

## ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Б. Б. Чеканський, І. В. Луцюк**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів,  
chbb1992@gmail.com

### ВПЛИВ МАРКИ ГІПСУ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО В'ЯЖУЧОГО ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАМЕНЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.034>

Визначено нормальну густоту та терміни тужавіння безклінкерного композиційного гіпсованяного в'язучого за різних водотвердих відношень. Досліджено фізико-механічні та експлуатаційні показники каменю. Визначено зміну відносного розширення каменю в часі. Встановлено, що в системі “гіпс – негашене вапно – метакаолін” найбільшою міцністю та водостійкістю характеризується камінь, до складу в'язучого якого входить будівельний гіпс марки Г-5. Методом ДТА досліджено фізико-хімічні процеси під час нагрівання каменю, який тверднув у повітряно-сухих умовах протягом 1 року. Методом РФА встановлено фазовий склад продуктів гідратації.

**Ключові слова:** гіпс, негашене вапно, метакаолін, нормальна густота, тужавіння, міцність на стиск, водостійкість, усадка.

**B. B. Chekanskyi, I. V. Lutsyuk**

Lviv Polytechnic National University,  
Department of Chemical Technology of Silicates

### THE INFLUENCE OF THE GYPSUM BRAND ON THE COMPOSITE BINDER PROPERTIES AND THE STONE CHARACTERISTICS

The normal density and curing terms of without clinker composite gypsum-lime binder at different water/binder ratios were determined. The physical and mechanical and working parameters of stone were investigated. The change of stone relative extension in time was determined. It was established that in the system “gypsum – quicklime – metakaolin” the greatest strength and water resistance has stone, the composition of the binder includes building gypsum of brand G-5. The physical and chemical processes during the stone heating, which hardened in air-dry conditions for 1 year, were investigated using DTA. The phase composition of hydration products was established using XRD.

**Key words:** gypsum, quicklime, metakaolin, normal density, curing, compressive strength, water resistance, shrinkage.

#### Вступ

Однією з актуальних проблем подальшого сталого розвитку будівельної галузі є вирішення проблем енерго- і ресурсозбереження під час виробництва продукції і зменшення шкідливих викидів. Будівельні матеріали на основі гіпсової сировини порівняно з цементними матеріалами аналогічного призначення характеризуються низькими енергозатратами, а також кращими екологічними показ-

никами. Крім того, гіпсові матеріали та вироби створюють сприятливий мікроклімат у приміщеннях завдяки здатності поглинати та віддавати вологість [1]. Однак гіпсові матеріали без модифікуючих добавок володіють низькими міцністю і водостійкістю, що обмежує їхнє застосування областю внутрішньої обробки приміщень із відносною вологістю до 60 % [2].

Серед відомих способів підвищення міцності й водостійкості гіпсових композицій

найбільш ефективним із технічної та економічної точок зору є введення до їхнього складу вапна і активних мінеральних добавок, які під час процесу гідратації утворюють водостійкі й високоміцні продукти в структурі гіпсового каменю [3, 4].

Сьогодні існує широка номенклатура композиційних гіпсових в'язучих з міцністю на стиск 5–80 МПа та коефіцієнтом розм'якшення від 0,3 до 0,9 і більше з меленими мінеральними добавками різноманітного генезису: доменними шлаками, золюю, кварцевим піском, склобом, цеолітвмісними породами, туфами, пемзою, керамічною цеглою, керамзитом і керамзитовим пилом [5].

Властивості низки активних мінеральних добавок для композиційного гіпсового в'язучого досліджено у роботі [6]. Встановлено, що найбільшу питому активність щодо зв'язування СаО у гідратні сполуки мають золошлакові відходи і цеолітвмісний мергель, а найменшу – мікрокремнезем і біокремнезем

Значна частина досліджень в цьому напрямі була проведена як українськими, так і зарубіжними науковцями і спрямована на вивчення формування структури гіпсових композицій. При цьому встановлено, що важливим чинником структуроутворення є рецептура таких композицій, зокрема склад і відсоткове співвідношення матеріалів та речовин [7].

Використання трикомпонентних систем ("гіпс – негашене вапно – метакаолін") дає змогу вирішити проблеми часткової розчинності гіпсу двогідрату в воді та низької його міцності. Питання оптимального співвідношення між будівельним гіпсом, негашеним вапном і метакаоліном, а також процеси гідратації композиційного в'язучого розглядалися у наукових працях [8–10]. Зокрема, у роботі [11] наведено результати випробувань виробів на основі композиційного в'язучого з будівельним гіпсом як грубого (Г-4, Г-5, Г-6), так і тонкого помелу (Г-7 і вище). Однак вказані дослідження здійснювалися лише за низьких водотвердих відношень 0,40–0,65.

**Мета дослідження** – вивчення впливу гіпсу на властивості композиційного в'язучого та характеристики каменю в системі "гіпс – негашене вапно – метакаолін" за високого водовмісту.

#### Матеріали та методи досліджень

Для досліджень і розробки безклінкерних композиційних гіпсованих в'язучих у роботі використано такі матеріали: гіпс марок Г-4 Н-ІІ (ВАТ "Пустомитівське заводоуправ-

ління вапнових заводів"), Г-5 Н-ІІ (ПАТ "Івано-Франківськцемент") та Г-10 Н-ІІІ (ТОВ "КНАУФ Гіпс Донбас") відповідно до ДСТУ Б В.2.7-82:2010; мелене негашене вапно ("Carmeuse", Словаччина) швидкого гасіння І сорту (вміст активних СаО+МgО 93,8 %) згідно з EN 459-1:2010 і ДСТУ Б В.2.7-90:2011; метакаолін високоактивний (ТзОВ "Західна каолінова компанія") відповідно до ТУ У В.2.7-08.1-31108661-001:2014.

Фізико-механічні властивості гіпсових в'язучих наведено в табл. 1.

Таблиця 1

#### Фізико-механічні властивості гіпсових в'язучих

Показник	Значення показника для		
	Г-4	Г-5	Г-10
Тонина розмелення, залишок на ситі № 02, %	3,8	3,0	0,3
Нормальна густина, %	58,0	54,0	42,0
Терміни тужавіння, хв:			
– початок	23	9	18
– кінець	29	16	24
Границя міцності при згині, МПа	2,9	3,8	6,6
Границя міцності при стиску, МПа	4,4	5,3	12,2
Коефіцієнт розм'якшення	0,35	0,37	0,42

Хімічний склад метакаоліну, % (мас.): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 41,25; SiO<sub>2</sub> – 54,35; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,17; ВПП – 1,50. Пуцоланова активність з поглинання СаО за питомої поверхні 1091 м<sup>2</sup>/кг становить 1019 мг/г.

Властивості безклінкерних композиційних гіпсованих в'язучих визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-82:2010. Зразки каменю (балочки 20×20×80 мм) випробовували у віці 1, 3, 7, 14 і 28 діб за нормальних (повітряно-сухих) умов тверднення. Водостійкість визначали за коефіцієнтом розм'якшення – відношення границь міцності при стиску зразків у сухому та водонасиченому станах.

Дослідження відносної деформації усадки-набухання каменю здійснювали на оптичному довжиномірі ИЗВ-21 із діапазоном шкали 0–100 мм і ціною поділки 0,001 мм.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) продуктів гідратації безклінкерних композиційних гіпсованих в'язучих здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН–3,0 М при CuKα-випромінюванні.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) системи "гіпс – негашене вапно – метакаолін"

виконували за допомогою дериватографа Q-1500 системи Paulik, Paulik, Erdely в середовищі повітря зі швидкістю піднімання температури 5 °C/хв.

### Результати досліджень та їх обговорення

Результатами попередніх досліджень [12, 13] встановлено, що оптимальним співвідношенням між компонентами композиційного в'язучого в системі "гіпс – негашене вапно – метакаолін" є 57 % Г-4, 38 % СаО та 5 % метакаоліну. При цьому доцільно використовувати негашене вапно швидкого гасіння.

Важливим чинником, що значною мірою впливає на гідратаційну активність компонентів в'язучого, є температура води замішування. Тому з метою покращення умов гідратаційного тверднення СаО доцільно використовувати воду, охолоджену до температур 8–12 °С. Це унеможливить перегрівання системи і забезпечить повноту перебігу реакції гідратації кальцію оксиду. Оскільки композиційне в'язуче планується використовувати у технології теплоізоляційних ніздрюватих бетонів, то, відповідно, вибрано високе водотверде відношення (В/Т) 0,8.

Вплив марки гіпсу на нормальну густоту та терміни тужавіння композиційного в'язучого наведено в табл. 2.

Таблиця 2

#### Властивості композиційного в'язучого складу 57 % гіпсу, 38 % негашеного вапна, 5 % метакаоліну

Показник	Значення показника для в'язучого, що містить гіпс марки		
	Г-4	Г-5	Г-10
Нормальна густота, %	68,0	63,0	50,0
Терміни тужавіння за нормальної густоти, хв:			
– початок	19	8	14
– кінець	27	14	22
Терміни тужавіння за В/Т = 0,80 і температури води Т = 12 °С, хв:			
– початок	37	16	23
– кінець	55	23	42

Із врахуванням обраних технологічних параметрів для системи "гіпс – негашене вапно – метакаолін" та умов зберігання зразків, у роботі досліджено міцність каменю на стиск (рис. 1).

Результатами досліджень встановлено, що для досліджуваних зразків спостерігається позитивна динаміка набору міцності протягом

усього часу тверднення, а основний приріст міцності відбувається до 14 доби.

До 3 доби тверднення фізико-механічні показники каменю визначаються в основному гідратацією гіпсу та вапна.

Надлишкова кількість води в системі зумовлює часткове розчинення новоутвореного гіпсу двогідрату, що і пояснює низьку ранню міцність зразків.

У міру випаровування вологи відбувається покращення контакту між кристалами гіпсу двогідрату, що у комплексі з перекристалізацією портландиту і активацією метакаоліну забезпечує приріст міцності каменю.

Для зразків із гіпсом Г-4 і Г-5 приріст міцності на 28 добу тверднення становив 59 % і 50 % відповідно, а для каменю з гіпсом Г-10 падіння міцності становило 52 % порівняно з чистим гіпсовим каменем за його нормальної густоти.

Вказана тенденція притаманна також і для водостійкості досліджуваних виробів: з Г-4 ( $K_p = 0,46$ ) і з Г-5 ( $K_p = 0,51$ ) вона зростає, а з Г-10 ( $K_p = 0,40$ ) знижується.

Отримані результати можна пояснити тим, що до складу високоміцних гіпсових в'язучих (Г-10) входить переважно гіпс  $\alpha$ -модифікації, для якої характерними є менша швидкість гідратації і майже вдвічі менша водопотреба порівняно з гіпсом  $\beta$ -модифікації [14]. Тому гіпс  $\alpha$ -модифікації за високих В/Т використовувати недоцільно, бо формування структури каменю на його основі значно розтягується в часі. Це підтверджує відносна втрата маси зразків (рис. 2), яка припиняється лише на 7 добу тверднення і має найбільше значення, що свідчить про вищу пористість виробів з Г-10.

На підставі результатів визначення відносного розширення каменю (рис. 3) встановлено, що максимальне його значення для зразків з Г-4 і Г-5 припадає на 2 добу, а з Г-10 – на 6 добу тверднення. При цьому розширення в'язучої системи відбувається як за рахунок гасіння вапна, так і завдяки утворенню еtringіту.

Незначний приріст маси у віддалені терміни тверднення зумовлений процесом карбонізації портландиту, який супроводжується заповненням пор каменю і, тому, участі в деформаційних змінах не бере.

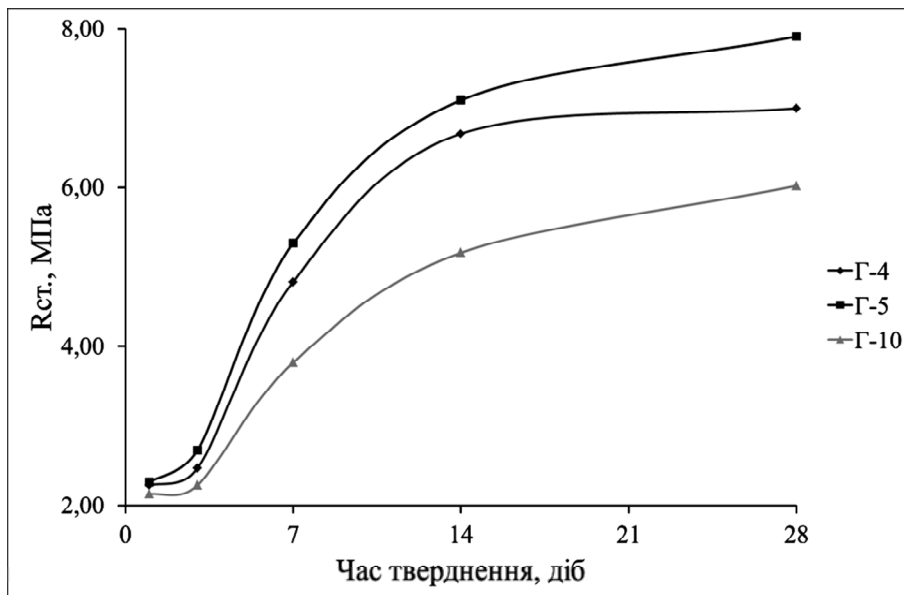


Рис. 1. Вплив марки гіпсу на границю міцності каменю при стиску, що тверднув у повітряно-сухих умовах (склад в'язучого: 57 % гіпсу, 38 % негашеного вапна, 5 % метакаоліну)

Враховуючи результати, для подальших досліджень обрано в'язуче, до складу якого входить гіпс марки Г-5.

Камінь на основі такого в'язучого характеризується кращими фізико-механічними показниками.

Використання гіпсу вищих марок за цих технологічних параметрів є недоцільним.

Для дослідження фізико-хімічних закономірностей формування структури та особливостей процесів гідратації безклінкерних гіпсованих в'язучих композицій використано комплекс методів фізико-хімічного аналізу.

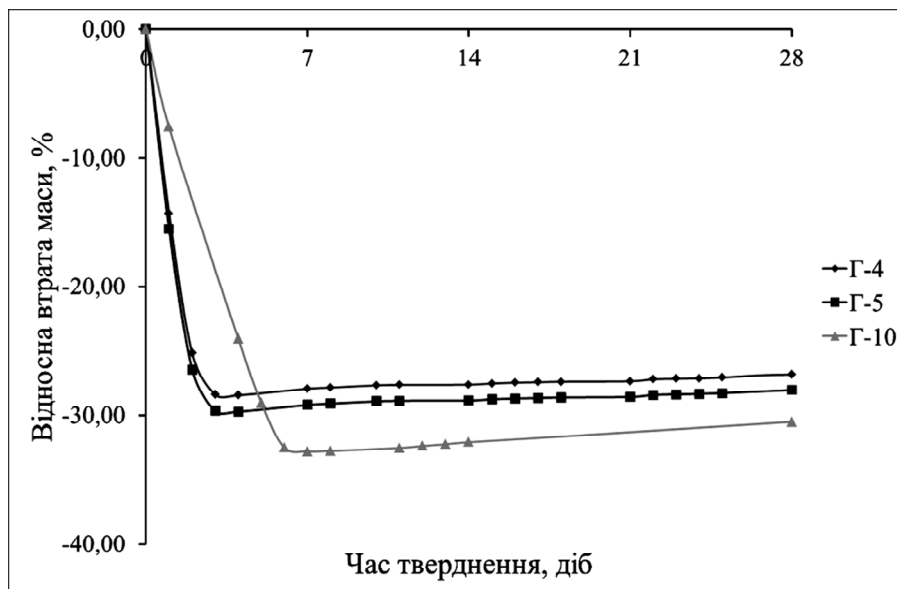


Рис. 2. Вплив марки гіпсу на відносну втрату маси каменю, що тверднув у повітряно-сухих умовах (склад в'язучого: 57 % гіпсу, 38 % негашеного вапна, 5 % метакаоліну)

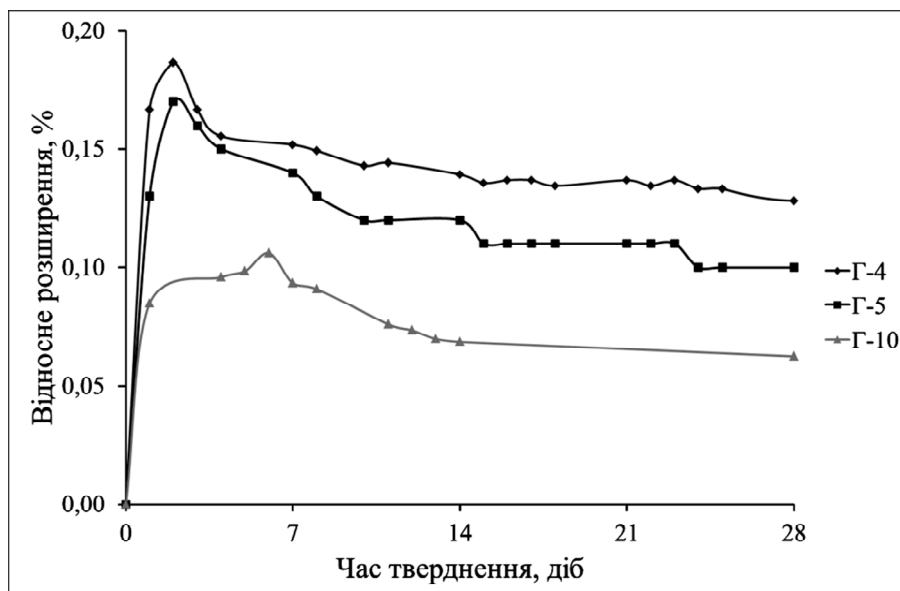


Рис. 3. Вплив марки гіпсу на деформацію розширення каменю, що тверднув у повітряно-сухих умовах (склад в'язучого: 57 % гіпсу, 38 % негашеного вапна, 5 % метаколіну)

Результатами рентгенофазового аналізу (рис. 4) встановлено, що рефлекси на дифрактограмі відповідають гіпсу двогідрату  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n = 2,675; 2,86; 3,059; 3,79; 4,27; 7,56 \text{ \AA}$ ), еtringіту  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n = 3,86; 9,7 \text{ \AA}$ ), портландиту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n = 1,684; 1,796; 1,927; 2,62; 3,11; 4,92 \text{ \AA}$ ) та кальциту  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 1,878; 1,898; 2,08; 2,28; 2,495; 3,03 \text{ \AA}$ ), присутність яких підтверджено відповідними тепловими ефектами на термограмі (рис. 5).

Відповідно до результатів диференційно-термічного аналізу на кривій досліджуваного каменю у віці 1 рік присутні три ендотермічні ефекти з максимумом затемператур 140–175, 480 і 840 °С. Перший, роздвоєний, ендоефект (140–175 °С) відповідає виділенню фізичної та адсорбційної води, відповідно, зетрингіту та гіпсу двогідрату. Другий ендоефект (480 °С) відповідає розкладу портландиту. Третій ендоефект – наслідок процесу розкладу кальцію карбонату з виділенням  $\text{CO}_2$ .

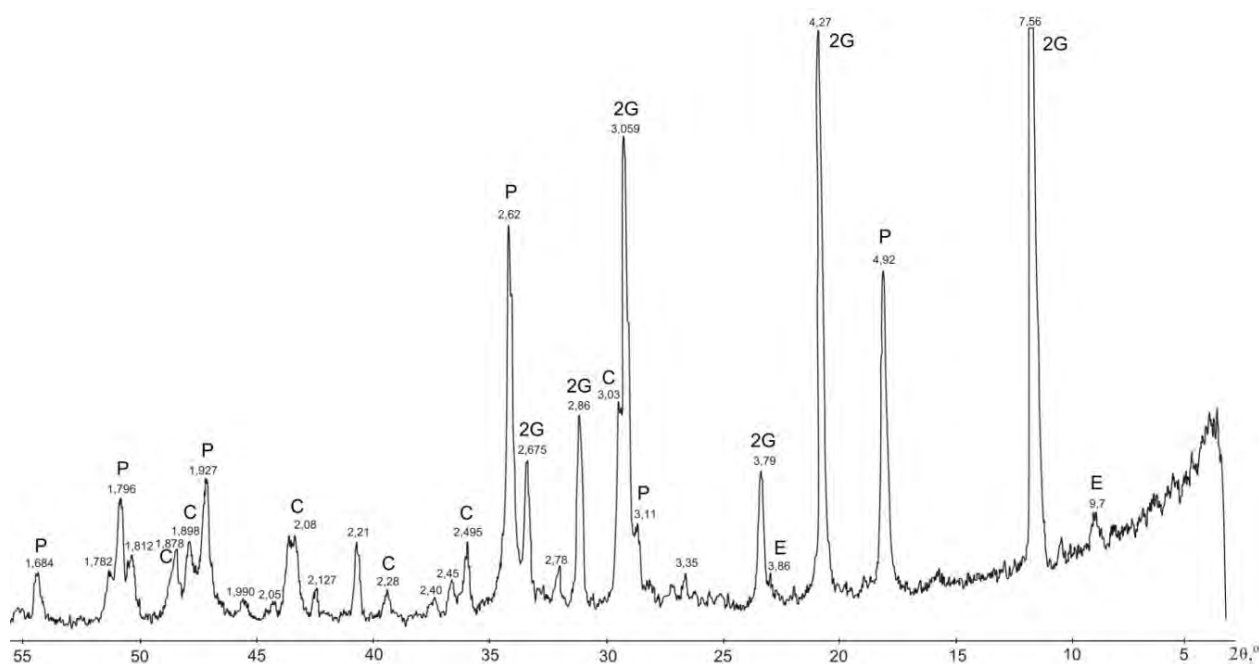


Рис. 4. Дифрактограма каменю у віці 28 діб, що тверднув у повітряно-сухих умовах (склад в'язучого: 57 % Г-5, 38 % негашеного вапна, 5 % метаколіну): P – портландит; C – кальцит; 2G – гіпсу двогідрат; E – еtringіт

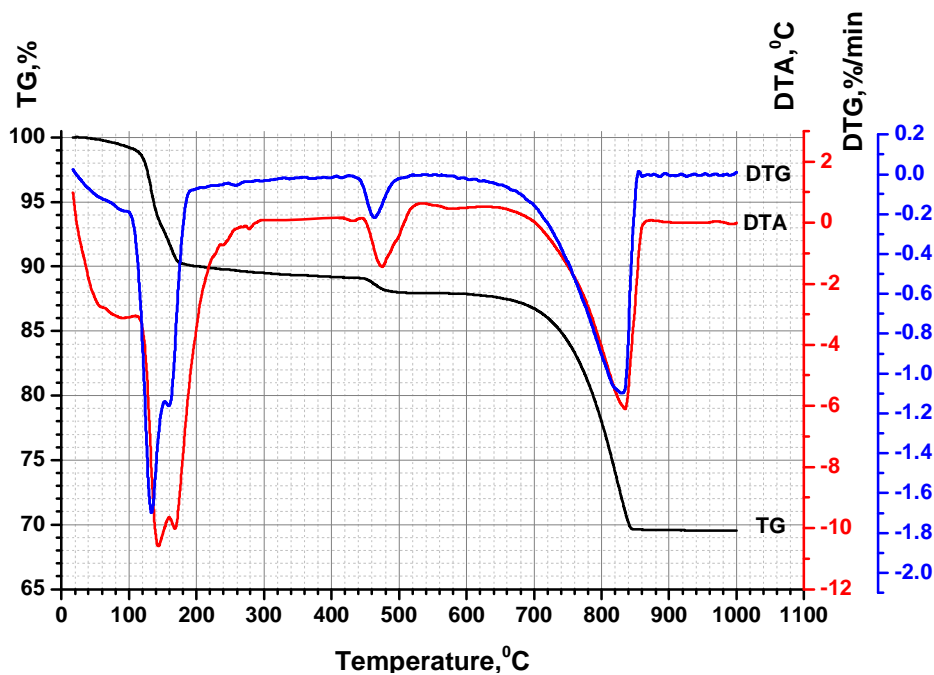


Рис. 5. Термограма каменю у віці 1 рік, що тверднув у повітряно-сухих умовах (склад в'язучого: 57 % Г-5, 38 % негашеного вапна, 5 % метаколіну)

Втрати маси, які відповідають тепловому ефекту дегідратації кристалізаційної води з гіпсу двогідрату та етрингіту, в часі (28 доба – 1 рік), майже не змінюються, натомість інтенсивно відбувається процес карбонізації портландиту.

Згідно з даними термогравіметричного вимірювання розраховано кількості портландиту і кальциту: вміст  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  зменшився з 27,14 % до 6,16 %, а  $\text{CaCO}_3$  збільшився з 13,42 % до 42,07 %.

### Висновки

На основі проведених досліджень впливу марки гіпсу на властивості безклінкерного композиційного гіпсованяного в'язучого і характеристики каменю встановлено, що для системи “гіпс – негашене вапно – метаколін” за  $V/T = 0,80$  і температури води замішування  $T = 8\text{--}12\text{ }^\circ\text{C}$  найбільш оптимальним є використання будівельного гіпсу марки Г-5. Методом РФА і ДТА отримано дані щодо якісного та кількісного складу продуктів гідратації в'язучого, які визначають основні характеристики каменю.

### Література

1. Халиуллин М. И., Гайфуллин А. Р., Рахимов Р. З. (2016). Комплексное влияние компонентов на основные свойства искусственного камня на основе бесклінкерных композиционных гипсовых вяжущих. *Известия КГАСУ*, 2 (36), 212–219.
2. Халиуллин, М. И., Гайфуллин, А. Р. (2011). Водостойкие бесклінкерные композиционные

гипсовые вяжущие с добавками промышленных отходов. *Известия КГАСУ*, 3 (17), 157–165.

3. Ферронская, А. В. (Ред.). (2004). *Гипсовые материалы и изделия (производство и применение)*. Москва: АСВ.

4. Якимечко, Я. Б., Новосад, П. В. (2014). Деякі закономірності використання негашеного вапна у композиційних в'язучих системах. *Технології та дизайн*, 4 (13). Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/td\\_2014\\_4\\_8](http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2014_4_8).

5. Рахимов, Р. З., Халиуллин, М. И., Гайфуллин, А. Р. (2014). Композиционные гипсовые вяжущие с использованием в составе комплексной добавки керамзитовой пыли и доменных шлаков. *Сухие строительные смеси*, 1, 19–22.

6. Морозова, Н. Н., Галиев, Т. Ф. (2015). Минеральные добавки для композиционных гипсовых вяжущих. *Инновационное развитие современной науки: сборник статей Международной научно-практической конференции* (с. 49–51). Уфа.

7. Шмакова, Ю. С., Кононова, Ю. С. (2010). Структурообразование гипсовых композиций. *13 Вавиловские чтения “Глобализация. Глобалистика. Потенциалы и перспективы России в глобальном мире”*: материалы постоянно действующей Всероссийской междисциплинарной научной конференции с международным участием, 2 (с. 215–216). Йошкар-Ола.

8. Vimmrová, A., Keppert, M., Michalko, O., Černý, R. (2014). Calcined gypsum–lime–metakaolin binders: Design of optimal composition. *Cement & Concrete Composites*, 52, 91–96.

9. Сафонова, Т. Ю. (2012). Структурообразование и твердение композиций с добавкой

метакаолина. *Достижения и перспективы естественных и технических наук: сборник материалов I Международной научно-практической конференции* (с. 3–8). Ставрополь.

10. Žemlička, M., Kuzielová, E., Kuliffayová, M., Tkacz, J., Palou, M. T. (2015). Study of hydration products in the model systems metakaolin–lime and metakaolin–lime–gypsum. *Ceramics – Silikáty*, 59 (4), 283–291.

11. Богдокумова, С. В. (2014). Пенобетоны на основе композиционного гипсового вяжущего. *Теоретические и практические аспекты технических наук: сборник статей Международной научно-практической конференции* (с. 13–16). Уфа: АЭТАРНА.

12. Чеканський, Б. Б., Луцюк, І. В., Яремчук, Р. М. (2017). Особливості структуроутворення безклінкерних композиційних в'язучих за високих водотвердих відношень. *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 868, 106–111.

13. Луцюк, І. В., Якимечко, Я. Б., Чеканський, Б. Б. (2017). Дослідження впливу виду вапна на властивості композиційного в'язучого за різних умов тверднення. *Збірник наукових праць ПАТ "УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного"*, 117, 116–124.

14. Дворкін, Л. Й., Дворкін, О. Л., Адамчик В., Гура, Я., Туркевич, Т. (2012). *В'язучі матеріали, бетони і розчини у сучасному будівництві*. Рівне: НУВГП.