

Б. Б. Чеканський, І. В. Луцюк, Р. М. Яремчук
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ БЕЗКЛІНКЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ ЗА ВИСОКИХ ВОДОТВЕРДИХ ВІДНОШЕНЬ

© Чеканський Б. Б., Луцюк І. В., Яремчук Р. М., 2017

Розглянуто основні причини зсідання мінеральних в'язучих матеріалів та виробів на їх основі, зокрема неавтоклавного ніздрюватого бетону. Досліджено фізико-механічні показники гіпсо-вапняного каменю за різних водотвердих відношень і вплив вмісту метакАОліну на експлуатаційні характеристики в'язучого. За допомогою оптичного мікроскопа визначено зміну відносного розширення композиційного каменю у часі. Методом РФА встановлено основні кристалічні фази у системах гіпсо-вапно та гіпсо-вапно-метакАОлін. Проведено диференційно-термічний аналіз композиційного каменю та розраховано кількості окремих продуктів тверднення.

Ключові слова: будівельний гіпс, негашене вапно, метакАОлін, портландит, кальцит, етрингіт, ніздрюватий бетон.

B. B. Chekanskyi, I. V. Lutsyuk, R. M. Yaremchuk

THE STRUCTURE FORMATION FEATURES OF WITHOUT CLINKER COMPOSITE BINDERS AT HIGH WATER/BINDER RATIOS

© Chekanskyi B., Lutsyuk I., Yaremchuk R., 2017

The main reasons of shrinkage of mineral binder materials and products based on them, in particular non-autoclaved cellular concrete, were reviewed. The physical and mechanical properties of gypsum-lime stone at different water/binder ratios and influence of content of metakaolin on binder working characteristics were investigated. The changing of relative expansion of composite stone with time was determined by using an optical microscope. The main crystalline phases in the systems gypsum-lime and gypsum-lime-metakaolin were established by X-ray analysis. The differential thermal analysis of composite stone was made and the amounts of individual products of hardening were calculated.

Key words: building gypsum, quicklime, metakaolin, Portlandite, Calcite, Ettringite, cellular concrete.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. На сучасному етапі розвитку суспільства актуальним є питання збереження енергоресурсів. З кожним роком витрати енергоносіїв зростають, а їхні запаси у надрах землі стрімко зменшуються. Проблеми енергетичної незалежності України, а також економії тепла на опалення житлових будинків існують та існуватимуть надалі. Одним із шляхів, що не лише дасть змогу зменшити оплату за опалення, але й покращити умови проживання для населення, є використання теплоізоляційних матеріалів.

Поряд із традиційними утеплювачами приміщень (пінополістирол і мінеральна вата) в сучасній практиці будівництва все більшої популярності набувають теплоізоляційні ніздрюваті бетони з густиною до 200 кг/м^3 й коефіцієнтом теплопровідності $\lambda = 0,045\text{--}0,060 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Об'єм пор у таких бетонах може досягати 85 % від їхнього загального об'єму [1].

Найпоширенішими на ринку України є вироби з автоклавного газобетону компаній AEROC (D150) та Ytong (D115). Однак вартість таких блоків доволі висока, а промислові потужності для їхнього виробництва характеризуються підвищеними енергозатратами. Тому в останні роки, поряд із зростанням випуску виробів із автоклавного газобетону, використовуються неавтоклавні ніздрюваті бетони [2].

Одним із недоліків неавтоклавних ніздрюватих бетонів є підвищене зсідання міжпорового матеріалу. Це, своєю чергою, істотно знижує тріщиностійкість і погіршує зчеплення тиньку з поверхнею теплоізоляційного матеріалу. Оскільки зсідання спричиняє напружений стан у бетоні, то встановленню причин його виникнення та усунення приділяється велика увага.

Мінеральні в'язучі, що використовуються в технології теплоізоляційного неавтоклавного ніздрюватого бетону, повинні відповідати певним вимогам: регульовані терміни тужавіння, швидке тверднення за високих водотвердих відношень, здатність зв'язувати значну кількість води та не викликати зсідання виробів. Виконання цих вимог можливе завдяки ефекту еtringітоутворення під час тверднення мінеральних в'язучих.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із головних компонентів неавтоклавних ніздрюватих бетонів є портландцемент. Мінералогічний склад цементу, умови зберігання готових виробів та розміри наповнювача є основними чинниками, які спричиняють зсідання цементів і виробів на їх основі. Під час зберігання дослідних зразків за нормальних умов визначальну роль у деформації зсідання відіграє вміст у клінкері мінералу C_3A . Для зменшення зсідання потрібно зменшити випаровування води до 14 діб тверднення або зберігати вироби за підвищеної вологості чи у воді [3].

Відповідно до стандарту ASTM C 845-96, існують три типи розширних цементів: К, М та S. Складниками розширного цементу типу К є портландцемент зі спеченим $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ і кальцію сульфат. Матриця розширного цементу типу М ґрунтується на портландцементі з розширними компонентами, такими як кальцію сульфат і високоалюмінатний цемент. Розширний цемент типу S отримують на основі цементу з високим вмістом кальцію алюмінату та кальцію сульфату [4].

Зсідання неавтоклавного газобетону під час висихання може досягати величини 2–3,5 мм/м. За відсутності стисненого стану первинні продукти, що утворилися у вигляді цементного гелю, мають значно меншу щільність, ніж вихідні частинки негідратованого портландцементу. У процесі висихання гелю ущільнюється, що й спричиняє зсідання цементного каменю. Існує кілька способів підвищення щільності й відповідно міцності перегоронок. Зокрема, цього можна досягти за рахунок використання розширних композицій із певним вмістом негашеного вапна, яке одночасно виконує роль активатора спучування, однак необхідно сповільнити процес гасіння вапна. Цього можна досягти, модифікуючи вапно сахарозою [5].

Авторами [6] встановлено, що метакаолін разом з добавкою Na_2SO_4 у будівельних розчинах та бетонах прискорюють утворення еtringіту у вигляді дрібних кристалів, інтенсифікуючи формування міцності. Зміщення під дією Na_2SO_4 рівноваги “етрингіт – моносульфат” у бік останнього, нівелюється за рахунок взаємодії метакаоліну з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з утворенням еtringіту, що загалом забезпечує мінімальні деформації зсідання системи. Висока дисперсність метакаоліну зумовлює морфологію кристалів еtringіту, що разом з пуцолановим ефектом пояснює корозійну стійкість цементної матриці.

Перспективним напрямком у технології неавтоклавних ніздрюватих бетонів є використання безклінкерних композиційних в'язучих, здатних ефективно протидіяти процесам зсідання завдяки

утворенню еtringіту. Система гіпс-вапно-метакаолін містить необхідні компоненти для перебігу цієї реакції. Визначенню оптимальних співвідношень між будівельним гіпсом, негашеним вапном і метакаоліном та дослідженню процесів гідратації розглядають наукові праці [7, 8].

Мета роботи – розробити склади композиційних в'язучих на гіпсовій основі, що здатні ефективно протидіяти процесам зсідання і швидко тверднути за високих водотвердих відношень.

Результати досліджень. Для отримання композиційних в'язучих був використаний гіпс будівельний марки Г-4 Н-II (м. Пустомити), мелене негашене вапно (Carmeuse, Словаччина) швидкого гасіння (6 хв) із вмістом активних CaO та MgO – не більше 90 % (II сорт) і високоактивний метакаолін (м. Березне) [$A = 97,4$ %] з вмістом $Al_2O_3 = 40$ % і $SiO_2 = 55$ %. Фізико-механічні випробування композиційного каменю проводилися згідно зі стандартними методиками на зразках-балочках $20 \times 20 \times 80$ мм.

На початковому етапі розроблення в'язучих для теплоізоляційного ніздрюватого бетону досліджувалися фізико-механічні показники гіпсовапняного каменю за різних водотвердих відношень (В/Т). Вироби зберігалися у вологих умовах за температури $15-20$ °С.

Характерним за таких несприятливих для повітряних в'язучих умов є падіння міцності гіпсового каменю без добавок за збільшення В/Т в усі терміни тверднення. Це пов'язано зі зростанням відстані між кристалами гіпсу двогідрату й погіршенням контакту між ними, що підтверджено дослідженнями [9], згідно з якими процес формування структури гіпсу двогідрату відбувається швидше зі зниженням вмісту води затворення.

Для гіпсового каменю градієнт падіння міцності на стиск є менший у зразків із більшим початковим В/Т, що пояснюється інтенсивнішою втратою ними води (таблиця).

Падіння міцності гіпсового каменю у віці 7 діб

В/Т, %	58 (НГ)	80	90	100
$R_{ст.}$, МПа, у віці 7 / 28 діб	3,58/3,48	2,50/1,96	1,91/1,70	1,75/1,66
$\Delta R_{ст.} / R_{ст.}$ (НГ), %, у віці 7 / 28 діб	-	-24/-44	-47/-51	-51/-52

Для гіпсовапняного каменю так само, як і для гіпсового в'язучого, закономірним є падіння міцності за збільшення В/Т. Варто зазначити, що падіння міцності в гіпсовапняних композиціях має інтенсивніший характер, що зумовлено особливостями формування структури портландиту. Однак за нормальної густоти (65–67 %) для в'язучих із вмістом негашеного вапна 30, 40 і 50 % з часом тверднення фізико-механічні показники покращуються. Оскільки карбонізація у вологих умовах зберігання зразків майже відсутня, то вирішальну роль відіграє перекристалізація портландиту: аніони $[SO_4]^{2-}$ сповільнюють гідратацію CaO, забезпечуючи гідратаційне тверднення вапна і приріст міцності каменю.

Встановлено, що найстабільнішими фізико-механічними показниками в умовах підвищеної вологості протягом усього часу тверднення характеризується камінь складу 60 % Г-4 та 40 % CaO. Так, у віці 28 діб міцність на стиск становить 1,95 МПа, а на згин – 1,2 МПа (В/Т = 0,80).

За визначеного оптимального співвідношення гіпс : негашене вапно (1,5 : 1,0) з метою еtringітоутворення у склад в'язучого вводився метакаолін у кількостях 5–25 %. Досліджена міцність композиційного каменю на стиск (рис. 1), яка у ранні терміни тверднення визначається тільки гідратацією гіпсу і вапна. Починаючи з третьої доби, спостерігається зростання міцності усіх зразків, що зумовлено перекристалізацією портландиту та активацією метакаоліну. Зі збільшенням метакаоліну в системі міцність зростає, бо зростає кількість кристалічних фаз. У віці 28 діб для

каменю, що містить 25 % метаксаоліну, спостерігається падіння міцності, викликане надмірними напруженнями в результаті реакції еtringітоутворення.

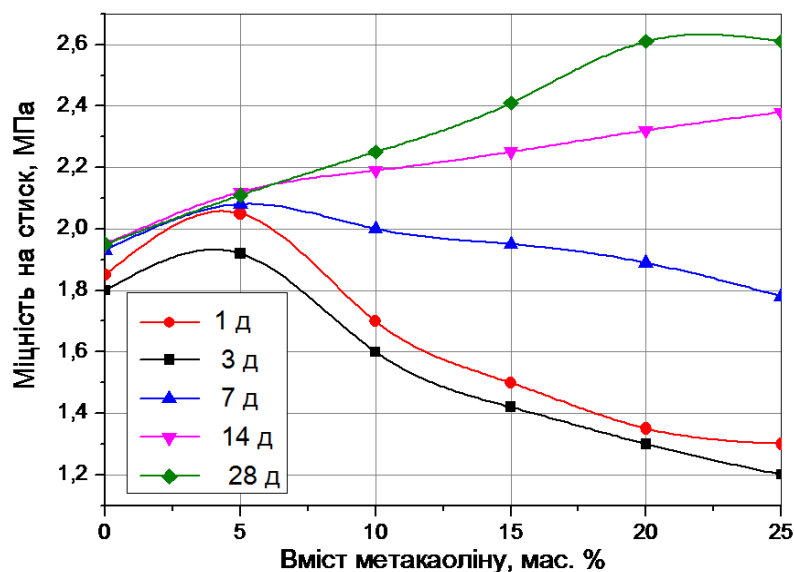


Рис. 1. Міцність композиційного каменю на стиск ($B/T = 0,80$)

За подальшого зберігання виробів за вологості 80–90 % утворення еtringіту призводить до значних напружень, збільшення лінійних розмірів та розтріскування зразків. Відносне розширення композиційного каменю (рис. 2) визначене за допомогою оптичного мікроскопа ИЗВ-21.

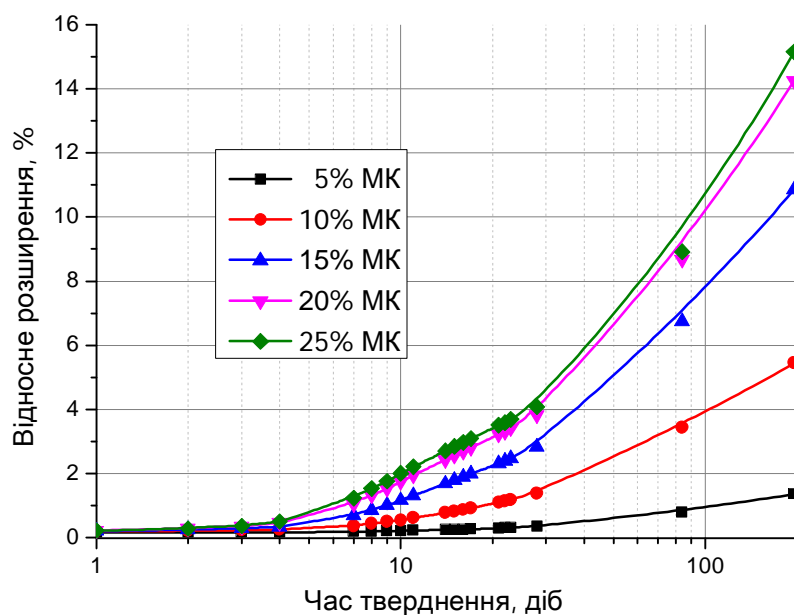


Рис. 2. Відносне розширення композиційного каменю ($B/T = 0,80$)

Втрата маси каменю із розширенням понад 10 % з часом припиняється (рис. 3) і відбувається інтенсивне поглинання нових порцій води еtringітом.

Методом рентгенофазового аналізу (РФА) встановлено, що основними кристалічними фазами у системах гіпс-вапно та гіпс-вапно-метаксаолін у віці 28 діб є гіпсу двогідрат, портландит і кальцит. При цьому на рентгенограмі в'язучого з 5 %-м вмістом метаксаоліну зафіксовано еtringіт (рис. 4). РФА проведено для зразків, які тверднули на повітрі.

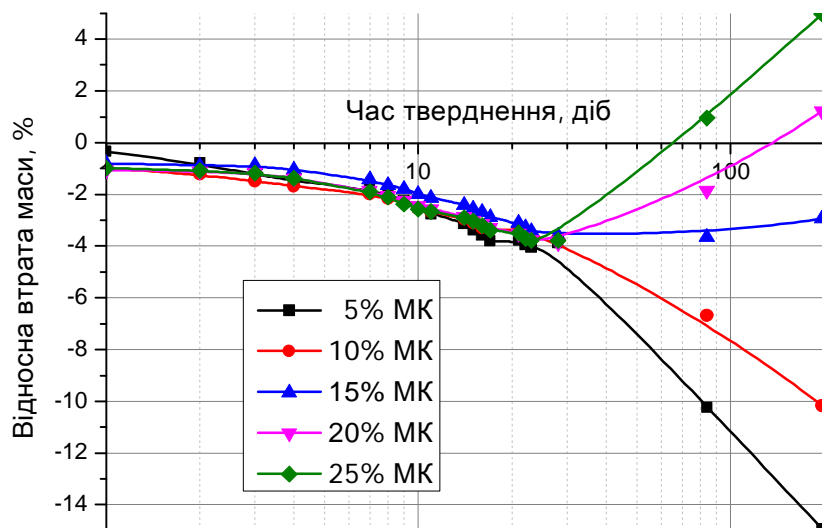


Рис. 3. Відносна втрата маси композиційного каменю ($B/T = 0,80$)

Присутність у системі гіпс-вапно-метакаолін гіпсу двогідрату, портландиту, кальциту та еtringіту була підтверджена відповідними тепловими ефектами на термограмі (рис. 5). Згідно з результатами диференційно-термічного аналізу (ДТА) на кривій досліджуваного композиційного в'язучого спостерігаються три ендотермічні ефекти з максимумом за температур 150–180 °С (дегідратація води з гіпсу двогідрату та еtringіту), 485 °С (дегідратація портландиту і перехід у CaO) та 780 °С (дисоціація вторинного кальциту, що утворився внаслідок карбонізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Необхідно уточнити, що максимум за температури 150 °С стосується дегідратації води з еtringіту, а за 180 °С – дегідратації гіпсу до напівводного.

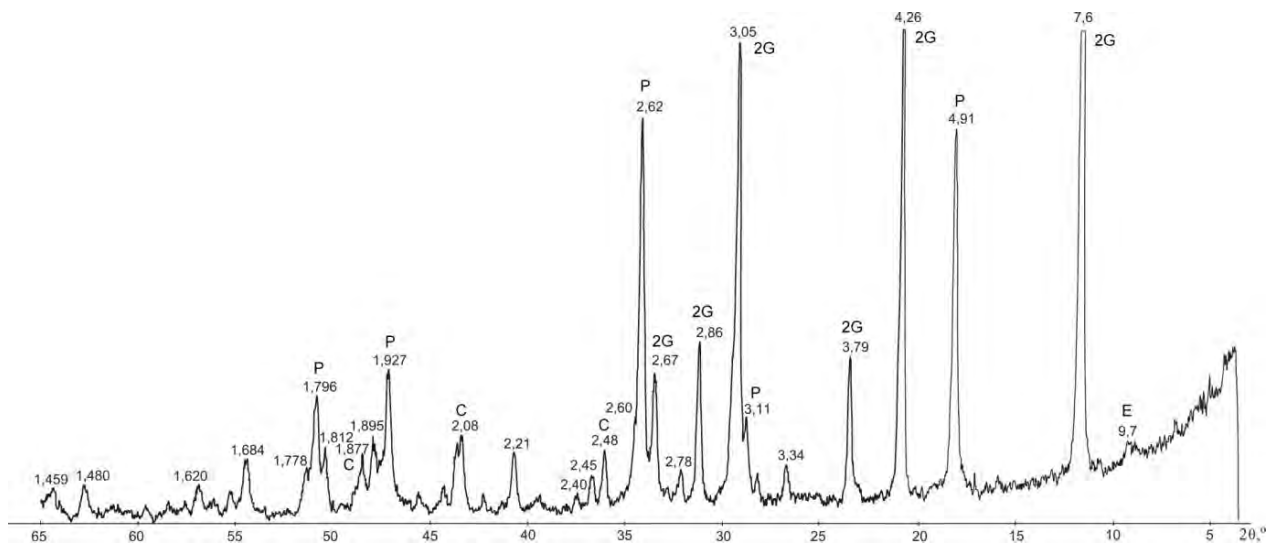


Рис. 4. Рентгенограма композиційного каменю складу
57 % Г-4, 38 % CaO і 5 % метакаоліну у віці 28 діб:
P – портландит; C – кальцит; 2G – гіпсу двогідрат; E – еtringіт

За даними термогравіметричного вимірювання розраховано кількості окремих продуктів тверднення: портландит – 27,14 %, кальцит – 13,42 %.

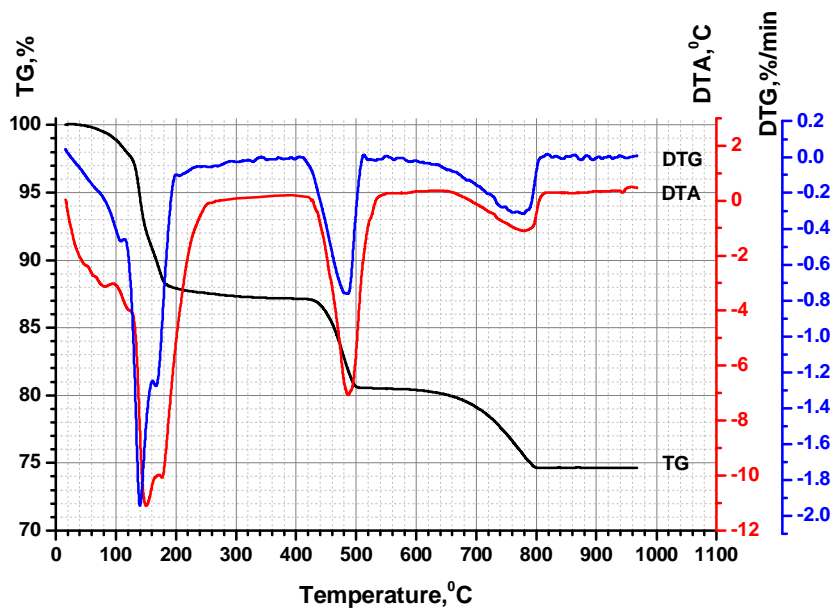


Рис. 5. Термограма композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метаксаоліну у віці 28 діб

Завдяки випаровуванню вологи і, як наслідок, покращенню контакту між кристалічними фазами, а також процесу карбонізації на повітрі, границя міцності за стиску композиційного каменю складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метаксаоліну становить 7 МПа (за границі міцності на згин 3,3 МПа), а відносне розширення – 1,2 мм/м. Основні експлуатаційні характеристики стабільно зростають у часі, а деформаційні зміни припиняються до 14 доби тверднення.

Висновки. Розроблено композиційне в'язуче на гіпсовій основі з покращеними фізико-механічними показниками. Методами РФА і ДТА отримано дані щодо якісного та кількісного складу продуктів гідратації композиційного каменю та підтверджено утворення еtringіту. Одержане в'язуче швидко твердне за високих водотвердих відношень і здатне ефективно протидіяти характерному у технології теплоізоляційних неавтоклавних ніздрюватих бетонів зсіданню міжпорового матеріалу.

1. Будівельне матеріалознавство: підруч. / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, В. Б. Барановський та ін. – К.: Видавництво Ліра-К, 2012. – 624 с. 2. Ухова Т. А. Перспективы развития производства и применения ячеистых бетонов / Т. А. Ухова // Строительные материалы. – 2005. – №1. – С. 18–20. 3. Паращук Л. Я. Проблема зсідання цементів. Методи усунення / Л. Я. Паращук // Хім. пром-сть України. – 2010. – №6. – С. 25–27. 4. Konik Z., Małolepszy J., Roszczynialski W., Stok A. Effect of expansive additive on the properties of some selected cements / Z. Konik, J. Małolepszy, W. Roszczynialski, A. Stok // Cement-Wapno-Beton. – 2006. – № 4. – P. 234–240. 5. Паращук Л. Я. Використання меленого негашеного вапна в якості компонента для одержання розширних цементів / Л. Я. Паращук // Вост.-Европ. журн. передових технологій. – 2010. – № 5/6. – С. 26–28. 6. Метаксаолін в будівельних розчинах та бетонах: моногр. / Л. Й. Дворкін, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян. – К.: Видавництво КНУБіА, 2007. – 216 с. 7. Vimmrová A., Keppert M., Michalko O., Černý R. Calcined gypsum–lime–metakaolin binders: Design of optimal composition / A. Vimmrová, M. Keppert, O. Michalko, R. Černý // Cement & Concrete Composites. – 2014. – №52. – P. 91–96. 8. Žemlička M., Kuzielová E., Kuliffayová M., Tkacz J., Palou M. T. Study of hydration products in the model systems metakaolin–lime and metakaolin–lime–gypsum / M. Žemlička, E. Kuzielová, M. Kuliffayová, J. Tkacz, M. T. Palou // Ceramics – Silikáty. – 2015. – № 59 (4). – P. 283–291. 9. Дворкін Л. Й., Скрипник І. Г., Житковський В. В., Поліщук-Герасимчук Т. О. Структуроутворення при твердінні гіпсових в'язучих / Л. Й. Дворкін, І. Г. Скрипник, В. В. Житковський, Т. О. Поліщук-Герасимчук // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування: зб. наук. пр. – 2007. – № 4 (40), Ч. 2. – С. 264–270.