

Б. Б. Чеканський, І. В. Луцюк, В. Р. Пастушок
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів
chbb1992@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІПСОВАПНЯНИХ В’ЯЖУЧИХ ДЛЯ НЕАВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНУ

[https://doi.org/ 10.23939/ctas2021.01.060](https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.060)

Методом РФА ідентифіковано кристалічні фази продуктів гідратації гіпсовапняного в’язучого. Встановлено фізико-хімічні закономірності процесів структуроутворення у модельній системі “гіпс – негашене вапно – метакнолін – аморфний кремнезем – вода – бура”. Досліджено вплив виду негашеного вапна та марки гіпсового в’язучого на морфологію і розміри кристалів гіпсу двогідрату. Встановлено взаємозв’язок між процесами структуроутворення композиційних гіпсовапняних в’язучих за нормальних умов тверднення та фізико-механічними характеристиками каменю.

Ключові слова: гіпс; негашене вапно; метакнолін; аморфний кремнезем; портландит; кальцит; неавтоклавний газобетон.

Вступ

Матеріали на основі гіпсової сировини останнім часом набувають поширення у будівельній галузі завдяки низьким виробничим енергозатратам та екологічності [1]. Однак у гіпсових матеріалів без модифікуючих добавок низькі міцність і водостійкість, що обмежує їхнє застосування внутрішнім обробленням приміщень із відносною вологістю до 60 %.

Одним із ефективних способів підвищення міцності та водостійкості гіпсових в’язучих є введення до їхнього складу негашеного вапна і активних мінеральних добавок (АМД), які під час гідратації утворюють водостійкі та високоміцні продукти у структурі гіпсового каменю [2].

Сьогодні існує широка номенклатура композиційних гіпсових в’язучих із міцністю на стиск від 5 до 80 МПа та коефіцієнтом розм’якшення від 0,3 до 0,9 і більше із меленими мінеральними добавками різноманітного генезису, зокрема, доменними шлаками, золою, кварцовим піском, склобоєм, цеолітвмісними породами, туфами, пемзою, керамічною цеглою, керамзитом і керамзитовим пилом [3].

Властивості низки активних мінеральних добавок для композиційного гіпсового в’язучого досліджено у роботі [4]. Встановлено, що найбільшу питому активність щодо зв’язування СаО у гідратні сполуки мають золошлакові відходи і цеолітвмісний мергель, а найменшу – мікрокремнезем і біокремнезем.

Відомо, що найзначущішими чинниками формування структури гіпсових композицій є склад і відсоткове співвідношення матеріалів і речовин, що становлять їхню рецептуру, та зерновий склад мінеральної частини. Це пов’язано із тим, що саме ці параметри визначають якість як готових в’язучих, так і кінцевого продукту. Для в’язучих на гіпсовій основі велике значення мають добавки, які регулюють терміни тужавіння і тверднення. Багатокомпонентність гіпсових в’язучих зумовлює необхідність вивчення процесів їхнього структуроутворення [5, 6].

Мета дослідження – вивчення процесів структуроутворення безклінкерних композиційних гіпсовапняних в’язучих за нормальних умов тверднення.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень як вихідні сировинні компоненти у роботі використано такі речовини та матеріали:

– гіпсові в'язучі марок Г-4 Н-ІІ, Г-5 Н-ІІта Г-10 Н-ІІІ відповідно до ДСТУ Б В.2.7-82:2010 [7];

– мелене негашене вапно швидкого гасіння (А) 1 і 2 сортів та середнього гасіння (Б) 2 сорту за ДСТУ Б В.2.7-90:2011 [8] і EN 459-1:2015 [9];

– активні мінеральні добавки (АМД) – метакнолін високоактивний (ТУ У В.2.7-08.1-31108661-001:2014) та аморфний кремнезем (ТУ У21-752-73);

– хімічну добавку – натрій тетраборнокислий $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (бура).

Гранулометричний склад (повні залишки на ситах № 02 і № 008) сировинних компонентів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Гранулометричний склад сировинних компонентів

Компонент	Гіпсове в'язуче марки			Негашене вапно з індексом гасіння			Активні мінеральні добавки	
	Г-4	Г-5	Г-10	А, 1 сорт	А, 2 сорт	Б, 2 сорт	метакнолін	аморфний кремнезем
Залишок на ситі №, % (мас.):								
· 02	3,80	3,00	0,30	1,50	1,40	0,25	–	–
· 008	–	–	–	13,00	12,60	2,50	4,90	49,32

Границю міцності на стиск каменю на основі безклінкерних композиційних гіпсованих в'язучих визначали для половинок зразків-балочок $20 \times 20 \times 80$ мм за нормальних (повітряно-сухих) умов тверднення. Випробування проводили на електронному пресі 2167 Р-50 із точністю вимірювань ± 10 Н.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) продуктів тверднення здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-3,0 М із $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням.

Для вивчення мікроструктури досліджуваних зразків, просторової орієнтації окремих аморфних і кристалічних фаз, ідентифікації новоутворень та визначення вмісту окремих мінералів використовували растрову електронну мікроскопію. Дослідження виконували на сканувальному растровому електронному мікроскопі-аналізаторі РЕММА 102-02, що дає змогу здійснювати неруйнівне дослідження масивних зразків та мікропроб.

Результати досліджень та їх обговорення

Як відомо [10], вапняновмісні в'язучі отримують, змішуючи тонкодисперсне негашене вапно, активний мінеральний компонент та гіпс. Такі матеріали використовують як основний в'язучий компонент ніздрюватих бетонів автоклавного та неавтоклавного тверднення. Приріст ранньої

міцності у композиціях на основі негашеного вапна забезпечується гідратаційним твердненням CaO у присутності аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$.

Проведені дослідження [11–14] дали змогу встановити вплив як виду негашеного вапна, так і марки гіпсового в'язучого на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики каменю. На підставі отриманих результатів розробили та оптимізували склад безклінкерного композиційного гіпсованого в'язучого для неавтоклавного теплоізоляційного газобетону (табл. 2), однак не приділивши достатньої уваги процесам структуроутворення в'язучих.

Таблиця 2

Композиційне гіпсовання в'язуче

Компонент	Гіпс марки Г-5 Н-ІІ	Негашене вапно (А, 1 сорт)	Метакнолін	Аморфний кремнезем	Хімічна добавка (бура)
Вміст, % (мас.)	52,74–56,76	35,16–37,84	3,50–6,50	1,90–5,60	0,50

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 1) було ідентифіковано характерні кристалічні фази у модельній системі “гіпс – негашене вапно – вода”. Встановлено, що рефлекси

на дифрактограмі відповідають гіпсу двогідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 0,76; 0,427; 0,380; 0,305; 0,286; 0,268$ нм), портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$

($d/n = 0,49; 0,310; 0,262; 0,192; 0,178; 0,168$ нм) і кальциту CaCO_3 ($d/n = 0,303; 0,249; 0,228; 0,208; 0,187$ нм).

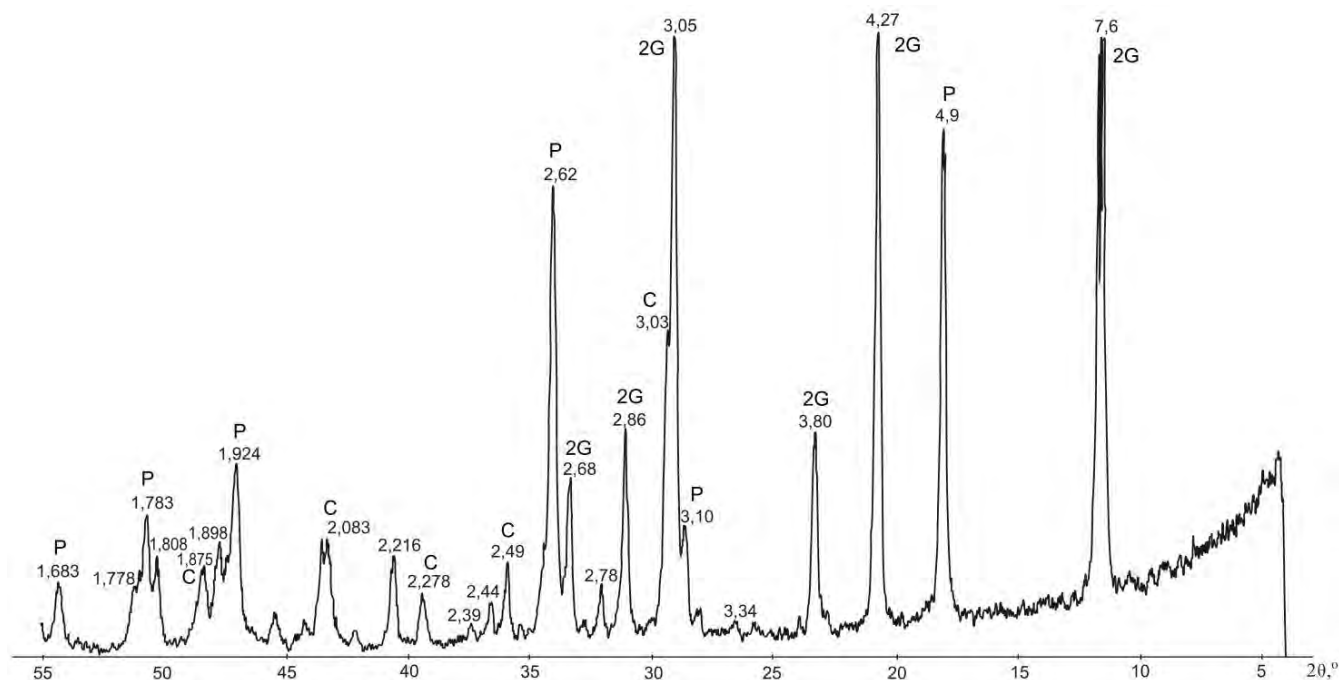


Рис. 1. Дифрактограма каменю у віці 28 діб, що тверднув у повітряно-сухих умовах (склад в'язучого: 60 % гіпс, 40 % CaO):
2G – гіпсу двогідрат; P – портландит; C – кальцит

Дані про формування структури гіпсованого каменю доповнено результатами растрової електронної мікроскопії (рис. 2). Як показали електронні мікрофотографії, основний каркас створюють голкоподібні кристали гіпсу двогідрату, а портландит кристалізується у формі видовжених неправильних гексагональних пластинок у просторі між $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для встановлення фізико-хімічних закономірностей формування структури в'язучих композицій досліджено вплив виду негашеного вапна і марки гіпсового в'язучого на морфологію та розміри кристалів гіпсу двогідрату. За використання вапна швидкого гасіння (рис. 2, б) розміри кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дещо менші, порівняно із вапном середнього гасіння (рис. 2, а), що пояснюється пересиченням розчину іонами Ca^{2+} внаслідок інтенсивнішої гідратації негашеного вапна. У ранні терміни тверднення (від 2 до 24 год) це позначається на деформації розширення, яка для каменю на основі негашеного вапна (А, 2 сорт) має менші значення, а у віддалені терміни (28 доба) – на утворенні більшої кількості каль-

циту, що має вигляд безформної маси між кристалами гіпсу двогідрату.

У разі використання гіпсового в'язучого марки Г-5 розміри вихідних кристалів гіпсу напівгідрату більші порівняно із вихідними кристалами $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ гіпсу марки Г-4, тому інтенсивність гідратації системи загалом зменшується і спостерігається взаємний вплив гіпсу та негашеного вапна на процеси гідратації. Новоутворені кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мають досконалішу форму, а портландит кристалізується у вигляді не тільки пластинок, але й гексагональних призм (рис. 1, в). При цьому карбонізація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відбувається повільніше, й кальцит заповнює пори рівномірніше.

Відомо, що використання хімічних добавок дає змогу змінити умови перебігу окремих стадій процесу гідратації та структуроутворення композицій із негашеним вапном. Так, за наявності аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ і $[\text{BO}_4]^{5-}$ портландит кристалізується у формі пластинчастих кристалів, які об'єднуються у паралельні зростки [15].

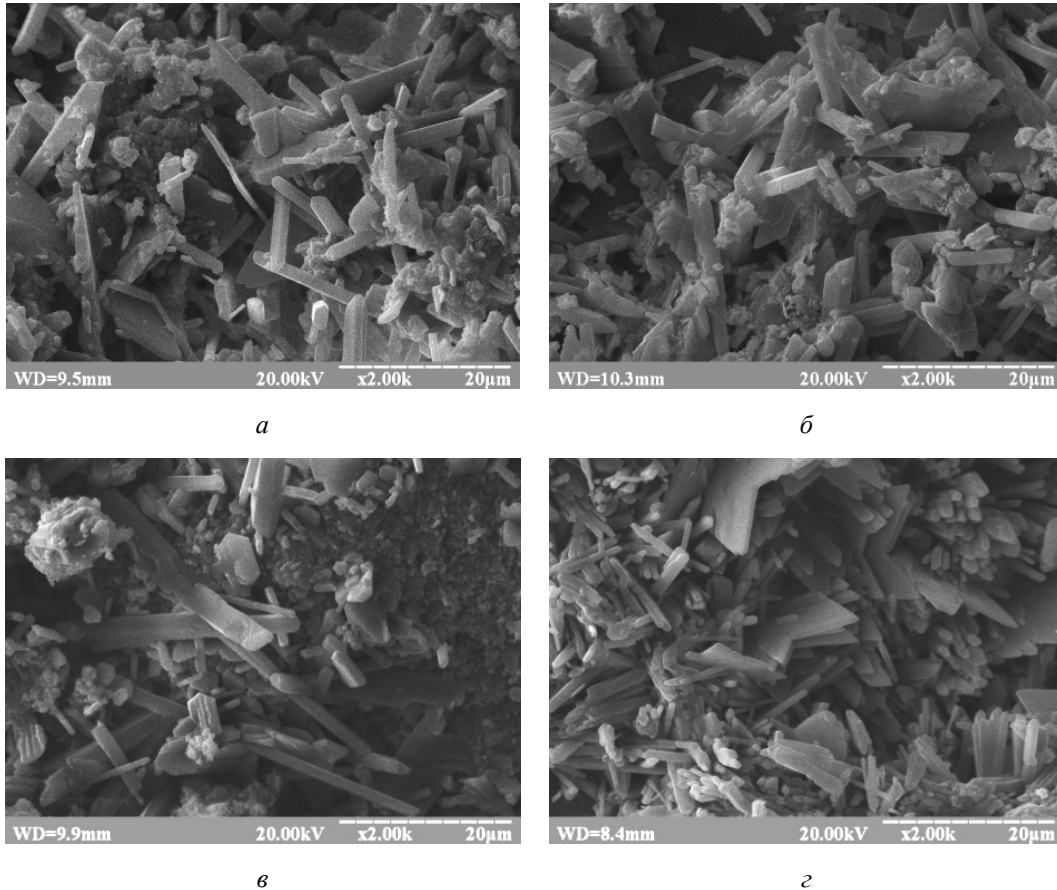


Рис. 2. Електронні мікрофотографії каменю (склад в'язучого: 60 % гіпс, 40 % CaO):
 а – Г-4, CaO (Б, 2 сорт); б – Г-4, CaO (А, 2 сорт);
 в – Г-5, CaO (А, 1 сорт); г – Г-5, CaO (А, 1 сорт) + 0,5 % бури

Для покращення умов гідратаційного тверднення кальцію оксиду в роботі використано хімічну добавку – натрій тетраборнокислий $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що введення до складу в'язучої композиції бури у кількості 0,5 % призводить до кардинальної зміни мікроструктури каменю (рис. 1, 2): гіпсу двогідрат кристалізується у вигляді тонких голок, а портландит – у вигляді тонких пластинок. Очевидно, що бура впливає на розчинність гіпсу напівгідрату та негашеного вапна, сповільнюючи процеси гідратації, що, своєю чергою, сприяє утворенню мікрозернистої структури. За такої великої кількості дрібних кристалів покращується взаємодія між ними за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, внаслідок чого зростають фізико-механічні показники каменю.

Одним зі способів підвищення міцності та водостійкості гіпсованого каменю є введення до складу в'язучого активних мінеральних добавок – метаксаоліну та аморфного кремнезему. Так,

за вмісту метаксаоліну в кількості 5 % границя міцності на стиск каменю на основі гіпсованого в'язучого, що містить гіпс марки Г-4, зростає до 10 % і становить 7,0 МПа, а в'язучого, що містить гіпс марки Г-5, – до 18 % і становить 7,9 МПа (рис. 3).

У результаті досліджень встановлено, що максимальна міцність каменю на стиск (9,25–9,50 МПа) досягається у разі використання метаксаоліну в кількості 3,5–6,5 %, аморфного кремнезему – 1,9–5,6 % та з добавкою бури – 0,5 %. Електронні мікрофотографії показали, що у разі введення до складу гіпсованого в'язучого метаксаоліну (рис. 4, а) частина портландиту зв'язується у різні гідратні форми у вигляді губчастих мас, а правильних кристалів майже не залишається.

У разі одночасного введення до складу гіпсованого в'язучого метаксаоліну та аморфного кремнезему в присутності добавки бури (рис. 4, б) на поверхні та в порах між кристалами

гіпсу дводіграту наявні непрореаговані зерна АМД, а також губчасті структури гідросилікатів кальцію. Кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мають неправильні закінчення, що може свідчити про їхнє руйнування внаслідок взаємодії із АМД і утво-

рення гідросульфоалюмінатів (зокрема, еtringіту) та гідросульфосилікатів. Вказані процеси сприяють збільшенню як міцності, так і водостійкості каменю, а також ефективно протидіють усадці виробів.

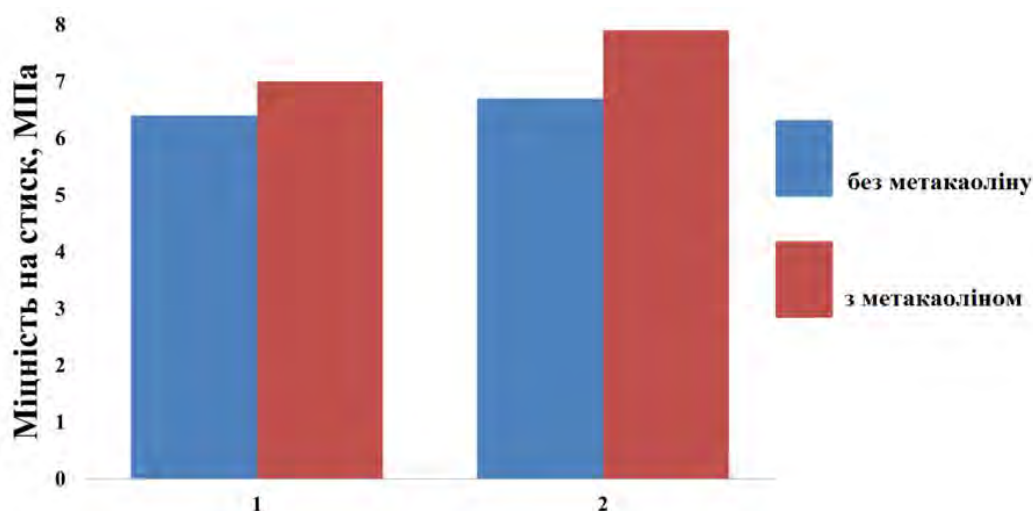


Рис. 3. Вплив метакаоліну на міцність в'язучих композицій (співвідношення гіпс : негашене вапно = 1,5:1,0): 1 – гіпс марки Г-4; 2 – гіпс марки Г-5

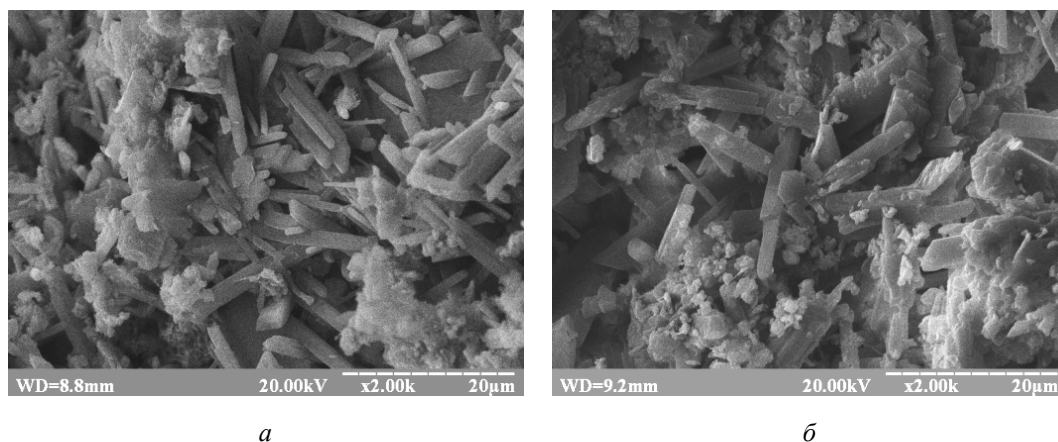


Рис. 4. Електронні мікрофотографії каменю (співвідношення гіпс : негашене вапно = 1,5:1,0): а – з 5 % метакаоліну; б – з 5 % метакаоліну, 5 % аморфного кремнезему та 0,5 % бури

Висновки

На підставі проведених досліджень встановлено взаємозв'язок між процесами структуроутворення безклінкерних композиційних гіпсованих в'язучих за нормальних умов тверднення та фізико-механічними характеристиками каменю. Максимальні міцнісні показники досягнуті для в'язучого на основі гіпсу марки Г-5 та негашеного вапна швидкого гасіння із використанням АМД (метакаоліну та аморфного кремнезему) і хімічної добавки – бури. Таке в'язуче має

оптимальну мікроструктуру – каркас формують кристали гіпсу дводіграту та портландиту, а простір між порами заповнюють гідратні губчасті маси.

References

1. Khaliullin, M. I., Gayfullin, A. R., Rakhimov, R. Z. (2016). Kompleksnoye vliyaniye komponentov na osnovnyye svoystva iskusstvennogo kamnya na osnove besklinskernykh kompozitsionnykh gipsovykh vyazhushchikh. *Izvestiya KGASU*, 2 (36), 212–219.

2. Ferronskaya, A. V. (Red.). (2004). *Gipsovyye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye)*. Moskva: ASV.
3. Rakhimov, R. Z., Khaliullin, M. I., Gayfullin, A. R. (2014). Kompozitsionnyye gipsovyye vyazhushchiye s ispol'zovaniyem v sostave kompleksnoy dobavki keramzitovoy pyli i domennykh shlakov. *Sukhiye stroitel'nyye smesi*, 1, 19–22.
4. Morozova, N. N., Galiyev, T. F. (2015). *Mineral'nyye dobavki dlya kompozitsionnykh gipsovykh vyazhushchikh. Innovatsionnoye razvitiye sovremennoy nauki: sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Ufa.
5. Korovyakov, V. F. (2009). Teoreticheskiye osnovy sozdaniya kompozitsionnykh gipsovykh vyazhushchikh. *ALITinform. Tsement. Beton. Sukhiye smesi*, 6, 92–101.
6. Shmakova, Yu. S., Kononova, O. V. (2010). *Strukturoobrazovaniye gipsovykh kompozitsiy*. 13 Vavilovskiye chteniya “Globalizatsiya. Globalistika. Potentsialy i perspektivy Rossii v global'nom mire”: Mater.postoyanno deystvuyushchey Vserossiyskoy mezhdistsiplinarnoy nauch. konf. s mezhdunar. uchastiyem. Yoshkar-Ola.
7. DSTU B V.2.7-82:2010 V'yazhuchi gipsovi. Tekhnichni umovi. [Chinniy vid 2011-03-01]. Kiiv, 2010. 29 s.
8. DSTU B V.2.7-90:2011 Vapno budivel'ne. Tekhnichni umovi. [Chinniy vid 2012-10-01]. Kiiv, 2012. 36 s.
9. EN 459-1:2015. Building lime – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria. [Valid from 2015-04-25]. Brussels, 2015. 51 p.
10. Yakimechko, Ya. B. (2015). *KHimichna tekhnologiya vapna*. L'viv, Rastr-7.
11. Chekans'kiy, B. B., Lutsyuk, I. V., Yaremchuk, R. M. (2017). Osoblivosti strukturoutvorenniya bezklinkernikh kompozitsiynikh v'yazhuchikh za visokikh vodotverdikh vidnoshen'. *Visnik NU LP. Zbirnik naukovikh prats'*. Seriya: *KHimiya, tekhnologiya rechovin ta ikh zastosuvannya*, 868, 106–111.
12. Lutsyuk, I. V., Yakimechko, Ya. B., Chekans'kiy, B. B. (2017). Doslidzhennya vplivu vidu vapna na vlastivosti kompozitsiynogo v'yazhuchogo za riznikh umov tverdnennya. *Zbirnik naukovikh prats' PAT “UkrNDI vognetryv im. A. S. Berezhnogo”*, 117, 116–124. Rezhim dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/vognetryv_2017_117_13.
13. Chekans'kiy, B. B., Lutsyuk, I. V. (2018). Optimizatsiya skladu bagatokomponentnogo kompozitsiynogo v'yazhuchogo. *Visnik NU LP. Zbirnik naukovikh prats'*. Seriya: *KHimiya, tekhnologiya rechovin ta ikh zastosuvannya*, 886, 73–78. Rezhim dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VNULPX_2018_886_13.
14. Chekans'kiy, B. B., Lutsyuk, I. V. (2019). Vpliv marki gipsu na vlastivosti kompozitsiynogo v'yazhuchogo ta kharakteristiki kamenyu. *KHimiya, tekhnologiya rechovin ta ikh zastosuvannya*, 2(1), 34–40. doi: <https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.034>.
15. Yakimechko, Ya. B., Novosad, P. V. (2014). Deyaki zakonmirnosti vikoristannya negashenogo vapna u kompozitsiynikh v'yazhuchikh sistemakh. *Tekhnologii ta dizayn*, 4(13). Rezhim dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2014_4_8.

B. B. Chekanskyi, I. V. Lutsyuk, V. R. Pastushok

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Silicate Materials

THE STRUCTURE FORMATION FEATURES OF GYPSUM-LIME COMPOSITE BINDERS FOR NON-AUTOCLAVED AERATED CONCRETE

The crystalline phases of hydration products of the gypsum-lime binder were identified using XRD analysis. The physical and chemical regularities of the structure formation processes in the model system “gypsum – quicklime – metakaolin – amorphous silica – water – borax” were established. The influence of the quicklime type and gypsum binder brand on the morphology and the size of the calcium sulfate dihydrate crystals were investigated. The relationship between processes of the structure formation of composite gypsum-lime binders under normal hardening conditions and the physical and mechanical characteristics of the stone was established.

Key words: gypsum; quicklime; metakaolin; amorphous silica; Portlandite; Calcite; non-autoclaved aerated concrete.