

УДК 691.5

Механические характеристики реставрационных растворов при использовании в их составах метаксаолинов

Л. Ф. Казанская, А. А. Сметанин

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Российская Федерация, 190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9

Для цитирования: Казанская Л. Ф., Сметанин А. А. Механические характеристики реставрационных растворов при использовании в их составах метаксаолинов // Известия Петербургского университета путей сообщения. — СПб.: ПГУПС, 2023. — Т. 20. — Вып. 4. — С. 853–859. DOI: 10.20295/1815-588X-2023-4-853-859

Аннотация

Цель: Проанализировать возможность использования высокоактивных метаксаолинов в составах гипсоизвестковых вяжущих для реставрационных работ. Рассмотреть совместимость компонентов реставрационных растворов на основе воспроизводимости их основных характеристик, таких как минералогический и химический состав, физико-механические свойства и долговечность. **Методы:** В работе использованы физико-химические методы исследования, а также методы сравнительного анализа в соответствии с руководящими принципами ГОСТ 125—2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия». **Результаты:** Показано, что введение метаксаолина в составы вяжущих обеспечивает повышение прочности камня вяжущего. Оптимальное количество метаксаолина составляет 20 % в гипсоизвестковой смеси. Экспериментально установлено, что увеличение содержания Al_2O_3 в метаксаолине от 39 до 44 % ведет к возрастанию ранней прочности при сжатии камня из модифицированного гипсоизвесткового вяжущего. Повышение содержания Al_2O_3 приводит к возрастанию прочностных характеристик. **Практическая значимость:** Проведенные исследования демонстрируют, что такие показатели, как средний размер частиц, удельная поверхность, оказывают влияние на гидравлическую активность пуццолановой добавки. Качество высокоактивных метаксаолинов находится в прямой зависимости от степени чистоты каолина. Однако добавки могут различаться массовым содержанием оксидов, в частности содержанием основных оксидов SiO_2 и Al_2O_3 . Использование высокоактивных метаксаолинов в составах гипсоизвестковых вяжущих позволяет реставрировать памятники архитектуры.

Ключевые слова: Гипс, известь, метаксаолин, пуццолановая активность, модифицированное вяжущее.

Введение

Растворы на основе гипса использовались в казенном и дворцовом строительстве в Санкт-Петербурге в XVIII–XIX вв. Смеси на основе извести и гипса широко использовались не только для швов наружных стен, но и оштукатуривания исторических зданий [1, 2].

Данные строительные материалы постоянно подвергаются износу по различным причинам, что требует разработки программы

восстановления. В течение прошлого века растворы на гипсовой основе из древних кладок были заменены портландцементными, что нанесло еще больший ущерб этим каменным конструкциям [3, 4].

Известно, что как старые, так и новые (реставрационные) материалы должны иметь одинаковые характеристики. Совместимость компонентов нового ремонтного раствора для реставрационных работ и оригинального должна основываться

на воспроизводимости его основных характеристик, таких как минералогический и химический состав, физико-механические свойства и долговечность [5–7].

Преимуществами гипсоизвестковых строительных растворов по сравнению с гипсовыми растворами являются благоприятное схватывание, улучшение обрабатываемости, большая адгезия, более высокая начальная и конечная прочность на сжатие, возрастание долговечности с течением времени [8–10].

Активные минеральные добавки в реставрационных растворах применяют как средство повышения стабильности структуры искусственного камня на основе воздушного вяжущего. В качестве активных минеральных добавок для реставрационных растворов используют традиционные пуццоланы, такие как зола-унос, микрокремнезем, доменные гранулированные шлаки и натуральные пуццоланы (высокоактивный метакаолин (ВМК), пемза, перлит, опока) вместе с новыми пуццоланами, включая молотое стекло (высокощелочное и низкощелочное) и измельченную золу [11, 12].

Самое раннее сообщение об экспериментах с ВМК в консервации относится к 1990-м годам, когда на Международном конгрессе RILEM/UNESCO в 1993 г. был заслушан доклад «Интерес к искусству метакаолина, к сохранению камня и других материалов». ВМК, являясь прокаленной при высоких температурах глиной, представляет собой *обновленную версию* древнего строительного материала.

Присутствие ВМК в известковой смеси приводит к образованию гидратированных фаз, таких как CSH, CASH и CASH. ВМК является компонентом, который приводит к образованию пор с радиусом от 0,01 до 0,1 мкм [13, 14]. Это семейство пор присутствует только в растворах, приготовленных с содержанием ВМК 20 % от общего количества вяжущего, в то время как система

пор в растворах с содержанием ВМК 10 % ближе к системе воздушных известковых растворов без добавок. Добавление 20 % ВМК также приводит к большему повышению прочности.

Проведенные авторами исследования демонстрируют, что такие показатели, как средний размер частиц, удельная поверхность, оказывают влияние на гидравлическую активность пуццолановой добавки. Качество ВМК находится в прямой зависимости от степени чистоты каолина. Однако добавки могут различаться массовым содержанием оксидов, в частности содержанием основных оксидов SiO_2 и Al_2O_3 .

Анализу влияния химического состава ВМК на физико-механические свойства камня из модифицированного гипсоизвесткового вяжущего посвящено данное научно-экспериментальное исследование.

Материалы, методы и принципы исследования

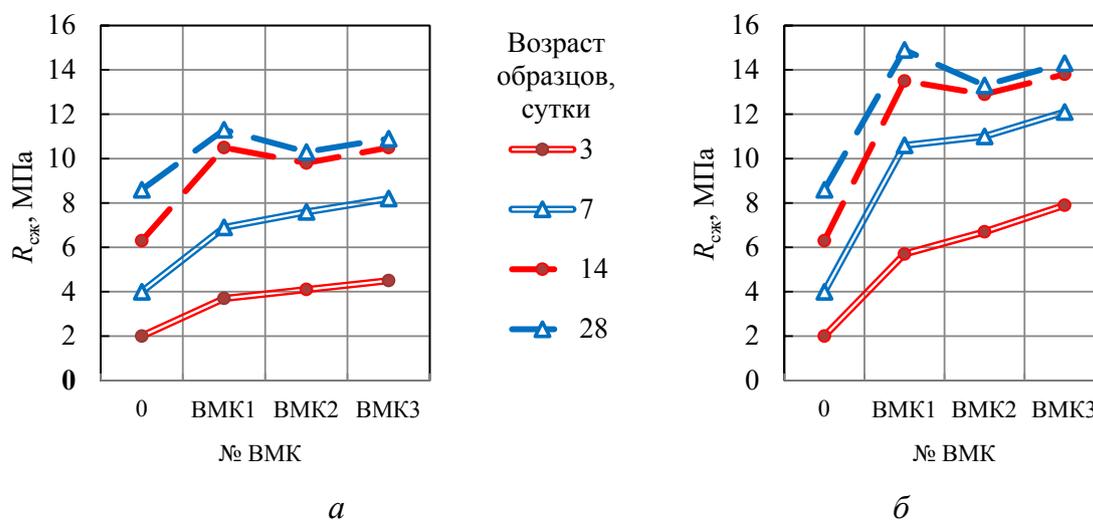
1. Смешанное вяжущее приготовлено с использованием гипса марки Г-6Б ООО «Майкопгипсстрой», извести строительной гидратной ГОСТ 9179—77 (Угловский известковый комбинат). Одинаковое водотвердое отношение вяжущего урегулировано введением суперпластификатора С-3 ООО «Суперпласт» по ТУ 5745-004-43184789-05.

2. Для оценки эффективности метакаолинов, присутствующих на отечественном рынке, сравнивали метакаолины разных производителей:

- Metacem-85 (Индия) — ВМК-1;
- ЗАО «Пласт-Рифей» (Россия) — ВМК-2;
- ООО «Мета-Д» (Украина) — ВМК-3.

3. В работе использованы физико-химические методы исследования, а также методы сравнительного анализа.

4. Исследование соответствует руководящим принципам ГОСТ 125—2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия».



Кинетика изменения прочности на сжатие камня из гипсоизвесткового вяжущего, модифицированного ВМК разного химического состава: при количестве ВМК в смеси вяжущего: *а* — 10 мас.%; *б* — 20 мас.%

Таблица 1. Основные характеристики тонкодисперсных активных добавок

ВМК	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, см ² /г	Пуццолановая активность (мг Са(ОН) ₂ /г)	Содержание оксидов, мас.%								
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
ВМК-1	1,5	12000	~	56,8	38,4	1,0	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0
ВМК-2	1	10000	~	50,7	41,8	0,6	0,4	след	0,1	0,8	0	0,5
ВМК-3	1	10000	~	53,4	43,8	0,75	0	0,45	0	0	0	0

Обсуждение

Основные характеристики использованных метаксаолинов представлены в табл. 1.

Для установления вероятности повышения (понижения) скорости набора прочности камня в настоящей работе были исследованы смеси из гипсоизвесткового вяжущего, модифицированного метаксаолинами разного химического состава при водотвердом отношении, равном 0,56. Содержание компонентов гипс — известь — ВМК составляло 78 — 12 — 10 мас.% и 68 — 12 — 20 мас.% соответственно. Опробованы ВМК, содержание в которых Al₂O₃ составляло: 38,4; 41,8 и 43,8 %. Произведены испытания на прочность на образцах-балочках размером 40 × 40 × 160 мм. С-3 вводили в смесь в процессе предваритель-

ной подготовки вяжущего. Образцы тестировали в возрасте 3, 7, 14 и 28 суток.

Кинетика изменения прочности на сжатие камня из гипсоизвесткового вяжущего, модифицированного ВМК разного химического состава, представлена на рисунке.

Основные результаты

На основании экспериментальных данных установлено, что:

1. С увеличением количества всех трех ВМК, опробованных в смесях модифицированного гипсоизвесткового вяжущего, скорость набора ранней прочности камня возрастает (табл. 2).
2. Для образцов возраста 3 и 7 суток самые низкие показатели прочности камня на сжатие из

Таблица 2. Скорость набора прочности (МПа/сут) камня из гипсоизвесткового вяжущего, модифицированного ВМК разного химического состава

№ ВМК	Период (сутки)			
	0–3	3–7	7–14	14–28
без ВМК	0,67	0,5	0,33	0,16
Количество ВМК в смеси вяжущего 10 мас. %				
ВМК-1	1,23	0,8	0,51	0,06
ВМК-2	1,37	0,88	0,31	0,04
ВМК-3	1,5	0,93	0,33	0,03
Количество ВМК в смеси вяжущего 20 мас. %				
ВМК-1	1,9	1,22	0,41	0,1
ВМК-2	2,23	1,08	0,27	0,03
ВМК-3	2,63	1,05	0,24	0,04

вяжущего, модифицированного ВМК-1 с содержанием Al_2O_3 , равным 38,4 %, самые высокие — из вяжущего, модифицированного ВМК-3 с содержанием Al_2O_3 , равным 43,8 %.

3. Для образцов возраста 28 суток самый высокий показатель прочности камня на сжатие из вяжущего, модифицированного ВМК-1 с содержанием Al_2O_3 , равным 38,4 %, что, вероятно, свидетельствует о более высоком качестве этого ВМК, а также низком процентном содержании в нем примесей, самый низкий — из вяжущего, модифицированного ВМК-2.

4. Оксидами, составляющими основу ВМК, являются SiO_2 и Al_2O_3 ; анализ модульных характеристик применяемых в исследовании добавок выявил, что наивысшую корреляцию с показателем ранней прочности имеет модуль активности, т. е. отношение Al_2O_3 к SiO_2 .

Минералогический состав выявляет, что ВМК-1 богаче кварцем, тогда как ВМК-2 и ВМК-3 богаче каолиновыми минералами.

С химической точки зрения содержание кремнезема высокое для всех ВМК.

ВМК-3 характеризует самое высокое содержание оксида алюминия.

Заключение

Твердение камня на основе известкового вяжущего характеризуется длительным набо-

ром прочностных характеристик. Добавка ВМК повышает механические характеристики известковых и гипсоизвестковых смесей.

Тип использованного ВМК следует принимать во внимание, поскольку он обеспечивает разные результаты прочностных характеристик камня из-за различий в производственном процессе и сырье.

Все образцы из модифицированного ВМК гипсоизвесткового вяжущего имеют меньшую прочность, чем эквивалентные образцы из модифицированного ВМК цементного вяжущего. Этот факт, связанный с совместимостью реставрационной смеси с оригинальным компонентом, делает воздушное вяжущее, модифицированное ВМК, более подходящим для использования в работах по консервации памятников архитектуры.

Библиографический список

1. Носов К. С. Строительные растворы русских крепостей XVI–XVII вв. / К. С. Носов // Российская археология. — 2009. — № 1. — С. 152–161.
2. Пухаренко Ю. В. Реставрация исторических объектов с применением современных сухих строительных смесей / Ю. В. Пухаренко, А. М. Харитонов, Н. Н. Шангина и др. // Вестник гражданских инженеров. — 2011. — № 1. — С. 98–103.
3. Рахимов Р. З. Гипс в строительстве с древних веков до современности / Р. З. Рахимов // Academia. Архитектура и строительство. — 2021. — № 4. — С. 120–124.

4. Сафонова Т. Ю. Исторический опыт и современные перспективы производства метакАОлина в России и за рубежом / Т. Ю. Сафонова // ФЭН-Наука. — 2012. — № 3(6). — С. 15–16.
5. Сафонова Т. Ю. Структурообразование и твердение композиций с добавкой метакАОлина / Т. Ю. Сафонова // Сб. трудов I международной научно-практической конференции «Достижения и перспективы естественных и технических наук». — Ставрополь. — 2012. — С. 3–8.
6. Сафонова Т. Ю. Влияние реактивного пуццолана на свойства смешанного воздушного вяжущего / Т. Ю. Сафонова // Вестник гражданских инженеров. — 2012. — № 2(31). — С. 174–179.
7. Шангина Н. Н. Особенности производства и применения сухих строительных смесей для реставрации памятников архитектуры / Н. Н. Шангина, А. М. Харитонов // Сухие строительные смеси. — 2012. — С. 45–47.
8. Cotrim H. Freixo palace: rehabilitation of decorative gypsum plasters / H. Cotrim, M. R. Veiga, J. Brito // Construction and Building Materials. — 2008. — Vol. 22(1). — Pp. 41–49.
9. Gameiro A. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing / A. Gameiro, A. S. Silva, R. Veiga et al. // Thermochemica Acta. — 2012. — Vol. 535. — Pp. 36–41.
10. Romera J. I. Assessment of the physico-mechanical behavior of gypsum-lime repair mortars as a function of curing time / J. I. Romera, S. Martinez-Ramirez, P. Lapuente et al. // Environmental Earth Sciences. — 2013. — Vol. 70. — P. 1605–1618.
11. Slavid I. Development and evaluation of a lime-metakaolin grout / I. Slavid, M. L. Thomson, J. Wathne et al. // Proceedings of the 3rd Historic Mortars Conference. HMC13. — 2013. — University of the West of Scotland. Glasgow. — Pp. 1–7.
12. Velosa A. Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortar characteristics / A. Velosa, F. Rocha, R. Veiga // Acta Geodynamica et Geomaterialia. — 2009. — Vol. 6.(153). — Pp. 121–126.
13. Ventola L. Traditional organic additives improve lime mortars: new old materials for restoration and building natural stone fabrics / L. Ventola, M. Vendrell, P. Giraldez et al. // Construction and Building Materials. — 2011. — Vol. 25(8). — Pp. 3313–3318.
14. Proceedings of the 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop. 22–24 September. — 2010. — Prague. Czech Republic. — Pp. 917–926.

Дата поступления: 02.10.2023

Решение о публикации: 27.11.2023

Контактная информация:

КАЗАНСКАЯ Лилия Фаатовна — д-р техн. наук,
проф.; yalifa@inbox.ru

СМЕТАНИН Алексей Алексеевич — аспирант
кафедры «Строительные материалы и технологии»;
citysell1@gmail.com

Mechanical Characteristics of Restoration Solutions When Metacaolines Are Used in Their Compositions

L. F. Kazanskaya, A. A. Smetanin

Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University, 9, Moskovsky pr., Saint Petersburg, 190031, Russian Federation

For citation: Kazanskaya L. F., Smetanin A. A. Mechanical Characteristics of Restoration Solutions When Metacaolines Are Used in Their Compositions // *Proceedings of Petersburg Transport University*, 2023, vol. 20, iss. 4, pp. 853–859. (In Russian). DOI: 10.20295/1815-588X-2023-4-853-859

Summary

Purpose: To analyze the possibility of using highly active metacaolines in the compositions of gypsum-lime binders for restoration work. To consider the compatibility of the components of restoration solutions based on the reproducibility of their main characteristics, such as mineralogical and chemical composition, physical and mechanical properties and durability. **Methods:** The work uses physico-chemical research methods, as well as methods of comparative analysis, in accordance with the guidelines of GOST 125-2018 “Gypsum binders. Technical conditions”. **Results:** It is shown that the introduction of metacaolin into the binder compositions provides an increase in the strength of the binder stone. The optimal amount of metacaolin is 20% in a gypsum-lime mixture. It has been experimentally established that an increase in the content of Al_2O_3 in metacaolin from 39 to 44% leads to an increase in the early compressive strength of a stone made of modified gypsum-lime binder. An increase in the content of Al_2O_3 leads to an increase in strength characteristics. **Practical significance:** The conducted studies demonstrate that such indicators as the average particle size, specific surface area, have an impact on the hydraulic activity of the pozzolan additive. The quality of highly active metakaolins is directly dependent on the degree of purity of kaolin. However, additives may differ in the mass content of oxides, in particular the content of the main oxides SiO_2 and Al_2O_3 . The use of highly active metacaolines in the compositions of gypsum-lime binders makes it possible to restore architectural monuments.

Keywords: Gypsum, lime, metacaolin, pozzolan activity, modified binder.

References

1. Nosov K. S. Stroitel'nye rastvory russkikh krepostej XVI–XVII vv. [Mortars of Russian fortresses of the XVI–XVII centuries]. *Rossiyskaya arheologiya* [Russian Archaeology]. 2009, Iss. 1, pp. 152–161. (In Russian)
2. Puharenko Yu. V. Restavraciya istoricheskikh ob'ektov s primeneniem sovremennykh suhikh stroitel'nykh smesej [Restoration of historical objects using modern dry building mixes]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2011, Iss. 1, pp. 98–103. (In Russian)
3. Rahimov R. Z. Gips v stroitel'stve s drevnih vekov do sovremennosti [Gypsum in construction from ancient centuries to the present]. *Academia. Arhitektura i stroitel'stvo* [The academy. Architecture and construction]. 2021, Iss. 4, pp. 120–124. (In Russian)
4. Safonova T. Yu. Istoricheskij opyt i sovremennye perspektivy proizvodstva metakaolina v Rossii i za rubezhom. [Historical experience and modern prospects of metacaolin production in Russia and abroad]. *FEN-Nauka* [FEN-Science]. 2012, Iss. 3(6), pp. 15–16. (In Russian)
5. Safonova T. Yu. Strukturoobrazovanie i tverdenie kompozicij s dobavkoj metakaolina. [Structure formation and hardening of compositions with the addition of metakaolin]. *Sb. trudov I mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii “Dostizheniya i perspektivy estestvennykh i tekhnicheskikh nauk”* [Proceedings of the I International Scientific and Practical Conference “Achievements and prospects of natural and technical sciences”]. Stavropol', 2012, pp. 3–8. (In Russian)

6. Safonova T. Yu. Vliyaniye reaktivnogo puccolana na svoystva smeshannogo vozdushnogo vyazhushchego [The effect of reactive pozzolan on the properties of a mixed air binder]. *Vestnik grazhdanskih inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2012, Iss. 2(31), pp. 174–179. (In Russian)
7. Shangina N. N. Osobennosti proizvodstva i primeniya suhikh stroitel'nykh smesey dlya restavratsii pamyatnikov arhitektury [Features of production and application of dry building mixes for restoration of architectural monuments]. *Suhie stroitel'nye smesi* [Dry building mixes]. 2012, Iss. 3, pp. 35–38. (In Russian)
8. Cotrim H., Veiga M. R., Brito J. Freixo palace: rehabilitation of decorative gypsum plasters. *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22(1), pp. 41–49.
9. Gameiro A., Silva A. S., Veiga R. et al. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta*, 2012, vol. 535, pp. 36–41.
10. Romera J. I., Martinez-Ramirez S., Lapuente P. et al. Assessment of the physico-mechanical behavior of gypsum-lime repair mortars as a function of curing time. *Environmental Earth Sciences*, 2013, vol. 70, pp. 1605–1618.
11. Slavid I., Thomson M. L., Wathne J. et al. Development and evaluation of a lime-metakaolin grout. Proceedings of the 3rd Historic Mortars Conference. HMC13. 2013. University of the West of Scotland. Glasgow, pp. 1–7.
12. Velosa A., Rocha F., Veiga R. Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortar characteristics. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2009, vol. 6(153), pp. 121–126.
13. Ventola L., Vendrell M., Giraldez P. et al. Traditional organic additives improve lime mortars: new old materials for restoration and building natural stone fabrics. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25(8), pp. 3313–3318.
14. Proceedings of the 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop. 22–24 September, 2010, Prague, Czech Republic, pp. 917–926.

Received: October 02, 2023

Accepted: November 27, 2023

Author's information:

Liliya F. KAZANSKAYA — Dr. Sci. in Engineering, Professor; yalifa@inbox.ru

Aleksey A. SMETANIN — Postgraduate Student of the Department “Building Materials and Technologies”; citysell1@gmail.com