частинок і ступеня їхньої кристалізації, здатності до ізоморфних заміщень. Тонкоподрібнені глинисті речовини у суміші з рідиною утворюють колоїдні системи, що мають значну поверхню поділу між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем і велику поверхневу енергію. Мінерали каолінітової групи, що не мають рухливої кристалічної решітки, зв'язують меншу кількість води, що утримується на поверхні часточок, незначно набухають і утворюють менш пластичне тісто, порівняно з мінералами монтморилітової групи. Така система є базовою для технологій керамічної та фарфоро-фаянсової промисловості [7].

Особливості каолінової сировини дають змогу її ефективно використовувати в технології будівельних розчинів, сухих будівельних сумішей і бетонів. Система “каолін–вода” характеризується еластичністю, в'язкістю, здатністю до повного тиксотропного оновлення після механічного руйнування. Каолінові глини мають підвищену білизну. Введення пігментів до складу розчинів на основі каолінів дає можливість одержувати опоряджувальні покриття різних кольорів. Каолінові

глини застосовують для приготування водних фарбових сумішей; додають у колери, що містять крейду, для покращення їхніх малярно-технічних властивостей. Стелі й верхні частини стін пофарбовані каоліном без додавання в'язучого характеризуються незначним відкрейдуванням. Колери на основі каоліну стають жирнішими, легше наносяться пензлем і утворюють рівний бархатистий шар [8].

Фізико-хімічне модифікування оздоблювальних розчинів високоефективними комплексними аераційними добавками стає одним з основних напрямків вирішення проблеми підвищення ефективності опоряджувальних робіт. Введення хімічних добавок здатне суттєво змінити технологічні властивості сумішей за рахунок синергетичного поєднання окремих компонентів і дає можливість спрямовано регулювати параметри системи на стадії взаємодії цементу з водою, що є обов'язковою умовою створення декоративних покриттів із покращеними експлуатаційними властивостями. Тому актуальність роботи визначається об'єктивними потребами підвищення якості, архітектурної виразності, довговічності та покращення декоративних властивостей покриттів, а також необхідністю заміни матеріалів високої вартості закордонних виробників на місцеву сировину.

Мета роботи – дослідження властивостей каоліну та його впливу на фізико-механічні властивості оздоблювальних розчинів.

Методи досліджень і матеріали

Для проектування складів оздоблювальних розчинів використано білий портландцемент СЕМ І 52,5N "СІМСА", каолінову глину, карбонатний мікронаповнювач, дрібний кварцовий пісок ($M_3 = 1,2$), пігменти, хімічні добавки гідрофільно-пластифікуючої та повітровтягальної дії. Як основний сировинний матеріал вибрано – каолін природний незбагачений Луківського родовища.

Для визначення питомої поверхні каолінів використано поверхнемір ПМЦ-500. Дослідження білизни компонентів розчину здійснювали на блискомірі фотоелектричному ФБ-2. Хімічний склад каоліну визначено рентгеноспектрометром ARL OPTIM'X. Фізико-хімічні дослідження проведено методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-5 за $\text{CuK}\alpha$ випромінювання методом порошків та методом термогравиметрії з використанням дериватографа OD-1500Q. Для дослідження частинок каоліну та морфології поверхні оздоблювальних розчинів застосовано електронний сканувальний мікроскоп РЕМ-106И.

Результати досліджень

За допомогою методів фізико-хімічного аналізу вивчено особливості природного каоліну. Як видно з табл. 1, каолін природний за вмістом Al_2O_3 (не менше ніж 14 %) належить до напівкислої сировини, характеризується середнім вмістом Fe_2O_3 (1,5 %), незначним вмістом лужноземельних оксидів ($\text{CaO} + \text{MgO}$) – 0,69 % і лужних оксидів – 0,16 %.

Таблиця 1

Хімічний склад каоліну

Вміст оксидів, мас. %								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	впп
0,37	49,37	44,40	1,50	0,32	0,16	–	0,02	1,24

Досліджуваний природний каолін відповідає хімічним критеріям пуцоланової активності згідно з ASTM Standard C 618-98 [9]. Так, для каоліну сума оксидів кремнію, алюмінію та оксиду заліза ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) становить 93,77 %; діоксиду сірки – 0,02 %, втрати під час прожарювання становлять 1,24 %. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 1, а) встановлено, що на дифрактограмі каоліну проявляються основні лінії каолініту ($d/n = 0,732; 0,726; 0,709; 0,447; 0,359; 0,256; 0,234; 0,198$ нм), кварцу ($d/n = 0,424; 0,334; 0,249; 0,228$ нм) та кальциту ($d/n = 0,303; 0,277; 0,208; 0,191$ нм). Згідно з даними термічного аналізу (рис. 1, б) встановлено, що для каоліну на кривій ДТА фіксується ендотермічний ефект за температури 580 °С, який відповідає виділенню хімічно-зв'язаної води з каолініту. За температури 980 °С починається кристалізація муліту, а іноді і гама-глинозему, що супроводжується екзотермічним ефектом під час нагрівання. Втрати під час прожарювання становлять 15 %.

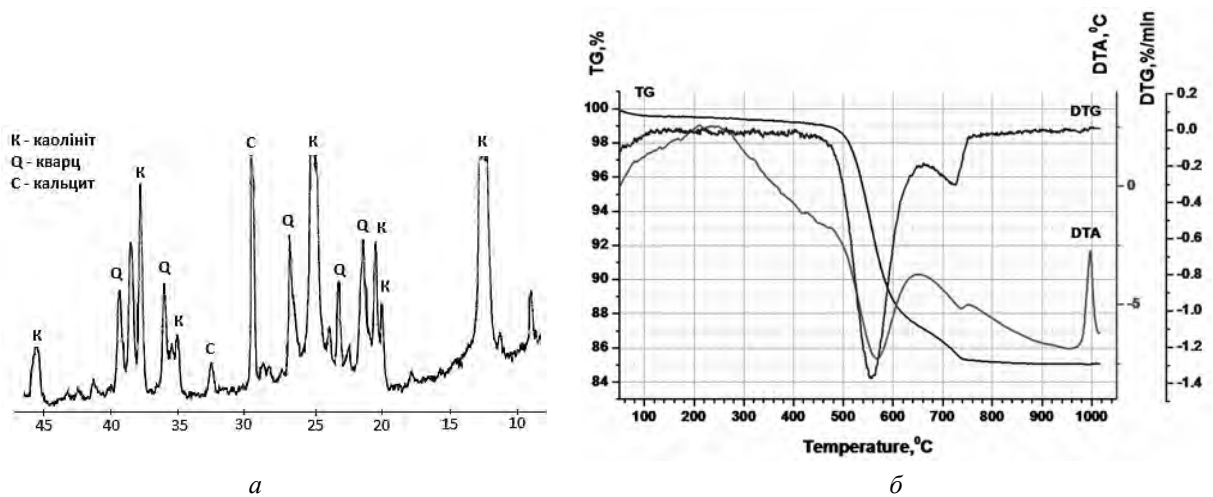


Рис. 1. Дифрактограма (а) та дериватограма (б) природного каоліну

Згідно з даними електронної мікроскопії (рис. 2, а), основна маса каоліну представлена глинистою складовою, в якій рівномірно розподілені напівокатані та кутоподібні зерна кварцу розміром 10–40 мкм, домішки вулканічного скла з розмірами менше ніж 50 мкм та включення кальциту. З мікрофотографій видно (рис. 2, б, в), щокристали каолініту мають вигляд лусочок – псевдогексагональних пластин, які видовжені в одному напрямку. На мікрофотографіях візуально спостерігаються прозорі пластинчаті кристали каолініту у вигляді скельця довжиною до 10 мкм (товщина менше ніж 50 нм). Формується листоподібна структура каоліну, яка утворена шарами силікату (Si_2O_5) і гіббситу ($\text{Al}_2(\text{OH})_4$), що укладаються один за одним.

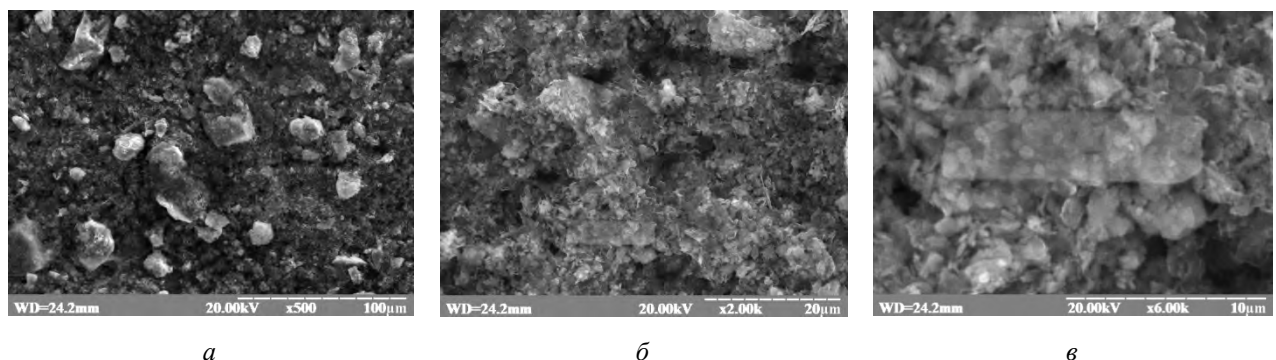


Рис. 2. Мікроструктура ультрадисперсного каоліну ($S_{num} = 1,58 \text{ м}^2/\text{г}$; $A_{008} = 0 \%$)

Для приготування оздоблювальних цементно-піщаних розчинів застосовували портландцемент білий, ультрадисперсні добавки світлих відтінків і каолін (природний та випалений). Відповідно до стандарту ДСТУ Б.В.2.7-257-2011 основною характеристикою в'язучих і добавок для декоративних покриттів є білизна, що характеризується коефіцієнтом відбиття. Для білого портландцементу коефіцієнт відбиття становить 86 %, що дає змогу його зарахувати до 1-го сорту ($\text{KB} > 80 \%$). Каолін має коефіцієнт відбиття 82 %, тоді як для каоліну випаленого цей показник зменшується до 76 %. Для одержання оздоблювальних розчинів широкої гами кольорів до їх складу вводили органічні та неорганічні пігменти, які піддавали механохімічній активації разом із цементом. Каолінову глину висушували, активували у млині та додавали до складу розчину як окремий компонент. Питома поверхня ультрадисперсного каоліну становить $1,58 \text{ м}^2/\text{г}$. В умовах високої концентрації енергії в помольній камері й енергії взаємодії тіл, що мелють з частинками подрібнювального матеріалу відбувається не тільки інтенсивне подрібнення оброблюваних частинок, але і зміна їх фізико-хімічного стану та дисперсності на наноструктурному рівні [10].

Експериментальними дослідженнями встановлено, що для цементно-піщаних розчинів з добавкою випаленого каоліну (Ц:К:П = 1:0,45:2,5) при В/Ц = 0,65 (РК = 180 мм) границя міцності

на стиск через 7 і 28 діб становить відповідно 21,8 і 29,8 МПа. Під час введення до складу розчину ультрадисперсного природного каоліну ($S_{\text{шт}} = 1,58 \text{ м}^2/\text{г}$) через 28 діб тверднення міцність збільшується до 32 МПа, при цьому загальна пористість становить 27,4 %. Через 180 діб тверднення міцність розчину з добавкою випаленого і природного каоліну становить відповідно 37 і 34,8 МПа, загальна пористість зменшується на 15,5 і 14,2 %. Згідно з даними термогравіметрії в розчині з добавкою природного каоліну через 6 міс. тверднення в повітряно-сухих умовах втрати при прожарюванні в.п.п. = 29 %, вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 становить відповідно 8,2 і 20,4 мас. %.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 3) встановлено, що для розчину з добавкою каоліну через 180 діб тверднення характерна щільна монолітна структура з поодинокими замкнутими порами. Лускоподібна структура каоліну колюмає пори, перериває протяжність капілярів і призводить до зменшення капілярного підтягування води та водовбирання цементно-піщаного розчину [11].

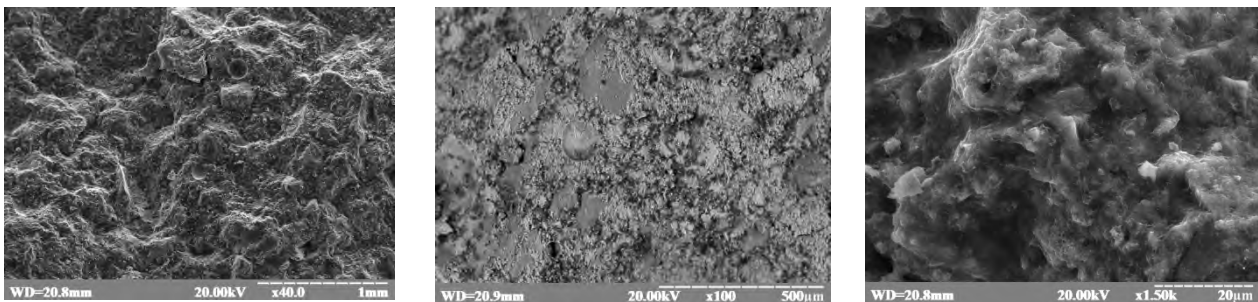


Рис. 3. Мікроструктура цементно-піщаного розчину з добавкою каоліну через 180 діб

Як видно з мікрофотографії (рис. 4, а), в порі спостерігаються усадкові тріщини, що утворюються внаслідок об'єднання закритих лускоподібних субмікроскопічних мікротріщин у кристалоагрегатах і між ними. Згідно з даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу (рис. 4, б), основний елементний склад поверхні пори (в атомних відсотках), %: Ca – 10,99; Si – 3,69; Al – 2,49; S – 4,2; O – 29,62.

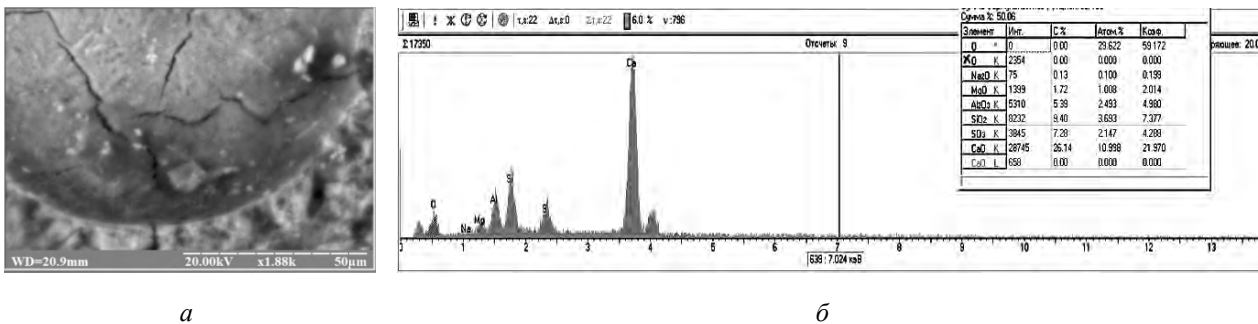


Рис. 4. Мікроструктура (а) та спектр рентгенівського характеристичного випромінювання (б) цементно-піщаного розчину з добавкою каоліну через 180 діб

Основною причиною недостатньої довговічності цементно-піщаних розчинів з добавкою каолінів є деформації усадки, що спричиняють у структурі розчину внутрішні напруження, які можуть бути причиною розривів у контактній зоні та частині цементної матриці з утворенням тріщин [12]. Для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей і покращення якості оздоблювальних розчинів використовували комплексні добавки пластифікувальне-повітровтягуювальної дії. Введення комплексного модифікатора до складу оздоблювальних сумішей дає змогу вирішити низку технологічних завдань: забезпечення водоутримувальної здатності, седиментаційної стійкості, терміну придатності до 4–6 год, міцності зчеплення з основою та еластичності для запобігання релаксаціям напружень без тріщиноутворення за заданої міцності оздоблювального розчину. Результати випробувань модифікованих оздоблювальних розчинів з добавкою природного каоліну (Ц:К:П = 1:0,6:5) марки за міцністю М50 наведено в табл. 2.

**Показники якості оздоблювальних розчинів з добавкою природного каоліну
(Ц:К:П=1:0,6:5; марка за рухомістю П8)**

Показник	Одиниці вимірювання	Значення показника	
		нормативне	фактичне
Середня густина, $\rho_{\text{сер}}$	кг/м ³	–	1890
Розшаровуваність, П	%	не більше ніж 10	5,2
Водоутримувальна здатність, V	%	не менше ніж 95	96,8
Міцність на стиск, R_c	кгс/см ² (МПа)	не менше ніж 50,0 (5,0)	68,0 (6,8)
Пористість, П	%	–	34
Міцність зчеплення з основою, R_{bf}	МПа	–	0,55

Розроблені будівельні опоряджувальні розчини можна застосовувати у будівництві як зовнішня штукатурка – накривка для бетонних та цегляних поверхонь, ніздрюватих бетонів, декоративних елементів фасадів, систем теплоізоляції; для оздоблення поверхонь будівель і споруд та надання їм декоративного вигляду.

Висновок

Одержання легковкладальних розчинових сумішей для фасадного штукатурного покриття, що виконує функцію оздоблення значною мірою забезпечується за рахунок використання добавки ультрадисперсного каоліну та модифікаторів пластифікувально-повітровтягувальної дії. Розроблені покриття характеризуються необхідною міцністю зчеплення з основою, достатнім вологообміном між оштукатуреним будівельним елементом і зовнішнім середовищем. За крихкого руйнування, термічних ударах, замерзанні води застосування добавок повітровтягувальної дії сприяє формуванню мікроструктури цементної матриці зі системою дрібних замкнених повітряних пор – “демпферів напружень”, що відіграють визначальну роль у покращенні якості штукатурки, а також підвищенні її міцності, деформативності та тріщиностійкості.

1. Heah C. Y. et al. *Potential Application of Kaolin Without Calcine as Greener Concrete / Review Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2011. – № 5(7). – P. 1026–1035. 2. Мироненко А. П. *Цементно-піщано-каолінові розчини для опоряджування фасадів будинків : автореф. дис. ... канд. тех. наук: спец. 05.23.05 “Будівельні матеріали та виробу” / А. П. Мироненко*. – К., 1993. – 22 с. 3. Остапченко Т. С. *Технологія опоряджувальних робіт*. – К. : Вища освіта, 2003. – 384 с. 4. Liew Y. M. et al. *Investigating the possibility of utilization of kaolin and the potential of metakaolin to produce green cement for construction purposes / Review Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2011. – № 5(9). – P. 441–449. 5. Овчаренко Ф. Д. *Каолины Украины : справочник*. – К. : Наукова думка, 1982. – С. 67. 6. *Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / [Л. Й. Дворкін, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян]*. – К. : КНУБіА, 2007. – 216 с. 7. Пащенко О. О. *В’яжучі матеріали / О. О. Пащенко, В. П. Сербін, О. О. Старчевська*. – К. : Вища школа, 1995. – 416 с. 8. Іванов В. П. *Матеріалознавство для малярів*. – К. : Будівельник, 1967. – С. 172. 9. Wafa Mechti et al. *Effects of the secondary minerals on the pozzolanic activity of calcined clay case of quartz / IJRRAS*. – 2012. – № 12(1). – P. 61–71. 10. Калашиников В. И. *Бетоны: Макро-, микро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов / Сб. докл. “Дни современного бетона”*. – Запорожье, 2012. – С. 38–49. 11. *Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова, В. И. Чих, М. А. Саницкий, Х. С. Соболев, С. К. Мельник*. – Львов, 1981. – 160 с. 12. *Пластифіковані цементні та будівельні мурувальні розчини на їх основі : автореф. дис. ... канд. тех. наук: спец. 05.23.05 “Будівельні матеріали та виробу” / Т. П. Кропивницька*. – Львів, 2011. – 23 с.