

УДК 666.94

Якимечко Я.Б., кандидат технічних наук, доцент,
Семеген Р.І., кандидат технічних наук, доцент
Національний університет „Львівська політехніка”
Україна, м. Львів

ПРО РОЛЬ ГІДРАТАЦІЙНОГО ТВЕРДНЕННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА У ТЕХНОЛОГІЇ НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ

У технології газосилікату важливе значення мають технологічні параметри негашеного вапна, які впливають на продуктивність виробництва та якість готових виробів. Провідні виробники обладнання ставлять конкретні вимоги до якості вапна, залежно від особливостей виробництва газосилікатних виробів, при цьому необхідні параметри досягаються умовами його випалу та видом теплового агрегату [1]. Водночас цього можна досягнути під час використання добавок, що змінюють швидкість гідратації негашеного вапна та створюють умови, коли структуроутворення відбувається за схемою гідратаційного тверднення [2].

Швидкість гідратації CaO можна змінювати, впливаючи на окремі стадії цього процесу, зокрема, деякі електроліти можуть збільшити час досягнення максимальної температури гасіння до 1...2 год. Однак даний ефект є обов'язковою, але не єдиною вимогою для створення умов гідратаційного тверднення CaO. Добавки різної природи можуть також змінювати умови кристалізації портландиту, вступати у реакцію з вихідними компонентами, змінюючи при цьому кінцеві властивості гідратованих продуктів [3].

Дослідження показали, що сильні кислоти (H_3PO_4 та H_2SO_4) сповільнюють процес набору міцності вапняного каменю до 7 доби тверднення у порівнянні із збірцями без добавок, водночас наявність слабких кислот (H_2SiO_3 та H_3BO_3) у складі в'язучої композиції підвищує міцність вапняного каменю у всі терміни тверднення (табл.1). Аналогічні результати отримані під час використання солей даних кислот.

Таблиця 1 - Вплив добавок на міцність вапняного каменю

Добавка	В/В	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб	
		7	14
-	0,5	4,0	5,05
1 моль.% H_3PO_4	0,5	1,31	-
1 моль.% H_2SO_4	0,5	2,52	5,35
1 моль.% H_2SiO_3	0,5	4,75	5,12
1 моль.% H_3BO_3	0,5	7,75	8,13
$Na_3P_2O_7$	0,5	0,29	-
Na_2SO_4	0,5	1,86	2,73
Na_2SiO_3	0,5	1,94	2,51
$Na_2B_4O_7$	0,5	6,05	7,78

Очевидно, що такі кількості добавок не можуть суттєво змінити фазовий склад продуктів гідратації за рахунок утворення відповідних малорозчинних солей кальцію. Пояснення слід шукати в особливостях будови та морфології утворених кристалів портландиту.

Оскільки вапняний камінь з добавкою H_3BO_3 характеризувався максимальною міцністю, то для визначення можливих змін параметрів кристалічної ґратки були зняті дифрактограми зразків чистого $Ca(OH)_2$ та з добавкою H_3BO_3 , що тверднули 14 діб за температури $+4^\circ C$. На дифрактограмах чистого портландитового каменю та каменю з добавкою H_3BO_3 виявлені лінії портландиту $Ca(OH)_2$ та кальциту $CaCO_3$. Зазначимо, що у зразку з добавкою H_3BO_3 , спостерігається інше співвідношення інтенсивностей рефлексів (рис.1), особливо помітним є збільшення інтенсивності рефлексу (0001). Така різниця пов'язана зі зміною габітусу кристалів портландиту та виникненням напружень у поверхневих шарах кристалітів за присутності іонів B^{3+} , оскільки вплив текстури та дисперсності є мінімальним. Виявлено також збільшення півширини рефлексів (рис.2) 01-2, 02-1, 01-3, 022 і 122 у портландиті, утвореному під час гідратації CaO за наявності аніонів $[SO_4]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[BO_4]^{5-}$. Отримані дані свідчать про те, що у поверхневих шарах кристалітів $Ca(OH)_2$ виникають напруження, які змінюють швидкість росту кристалів у певних напрямках [3].

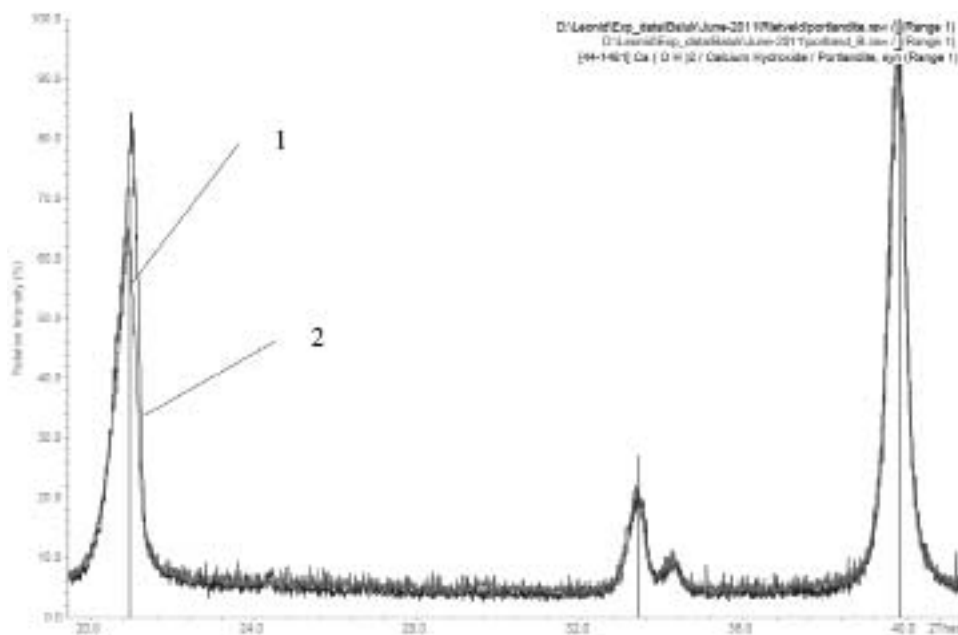


Рисунок 1 - Фрагмент дифрактограми портландиту (1) та портландиту, отриманого під час гідратації CaO за наявності H_3BO_3 (2)

Електронно-мікроскопічні дослідження показали значний вплив аніонів $[SO_4]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[BO_4]^{5-}$ на морфологію кристалів портландиту та їх габітус (рис.3). За наявності аніонів $[BO_4]^{5-}$ мікроструктура каменю представлена портландитом у вигляді щільно з'єднаних пластинок із співвідношенням сторін 5,5...8,5. Під час гідратації CaO у розчині з аніонними групами $[SO_4]^{2-}$ спостерігається збільшення кількості гексагональних пластинчатих кристалів, які об'єднуються у паралельні зростки. Водночас наявність аніонів $[SiO_4]^{4-}$ різко змінює морфологію кристалів портландиту, які кристалізуються у вигляді агрегатів неправильної форми.

Під час гідратаційного тверднення CaO , яке відбувається за малих пересичень та накладанні процесів геометричного відбору, портландит в основному кристалізується у вигляді гексагональних пластинок з вандерваальсівським типом зв'язку між сусідніми шарами в напрямку площини (0001). Однак під час підвищення температури утворюється значна кількість портландиту у вигляді дрібних агрегатів неправильної форми.

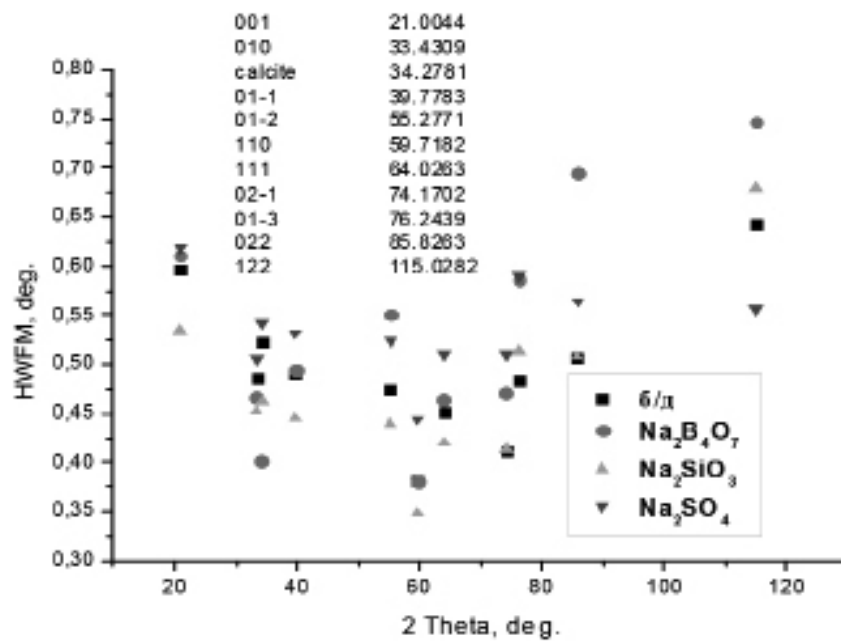


Рисунок 2 - Зміна півширини рефлексів портландиту під час гідратації CaO без добавок та з добавками 2,0 моль.% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SiO_3 та Na_2SO_4

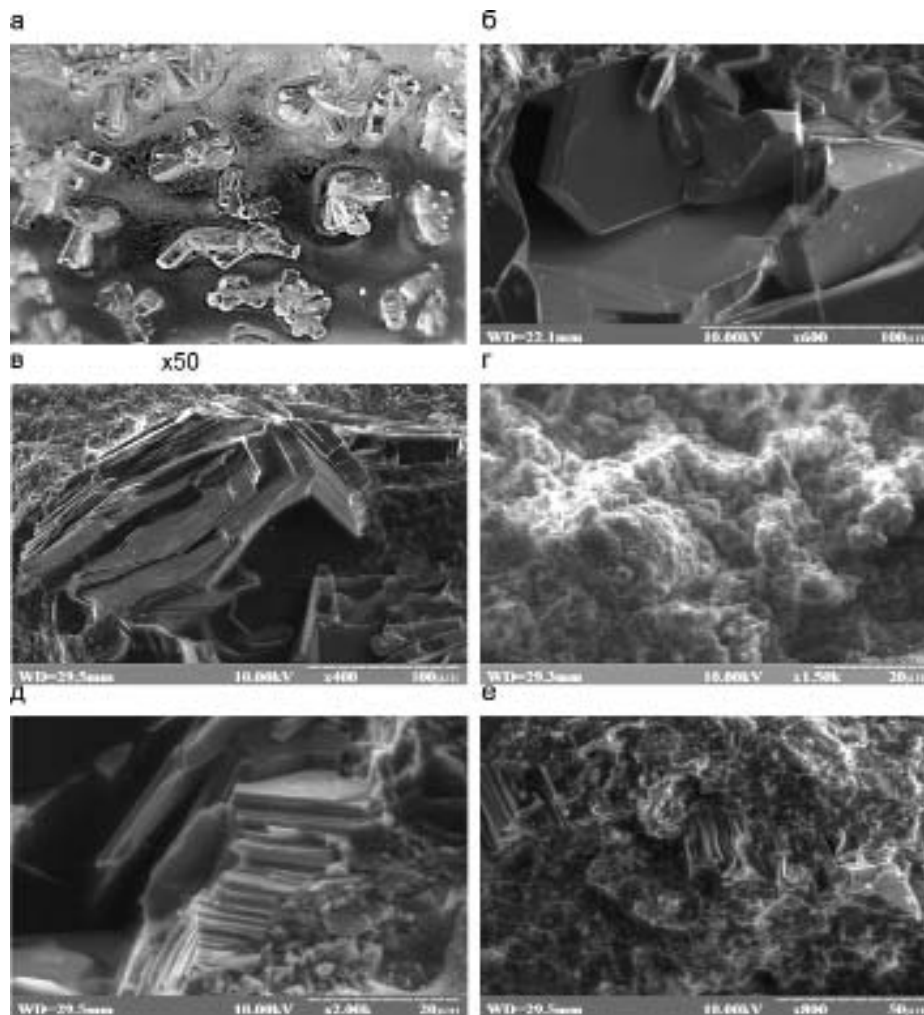


Рисунок 3 - Морфологія кристалів портландиту за різних умов кристалізації: а – із розчину $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$ (методом зустрічної дифузії); б – у воді за $+4\text{ }^\circ\text{C}$; у розчинах що вміщували аніонні групи: в - $[\text{BO}_4]^{5-}$; г - $[\text{SiO}_4]^{4-}$; д, е - $[\text{SO}_4]^{2-}$

Враховуючи ці фактори гексагональні пластинчасті кристали портландиту є головним структурним елементом вапняного каменю на основі негашеного вапна, а механічна міцність системи у цілому визначається зусиллям зчеплення між окремими кристалітами по площинах спайності [0001] за рахунок міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса. Дослідження впливу сульфат-іонів на ріст та морфологію кристалів портландиту показали, що за їх наявності портландит кристалізується у формі гексагональних пластинок, причому його зародкоутворення відбувається біля частинок гіпсу.

На рис.4 наведені результати фізико-механічних випробувань вапняного каменю з добавкою колоїдного гіпсу, який отримували за спеціально розробленою методикою. Під час тверднення зразків на основі негашеного вапна у вологих умовах за температури $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається зростання міцності на стиск з 26,0 МПа на першу добу до 39,5 МПа у віці 720 діб. Добавка 5,0 мас.% колоїдного гіпсу різко збільшує швидкість набору міцності у ранні терміни тверднення. Так, уже у віці 28 діб міцність на стиск досягла величини 42,5 МПа, а на 720 добу зросла до 48,0 МПа. Такий характер зміни міцності свідчить про значний вплив гіпсу на процеси кристалізації портландиту та формування кристалічної структури каменю, важливу роль в якій відіграють сили міжмолекулярної взаємодії. Згідно класичних уявлень [4] структуроутворення дисперсій основі негашеного вапна відбувається за рахунок перекристалізації колоїдних коагуляційно-структурованих систем внаслідок їх термодинамічної нестійкості. Причому за наявності гіпсу переважна кількість кристалів портландиту утворюється у вигляді гексагональних пластинок, товщина яких у 10...12 разів менша, ніж ширина.

У результаті утворення пластинчатих кристалів портландиту зростає площа контакту між ними та величина дисперсійної складової сил Ван-дер-Ваальса. Це призводить до зростання міцності на згин і як результат, збільшується в'язкість вапняного каменю.

Використання електролітів з багатозарядними аніонами у технології газосилікату змінює морфологію кристалів портландиту, а утворення їх у пластинчатій формі збільшує площу контакту із зернами кварцу, що прискорює процеси силікатуутворення під час автоклавування, а в початковий період – набір пластичної міцності.

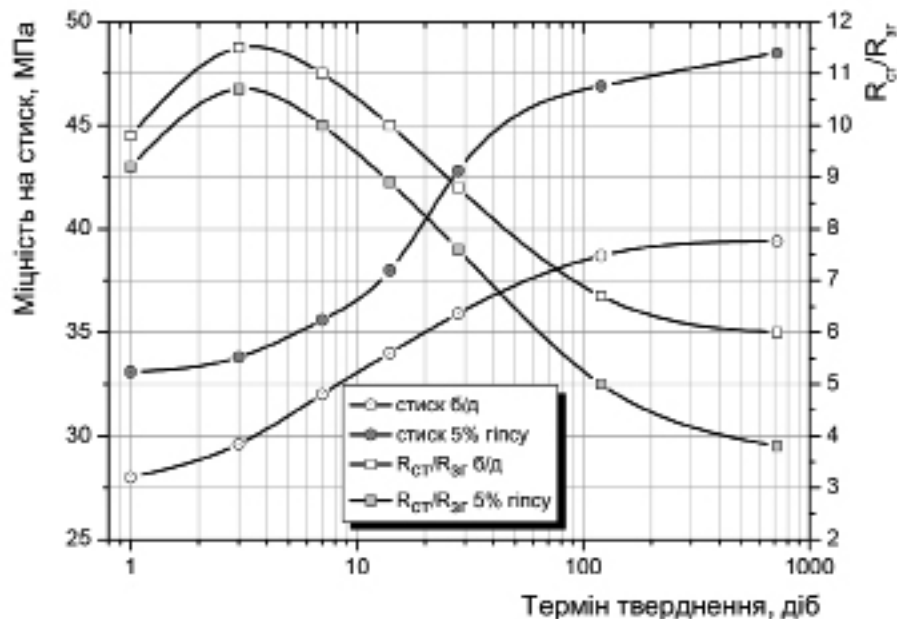


Рисунок 4 - Вплив колоїдного гіпсу на кінетику зміни міцності портландитового каменю

Отже морфологія та габітус кристалів портландиту мають визначальний вплив на фізико-механічні характеристики вапняного каменю. Механічну міцність портландитових структур визначають сили міжмолекулярної взаємодії, які мають фізичну природу і проявляються на значно більших відстанях, ніж інші види хімічного зв'язку. За величиною це слабкі сили, але в дисперсних системах, коли площа контакту між частинками є великою, вони є визначальними для процесів структуроутворення. Збільшення поверхні контакту між кристалами портландиту є визначальним фактором у синтезі ранньої міцності цементного каменю з добавками колоїдного гіпсу та негашеного вапна (рис. 5).

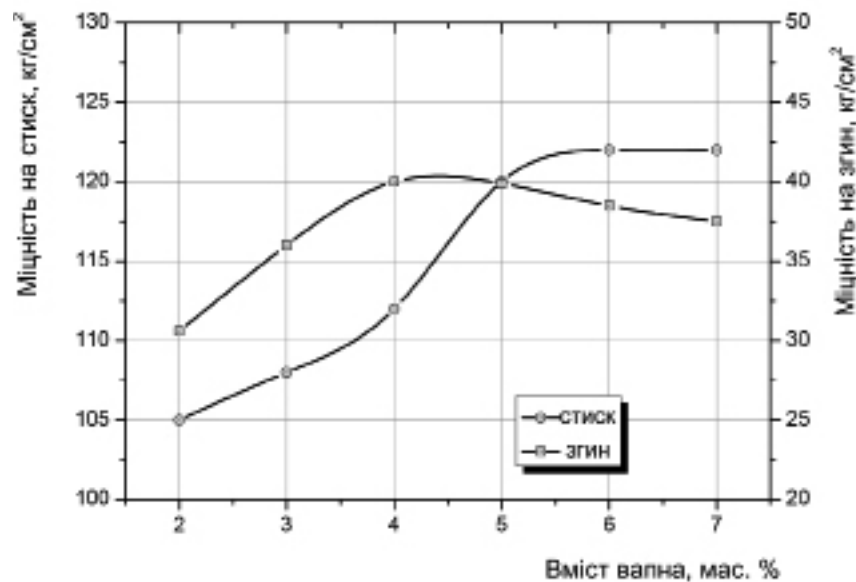


Рисунок 5 - Вплив негашеного вапна на фізико-механічні характеристики цементного каменю у віці 7 діб (цементне тісто з рухливістю за Суттардом 25 см, вміст колоїдного гіпсу 2,0 мас.%)

Як видно, комплексна добавка на основі негашеного вапна та колоїдного гіпсу дещо підвищує міцність на стиск, водночас міцність на згин під час збільшення кількості негашеного вапна до 7,0 мас.% зростає з 2,50 до 4,25 МПа. Це свідчить про визначальну роль портландиту, який утворився у цей період за наявності у в'язучій композиції колоїдного гіпсу.

Оскільки портланцемент використовується практично у всіх рецептурах газосилікатних мас, доцільним є додаткове введення добавок колоїдного гіпсу чи інших електролітів, з метою зміни умов кристалізації портландиту, що дозволить прискорити набір пластичної міцності газобетонної маси, зменшити час доавтоклавної витримки та підвищити фізико-механічні характеристики готових виробів.

Утворення дрібнодисперсних кристалів портландиту у газобетонній масі, що містила добавку колоїдного гіпсу, збільшує її газотримувальну здатність. За однакових витрат алюмінієвого компоненту зростає кратність спучування масиву, утворюється структура з більш рівномірним розподілом пор та меншою товщиною міжпорових перегородок (рис.6). Важливим фактором є те, що завдяки підвищеній концентрації іонів $[SO_4]^{2-}$ сповільнюється швидкість перетворення CaO в $Ca(OH)_2$. Дослідження показують, що за наявності гіпсу частина негашеного вапна (10,0...15,0 мас.%) знаходиться у незагашеному стані. Під час автоклавування таке вапно швидше та за нижчих температур реагує з кварцвмісними компонентами, оскільки термодинамічні розрахунки показують, що така реакція є більш енергетично вигідною [5].

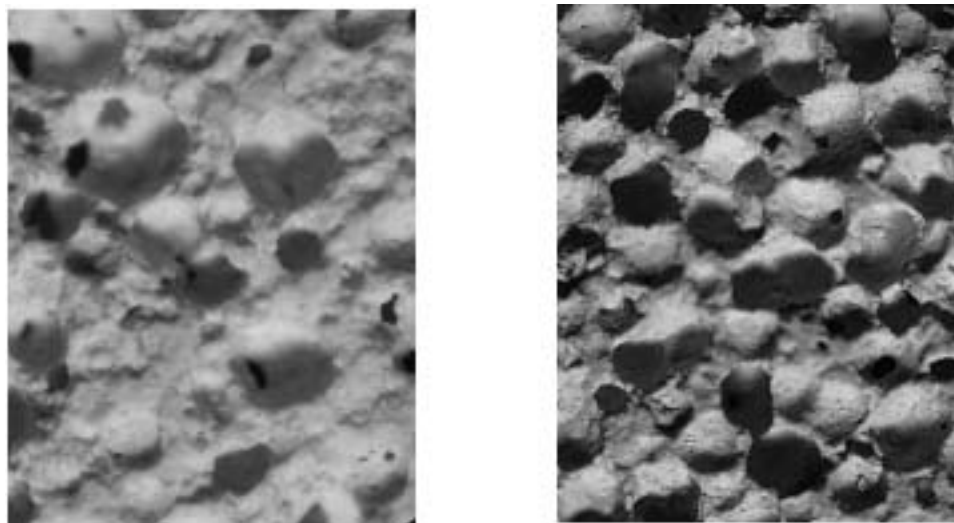


Рисунок 6 - Макроструктура автоклавного газобетону ($\times 10$), витрати газоутворювача: 650 г активного алюмінію на 1 м³ газобетону:
1 – виробничий склад; 2 – з добавкою 2,0 мас.% колоїдного гіпсу

Отже, забезпечення умов, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна є значним резервом покращення якості газосилікатних виробів. Використання електролітів, що містять аніони $[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ змінює умови кристалізації портландиту, який утворюється у вигляді гексагональних пластин та створює первинний каркас газобетонного масиву. Завдяки високій поверхні контакту портландиту та кремнеземистого компоненту зростає швидкість утворення гідросилікатів, що позитивно впливає на фізико-механічні характеристики газосилікатних виробів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Boynton, R. S. Chemistry and technology of lime and limestone . 2nd ed. – John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980. –578 p.
2. Осин Б.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести / Б.В.Осин, В.А.Ульянова, В.В.Волкова // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1973. –№10. – С.73-76.
3. Galmarini S. Changes in portlandite morphology with solvent composition: Atomistic simulations and experiment / S. Galmarini, A. Aimable, N. Ruffray, P. Bowen // Cement and Concrete Research. – 2011. – V.41. – P.1330-1338.
4. Ребиндер П.А. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности / П.А. Ребиндер, Е.Е.Сегалова // В кн. Поверхностные явления в дисперсных системах. –М. : Наука, 1979. – С.86–95.
5. Винниченко В.И. Энергетика химических реакций в системе $\text{CaO-SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / В.И. Винниченко, А.Ю.Крот, Д.В.Супряга, Н.Ю.Жукова / Науковий вісник будівництва. – 2010. – №59. – Режим доступу: <http://archive.nbu.gov.ua/portal/natural/Nvb/2010>