

УДК 691.5

*Гоц В.І., доктор техн. наук, професор,  
Рунова Р.Ф., доктор техн. наук, професор,  
Гавриш О.М., канд. техн. наук, професор,  
Руденко І.І., канд. техн. наук, ст. наук. співр.,  
Ластівка О.В., аспірант, Науково-дослідний інститут  
в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського  
Київського національного університету будівництва і  
архітектури, м. Київ, Україна*

## РОЛЬ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІУ У ФОРМУВАННІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛУЖНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Використання відходів промисловості у виробництві будівельних матеріалів є одним з важливих напрямків розвитку науки, оскільки це вирішує ряд актуальних питань: утилізація відходів, зниження енергоємності на виробництво продукції та зменшення забруднення навколишнього середовища. До одного з таких матеріалів відноситься в'язуча речовина на основі металургійних шлаків - шлакопортландцемент. Проте цемент з підвищеним вмістом шлаку характеризується сповільненим тужавленням та відносно низькою активністю в ранні терміни тверднення. Вказаного недоліку можна уникнути шляхом використання шлаку в складі лужних цементів [1]. На сучасному етапі розвитку системи лужних цементів з врахуванням особливостей їх використання в бетонах досліджуються напрямки їх модифікації хімічними добавками з відповідною природою основної діючої речовини пластифікуючої групи і тих, що регулюють терміни тужавлення [2, 3, 4].

Такий підхід дозволяє значно прискорити темпи нарощування ранньої і підвищення марочної міцності шлакопортландцементів. Однак як передбачено стандартом [5] лужні цементи, в тому числі з високим вмістом шлаку, можуть вміщувати в своєму складі не портландцемент, а портландцементний клінкер. Ця вимога пов'язана з тим, що двоводний сульфат кальцію приймає участь в обмінних реакціях зі сполуками лужних металів і не виконує своєї ролі уповільнювача тужавлення [6, 7]. В залежності від співвідношення «двоводний гіпс : сіль лужного металу» реакції обміну протікають по-різному. Так, наприклад, при молярному співвідношенні гіпс : поташ = 1 : 1 протікає реакція з формуванням кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ) і арканіту ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ); при пониженому вмісті поташу (молярне співвідношення гіпс : поташ = 2:1) замість арканіту фіксується формування нерозчинного в водних розчинах мінералу - сингеніту ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); при молярному співвідношенні гіпс : поташ = 1:2 спостерігається формування кальциту і арканіту; при залишках поташу і повній відсутності гіпсу – сингеніту.

Отже, реакція зі сполуками лужних металів унеможливорює сповільнення двоводним гіпсом гідратації трикальцієвого алюмінату, що призводить до занадто швидкого тужавлення цементного тіста і формування рихлої, крупнопористої структури цементного каменю [8].

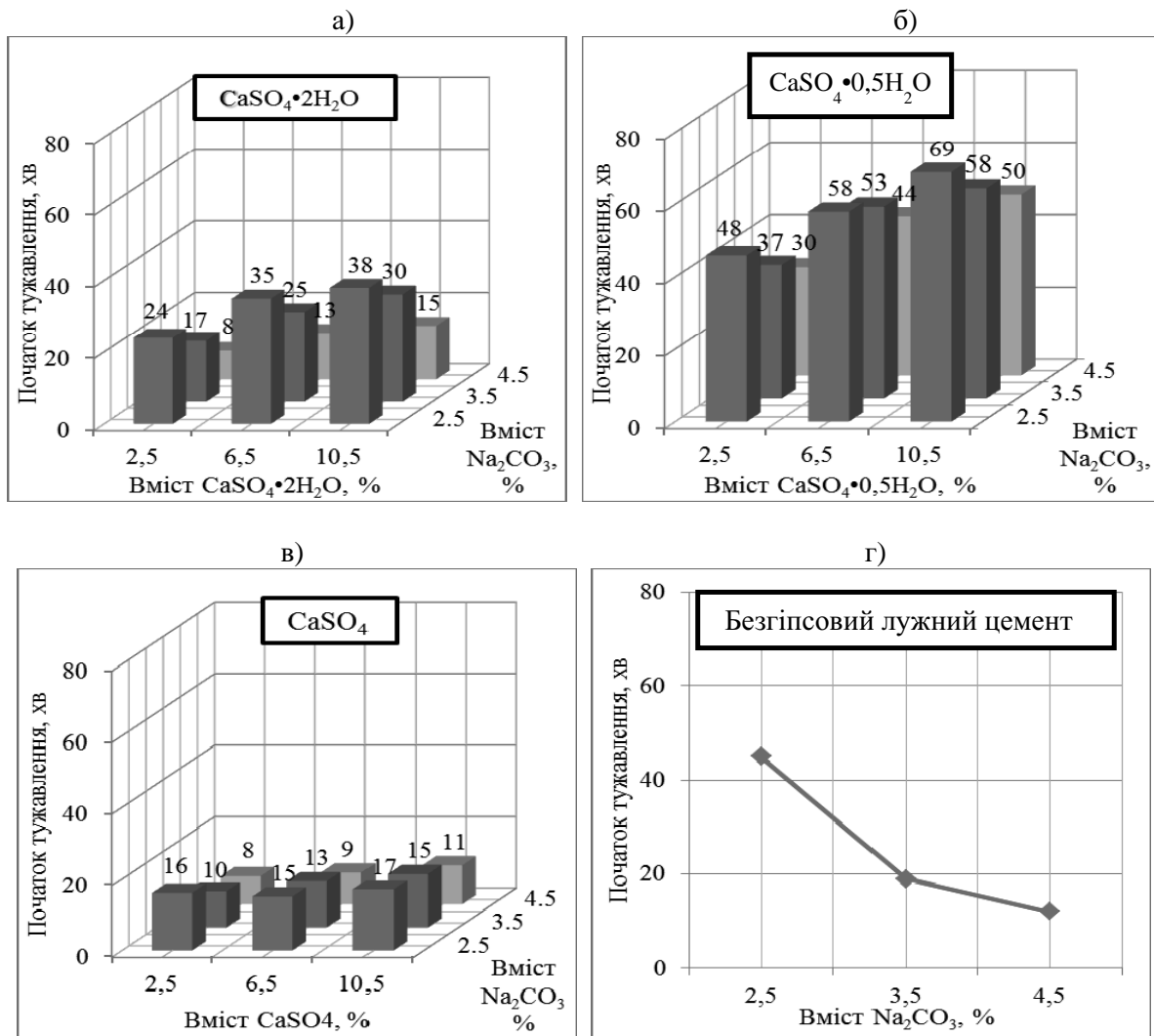
Проте залишається відкритим питання впливу добавки сульфату кальцію різних модифікацій (різновидів) на властивості лужного шлакопортландцементу. В роботі [9] виявлено, що доцільна для використання модифікація сульфату кальцію і вміст цієї добавки в цементі з високим вмістом лужного компонента залежить від реакційної здатності і вмісту  $\text{C}_3\text{A}$  в клінкері. Крім того, присутність лужного компонента може змінити хід процесу гідратації цементу. Так відомо, наприклад, що в присутності кальцинованої соди розчинність напівводного гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) знижується, що супроводжується сповільненням швидкості гідратації [10, 11].

Метою даної роботи є проведення порівняльного аналізу впливу модифікацій

сульфату кальцію ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) на формування властивостей лужного шлакопортландцементу, що є перспективним з огляду на можливість використання в якості сировини для цього виду цементу замість портландцементного клінкеру промислових продуктів – цементів типу ШПЦ III/ А-С.

При виконанні досліджень в якості в'язучої речовини використовували лужний шлакопортландцемент зі змінним вмістом шлакової складової і лужного компоненту (вид ЛЦЕМ IV згідно з ДСТУ Б В.2.7-181:2009), питома поверхня якого складала  $S_{\text{пит.}} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ . Лужний шлакопортландцемент було отримано сумісним помелом компонентів в кульовому млині. В якості лужного компоненту в складі цементу використано соду кальциновану технічну ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). В якості різновидів добавки сульфату кальцію в складі цементу було використано наступні сполуки: двоводний гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), напівводний гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) та ангідрит ( $\text{CaSO}_4$ ).

Результати досліджень термінів тужавлення свідчать про те, що використанні сполуки сульфату кальцію по різному впливають на початок тужавлення цементного тіста лужного шлакопортландцементу (рис.1). Так при введенні двоводного гіпсу в діапазоні вмісту в цементі 2,5-10,5% початок тужавлення скорочується в порівнянні з безгіпсовими лужними системами (15...46 хв) і знаходиться в межах 8...38 хв, що зумовлено протіканням реакції між сульфатом кальцію і кальцинованою содою з утворенням мірабіліту ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) та тенардиту ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) за відомою схемою реакцій [5-7].



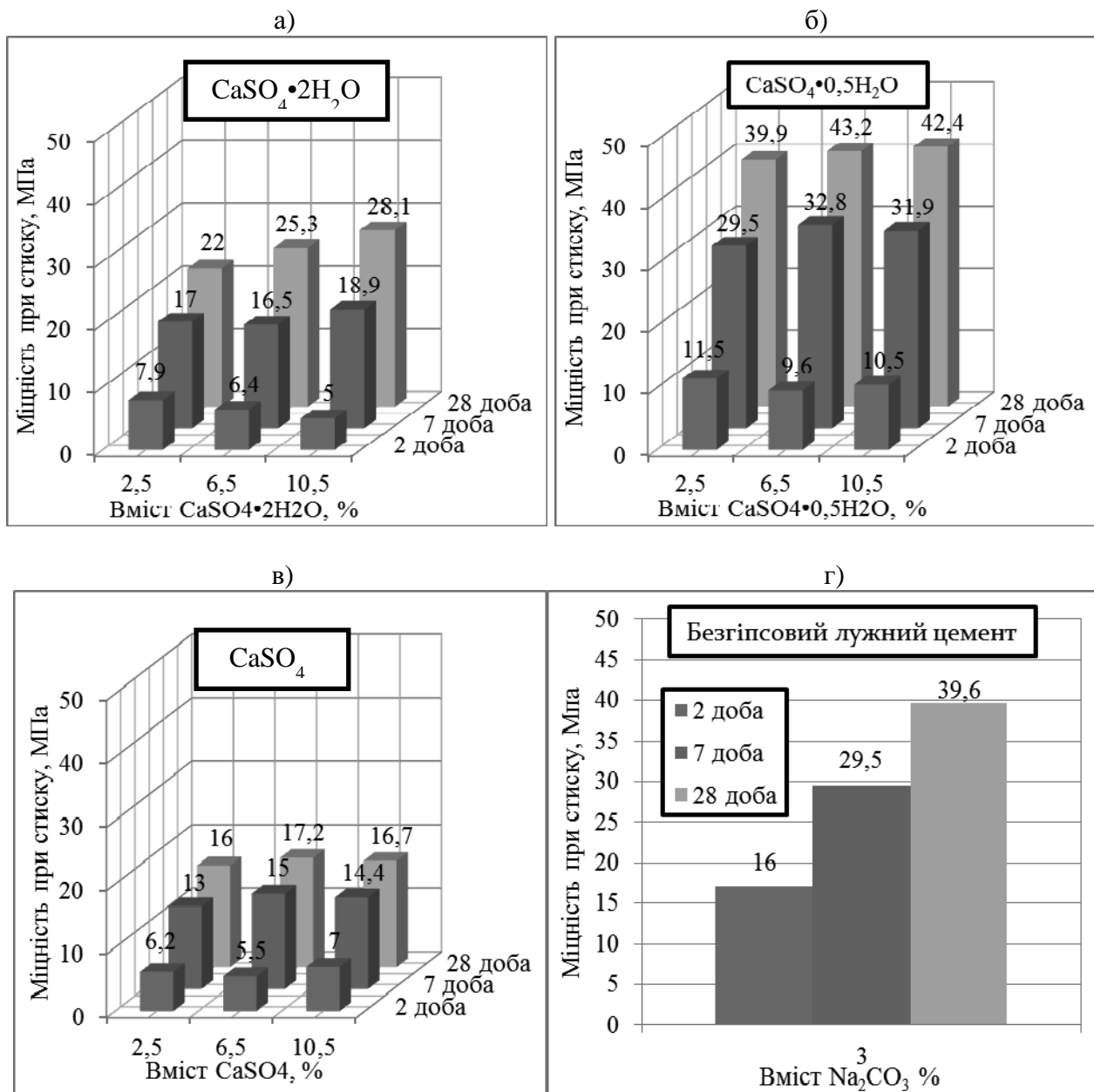
**Рисунок 1.** Зміна термінів тужавлення лужного шлакопортландцементу модифікованого сполуками сульфату кальцію:

а) двоводний гіпс, б) напівводний гіпс, в) ангідрит, г) безгіпсовий лужний цемент

При модифікації лужного шлакопортландцементу добавкою ангідриду також спостерігається скорочення початку тужавлення цементних систем (до 8...17 хв).

Натомість введення напівводного гіпсу до складу лужного шлакопортландцементу дозволяє подовжити терміни тужавлення. Навіть при мінімальному вмісті гіпсу початок тужавлення подовжується до 30...48 хв. Із підвищенням вмісту добавки сульфату кальцію цієї модифікації строки тужавлення цементу суттєво розширюються. Найбільший ефект спостерігається при вмісті 10,5% добавки - початок тужавлення цементу становить від 50 до 69 хв.

Присутність двоводного гіпсу в складі лужного шлакопортландцементу негативно впливає і на активність останнього (рис. 2а): після 2 діб тверднення міцність на стиск становила 5...7,9 МПа, після 28 діб – 22...28,1 МПа. Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 2 діб тверднення – 16 МПа, після 28 діб – 39,6 МПа (рис. 2г).



**Рисунок 2.** Зміна міцності при стиску лужного шлакопортландцементу модифікованого сполуками сульфату кальцію:

- а) двоводний гіпс, б) напівводний гіпс, в) ангідрит,  
г) безгіпсовий лужний цемент (для порівняння)

Введення ангідриту до складу цементу також негативно впливає на міцнісні показники. Так, після 2 діб тверднення міцність на стиск цементу складає – 5,5... 7 МПа, після 28 діб – 16...17,5 МПа (рис. 2в). Під час тверднення в нормальних умовах зразків лужного шлакопортландцементу модифікованого ангідритом у віці 4-7 діб спостерігалась поява тріщин на поверхні, що може бути пояснено утворенням в цементному камені еtringіту, який викликає зниження міцності та руйнування структури.

На протипагу описаним ефектам дії сполук сульфату кальцію добавка напівводного гіпсу в складі лужного шлакопортландцементу є ефективною. Так, міцність на стиск такого цементу перевищує показники контрольного складу лужного шлакопортландцементу і складає після 7 діб тверднення від 31 до 32 МПа, після 28 діб – 42...43МПа (контрольний склад - 29,5МПа і 39,6 МПа, відповідно).

Досліджено вплив добавки напівводного гіпсу на міцнісні показники лужного шлакопортландцементу при змінному співвідношенні клінкерної і шлакової складової та зміні лужного компоненту (рис. 3). Використано двофакторний план експерименту, в якому за змінні фактори вибрано вміст шлаку (50...88 %) та вміст лужного компоненту (2,5...4,5 %) – фактори ( $X_1$ ) і ( $X_2$ ), відповідно (табл.1).

Таблиця 1

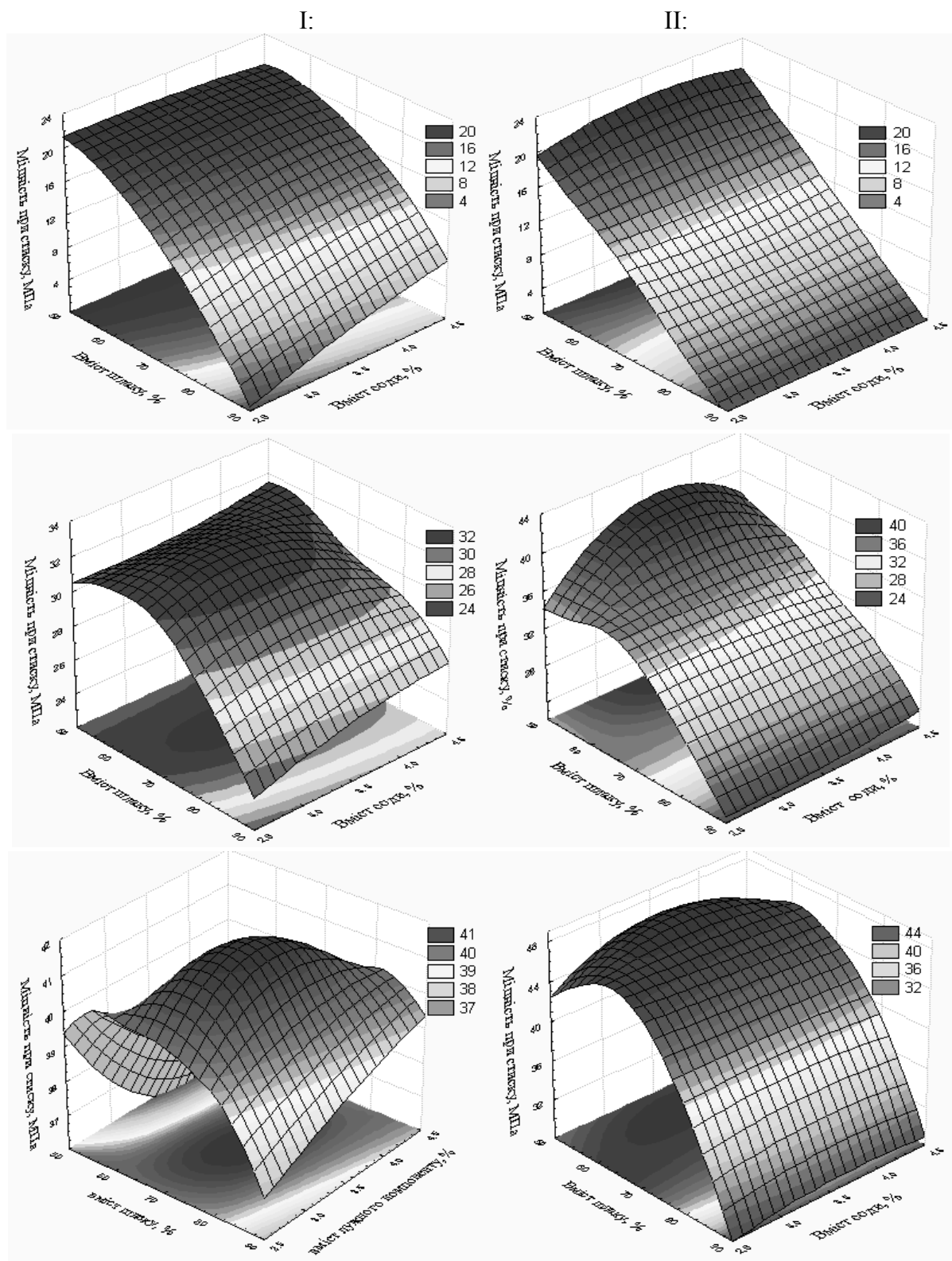
Інтервали варіювання та значення змінних факторів

Фактори, вид		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	верхній	середній	нижній	
вміст шлаку, %	$X_1$	50	69	88	19
Вміст $Na_2CO_3$ , %	$X_2$	2,5	3,5	4,5	1

В результаті проведених досліджень виявлено, що найбільші значення ранньої міцності цементних систем 20,6...22,6 МПа після 2 діб тверднення досягаються за умови мінімального вмісту шлаку 50% в розглянутому діапазоні (50-88%) при вмісті кальцинованої соди 2,5...4,5%. Зазначені показники перевищують відповідні значення ранньої міцності (20,5...21,4 МПа) цементних систем не модифікованих добавкою сульфату кальцію. З підвищенням вмісту шлаку до 69% рання міцність цементу помітно знижується і після 2 діб тверднення становить 8...10 МПа. При максимальному вмісті шлаку (88%) міцність цементу зменшується до 2...4 МПа. Після 7 діб тверднення тенденція впливу вмісту шлаку на міцність цементу не змінюється - з підвищенням вмісту шлаку в системі міцність цементу знижується.

Значну роль відіграє і вміст лужного компоненту в системі. При зменшенні вмісту клінкеру та відповідному збільшенні вмісту шлаку в цементі, доцільна витрата сульфату кальцію знижується та підвищується роль лужного компоненту в системі, що зумовлено принципами композиційної побудови лужного шлакопортландцементу.

Аналіз ізопараметричних діаграм зміни міцності при стиску зразків на основі лужних шлакопортландцементів модифікованих добавкою напівводного гіпсу дозволяє встановити область оптимальних складів, що відзначається максимальною швидкістю нарощування міцності. На початкових етапах тверднення (2 та 7 доба) максимальною міцністю (21 та 40 МПа, відповідно) характеризуються склади цементу, що обмежені областю: 50...55 % шлаку та кальцинованої соди 2,5...4,5%. В марочному віці найвищі показники міцності (40,4...45 МПа) досягаються цементними системами з вмістом шлаку в межах 55...70% та кальцинованої соди 3...4,5%, що перевищує міцність безгіпсового цементу (39...42 МПа).



**Рисунок 3.** Ізопараметричні діаграми зміни міцності при стиску лужного шлакопортландцементу: I - безгіпсовий цемент на 2(а), 7(б), 28(в) добу твердіння (для порівняння); II - цемент модифікований  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в кількості 6,5% після 2(г), 7(д), 28(е) діб тверднення

**Висновки:**

1. Показано принципову можливість покращення експлуатаційних характеристик лужного шлакопортландцементу шляхом його модифікації добавкою напівводяного гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ).

Введення напівводного гіпсу до складу цементу дозволяє регулювати термінами тужавлення і підвищити міцність в межах 15% в порівнянні з контрольним складом (без добавки).

2. Виявлено, що в складі лужного шлакопортландцементу ефективність використання сульфату кальцію залежить від модифікації цієї сполуки, співвідношення клінкерної і шлакової складової, виду і витрати лужного компоненту. Ключову роль відіграє не тільки модифікація сульфату кальцію, але також його витрата в присутності сполук лужних металів.

3. Розроблені і оптимізовані склади лужного шлакопортландцементу, модифікованого сульфатом кальцію, ЛЦЕМ IV-400 ДСТУ Б В.2.7-181:2009, досліджені характеристики яких підтверджують можливість використання в їх складі шлакопортландцементу загальнобудівельного призначення типу ШПЦ III/ А-С в якості сировинного матеріалу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны /. - К.: Будівельник, 1978. - 178 с.
2. Кривенко П. В., Петропавловський О. М., Гелевера О. Г. Цементи з високим вмістом мінеральних домішок природного і техногенного походження / Будівництво України. — 2006. — №1. — С. 39-45.
3. Кривенко П.В., Блажис А.Р., Ростовская Г.С. Щелочной шлакопортландцемент // Строительные материалы и изделия. – 2002 - №3. – С.8-10.
4. Пушкарева Е.К., Гончар О.А., Бондаренко О.П. Принципы композиционного построения быстротвердеющих щелочных шлакопортландцементов / Строительное материаловедение – теория и практика. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Сборник трудов. 2007 – С. 192-195.
5. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Будівельні матеріали. Цементи лужні. Технічні умови.
6. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Шийко О.Я., Костюк П.Я. Эффективность применения рядового и безгипсового портландцементов с добавками поташа при зимнем бетонировании/ Изв. вузов / Строительство и архитектура, 1985, №10. - С. 65-69.
7. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Шийко О.Я., Иванова О.С. Безгипсовый портландцемент с добавкой поташа для зимнего бетонирования // Бетон и железобетон, 1988, №3. С. 21 - 23.].
8. Саницкий М.А., Соболев Х.С., Шевчук Г.Я., Лоскутов Ю.А., Шевчук Г.Я. Эффективные быстротвердеющие безгипсовые портландцементы // Цемент, 1989, №8. - С. 16-17.
9. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь / Пер. с нем. – А. Тулганова. Под ред. П. Кривенко. Киев, 2008, 480 с.
10. Будников П. П. Гипс, его исследование и применение // Издательство Академии наук СССР, 1933. – 261с.
11. В. Б. Ратинов, Я.Л. Забежинский, Т. И. Розенберг Механизм твердения в'язучих и гипсовые материалы //ВНИИжелезобетон, Сборник трудов вып. 1, 1957. – 130 с.