

# ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 687.23

Я. Б. Якимечко

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## ВПЛИВ ГІПСУ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НЕАВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНУ

© Якимечко Я. Б., 2015

Наведено результати досліджень безсідного в'язучого для одержання неавтоклавного газобетону. Основним недоліком в'язучих на основі портландцементу є їх велика усадка. Показано, що добавки негашеного вапна та колоїдного гіпсу створюють умови для формування міцного цементного каменю з ефектом розширення. Встановлено оптимальний склад композиційної добавки з використанням методу математичного планування. Найбільш сприятливими умовами, за яких досягається мінімальна усадка неавтоклавного газобетону, є умови підвищеної вологості. Основними гідратними фазами безсідного цементного каменю є еtringіт, портландит та гідросилікати різної основності.

**Ключові слова:** портландит, еtringіт, деформації зсідання, пориста структура

The results of nonshrinking binding material research for nonautoclave aerocrete production are provided. The main disadvantage of binders based on Portland cement is their large shrinkage. It is shown that admixture quicklime and colloidal gypsum create conditions for a strong cement stone formation with effect of expansion. The optimum composition of the additive composition using the method of mathematical planning is set. The most favorable conditions of high humidity under which the minimum non-autoclaved aerated concrete shrinkage are achieved. The main hydrate phase of cement stone are Ettringite, Portlandite and hydrosilicates with different basicity.

**Key words:** Portlandite, Ettringite, shrinkage deformation, porous structure

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Ніздрюваті бетони в сучасній практиці будівництва широко використовуються як теплоізоляційно-конструктивний матеріал для зведення будівель різноманітного призначення. Поряд з автоклавним способом виробництва коміркових бетонів все більшої популярності набувають технології отримання неавтоклавних піно- та газобетонів. Такі виробництва в умовах дефіциту і високої вартості енергетичних ресурсів характеризуються значною економічною ефективністю [1].

Основним недоліком таких бетонів є підвищена усадка міжпорового матеріалу, що суттєво знижує тріщиностійкість виробів, призводить до появи тріщин і погіршує зчеплення штукатурних покриттів з поверхнею бетону.

При виробництві пінобетонів усадка насамперед пов'язана з великим витратами води, кількість якої неможливо зменшити за технологічними вимогами. Друга причина – це низький ступінь закристалізованості первинних продуктів гідратації клінкерних мінералів у ранні терміни

тверднення цементу. Ущільнення колоїдних новоутворень в процесі висихання викликає значне зсідання каменю. Використання наповнювачів дещо знижує величину зсідання пінобетону, проте це не призводить до зменшення зсідання цементного гелю. В результаті цього з'являються мікротріщини, зменшується площа контакту між продуктами гідратації і частинками наповнювача, падає міцність та погіршується якість виробів.

Вирішити цю проблему можливо декількома способами. По-перше – це заміна пінобетону на неавтоклавний газобетон, отримання якого способом віброударного формування можливе при нижчих водотвердих відношеннях [2]. По-друге – використання розширних цементів, які компенсують деформації зсідання. Третій варіант – введення до складу газобетону максимальної кількості мікродисперсного наповнювача та волокнистого компонента.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Головним негативним проявом усадочних деформацій є підвищене тріщиноутворення у ніздрюватих бетонах. За даними [3] у цементному камені виникають чотири види усадки: седиментаційна, первинна, вторинна та довготривала. На седиментацію впливає вміст води в бетоні, повільне тужавіння цементу та нестійкість цементної суспензії. Первинна усадка залежить від інтенсивності випаровування води під час тужавіння. На вторинну усадку впливає вміст алюмінатів в клінкері та тонина розмелювання цементу. Довготривала усадка пов'язана з явищами висихання та ущільнення цементного гелю [4].

Оскільки усадка завжди спричиняє напружений стан у бетоні, її усуненню та встановленню причин виникнення приділяється багато уваги. При рівномірному випаровуванні вологи усадка рівномірна по всьому об'єму бетону, і тоді можливе його ущільнення.

За даними [5] рушійною силою усадки є капілярні сили та сили, що виникають при видаленні міжпакетної води із гідросилікатів кальцію. Усадка при висиханні інтенсивно проходить у перші 10 год, причому що більший час витримки перед висиханням, то менше значення усадки. Показано, що усадка цементного каменю при  $V/C=0,30$  та відносної вологості 35, 50, 70 % становить відповідно 0,33, 0,25 та 0,99 %.

Згідно із даними В. Н. Вирового та ін. [6], на початкових етапах структуроутворення цементних композицій утворюються кластерні структури. Це призводить до анізотропії початкових деформацій усадки. При цьому поява тріщин повністю змінює розподіл деформацій в бетоні. На межі тріщин виникають різнонапрямлені деформації, у результаті цього інтегральна усадка зменшується.

Величина усадки залежить від багатьох факторів, а саме умов тверднення бетону, виду та тонини розмелювання цементу, водоцементного відношення, вмісту заповнювачів. Уникнути деформацій усадки неможливо. Тому значна увага приділяється дослідженням, напрямленим на розроблення безусадочних і розширних цементів та встановленню природи та механізму їх розширення [7, 8]. Такі цементи можуть успішно використовуватись для виготовлення неавтоклавних ніздрюватих бетонів.

**Метою роботи** є встановлення основних закономірностей структуроутворення розширних цементних композицій, що містять негашене вапно та колоїдний гіпс і використовуються для виготовлення неавтоклавного газобетону.

**Результати досліджень.** Для одержання в'язучих композицій було використано: портландцемент М400 з добавкою 15,0 мас. % меленого доменного шлаку, зола винесення Бурштинської ТЕС, мелене негашене вапно II сорту, гіпс будівельний Г-2 та технічний сульфат натрію. Деякі характеристики вихідних матеріалів наведено в табл. 1.

Мінералогічний склад портландцементного клінкеру представлений такими мінералами:  $C_3S$  – 61,3 %;  $C_2S$  – 13,8 %;  $C_3A$  – 6,8 %;  $C_4AF$  – 14,3 %. Високоактивний гіпс отримували методом віброобробки суспензії при  $V/\Gamma=1,0$  протягом 15 хв. У результаті такої обробки отримували колоїдну систему гіпсу двогідрату, в якій  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  знаходиться в слабкозакристалізованому стані у вигляді частинок з розмірами 0,5–2,0 мкм. Такий стан суспензії, за даними оптичної мікроскопії, зберігається впродовж 24 годин. Колоїдний гіпс характеризується високою хімічної

активністю і значно впливає на процеси гасіння вапна. Так, при введенні гіпсу в вапняний розчин у кількості 5,0 мас. % час досягнення максимальної температури збільшується до 3 год. Автори [9] стверджують, що такий вплив гіпсу пов'язаний з утворенням поганорозчинних комплексних сполук на поверхні частинок кальцію оксиду.

Таблиця 1

**Характеристика вихідних матеріалів**

Вид матеріалу	Істинна густина, г/см <sup>3</sup>	Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	Залишок на ситі №008, %	В/Т при розпливі Суггарда 16 см	Гідравлічна активність, мг/г
Портландцемент	3,20	1280	10	0,42	-
Зола Бурштинської ТЕС	2,65	930	4	0,26	65
Гіпс будівельний	2,72	980	28	0,75	-
Негашене вапно	3,01	1100	12	0,45	-

Для створення ефекту розширення необхідно, щоб вільний СаО зберігався в цементному камені не менше 24 годин. Встановлено, що за цей час в неавтоклавному бетоні формується достатньо міцна структура з міцністю на стискання до 1,5–2,0 МПа, а наявність непогашених частинок призводить до її руйнування.

На практиці використовують різноманітні способи зменшення активності кальцію оксиду, зокрема вводять добавки, що змінюють швидкість кристалізації Са (ОН)<sub>2</sub> [10], змінюють розчинність вапна або утворюють важкорозчинні сполуки при взаємодії з кальцію оксидом [11].

З метою визначення оптимальної кількості негашеного вапна в розширному цементі було проведено фізико-механічні випробування композицій, що містили портландцемент і золу виносення при співвідношенні 1:1. Негашене вапно вводилось в кількостях від 0,5 до 5,0 мас. % від маси в'язучого. Випробування показали, що добавка вапна зменшує міцність каменю у всі терміни тверднення. Найбільше падіння міцності спостерігається в ранні терміни тверднення (до 2 діб). Це пов'язано з деструктивним явищами, спричиненими збільшенням об'єму при гідратації СаО в структурі з малим вмістом кристалічних фаз. Водночас введення в систему колоїдного гіпсу позитивно впливає на структуроутворення цементної композиції (рис.1). Це пояснюється утворенням підвищеної кількості еtringіту (3СаО·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3СаSO<sub>4</sub>·32Н<sub>2</sub>O), який створює первинну структуру, при цьому зв'язується підвищена кількість води.

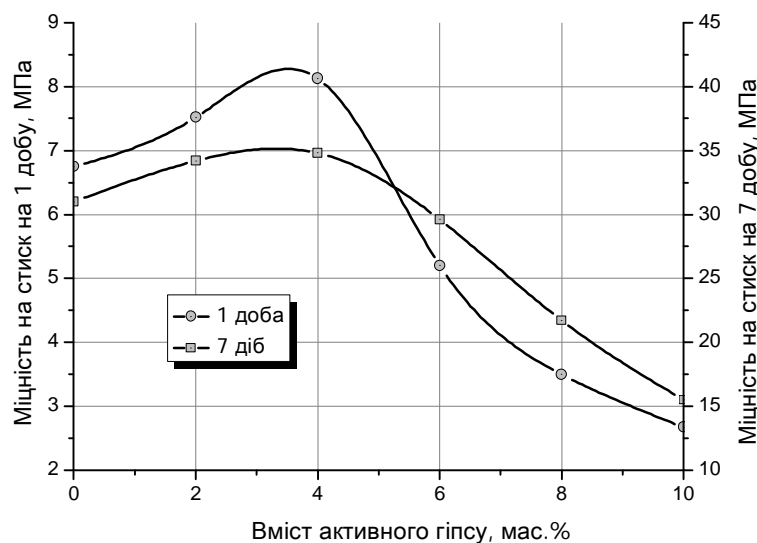


Рис. 1. Вплив високодисперсного гіпсу на фізико-механічні характеристики цементного каменю у ранні терміни тверднення

Сумісне введення гіпсу та негашеного вапна призводить до зростання в 1,5–1,8 разу міцності каменю. Для оптимізації кількості добавок було проведено двофакторний експеримент. Одержані функції відклику свідчать, що найвищі результати отримано при вмісті в системі 4,5 мас. % гіпсу двогідрату та 5,5 мас. % негашеного вапна. Міцність такої композиції у віці 28 діб становить 42,5 МПа при В/Т=0,5. Наявність максимуму на поверхні відгуку свідчить про те, що таке співвідношення компонентів є стехіометричною кількістю для утворення продуктів гідратації, що володіють максимальною міцністю (таких як еtringіт, портландит та високоосновні гідросилікати).

Для композицій, що використовуються для виготовлення газобетону, важливе значення мають деформації усадки та набрякання. Згідно із вимогами стандарту, усадка газобетону неавтоклавної тверднення не повинна перевищувати 3,0 мм/м. Введення комплексної добавки на основі негашеного вапна та гіпсу призводить до розширення системи, що компенсує подальші усадочні деформації в процесі висихання бетону.

Досліджували процес розширення цементного каменю за допомогою приладу ИЗВ-3 на зразках балочках 2×2×8 см. Як видно із рис. 2, найінтенсивніший ріст лінійних розмірів є у віці до 3 діб тверднення. На 5 добу відмічено зменшення швидкості росту розширення, що пов'язано із суміщенням двох процесів: розширенням за рахунок утворення еtringіту і гідратації СаО та зсідання – в результаті зменшення вологості зразків при твердненні на повітрі.

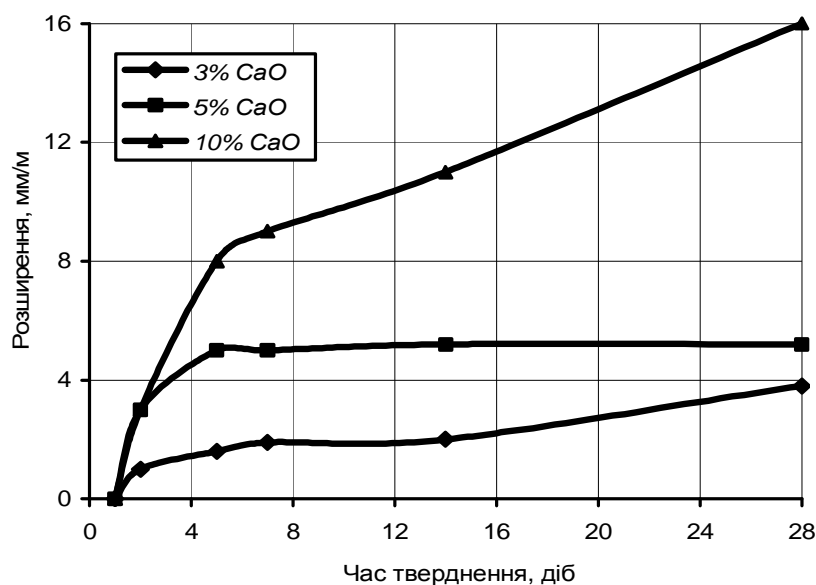


Рис. 2. Деформації розширення цементних композицій з добавкою негашеного вапна та 4,5 мас. % гіпсу двогідрату

Слід зазначити, що в більш віддалені терміни (2 місяці), для зразків із вмістом 10,0 мас. % характерне значне падіння механічної міцності, а після 6 міс. відбувається їх повне руйнування.

Для визначення оптимального складу бетонної суміші, що використовується для виготовлення газобетону, проводили математичне планування з використанням двофакторного експерименту. Основні характеристики плану експерименту наведено у табл. 2. За зміни рецептурних рівнів факторів оптимізації (кількість СаО та СаSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) постійною залишався вміст золи вивезення (180 кг/м<sup>3</sup>) та водотверде відношення (В/Т=0,65).

Під час планування експерименту вибрано такі контрольні параметри: Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> – границя міцності зразків дрібнозернистого бетону на стиск через 2 та 28 діб. Матрицю планування і результати повного двофакторного експерименту наведено у табл. 3.

Отримано математичну модель міцності дрібнозернистого розширеного бетону у вигляді рівнянь регресії, значення коефіцієнтів яких наведено в табл. 4. Аналіз поданих коефіцієнтів дає змогу зробити такі технологічні висновки. Від'ємне значення коефіцієнтів регресії b<sub>1</sub> у віці 2 та мінімальне значення у віці 28 діб вказує на негативний вплив негашеного вапна на міцність бетону.

Вплив другого фактора на міцність через 2 та 28 діб тверднення є позитивним. Сумісне введення негашеного вапна та гіпсу двогідрату сприяє прискоренню набирання ранньої міцності бетону і позитивно впливає на її показники у віці 28 діб, про що свідчать додатні значення коефіцієнтів регресії  $b_{12}$ . Від’ємні знаки при коефіцієнтах  $b_{11}$  вказує на те, що введення максимальної кількості негашеного вапна негативно впливає на міцність бетону у всі терміни тверднення. Разом з тим максимальна кількість гіпсу двогідрату позитивно впливає на ранню міцність, про що свідчить значення коефіцієнта  $b_{22}$ , а у віддалені терміни гіпс негативно впливає на міцність бетону, оскільки коефіцієнт  $b_{22}$  набуває від’ємного значення.

Таблиця 2

**Значення факторів, що змінюються під час планування експерименту**

Характеристика	Вміст добавок, мас. %	
	Негашене вапно ( $X_1$ )	Високодисперсний гіпс ( $X_2$ )
Основний рівень “0”	6,0	4,0
Нижній рівень “-1”	1,0	1,0
Верхній рівень “+1”	11,0	7,0

Таблиця 3

**Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту**

№ з/п	Матриця планування				Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
	у нормалізованих факторах		у натуральних факторах, мас. %			
	$X_1$	$X_2$	CaO	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	28
1	+1	+1	11,0	7,0	15,1	18,5
2	+1	-1	11,0	1,0	12,3	16,7
3	-1	+1	1,0	7,0	11,5	12,01
4	-1	-1	1,0	1,0	10,3	13,4
5	0	-1	6,0	1,0	19,2	23,4
6	0	+1	6,0	7,0	20,8	28,7
7	+1	0	11,0	3,8	12,4	19,3
8	-1	0	1,0	3,8	22,4	29,6
9	0	0	6,0	3,8	22,5	32,1

Аналіз математичних залежностей та їх графічна інтерпретація (рис. 3) дають змогу визначити оптимальне співвідношення компонентів CaO:CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O–1,4:1,0 у складі дрібнозернистого бетону, яке забезпечує високу міцність та мінімальну усадку каменю. Використання 6,0 мас. % негашеного вапна та 4,25 мас. % високодисперсного гіпсу двогідрату дозволяє отримати міцність бетону на стиск у віці 28 діб 26,5 МПа при водотвердому відношенні 0,65.

Таблиця 4

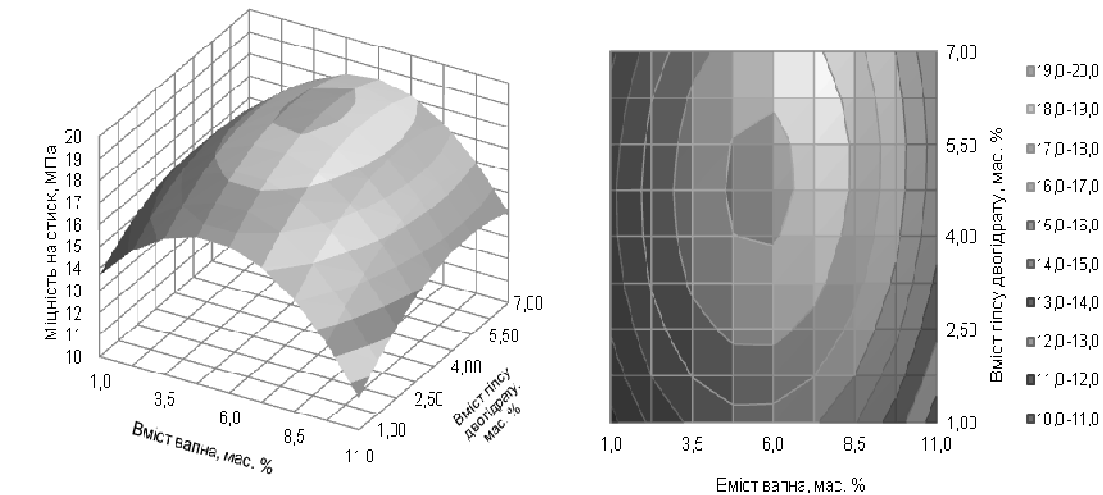
**Коефіцієнти рівнянь регресії міцності неавтоклавного газобетону**

Функції відгуку	Коефіцієнти регресії					
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{12}$	$b_{22}$
$Y_1$	19,06	-0,73	0,93	-4,07	0,40	1,47
$Y_2$	26,45	0,01	0,87	-5,61	0,92	-4,01

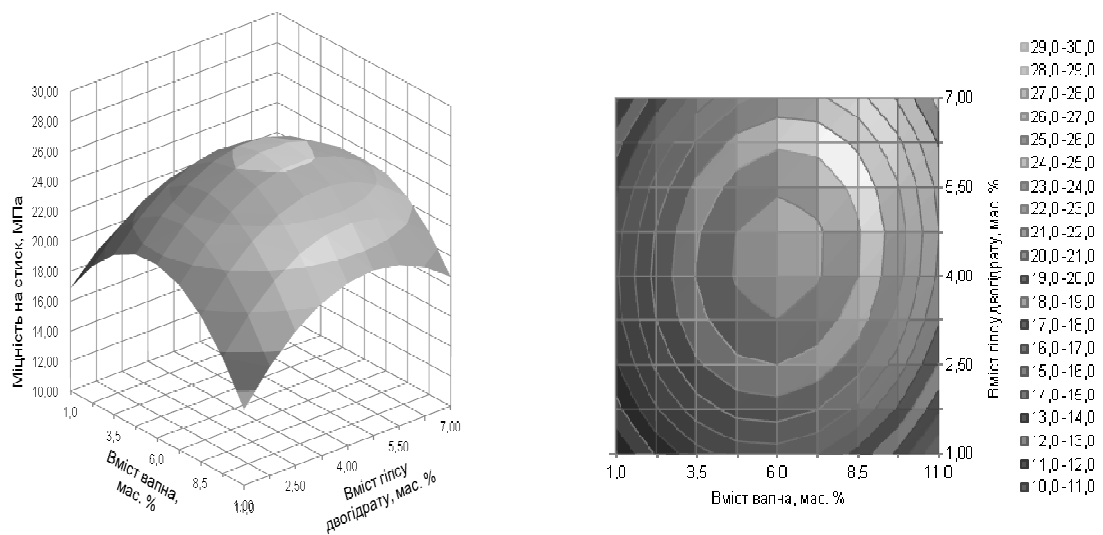
Неавтоклавні газобетони характеризуються підвищеними значеннями величини усадки, оскільки для забезпечення необхідної рухливості формування виробів здійснюють при високих значеннях водотвердого відношення (0,60–0,80). Досліджено деформації усадки залежно від кількості цементу в складі газобетону, умов його тверднення та вологості.

Для проведення досліджень використовувалися промислові склади неавтоклавного газобетону з витратами цементу 240, 250 та 260 кг/м<sup>3</sup>. Результатами вимірювань усадки газобетону у повітряно-сухих умовах встановлено (рис.4, а), що найбільші деформації відбуваються протягом 20 діб тверднення. При цьому величина усадки зростає від 0,2 до 3,6 мм/м. Підвищення вмісту цементу у складі газобетону призводить до збільшення усадки в початкові та віддаленіші терміни. Через 14 діб при вмісті цементу 260 кг/м<sup>3</sup> значення усадки бетону становить 2 мм/м, а при витратах цементу 240 і 250 кг/м<sup>3</sup> усадка зменшується до 1,2 мм/м. Через 20 діб тверднення і надалі процес зростання деформацій усадки сповільнюється, що пояснюється збільшенням кількості кристалічної фази у цементному камені.

При зберіганні бетону в умовах, що запобігають випаровуванню води, значення усадки зменшується в 10 разів (рис. 4, б), а через 28 діб при витраті цементу 260 кг/м<sup>3</sup> усадка становить 0,3 мм/м.



а



б

Рис. 3. Поверхня відгуку та ізопараметричні лінії впливу вмісту негашеного вапна та високодисперсного гіпсу на міцність дрібнозернистого бетону у віці 2 (а) та 28 (б) діб

Причиною усадки цементного каменю та газобетону на стадії висихання є випаровування води із гідросилікатів, що характеризуються шаруватою будовою. Н. Г. Красільников та ін. [12] встановив, що гідросилікати при співвідношенні C/S=0,8–1,0 і H/S=2,5–2,8 зі зменшенням вологості

втрачають воду ступінчасто. Тому наявність крупнокристалічного портландиту у цементному камені при гідратаційному твердненні СаО за присутності високодисперсного гіпсу значно зменшує усадочні деформації.

При введенні у склад газобетону комплексної розширної добавки відбувається гідратаційне тверднення вапна та процес утворення підвищеної кількості еtringіту, що створює деформації розширення, які досягають максимального значення (1,0–1,5 мм/м) у віці 3 доби. У подальші терміни тверднення відбувається усадка бетону, значення якої в 2,0–2,5 разу нижче за деформації усадки газобетону без добавок.

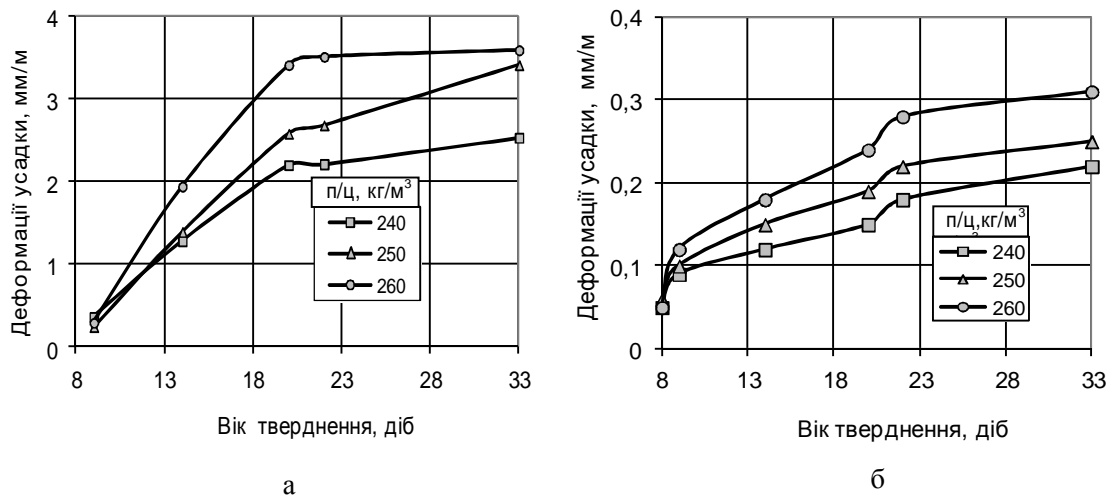


Рис. 4. Вплив витрати цементу на усадку неавтоклавного газобетону у нормальних умовах (а) та при вологості 95 % (б)

Для визначення складу продуктів гідратації та вивчення процесів структуроутворення проводили рентгенофазовий аналіз цементного каменю на основі розширеної композиції оптимального складу. Через 2 доби ідентифіковано лінії негідратованих мінералів  $C_3S$  та  $C_2S$  ( $d/n=0,175$ ;  $0,277$ ;  $0,273$ ;  $0,302$  нм та ін.), а серед продуктів гідратації спостерігаються кристалічні фази портландиту ( $d/n=0,493$ ;  $0,311$ ;  $0,263$  та ін.), кальциту ( $d/n=0,302$ ;  $0,227$  нм та ін.) та еtringіту ( $d/n=0,561$ ;  $0,388$  нм та ін.). Слід зазначити, що у цей період тверднення відсутні лінії гіпсу двогідрату, що свідчить про його зв'язування в еtringіт та існування деякої кількості в рентгеноаморфному стані. Лінії гідросилікатів дуже слабкі, що вказує на їх низьку закристалізованість.

У цементному камені через 28 дб спостерігається зростання інтенсивностей ліній портландиту, кальциту та еtringіту, виявлено присутність високоосновних гідросилікатів типу C-S-H (II) ( $d/n=0,307$ ;  $0,280$ ;  $0,183$  нм та ін.).

**Висновки.** Отже, використання добавки негашеного вапна і високодисперсного гіпсу двогідрату збільшує кількість кристалічних фаз в усі терміни тверднення. При цьому на першому етапі гідратації при кристалізації еtringіту та портландиту створюються умови для розширення системи, надалі їх наявність спричиняє зменшення величини усадочних деформацій, причому збільшення кількості кристалічних фаз супроводжується зростанням міцності цементного каменю.

1. Якимечко Я. Б. Некоторые особенности использования негашеной извести в ячеистых бетонах / Я. Б. Якимечко // Строительные материалы. – №6. – 2006. – С. 26–27. 2. Мироненко А. В. Механохімічна активація вяжучих властивостей кристалічних алюмосилікатів / А. В. Мироненко // Вісник Рівненського ДГУ "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди" – Вип.4. – 2000. – С. 48–52. 3. Baron Jacques. Essai sur une vue d'ensemble de la fissuration spontanee accidentelle du beton hydraulique non arme et arme / Jacques Baron // Bull. Liais. Lab. Ponts et chaussees. – 1977. – № 87. – P. 69–78. 4. Goto T. Influence of water on drying shrinkage of hardening cement / T. Goto //

*Сэрамиккусу Ceram. Jap.* – 1990. – №8. – P. 719–721. 5. Hansen Will. *Drying Shrinkage Mechanisms in Portland Cement Paste.* / Will Hansen // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1987. – N5. – P. 323–328. 6. Выровой В. Н. *Механизм усадки твердеющих и затвердевших композиционных строительных материалов* / В. Н. Выровой // *Технологическая механика бетона: Сб. науч. тр.* – Рига: РПИ, 1985. – С. 22–27. 7. Салей А. А. *Алитосульфферритные клинкеры и специальные цементы с их применением* / А. А. Салей, Г. Т. Цыганков, О. С. Наумов // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2001. – № 6. – С. 50–54. 8. *Применение конвертерных шлаков в производстве специальных цементов и изучение процессов их гидратации* / А. А. Салей, В. А. Кулик, А. А. Сигунов [та ін.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – Днепропетровск. – 2006. – № 7 (241). – С. 254–259. 9. Nagataki S. *Expansive admixtures (mainly ettringite)* / S. Nagataki, H. Gomib // *Cement and Concrete Composites.* – 1998. – № 2–3. – P. 163–170. 10. Шпынова Л. Г. *Особенности гидратации портландцемента при отрицательных температурах* / Л. Г. Шпынова, Н. В. Белов, Х. С. Соболев, М. А. Саницкий // *ДАН СССР.* – 1979. – Т.245, №4. – С. 892–895. 11. Якимечко Я. Б. *Вапняно-гіпсові в'язучі з покращеними експлуатаційними характеристиками* / Я. Б. Якимечко, М. А. Саницький // *Будівельні матеріали та вироб.* – 2012. – №5 (76). – С. 4–8. 12. Красильников К. Г. *Физико-химия собственных деформаций цементного камня* / К. Г. Красильников, А. В. Никитина, Н. Н. Скоблинская. – М.: Стройиздат, 1980. – 255 с.

УДК 666.549

І. В. Солоха, О. М. Вахула, М. Г. Пона, З. І. Боровець  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## КОЛЬОРОВІ АНГОБИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗОВМІСНИХ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ

© Солоха І. В., Вахула О. М., Пона М. Г., Боровець З. І., 2015

Розроблено основні технологічні параметри одержання кольорових ангобів низькотемпературного випалу з використанням відходів гальванічного цинкування сталевих деталей, шлаків ТЕС і склобою. Одержані кольорові ангоби на основі залізовмісних відходів промисловості можна використовувати для декорування виробів художньо-побутового призначення, кахлів пічних та декоративної кераміки. Встановлено, що із збільшенням вмісту гальванічного шламу в складі ангобів та підвищенням температури випалу колір ангобу змінюється з кремового до вишнево-червоного.

**Ключові слова:** ангобові покриття, шлак ТЕС, склобій.

The article is devoted to the development of main technological parameters of obtaining of color engobe of low temperature burning with using the waste of galvanizing steel parts, slag of TPS and cullet. The obtained colored engobe of iron-based waste products can be used for the decoration of art items and household products, stove tiles and decorative ceramics. It was established that with the increasing of electroplating sludge in content of the engobe composition and burning temperature, the color of engobe varies from cream to dark red.

**Key words:** engobe glazes, slags from TPP, cullet.

**Постановка проблеми.** Декорувати керамічні вироби можна, використовуючи керамічні фарби, кольорові поливи та ангоби. Кольорові ангоби сьогодні часто використовують для декорування керамічних плиток, художньо-декоративних і побутових виробів, керамічних кахлів. Одержують кольорові ангоби на основі забарвлених або білих глин з додаванням керамічних барвників і забарвлюючих оксидів [1]. Одержання кольорових пігментів на основі технічної