

УДК 666.914

*Гасан Ю.Г., канд. техн. наук, професор,
Кучерова Г.В., асистент, Сергієнко О.В., студент
Київський національний університет будівництва та
архітектури*

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧОЇ МОДИФІКОВАНОЇ ЗОЛОГІПСОЦЕМЕНТНОЇ В'ЯЖУЧОЇ РЕЧОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ ЗОВНІШНЬОГО ОПОРЯДЖЕННЯ БУДИНКІВ

Потреба у легких бетонах постійно зростає у зв'язку зі збільшенням темпів будівництва в країні. Особливістю високої ефективності застосування легкобетонних конструкцій є можливість значно зменшити масу елементів будівель та споруд, скоротити витрату основних будівельних матеріалів, знизити енергоємність та вартість будівництва.

Одним із шляхів розширення асортименту зазначених вище будівельних виробів є розробка нових композиційних в'язучих, розчинів та легких бетонів на їх основі, які б задовольняли основні будівельні вимоги: достатню міцність, підвищену водостійкість та вологонепроникність, морозостійкість, економічність, енергозбереження та ін.

В наш час особливе значення має впровадження в промислове будівництво прогресивних та економічних матеріалів, які виробляють із використанням з відходів промисловості та місцевої сировини із застосуванням енергозберігаючих технологій. Актуальним є також розробка шляхів вирішення проблем забруднення навколишнього середовища багатотонажними відходами теплоенергетики – золами-винесення ТЕС та добавками-регуляторами тужавлення та тверднення.

У дослідженнях було розроблено ефективну зологіпсоцементну в'язучу (ЗГЦВ) речовину та будівельний розчин і керамзитобетон на його основі, які дозволили виключити використання пуццоланового портландцементу та зменшити витрату гіпсу тому, що кількість золи у складі ЗГЦВ перевищує сумарний вміст гіпсу і портландцементу.

Штучний камінь на основі розробленої ЗГЦ в'язучої має такі будівельно-технічні характеристики: $R_{ст} = 17 \dots 19$ МПа; $R_{зг} = 3,5 \dots 4,5$ МПа;

$$\rho = 1450 \dots 1550 \text{ кг/м}^3; k_{розм} = 0,65 \dots 0,75.$$

Отримані будівельні розчини та легкі бетони мають межу міцності при стиску від 10,5 МПа до 12,0 МПа.

Дослідження вологопереносних характеристик (коефіцієнта масопереносу a_m) в'язучих та бетонних сумішей на їх основі проводили методом одномірного капілярного просочування водою зразків-кубиків розміром $4 \times 4 \times 4$ см для в'язучих та розміром $7 \times 7 \times 7$ см для бетонів.

Метод капілярного просочування дозволяє дослідити кінетику просякнення води в будівельних матеріалах, а за отриманими значеннями коефіцієнта масопереносу a_m , якісно оцінити порову структуру в'язучих та бетонів.

Результати отриманих значень відкритої пористості ($P, \%$), коефіцієнта дифузії води ($a_m, \text{м}^2/\text{с}$) та ефективного радіуса пор ($r_{эф}, \text{нм}$) для чистого гіпсу (Г), портландцементного клінкера (ПЦ), гіпсоцементнопуццоланового в'язучого (ГЦПВ), гіпсоцементнозольного в'язучого (ГЦЗВ), гіпсошлакоцементного в'язучого (ГШЦВ), зологіпсоцементного в'язучого (ЗГЦВ) наведені в таблиці 1.

Встановлено, що із зменшенням вмісту гіпсу у складі в'язучого відкрита пористість, коефіцієнт дифузії води та, відповідно, ефективний радіус пор зразків зменшуються. Причому,

для в'язучих складу 2, 3, 4 (табл.1) із вмістом гіпсу $\geq 50\%$ значення коефіцієнта дифузії вологи та ефективного радіусу пор зменшуються в порівнянні з даними a_m та r_{ef} для чистого гіпсу, але їхні величини знаходяться в межах одного порядку.

Таблиця 1

Основні вологопереносні характеристики змішаних композицій
на гіпсовому в'язучому та ЗГЦВ:

№	В'язуче	Відкрита пористість П, %	Коефіцієнт дифузії вологи, a_m , м ² /с	Ефективний радіус пор, r_{ef} , нм
	Склад компонентів, по масі, %			
1	Гіпс(100 %)	32	$6 \cdot 10^{-7}$	300
2	ГЦПВ (Г – 50%; ПЦ – 30%; трепел - 20%)	30	$3,6 \cdot 10^{-7}$	180
3	ГЦЗВ (Г – 67%; ПЦ – 18%; зола – 15%)	29	$3,0 \cdot 10^{-7}$	150
4	ГШЦВ (Г – 50%; шлак – 40%; ПЦ - 10%)	25	$2,2 \cdot 10^{-7}$	110
5	ЗГЦВ (З – 54%; Г – 28%; ПЦ – 18%)	24	$3,6 \cdot 10^{-8}$	18
6	Портландцемент (100%)	19	$2,0 \cdot 10^{-8}$	10

В той же час, для в'язучих складу 5, в якому вміст золи перевищує сумарну кількість (по масі) гіпсу та портландцементу, зниження значень коефіцієнта дифузії вологи та ефективного радіусу пор відбуваються на порядок і наближаються до значень a_m та r_{ef} для цементного каменю (зразок 6, табл.1).

Аналіз приведених вище даних свідчить про те, що сформована матриця ЗГЦ каменю за своєю поровою структурою більше наближена до структури цементного каменю (зразок 6, табл.1), ніж матриця ГЦП каменю традиційного складу (зразки 2,3, табл.1) відповідно діючих нормативів.

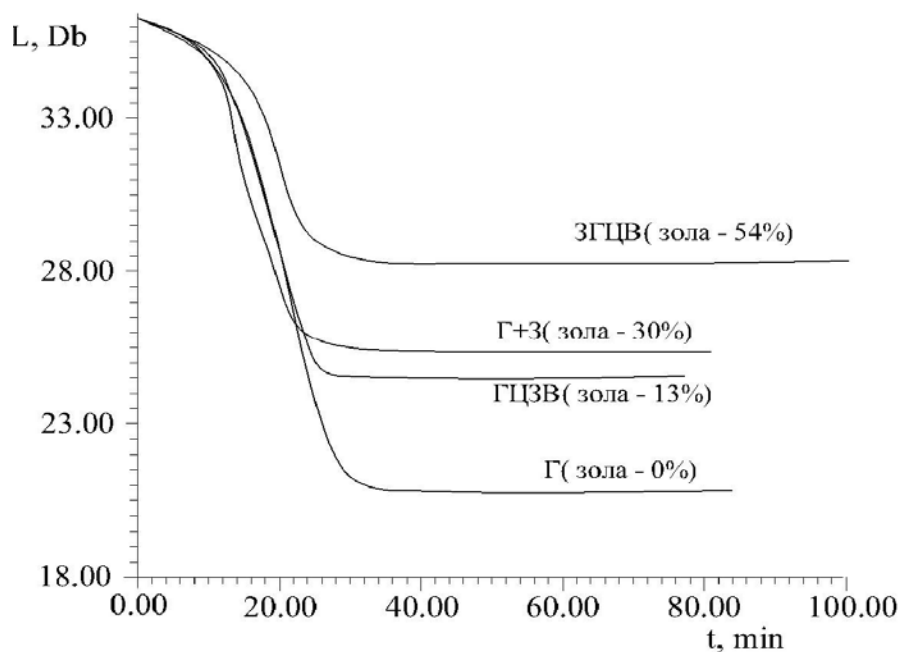


Рисунок 1. Кінетика зменшення кількості вільної води в різних системах змішаної в'язучої речовини, яка виміряна по НВЧ-поглинанню від моменту замішування

Як видно з рисунку, поведінка загальної кількості вологи в цілому, ідентична для усіх систем, і, з урахуванням явищ усадки (рис.1), корелює на ранній стадії твердіння (до 30...40 хв.) із процесом

гідратації напівводного гіпсу. Так, в усіх системах, від моменту замішування іде інтенсивний спад об'єму вільної води, загальна кількість якої стабілізується в системі гіпсової в'язучої речовини, що твердне, до 40 хвилин, а в усіх системах, які містять золю, стабілізація настає вже приблизно на 30-й хвилині. Крім того, при однаковому початковому рівні вільної води в гіпсових, гіпсозольних та гіпсоцементнозольних системах (рис. 1), що забезпечується однаковою товщиною кювети із зразками та заздалегідь підбраною для кожної сполуки кількістю води замішування, що відповідає тїсту нормальної густоти, після завершення стадії формування структури, обумовленої гідратацією напівводного гіпсу, спостерігається помітна різниця в кількості вільної води, яка зберігається.

Відбувається зменшення кількості вільної води в різних системах змішаної в'язучої речовини після замішування водою, що резервується всередині системи. До того ж, простежується взаємозв'язок між кількістю невикористаної вільної води і наявністю золи в складі в'язучої речовини: в усіх гіпсозольних і гіпсоцементнозольних сполуках, після завершення кристалізації двугідрату, усередині системи, що твердне, залишається істотно більша кількість води, ніж усередині чистого гіпсу. Особливо великі (майже в 1,5 рази більші) запаси вільної води виникають у ЗГЦ в'язучої речовини із підвищеним вмістом золи у складі.

Виявлено, що кінетика зміни електроопору в системі гіпсової та гіпсозольної в'язучої речовини принципово відрізняються від відповідної кінетики в ЗГЦ і ГЦЗ – системах, незалежно від процентного вмісту золи в їхньому складі (рис.3).

В системах гіпсової та гіпсозольної в'язучої речовини спостерігається поступове зростання електроопору з моменту замішування водою. В змішаних трьохкомпонентних гіпсоцементнозольних системах зростання електроопору спостерігається тільки до 32...38 хвилин, тобто до завершення процесу гідратації напівводного гіпсу.

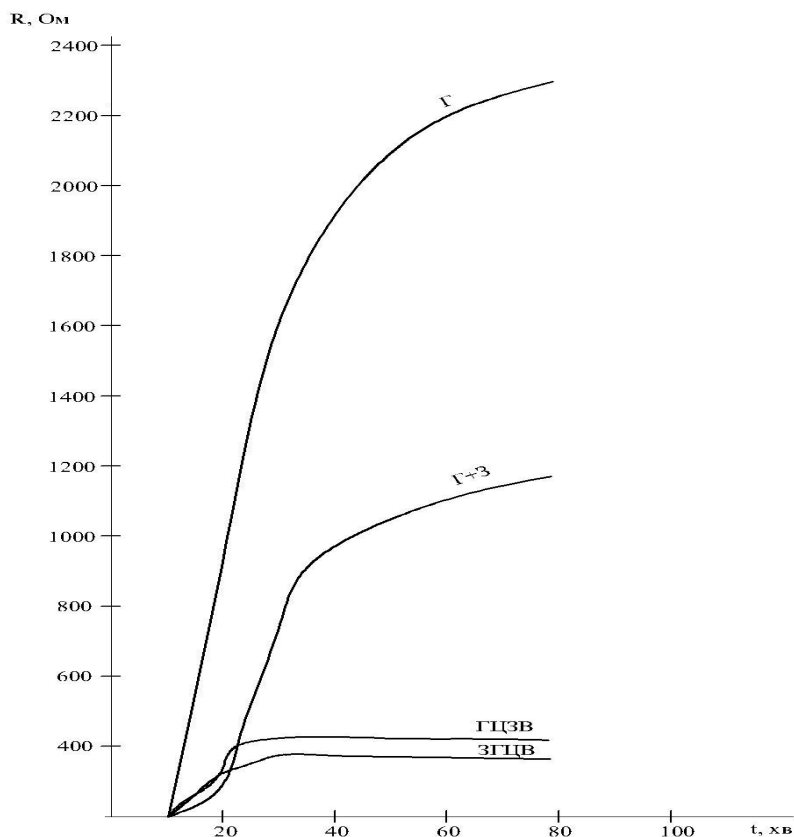


Рисунок 3. Кінетика зміни електроопору в різних системах змішаної в'язучої речовини після затворення водою.

де Г-гіпс; Г+З- гіпс і зола; ГЦЗВ-гіпсоцементнозольне в'язуче; ЗГЦВ- зологіпсоцементне в'язуче

До цього часу основна кількість води замішування витрачена на утворення кристалів двоводного гіпсу. Система, що твердне, являє собою первинний каркас із великих кристалів двогідрату і матриці із зерен золи, між якими розташовані частинки цементного клінкеру, в яких, із моменту замішування водою, почалася дисоціація мінералів C_3A та C_4AF .

В такій системі вже має бути відсутня вільна вода в чистому вигляді, а невикористана вода може бути присутньою у вигляді сольватних оболонок навколо гідратуючих частинок цементного клінкеру, адсорбованої і капілярної вологи на зовнішній і внутрішній поверхні зерен золи і манжетної вологи в гирлах кристалічних новоутворень із двогідрату. Сольватні оболонки на поверхні частинок клінкеру внаслідок гідратації кальцієвого алюмінату і силікату трансформуються в колоїдні утворення. Внаслідок цього цементна частинка виявляється покритою шаром колоїдної речовини-мікротелю. Навколо цементних частинок концентруються первинні продукти дисоціації клінкерних мінералів – іони гідрату оксиду кальцію.

Для цементного гелю характерні великі значення капілярного потенціалу, тоді як пори золи, радіусом в декілька сотень нанометрів, відрізняються набагато нижчими значеннями капілярного потенціалу. Під дією градієнта капілярного потенціалу цементний гель відтягує із зерен золи вільну чисту воду (з концентрацією іонів $n=0$), потік якої спрямовується в напрямку цементного гелю. Внаслідок різниці концентрацій розчинів іонів поблизу цементного гелю і зерен золи, виникає осмотичний тиск, і, як наслідок – дифузія іонів до зерен золи, де вони і викристалізуються, в основному поблизу поверхні зерен золи, “зашиваючи” місця їх контактів гелеподібними гідросилікатами, і, створюючи зольну матрицю достатньо міцної та водостійкої структури.

Такі ж гідросилікати кальцію виникають і внаслідок взаємодії $Ca(OH)_2$ із самою золою, що також працює додатковим джерелом зміцнення каркасу матриці штучного каменю.

Також дослідили ефективність гідрофобізації за коефіцієнтом масопереносу (дифузії) води a_m , який дозволяв пояснити не тільки зміну водостійкості (тобто зміну інтенсивності поглинання води матеріалом в результаті гідрофобної обробки), а й якісно оцінити пов'язані з цим зміни у поровій структурі матеріалу. Вимірювання коефіцієнта масопереносу води a_m проводили на зразках-кубиках за методом капілярного просякнення. Просякнення водою зазнавали як необроблені, так і оброблені розчинами різних концентрацій гідрофобізатора зразки після закінчення утворення на їх поверхні гідрофобної плівки. Результати наведено на рис. 4.

Розглядали також вплив гідрофобізатора на коефіцієнт розм'якшення $k_{розм.}$, що є основною будівельно-технічною характеристикою та застосовується для оцінки водостійкості гіпсобетонних виробів. Для цього визначали міцність на стиск сухих зразків та зразків, насичених водою після їх занурення у воду на 2 год. Коефіцієнт розм'якшення визначали як відношення міцності матеріалу, насиченого водою до міцності сухого матеріалу.

Результати вимірювань, подані на рис.4, показали, що помітне збільшення водостійкості зразків відбувається тільки при гідрофобній обробці розчинами з концентрацією не більше за 1%. При низьких концентраціях $0,1 \leq C \leq 1\%$ можливо навіть зниження водостійкості гідрофобізованих зразків у порівнянні з немодифікованими зразками. Залежності коефіцієнта масопереносу води a_m та коефіцієнта розм'якшення $k_{розм.}$ цілком корелюють між собою: зниження коефіцієнта дифузії води a_m починається тільки при концентраціях вищих за 1% (рис.4).

Найбільш детально характер змін, які відбуваються в мікроструктурі гіпсового каменю під дією гідрофобізатора, виявили по запису термограм сушки. Для зразків гіпсового каменю як молекулярний щуп використовувався толуол, тому, що вода частково розчиняє макрокристали каменю, особливо у місцях їх зрощування. Результати вимірювань за методом термограм сушки подано на рис.5.

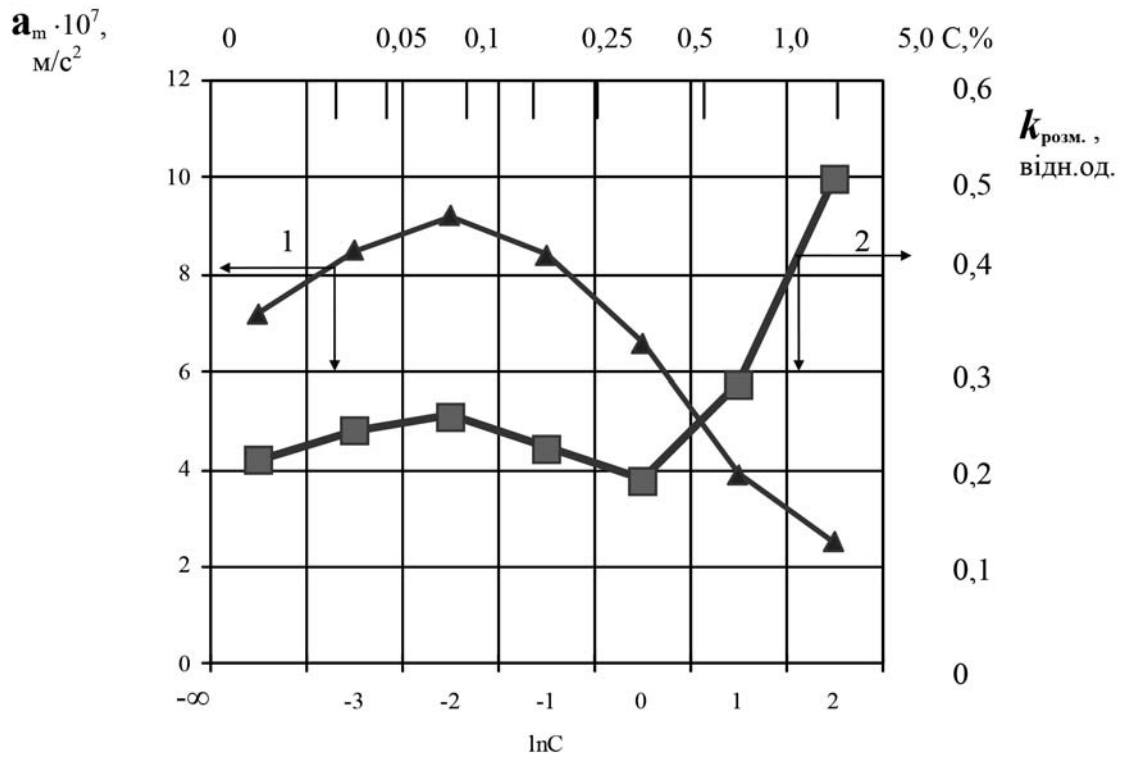


Рисунок 4. Залежність коефіцієнта дифузії вологи a_m (1) та коефіцієнта розм'якшення $k_{\text{розм.}}$ (2) гідрофобізованих зразків від концентрації гідрофобізатора ($C, \%$)

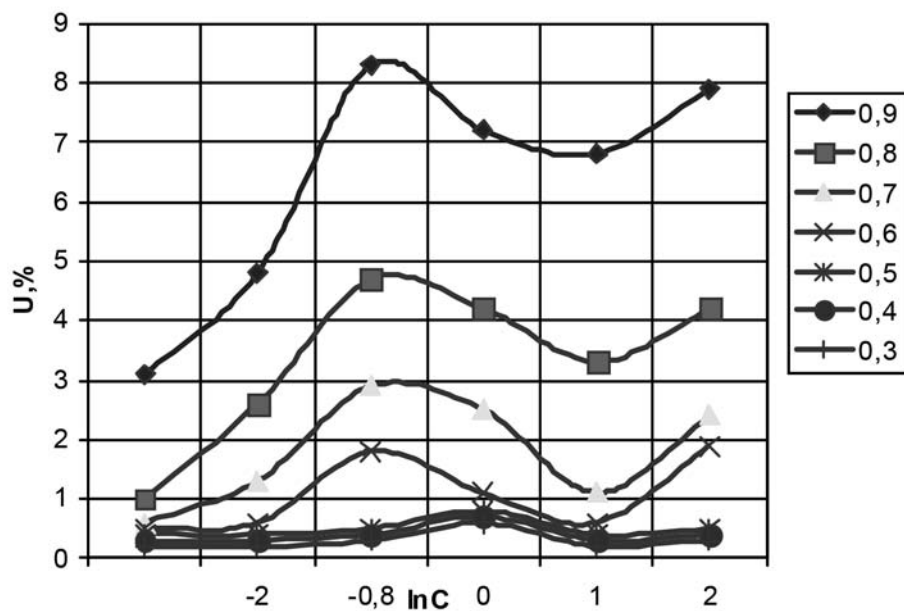


Рисунок 5. Залежність вологовмісту U для зразків гіпсового каменя від концентрації водних розчинів ГКЖ-11 ($C, \%$).

Встановлено, що зміни у мікропористій структурі матеріалу, що відбуваються під дією гідрофобізатора, приводять до збільшення пористості матеріалу. Відбувається це збільшення, в основному, за рахунок збільшення загального об'єму мікропор ($r < 2000 \text{Å}$) та середніх ($r < 2 \times 10^{-6} \text{ м}$) пор, а найбільш помітне збільшення спостерігається при малих концентраціях

гідрофобних розчинів $0,1 \leq C \leq 1\%$ для гіпсового каменю. Пояснити збільшення об'єму мікро- та середніх пор такими механізмами дії гідрофобізатора, як перекривання челюсті пор та зменшення їх ефективного діаметру, зниження сорбційного потенціалу та ін., неможливо тому, що всі вони повинні призводити до зменшення масоємності (об'єму пор) зразка.

Експериментально випробуваний автоматизований комплекс методик на прикладі вивчення швидкоплинних процесів в різних багатокомпонентних системах, що тверднуть, на основі гіпсу, золи та портландцементного клінкеру.

Встановлено, що всі запропоновані методики забезпечують отримання експериментальних результатів, повністю корелюючих між собою, і дозволяють досить точно (однозначно) оцінювати механізми структуроутворення в різноманітних багатокомпонентних дисперсних системах.

В результаті досліджень виявлено механізм структуроутворення водостійких зологіпсоцементних систем із високим вмістом золи у складі в'язучої речовини, заснований на особливому способі доставки продуктів дисоціації мінералів цементного клінкеру до місць контактів матриці системи, що твердне, по спрямованому потоку води всередині системи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гасан Ю.Г., Кучерова Г.В., Клапченко В.И, Дугинов В.Е. Особенности структурообразования смешанного зологипсоцементного вяжущего для композиционных изделий /В кн. "Структурообразование и разрушение композиционных строительных материалов и конструкций". – Одесса.: 1994, - с. 8-9.

2. Гасан Ю.Г., Кучерова Г.В. В'язуче та бетон з його використанням – Бюлетень "Промислова вартість" Держпатенту України, патент № 9512А 30.09.96 бюл. №3.

3. В.М. Казанский, И.Ю. Петренко. - Физические методы исследования структуры строительных материалов.- Киев: КИСИ, 1984.- 76 с.

4. Клапченко В.И., Казанский В.М. Методические указания по порометрии капиллярно-пористых строительных материалов,-Киев:1983.-с.40-70.

5. Гасан Ю.Г., Кучерова Г.В., Бондаренко С.В., Азнаурян І.О. Вологопереносні характеристики ЗГЦ в'язучого та бетону на його основі з домішками відходів хімічного виробництва. / Строительство. Материаловедение. Машиностроение //Сб.науч. тр. № 29, - Днепропетровск, 2003. – 106 с