

*Д-р техн. наук І. В. Луцюк,
д-р техн. наук Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський
(Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, Україна)*

Дослідження впливу виду вапна на властивості композиційного в'язучого за різних умов тверднення

Вступ

Вапняновмісні в'язучі отримують шляхом змішування тонкодисперсного негашеного вапна, активного мінерального компоненту та гіпсу. Такі в'язучі використовуються як основний в'язучий компонент ніздрюватих бетонів автоклавного та неавтоклавного тверднення. Приріст ранньої міцності в композиціях на основі негашеного вапна забезпечується за рахунок гідратаційного тверднення СаО в присутності аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ [1].

Використання трикомпонентних систем (гіпс—вапно—метакаолін) дозволяє вирішити проблеми часткової розчинності гіпсу двогідрату в воді та низької його міцності. Однак немає простого шляху в пошуках оптимального співвідношення між компонентами в'язучого. Автори [2] в дослідженні використовували гіпс Г-2 Н-II, гідратне вапно СL-90 і метакаолін. Міцність на стиск в'язучого оптимального складу 68,3 % Г-2, 22,36 % вапна і 9,34 % метакаоліну (водотверде відношення В/Т = 0,75) становила 16,11 Н/мм².

Було досліджено можливість утворення еtringіту замість гідросилікатів (CSH) і гідроалюмосилікатів кальцію (CASH) [3] та встановлено, що за рівної кількості негашеного вапна і метакаоліну достатньо 8,33 % гіпсу для ініціювання даного процесу. Також за такого співвідношення між компонентами в'язучого досягнуто максимальне значення міцності каменю на стиск (понад 20 Н/мм²).

Важливу роль при синтезі композиційних в'язучих відіграють властивості вихідних речовин, зокрема негашеного вапна [4].

Метою дослідження є вибір оптимальних технологічних параметрів негашеного вапна для в'язучого в системі гіпс—вапно—метакаолін на основі порівняльного аналізу фізико-механічних та експлуатаційних характеристик композиційного каменю.

Експериментальна частина

У роботі використано наступні в'язучі та матеріали: гіпс будівельний марки Г-4 Н-П (ВАТ «Пустомитівське заводууправління вапнових заводів») відповідно до ДСТУ Б В.2.7-82:2010 [5], мелене негашене вапно швидкого гасіння (Carmeuse) і мелене негашене вапно середнього гасіння (Tradical Q 90) відповідно до ДСТУ Б В.2.7-90:2011 [6], метакаолін високоактивний (ТзОВ «Західна каолінова компанія», індекс активності $I_A = 97,4\%$) відповідно до ТУ У В.2.7-08.1-31108661-001:2014. Технологічні характеристики негашеного вапна різних виробників наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості негашеного вапна

Характеристика	Вид вапна	
	Вапно швидкого гасіння Carmeuse	Вапно середнього гасіння Tradical Q 90
Вміст активних CaO + MgO, мас. %	85,5	85,25
Час гасіння, хв	6,0	9,5
Температура гасіння, °C	100	100
Час досягнення температури 60 °C, хв	1,0—1,5	2,0—2,5
Залишок на ситі № 008, мас. %	12,6	2,5
Рівномірність зміни об'єму	Відповідає вимогам	Відповідає вимогам

За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) вивчався фазовий склад композиційного каменю. Дослідження проводилися методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3,0 М при CuK_α -випромінюванні рентгенівської трубки БСВ-11.

Для визначення вмісту продуктів тверднення композиційного в'язучого проводився диференційно-термічний аналіз (ДТА) на приладі Паулік—Паулік—Ердей Q-1500 Д. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря. Маса зразків становила 500 мг. Еталонною речовиною був Al_2O_3 .

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиційного каменю визначалися на зразках-балочках $20 \times 20 \times 80$ мм. Відносне розширення композиційних в'язучих під час тверднення досліджувалось за допомогою оптичного довжиноміра ИЗВ-21 з діапазоном шкали 0—250 мм та ціною поділки 0,001 мм. Вимірювання проводилось через кожні 24 год, при цьому одні зразки зберігались в умовах підвищеної вологості, а інші — в повітряно-сухих умовах.

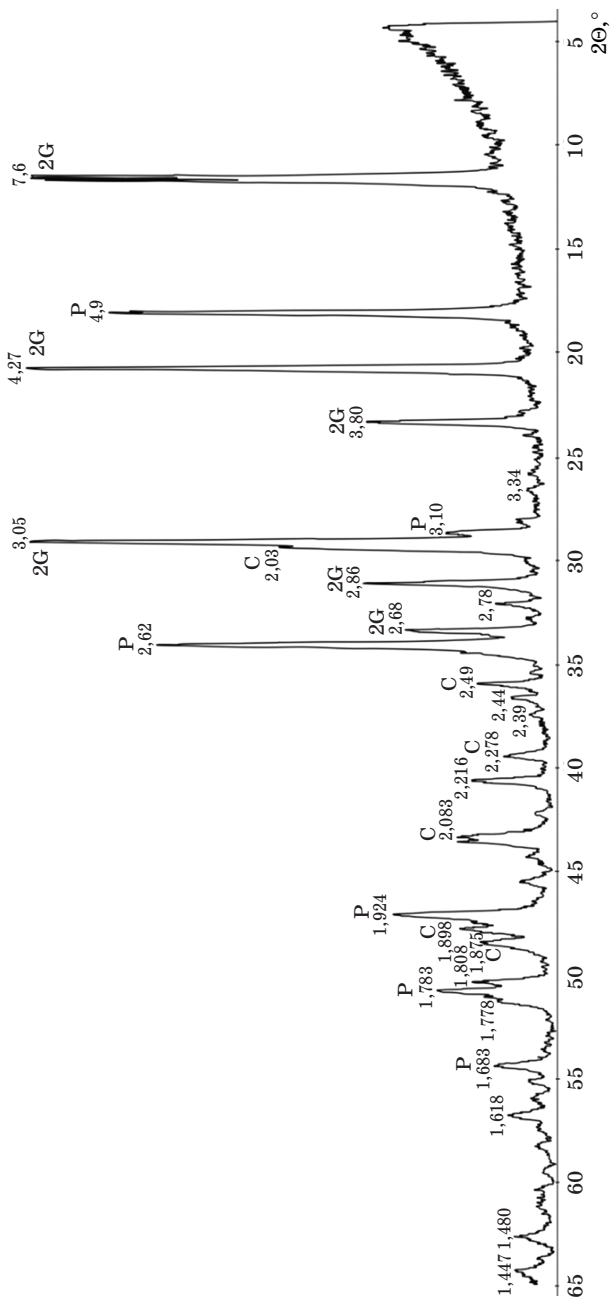


Рис. 1. Рентгенограма композиційного в'язучого складу 60 % Г-4 і 40 % СаО, що тверднуло в повітряно-сухих умовах протягом 28 діб:

Р — портландит; С — кальцит; 2G — гіпсу двогідрат

Результати та їх обговорення

Попередніми дослідженнями було визначено оптимальне співвідношення між гіпсом і вапном швидкого гасіння Carmeuse, за якого гіпсований камінь володіє найстабільнішими фізико-механічними показниками в умовах підвищеної вологості, та оптимальне водотверде відношення ($V/T = 0,80$). За даного співвідношення, а саме гіпс : негашене вапно 1,5 : 1,0 і $V/T = 0,80$ знайдено границю міцності при стиску/згині каменю, що тверднув у повітряно-сухих умовах протягом 28 діб (6,4 Н/мм² і 3,4 Н/мм² відповідно).

Методом РФА встановлено, що основними кристалічними фазами в системі гіпс—вапно (рис. 1) є гіпсу двогідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і кальцит CaCO_3 , присутність яких було підтверджено відповідними тепловими ефектами на термограмі (рис. 2).

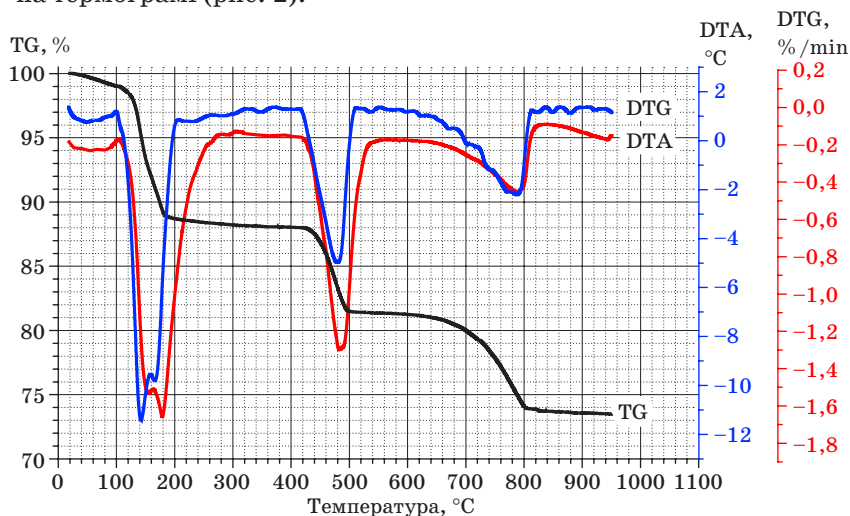


Рис. 2. Термограма композиційного в'язучого складу 60 % Г-4 і 40 % СаО, що тверднуло в повітряно-сухих умовах протягом 28 діб

Відповідно до результатів ДТА на кривій досліджуваного композиційного в'язучого спостерігаються три ендотермічні ефекти: подвійний з максимумами за температур 150°C (дегідратація гіпсу до напівводного) і 180°C (повне обезводнення); з максимумом за 480°C (дегідратація портландиту і перехід у СаО); з максимумом за 790°C (дисоціація кальциту на СаО і CO_2). За даними термогравіметричного вимірювання розраховано кількості окремих продуктів тверднення: гіпсу двогідрат

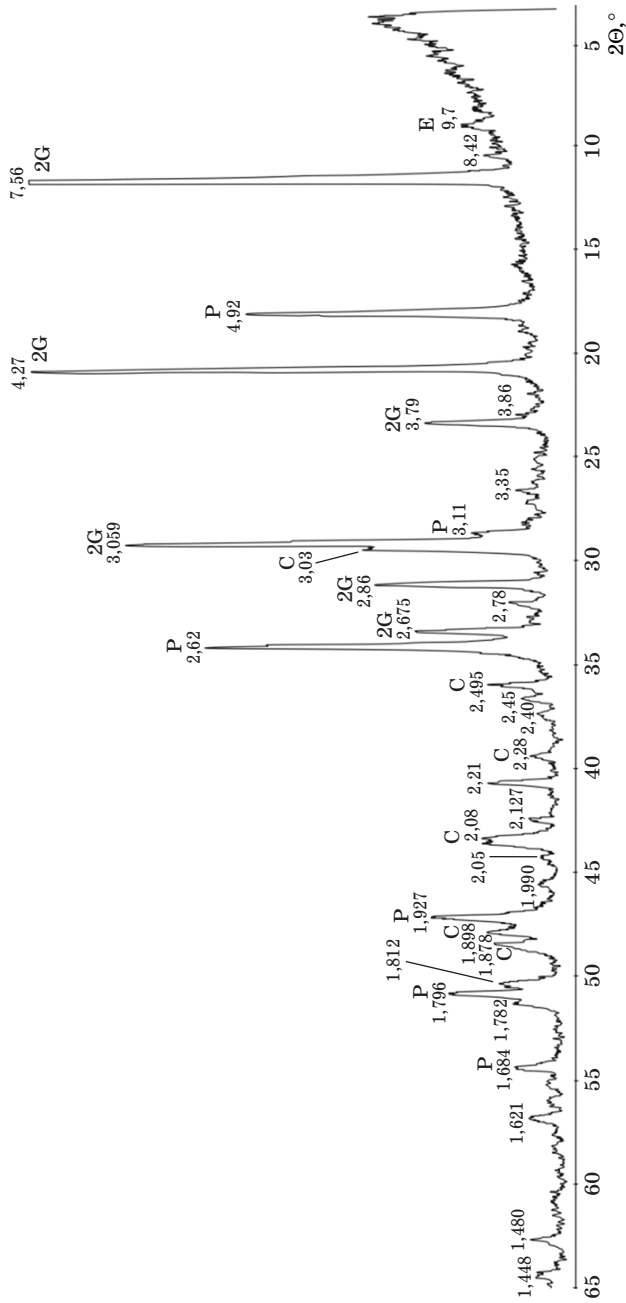


Рис. 3. Рентгенограма композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метакаоліну, що твердуло в повітряно-сухих умовах протягом 84 діб:

Р — порцеландит; С — кальцит; 2G — гіпсу двогідрат; Е — еtringіт

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 52,56 %, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 27,55 %, кальцит CaCO_3 — 17,06 %.

Для створення оптимальних умов формування еtringіту $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, який інтенсифікує набір міцності каменю [7], у склад гіпсовапняного в'язучого було введено третій компонент — метакаолін у кількості 5 %. Окрім активної участі в процесах раннього структуроутворення, волокнисті кристали еtringіту підвищують міцність на згин та протидіють процесам усадки каменю.

На рентгенограмі композиційного в'язучого з добавкою метакаоліну (рис. 3) виявлено еtringіт (d , нм: 0,973). Крім того, міжплощинні віддалі гіпсу двогідрату (d , нм: 0,379 і 0,3059), портландиту (d , нм: 0,493; 0,311; 0,263; 0,193) і кальциту (d , нм: 0,3035; 0,2285; 0,2095; 0,1913) на даній рентгенограмі нижчої висоти, ніж на рис. 1. Це свідчить про те, що в системі гіпс—вапно—метакаолін протікає реакція утворення еtringіту, у якій беруть участь як гіпс, так і CaO . Відповідно, в продуктах тверднення зменшується кількість гіпсу двогідрату, портландиту та кальциту.

Паралельно було проведено дослідження композицій з вмістом вапна середнього гасіння (Tradical Q 90). Вплив виду вапна на границю міцності при стиску каменю зображено на рис. 4. Для зразків 1 і 2 спостерігається позитивна динаміка набору міцності, основний приріст якої відбувається до 14 доби. При зберіганні зразків за вологості 80—90 % (1' і 2') міцність каменю з часом майже не змінюється. За різних умов тверднення, кращі фізико-механічні показники характерні для в'язучого з вапном швидкого гасіння — 1, 1'.

У ранні терміни тверднення міцність зразків композиційного в'язучого визначається гідратацією гіпсу і вапна, а з 3-ї доби — перекристалізацією портландиту та активацією метакаоліну з протіканням реакцій пуццоланізації.

Було визначено відносно розширення композиційного каменю (рис. 5). Максимальне розширення зразків 1 і 2 спостерігається у віці 3 діб, а деформаційні зміни практично припиняються до 14 доби. Розширення зразка з вапном 1' має лінійний характер і після 84 діб тверднення становить 8 мм/м. Лінійний характер розширення спостерігається і для зразка 2', однак з 28 до 84-ї доби відбувається надмірне розширення каменю (22,3 мм/м), яке зумовлене вищою температурою випалу вапна і, як наслідок, повільною гідратацією CaO . Стабільне утворення нових порцій еtringіту в часі (у зразках 1' і 2') гарантується вологими умовами тверднення.

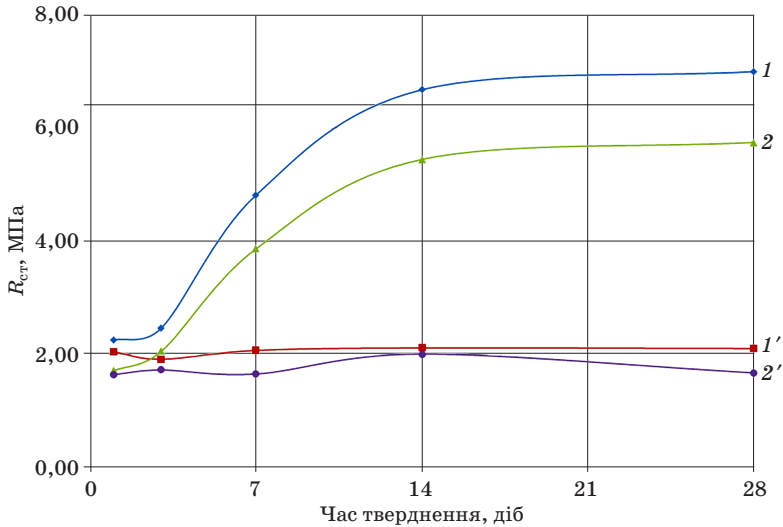


Рис. 4. Вплив виду вапна на границю міцності при стиску композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метаксаоліну:
 1, 1' — в'язуче з Carmeuse при твердненні на повітрі / над водою відповідно;
 2, 2' — в'язуче з Tradical при твердненні на повітрі / над водою відповідно

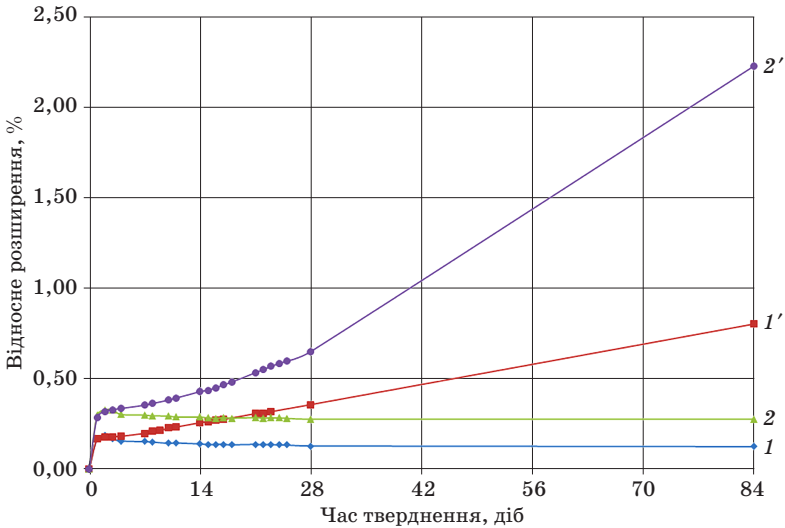


Рис. 5. Вплив виду вапна на деформацію розширення композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метаксаоліну:
 1, 1' — в'язуче з Carmeuse при твердненні на повітрі / над водою відповідно;
 2, 2' — в'язуче з Tradical при твердненні на повітрі / над водою відповідно

Відносна втрата маси зразків 1 і 2 (рис. 6) завершується до 3—4 доби, і саме з цього часу відбувається стрімке зростання міцності каменю, що зумовлене покращенням контакту між кристалічними фазами та карбонізацією вапна (частковий приріст маси становить 1,86 % і 0,25 % для каменю з вапном Carmeuse і Tradical відповідно). Для зразків 1' і 2' з деформацією розширення уповільнюється відносна втрата маси, адже значна кількість води зв'язується еtringітом.

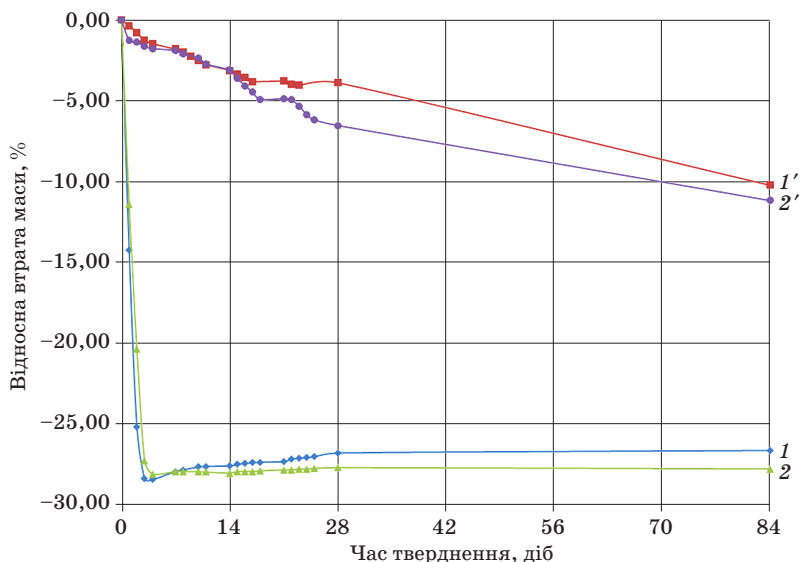


Рис. 6. Вплив виду вапна на відносну втрату маси композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метакаоліну:

1, 1' — в'язуче з Carmeuse при твердненні на повітрі / над водою відповідно;
2, 2' — в'язуче з Tradical при твердненні на повітрі / над водою відповідно

Порівняння фізико-механічних і експлуатаційних властивостей в'язучого наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиційного в'язучого складу 57 % Г-4, 38 % СаО і 5 % метакаоліну після 28 днів тверднення (В/Т = 0,80)

Характеристика	Вапно Carmeuse		Вапно Tradical	
	1	1'	2	2'
Міцність на стиск/згин, Н/мм ²	7,00/3,26	2,11/1,09	5,75/2,33	1,68/0,79
Водопоглинання за масою, %	39,42	3,12	40,05	3,49
Вологість, %	0,31	26,39	0,56	26,67
Деформація усадки, мм/м	+1,3	+3,6	+2,8	+6,5
Коефіцієнт водостійкості	0,41	0,39	0,39	0,36

Висновки

На основі проведених досліджень встановлено, що композиційне в'язуче з вапном швидкого гасіння володіє більшою міцністю на 20—40 % (незалежно від умов тверднення), ніж в'язуче з вапном середнього гасіння. Також в'язуче з вапном швидкого гасіння має вищий коефіцієнт водостійкості та піддається меншим деформаційним змінам. Тому оптимальним варіантом для в'язучого в системі гіпс—вапно—метакаолін є використання вапна швидкого гасіння, яке має оптимальні технологічні параметри.

Бібліографічний список

1. Хімічна технологія вапна : навч. посіб. / Я. Б. Якимечко. Львів : Растр-7, 2015. 186 с.
2. Calcined gypsum—lime—metakaolin binders: Design of optimal composition / Vimrová A., Keppert M., Michalko O., Černý R. // *Cement & Concrete Composites*. 2014. № 52. P. 91—96.
3. Study of hydration products in the model systems metakaolin—lime and metakaolin—lime—gypsum / Žemlička M., Kuzielová E., Kuliffayová M. [et al.] // *Ceramics — Silikáty*. 2015. № 59 (4). P. 283—291.
4. Effects of lime treatment on the microstructure and hydraulic conductivity of Héricourt clay / Tran T. D., Cui Y.-J., Tang A. M. [et al.] // *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2014. № 6. P. 399—404.
5. ДСТУ Б В.2.7-82:2010 В'язучі гіпсові. Технічні умови. [Чинний від 2011-03-01]. Київ, 2010. 29 с.
6. ДСТУ Б В.2.7-90:2011 Вапно будівельне. Технічні умови. [Чинний від 2012-10-01]. Київ, 2012. 36 с.
7. Метакаолін в будівельних розчинах та бегонах : монографія / Л. Й. Дворкін, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян. К. : КНУБіА, 2007. 216 с.

References (transliterated)

1. Yakymechko Ya. B. *Khimichna tekhnolohiya vapna. Navchal'nyy posibnyk* [Chemical technology of lime. Manual]. Lviv, Rastr-7 Publ., 2015. 186 p.
2. Vimrová A., Keppert M., Michalko O., Černý R. Calcined gypsum—lime—metakaolin binders: Design of optimal composition. *Cement & Concrete Composites*, 2014, no. 52, pp. 91—96.
3. Žemlička M., Kuzielová E., Kuliffayová M. [et al.] Study of hydration products in the model systems metakaolin—lime and metakaolin—lime—gypsum. *Ceramics — Silikáty*, 2015, no. 59 (4), pp. 283—291.
4. Tran T. D., Cui Y.-J., Tang A. M. [et al.] Effects of lime treatment on the microstructure and hydraulic conductivity of Héricourt clay. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2014, no. 6, pp. 399—404.
5. DSTU B V.2.7-82:2010. *V'язhuchi hipsovi. Tekhnichni umovy* [State Standard of Ukraine B V.2.7-82:2010. Binding plaster. Specifications]. Kyiv, 2010, 29 p.
6. DSTU B V.2.7-90:2011. *Vapno budivel'ne. Tekhnichni umovy* [State Standard of Ukraine B V.2.7-90:2011. Lime construction. Specifications]. Kyiv, 2012, 36 p.
7. Dvorkin L. Y., Lushnikova N. V., Runova R. F., Troyan V. V. *Metakaolin v budivel'nykh rozchynakh ta betonakh. Monohrafiya* [Metakaolin in building solutions and concretes. Monograph]. Kyiv, KNUBA Publ., 2007, 216 p.