

Т.Є. Марків, М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька, Т.М. Круць, Ю.Л. Новицький  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра будівельного виробництва

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ВОЛОКНИСТОЦЕМЕНТНИХ ВИРОБІВ

© Марків Т.Є., Саницький М.А., Кропивницька Т.П., Круць Т.М., Новицький Ю.Л., 2013

Досліджено вплив технологічних факторів на властивості волокнистоцементних виробів. Встановлено взаємозв'язок мікроструктури та міцності цементної матриці з показниками середньої густини, вологісних деформацій і короблення волокнистоцементних листів.

**Ключові слова:** луѓи, волокнистоцементні вироби, клінкер, сингеніт, портландцемент.

The influence of technological factors on the properties of fibre cement articles is investigated. The research reveals an interconnection between microstructure and strength of the cement matrix with the average density, moisture deformation and warping of fibre cement sheets.

**Key words:** alkali, fibre cement articles, clinker, singenite, Portland cement.

### Постановка проблеми

Технологія виготовлення волокнистоцементних виробів має суттєві відмінності порівняно з іншими технологіями отримання будівельних матеріалів. Мокрий спосіб формування волокнистоцементних виробів передбачає використання суспензій з невисоким вмістом твердої фази ( $T:V=0,08-0,12$ ). Суспензія повинна характеризуватися хорошою фільтрувальністю, для чого необхідна невисока дисперсність портландцементу, але водночас частинки портландцементу повинні бути настільки дрібними, щоб достатньо швидко гідратуватися і добре утримуватися волокнами. Тому для виробництва волокнистоцементних листів використовують спеціальний портландцемент, в якому обмежується кількість дрібних ( $<5$  мкм) і крупних (60–80 мкм) фракцій. Питома поверхня такого портландцементу повинна становити 220–320 м<sup>2</sup>/кг. У технологічному процесі відбувається замкнутий цикл використання води. Технологічна вода, що видаляється з суспензії, повертається у виробництво, внаслідок чого приготування волокнистоцементної маси відбувається з використанням води, насиченої вапном та гіпсом. Така вода з рекуператора та відстійника може характеризуватися також підвищеним вмістом іонів калію, які накопичуються в результаті поступового його вимивання з волокнистоцементної суспензії. Це зумовлено тим, що при одержанні основного компонента портландцементу – клінкеру – все частіше використовуються альтернативні види палива, які призводять до підвищення вмісту лужних оксидів, а саме калію, що може спричинити деструктивні явища в цементній матриці будівельних виробів [1–3]. Особливо це стосується таких дисперсно-армованих композиційних матеріалів, як волокнистоцементні вироби. Одержання виробів з необхідними механічними і експлуатаційними характеристиками при мінімізації матеріальних, трудових та енергетичних затрат з врахуванням “життєвого циклу” будівельних конструкцій значною мірою визначається будівельно-технічними властивостями цементної матриці.

Тому актуальними з теоретичного та практичного поглядів є дослідження, спрямовані на вивчення впливу технологічних факторів на властивості волокнистоцементних виробів.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Протягом останніх років термічна утилізація відходів промисловості, шин та ін., а також використання високосірковмісних палив у цементних печах набуває все більшого поширення. Ці

зміни призвели до підвищення вмісту лугів та сульфатів у портландцементному клінкері, які впливають на хімічні, мінералогічні, фізико-механічні характеристики клінкеру та портландцементів на його основі [4].

Дослідженнями Одлера і Вонемана [5] показано, що луги можуть впливати на гідратацію та властивості портландцементів у різний спосіб, залежно від того, чи вони присутні в структурі клінкерних мінералів, чи в формі сульфатів. Процеси гідратації трикальцієвого алюмінату, а відповідно і цементу сповільнюється в портландцементях на основі клінкеру з підвищеним вмістом натрію оксиду і прискорюється при підвищеному вмісті калію оксиду. Згідно із [6] підвищений вміст калію оксиду в клінкері при проходженні процесів гідратації може бути причиною формування мінералу сингеніту  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , котрий призводить до деструктивних явищ у цементному тісті на ранніх стадіях структуроутворення.

Узагальнення результатів досліджень у напрямі будівельного матеріалознавства свідчить про можливість досягнення нормованих фізико-технічних показників волокнистоцементних виробів за допомогою контролю та системного підходу до регулювання вмісту лужних оксидів у технологічному процесі виробництва волокнистоцементних виробів.

**Метою роботи** є дослідження впливу технологічних факторів на властивості волокнистоцементних виробів.

### Методи досліджень і матеріали

При проведенні експериментів використано портландцементні клінкери мокрого та сухого способів виробництва, портландцементи ПЦ I-500-Н, ПЦ II/A-Ш-400-Н, а також портландцемент для азбестоцементних виробів ПЦА ТУ У 26.5-00030937-014-2001 ПАТ “Івано-Франківськцемент”.

Хімічний склад осаду технологічної води досліджували рентгеноспектрометром ARL 9800 XP. Для визначення фазового складу використовували рентгенофазовий аналіз. Для дослідження морфології поверхні волокнистоцементних виробів та їх мікрозондового рентгеноспектрального аналізу використано растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР. Водовідділення портландцементів визначали згідно із ДСТУ Б.В. 2.7-186:2009.

### Результати досліджень

Сучасне виробництво таких композиційних матеріалів як волокнистоцементні вироби – це складний багатостадійний процес, в якому правильний вибір технологічних параметрів та якість портландцементної матриці значною мірою визначає довговічність одержаних виробів листових хвилястих, а також будівель і споруд.

Застосування портландцементів, одержаних з використанням альтернативних видів палива, може вимагати внесення змін до технологічних регламентів виробництва виробів. Від властивостей портландцементу та технології виготовлення волокнистоцементних виробів залежить їх довговічність.

Для вивчення впливу технологічних факторів на фізико-механічні властивості портландцементу для волокнистоцементних виробів досліджено технологічну воду. Хімічний склад технологічної води наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Хімічний склад осаду технологічної води (С = 2,5 %)**

Місце відбору	Вміст оксидів, мас. %							
	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	Rb <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Рекуператор ЛФМ	44,3	31,9	3,04	7,98	0,517	1,22	0,163	880 ppm
Відстійник	44,2	28,5	4,63	9,16	0,561	0,786	0,151	810 ppm
Зволожувач	52,5	25,3	8,39	2,67	0,864	0,526	0,213	0,205

З наведених результатів досліджень видно, що вода з рекуператора та вода з відстійника, яка використовується в технологічному процесі приготування волокнистоцементної суміші, може характеризуватися підвищеним вмістом  $K_2O$ , який накопичується в результаті поступового вимивання калійвмісних сполук з волокнистоцементної суміші при формуванні листів на сітчастому циліндрі листоформувальної машини. Вміст  $K_2O$  у воді зволожувача вищий на 18% порівняно з його вмістом в технологічній воді з рекуператора та відстійника.

Дослідженнями фазового складу (рис. 1) встановлено, що даний осад технологічної води характеризується лініями, які відповідають арканіту ( $d/n=0,419; 0,374; 0,338; 0,300; 0,288; 0,241; 0,221; 0,208$  nm) та сингеніту ( $d/n=0,315; 0,285$  nm).

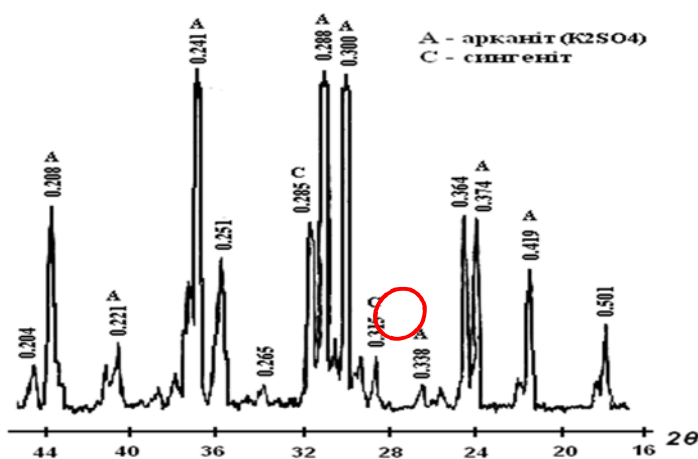


Рис. 1. Дифрактограма осаду технологічної води ( $C=2,5$  %)

У технології виготовлення азбестоцементних виробів важливе значення має фільтрувальна здатність суспензії. Як видно з рис. 2, найвищий коефіцієнт водовідділення (об'ємний)  $K_v = 30,3$  %, який характеризує водовідділення цементної суспензії, має портландцемент ПЦ П/А-Ш-400 внаслідок недостатньої водоутримувальної здатності доменного гранульованого шлаку. Коефіцієнт водовідділення портландцементу ПЦ І-500-Н нижчий і становить 13,7%, що зумовлено високою тониною розмелювання ( $A_{008}=3,1$  мас.%) і швидкою коагуляцією суспензії.

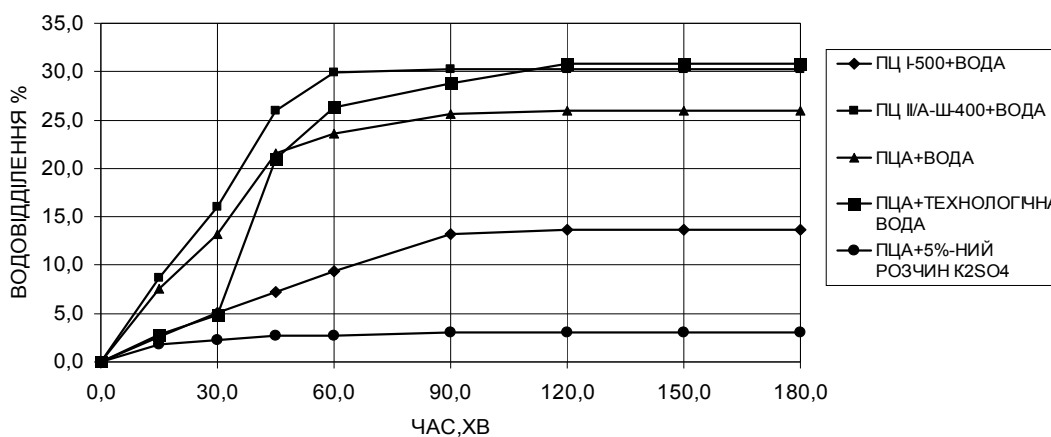


Рис. 2. Кінетика водовідділення портландцементів

Портландцемент для азбестоцементних виробів, затворений звичайною водою, характеризується високим коефіцієнтом водовідділення  $K_v = 26$  %, що зумовлено зниженням тонини розмелювання ( $A_{008}=9,2$  мас.%). Це зумовлює зменшення поверхневої енергії і, як наслідок, послаблення дії електростатичних сил. При затворенні портландцементу ПЦА технологічною водою, що містить 1 мас.% калію сульфату, протягом 30 хв проходить інтенсивна коагуляція, зумовлена утворенням мінералу сингеніту.

Потім посилюється водовідділення цементної суспензії, яке досягає 30,8 %. При замішуванні такого портландцементу з 5%-м розчином калію сульфату, який інтенсивно взаємодіє з гіпсом, відбувається швидка коагуляція з утворенням стабільної структури, що складається із окремих агломератів. При цьому коефіцієнт водовідділення знижується до 3,1 %.

Температура та кінетика гідратації портландцементу має важливе значення під час вибору тривалості та режиму тепловологої обробки при виробництві волокнистоцементних виробів. Водночас вимивання гіпсу з азбестоцементної суспензії впливає на процеси гідратації та кінетику тужавіння та тверднення портландцементу ПЦА. Присутність лужних оксидів та недостатня кількість двоводного гіпсу може викликати нестабільність термінів тужавіння та впливати на температуру гідратації портландцементу. Як видно з рис. 3, при замішуванні портландцементу ПЦА звичайною водою максимальної температури гідратації ( $T = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) досягають через 10 год, а з використанням технологічної води ( $C=2,5\text{ мас.}\%$ ) температура зростає до  $89\text{ }^{\circ}\text{C}$  через 8 год. Додавання до технологічної води додатково  $2,5\text{ мас.}\%$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  прискорює кінетику тепловиділення на 4–5 год та ще більше підвищує температуру ( $T = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

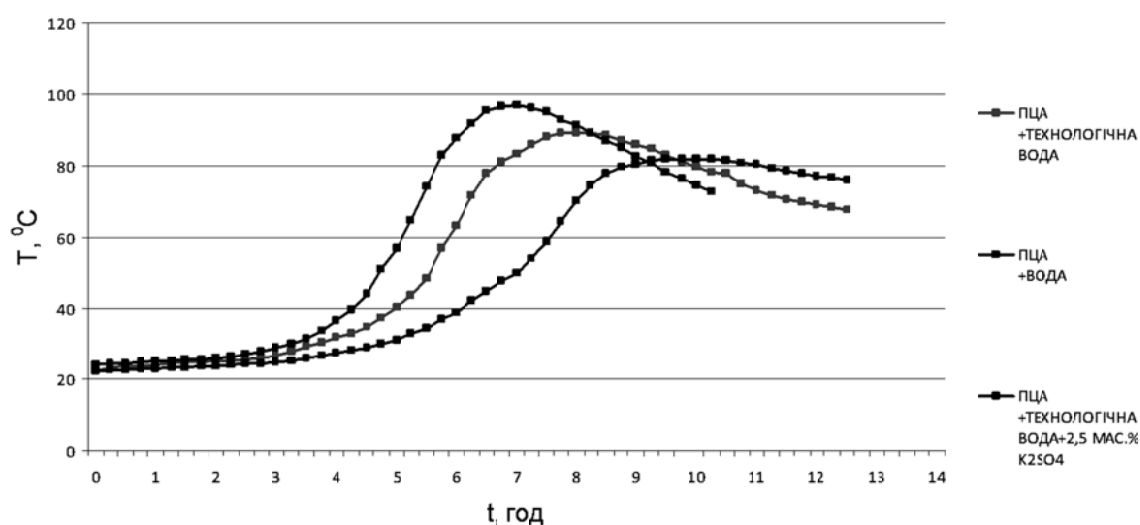


Рис. 3. Зміна температури в камені портландцементу ПЦА залежно від вмісту калію сульфату у воді замішування

Для встановлення закономірностей впливу вмісту лужних оксидів на властивості волокнистоцементних виробів досліджено волокнистоцементні листи профілю 40/150-8: свіжовідформовані через 2 місяці та 1 рік зберігання на складі.

Вивчення фазового складу та генезису мікроструктури цементної матриці волокнистоцементних виробів відкриває шлях до наукового прогнозування їх довговічності. За результатами термічного аналізу зразків з підвищеним вмістом лужних оксидів через два роки експлуатації вміст  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{CaCO}_3$  становить відповідно 8,2 і 14,5%. Процесу карбонізації сприяє значна пористість азбестоцементу, що представляє собою капілярно-пористу систему. З іншого боку, азбестоцемент – це тонкоармований цементний камінь (рис. 4, а), зміцнення контактів якого з волокнами відбувається за рахунок гідратних фаз, переважно гідросилікатів кальцію. Частина гідратів росте на поверхні азбестових волокон і вони зв'язують їх з продуктами гідратації портландцементу, забезпечуючи міцний контакт волокон з цементною матрицею. У структурі безазбестових волокнистоцементних виробів поєднуються довгі синтетичні полівінілспиртові волокна та сульфатна целюлоза відповідно з високим і низьким модулем пружності (рис. 4, б), що призводить до ущільнення цементної матриці та забезпечує пружно-в'язкий характер руйнування таких листових виробів.

Фізико-механічні показники волокнистоцементних листів, а також їх водонепроникність та довговічність значною мірою визначаються значенням середньої густини, зокрема за підвищення середньої густини азбестоцементу в висушеному стані  $\rho_{\text{сер}}$  знижується пористість та водопоглинання виробів (табл. 2). Своєю чергою,  $\rho_{\text{сер}}$  залежить від сировини та технологічних умов виготовлення виробів і зростає за використання високоалітових цементів при обмеженому вмісті трикальцієвого алюмінату, а також при зменшенні товщини та інтенсифікації зневоднення первинного шару на круглосітчастих машинах. Із збільшенням ступеня гідратації цементу в процесі тверднення азбестоцементу середня густина також збільшується, при цьому пропорційно знижується водопоглинання  $W_m$ .

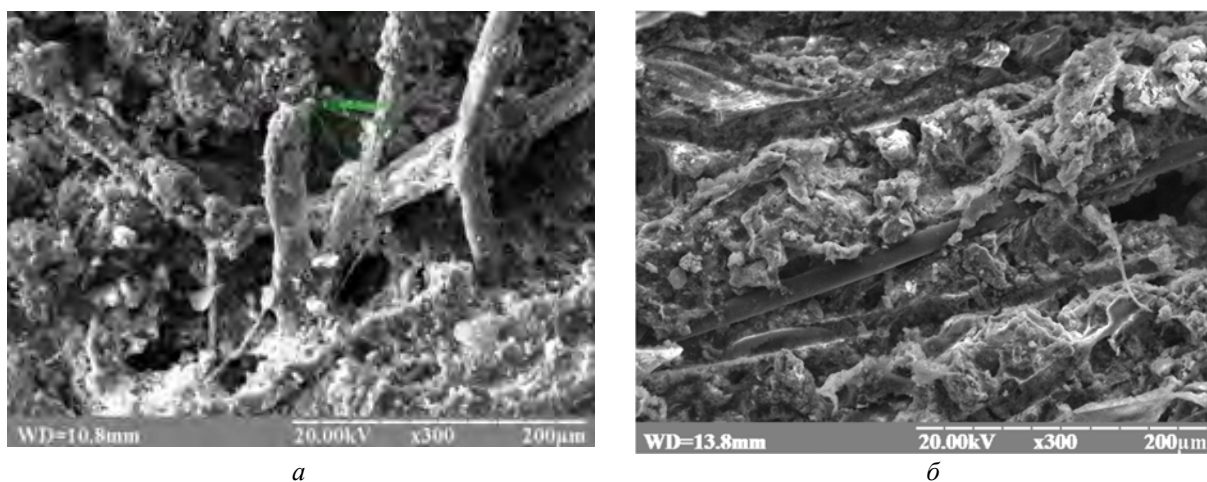


Рис. 4. Мікроструктура поверхні сколу волокнистоцементних виробів з вмістом хризотил-азбесту (а) та синтетичного волокна (б)

Таблиця 2

**Фізичні властивості волокнистоцементних листів профілю 40/150-8**

Термін та умови зберігання	$\rho_{\text{сер}}$ , г/см <sup>3</sup>	$W_m$ , %	$P_{\Sigma}$ , %	$P_v$ , %	$P_z$ , %
2 міс на складі	1,77	14,7	36,5	26,1	10,4
1 рік на складі	1,80	14,0	34,7	25,3	9,4

Згідно із даними хімічного аналізу (табл. 3), волокнистоцементні листи характеризуються вмістом калію оксиду 0,226...0,377 мас.%, чого досягають контролем технологічного процесу. Підвищення вмісту калію оксиду може спричинити утворення більшої кількості сингеніту на стадії формування первинного шару азбестоцементу на круглосітчастих машинах, що викликає зростання водопотреби та водоутримуючої здатності, зниження фільтрувальної здатності, а в кінцевому результаті – збільшення пористості цементної матриці.

Таблиця 3

**Хімічний склад волокнистоцементних листів**

Термін та умови зберігання	Вміст оксидів, мас. %					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ВПП
2 міс на складі	46,6	22,3	4,14	0,377	2,03	12,4
1 рік на складі	47,9	22,8	4,10	0,226	1,82	13,9

Поряд із деформаціями при поперемінному нагріванні та односторонньому змочуванні листових волокнистоцементних виробів проявляється явище короблення. Через рівномірне набухання зволоженої поверхні лист вигинається за дугою кола постійного радіуса, що і характеризує короблення азбестоцементу. Найбільшому впливу при зміні вологості піддається зовнішня частина листа. Під час інтенсивного зволоження висушеної поверхні вода проходить до протилежного боку листа. Явище короблення можна пояснити нерівномірною густиною відформованих волокнистоцементних листів. Перші шари, що накладаються на тверду поверхню форматного барабану, щільніші ніж наступні. Внаслідок цього густина азбестоцементного листа зменшується за його товщиною від гладкого боку (перші шари, накладені на форматний барабан) до нерівного з відбитком сукна.

Короблення зразків хвилястих листів розміром 0,2 x 1,13 м визначали на спеціальному стенді (рис. 5). Встановлено, що для зразків азбестоцементу, нагрітих до температури 80–90 °С, після змочування поверхні водою величина стріли прогину зростає і протягом 5 хв може досягати 25...28 мм, а при підвищеному вмісті лужних оксидів – навіть до 35 мм.

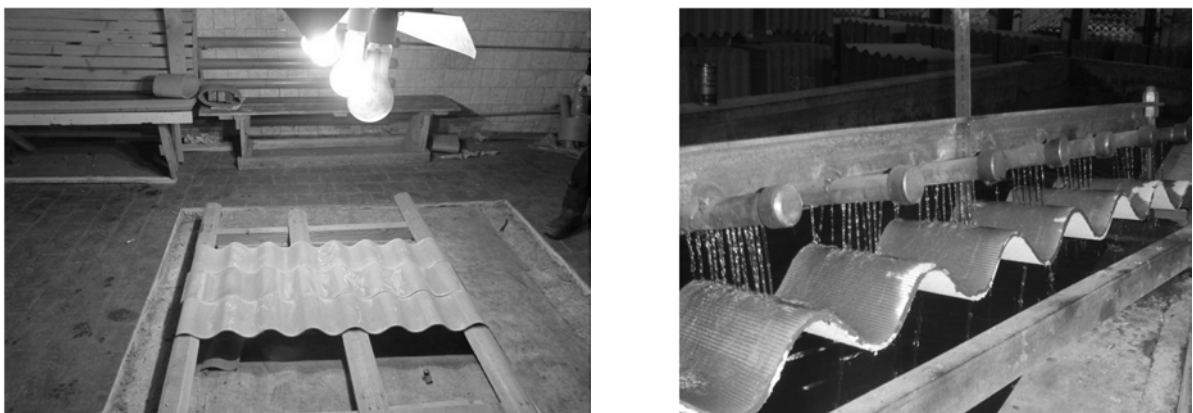


Рис. 5. Визначення короблення волокнистоцементних хвилястих листів

Головним показником, що визначає несучу здатність виробів волокнистоцементних листових, є границя міцності на розтяг при згині, тому що в будівельних конструкціях листи хвилясті піддаються в основному дії згинальних навантажень. Як видно з табл. 4, листи волокнистоцементні хвилясті за показниками міцності на згин (17,9 МПа) та ударної в'язкості (1,9 кДж/м<sup>2</sup>) відповідають нормативним вимогам, що разом із значеннями зосередженого штампового навантаження листів хвилястих 4000 Н та моменту згину на 1 м довжини при розтягу (43,5–77,7 Н.м) визначає їхні показники надійності. Водонепроникність задовольняє вимоги, а марка за морозостійкістю азбестоцементних виробів при залишковій міцності не менше 90 % становить F100.

Дослідженнями вологісних деформацій волокнистоцементних зразків встановлено, що після 50 циклів поперемінного зволоження і висихання поперечні деформації листів змінюються циклічно в межах 1,6–1,8 мм/м, проте при надлишковому вмісті калію сульфату залишкові деформації листів зростають до 3,0–3,2 мм/м.

Для безазбестових хвилястих листів, що випускаються згідно із EN 494, при середній густині 1,45–1,55 г/см<sup>3</sup> (норма не менше 1,40 г/см<sup>3</sup>) зосереджене штампове навантаження на 1 м ширини для проміжку 1,1 м змінюється в межах 2900–3000 Н, момент згину на 1 м довжини при розтягу складає 43,5–44,5 Н.м, ударна в'язкість – 1,5 кДж/м<sup>2</sup>. Морозостійкість листів при залишковій міцності не менше 70 % становить F100.

Волокнистоцементні вироби надійні та довговічні, мають низьку теплопровідність, значну морозостійкість, пожежобезпечні (належать до групи негорючих матеріалів), стійкі до дії високих та низьких температур, агресивної дії навколишнього середовища, сонячної радіації, перепадів вологості, снігових навантажень, не схильні до корозії та гниття, добре захищають від шуму, дощу та вітру.

**Фізико-механічні показники волокнистоцементних листів  
профілю 40/150-8 ДСТУ Б В.2.7-53-96**

Найменування показника	Технічні вимоги (не менше)	Фактичне значення
Зосереджене штампове навантаження, кН	1,75	4,0
Границя міцності на згин, МПа	16,0	17,9
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,60	1,70
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	1,4	1,9
Водонепроникність, год	24	відповідає
Морозостійкість:		
- кількість циклів поперемінного заморожування та відтавання без помітних ознак руйнування	100	100
- залишкова міцність, %	70	90

**Висновок**

У результаті проведених досліджень вивчено вплив технологічних факторів на властивості волокнистоцементних виробів. Встановлено взаємозв'язок мікроструктури та міцності цементної матриці з показниками середньої густини, вологісних деформацій і короблення волокнистоцементних листів. Поєднання в структурі безазбестових волокнистоцементних виробів штучних волокон з високим і низьким модулем пружності забезпечує пружно-в'язкий характер руйнування та їх довговічність.

1. Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H. Sustainable cement production-present and future // *Cement and Concrete Research*. – V. 41. – 2011. – P. 642–650. 2. Саницький М.А., Марків Т.Є., Круць Т.М. Волокнистоцементні вироби на основі портландцементу, одержаного з використанням вторинних паливних матеріалів // *Будівельні матеріали та вироби*. – 2011. – №4(69). – С.3–8. 3. Будівельно-технічні властивості цементів, одержаних з використанням альтернативного палива // Т.М. Круць, Т.Є. Марків, М.А. Саницький, О.В. Ушеров-Маршак, А. Кабусь / *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”*. – 2011. – С. 326–330. 4. Енергетичне використання горючих відходів у цементній промисловості // М.А. Саницький, Т.Є. Марків, Ю.Л. Новицький, Т.М. Круць / *Будівельні матеріали та вироби*. – №5 (52). – 2008. 5. Odler I., Wonnemann R. Effect of alkalies on Portland cement hydration // *Cement and Concrete Research*. – V. 13. – 1983. – P. 477–482. 6. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, В. Бернд; [пер. с нем. А. Тулаганова]; под ред. П. Кривенко. – К., 2008. – 480 с.