

Рис. 1. Прочность на сжатие шлакопортландцемента в возрасте 7 и 28 сут при содержании клинкера – 5–19% и фосфогипса-дигидрата в пересчете на SO_3 – 3,12–6,23%, а также комплексной добавки Melflux (0,6 %) + CaF_2 (2 %) + $CaCl_2$ (2%)

1 - 5 % клинкера (кл); 3,12 % фосфогипса по SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 2 - 5 % кл; 3,12 % SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 3 - 5 % кл; 4,67 % SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 4 - 15 % кл; 4,67 % SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 5 - 5 % кл; 6,23% SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 6 - 15 % кл; 6,23% SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 7 - 19 % кл; 6,23% SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%

34... 49 МПа наблюдается при увеличении содержания сульфатного компонента до 6,23% (опыты №№ 21...25).

Добавки ускорители твердения $CaCl_2$ и CaF_2 , согласно полученным результатам, дают весомый вклад в увеличение прочности ШПЦ – на 20...25% при содержании добавок 1%, и 28...33% при содержании 2% (табл. 2). При этом CaF_2 , который является практически нерастворимым в воде соединением, не создает высолов на поверхности бетонных изделий и не вызывает коррозии арматуры и поэтому применение его является более целесообразным. CaF_2 содержится в больших количествах в природном минерале – плавленом шпате (около 70...80%) и является доступным для использования.

Влияние добавок, содержащих фтор, объясняется тем, что фторид кальция, который является ионным труднорастворимым соединением, существенно изме_няет

свойства водной среды при замешивании ШПЦ, а также поверхность частиц шлака при его гидратации. Фториды путем ионсорбции создают условия для замещения иона OH^- на более электроотрицательный F^- . Адсорбция ионов F^- влияет на активность центров (бренстедовских и льюисовских) на поверхности частиц шлака и приводит к ускорению его гидратации [3].

Использование трехкомпонентных добавок-модификаторов с применением наиболее эффективного суперпластификатора Melflux 2651F: Млф+ CaF_2 + $CaCl_2$ (опыты №№ 10...13) позволяет достичь прочности свыше 30 МПа даже при минимальном содержании клинкера (5%) и сульфатного компонента (3,12 % на SO_3) в ШПЦ. По мере увеличения расхода клинкера и фосфогипса прочность ШПЦ с трехкомпонентными добавками-модификаторами продолжает возрастать и достигает величины свыше 60 МПа при содержании клинкера 19% и фосфогипса 6,23 (по SO_3).

Таким образом, по результатам наших исследований можно сделать следующие выводы:

1. Расход сульфатного компонента в малоклинкерном шлакопортландцементе целесообразно увеличить свыше величины в 4,5%, которая допускаться действующим стандартом (ДСТУ Б В.2.7-46:2010 – п. 5.6.8). При этом значительно возрастает роль сульфатной активизации шлака [3] и прочность малоклинкерного ШПЦ.

2. Для достижения высокой прочности малоклинкерного ШПЦ необходимо использовать добавки суперпластификаторы а также двух- и трехкомпонентные добавки, которые содержат суперпластификатор и ускорители твердения.

3. Максимальная активность ШПЦ при содержании клинкера 5% без добавок – модификаторов может достигать более 30 МПа, а с добавками – до 45 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества (Технология и свойства) / Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. – Москва: Стройиздат, 1973. – 479 с.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы на основе отходов промышленности. – Ростов-на-Дону: "Феникс", 2007. – 350 с.
3. Дворкин Л.И., Мироненко А.В., Дворкин О.Л., Кундос М.Г. Сульфатно-шлакові в'яжучі: сучасний стан і нові можливості – Науковий вісник будівництва. Вип. 59. – Харківське обласне територіальне відділення Академії будівництва України, ХДТУБА, 2010. – С. 131–138.

УДК 666.924; 666.971.3

Саницький М.А., доктор техн. наук, професор;

Якимечко Я.Б., канд. техн. наук, доцент,

Національний університет „Львівська політехніка“, м. Львів

КОНЦЕПЦІЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА В БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИТАХ

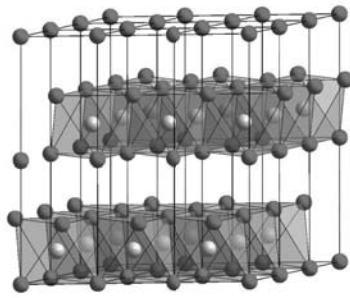
Будівельне вапно має широке застосування в різних галузях народного господарстві. У будівництві найбільша кількість вапна використовується у вигляді вапняного тіста чи гідратного вапна. Забезпечення міцності у будівельних композитах з таким вапном відбувається в основному за рахунок карбонатного тверднення, а отриманий вапняний камінь характеризується незначною міцністю, водостійкістю та морозостійкістю. В той же час, значні переваги має використання негашеного вапна, оскільки за реалізації гідратаційного тверднення можна отримати залежно від умов міцний портландитовий камінь або розширні чи напружні композиції. У сучасному будівництві негашене вапно використовується як самостійна в'язуча речовина з певними спеціальними властивостями, як компонент пучоланових в'язучих систем та складова розширних та напружних композиційних в'язучих. Різноманіття вапняних в'язучих обумовлене мінералогічними особливостями сировини, технологічними умовами отримання та фізичним станом речовин, що представлені переважно кальцію оксидом або гідроксидом [1-3].

Умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення, були встановлені Б.В. Осінім [4]. В той же час, існує багато технічних проблем, які стримують широке впровадження в'язучих композицій з використанням негашеного вапна у сучасному будівництві. Зокрема, недостатньо вивчений вплив виду вапна на структуроутворення в'язучих, відсутня систематизація хімічних добавок, використання яких дозволяє створити умови для гідратаційного тверднення.

В кристалічній структурі кальцію оксиду катіон Ca^{2+} займає всі октаедричні порожнини щільної кубічної упаковки з атомів кисню, не порушуючи її максимальну симетрію (рис. 1, а). Відношенню іонних радіусів Ca^{2+} та O^{2-} ($r_k/r_a = 0,764$) повинен відповідати структурний тип CsCl ($KЧ=8$), в той же час для CaO , а також оксидів лужноземельних металів SrO і BaO характерним є структурний тип NaCl ($KЧ=6$), тобто формування структури вказаних оксидів визначається в першу чергу генетичним кодом, що задає щільна кубічна упаковка з аніонів кисню. В процесі гідратації CaO відбувається протонування всіх аніонів кисню з утворенням OH^- груп, що представляють собою диполь (сильно поляризований аніон).



а



б

Рис. 1. Координаційна структура CaO (а) та шарувата структура Ca(OH)₂ (б)

Це вимагає перебудови структури від координаційної до менш симетричної – шаруватої типу CdI₂ з координаційними числами 6 і 3 (рис. 1, б). Для CaO при молярній масі 56,077 г/моль густина складає 3,37 г/см³, а для Ca(OH)₂ при молярній масі 74,09 г/моль густина рівна 2,23 г/см³. Тому з одного моля CaO об'ємом 16,64 см³ при гідратації утворюється один моль Ca(OH)₂ об'ємом 33,22 см³, тобто відбувається майже двохкратне зростання об'єму, що в значній мірі призводить до самодиспергування CaO при гасінні.

З іншої сторони, при взаємодії негашеного вапна з водою виділяється значна кількість теплоти (Q=1160 кДж/кг CaO). Згідно розрахунків В.В. Капранова [5], така високоекзотермічна реакція включає цілий комплекс явищ, серед яких найбільший вклад вносить процес електронного переходу від O²⁻ до H⁺ з утворенням груп OH⁻, тобто процес протонування аніонів кисню (Q_п = 905 кДж/кг = 78% Q).

Важливим чинником, що впливає на гідратаційну активність, є стан поверхні частинок CaO, яка характеризується значеннями поверхневої енергії 1,31·10⁻⁴ Дж/см². Утворені полікристали CaO представляють собою зерна, центральна частина яких є більш структурно упорядкованою, а у поверхневих шарах накопичується значна кількість відхилень від регулярного розташування частинок. Внаслідок цього поверхневі шари мають більш рихлу будову і меншу силу зв'язку з основною частиною кристалітів. Розклад кальциту за температур 900...1000 °C проходить за псевдоморфічним та топотактичним механізмами [6]. Результатом утворення CO₂ із аніонних груп [CO₃]²⁻, що виділяються вздовж площин (104) кальциту, є формування нанокристалів CaO, які частково зберігають структуру матриці. Така структура, що складається із нанокристалів CaO з розмірами 5 нм і питомою поверхнею до 80 м²/г, має пористість 50...54% як наслідок значної різниці молярних об'ємів кальциту та кальцію оксиду. Нанокристалічний характер кристалів CaO, утвореного за топотактичним механізмом, має вирішальний вплив на кінетику гідратації вапна. Дифузія води у внутрішні капіляри зерен CaO і наступний процес гідратації спричиняють посилене паровиділення та внутрішній тиск, що викликає руйнування частинок, появу нових поверхонь і каталітичне прискорення реакції.

Одним із найважливіших принципів тверднення в'язучих систем є відповідність у часі інтенсивності взаємодії і процесу структуроутворення. Для кальцію оксиду у звичайних умовах характерна асинхронність даного процесу. Зменшити активність кальцію оксиду при взаємодії з водою можна різними технологічними та фізико-хімічними прийомами. Пониженням активності кальцію оксиду можна охарактеризувати технологічний процес отримання кальцевих в'язучих [7, 8]. Під час введення у процес випалу у ґратку CaO сильнополяризуючих катіонів Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺ відбувається часткове або повне зв'язування аніонів кисню з впровадженими елементами, для яких міцність зв'язку підвищується, що обмежує процес протонування та визначає швидкість гідратації в'язучого.

Гідратаційне тверднення негашеного вапна відбувається при дотриманні певних умов, зокрема обов'язковим є використання добавок сповільнювачів, відведення теплоти гідратації, що запобігає інтенсивному паровиділенню та руйнуванню структури. Аналіз активності оксидів лужноземельних металів II групи свідчить, що висока гідратаційна активність оксидів CaO, SrO, BaO пов'язана з невідповідністю координаційного числа катіону відношенню

іонних радіусів $r_k : r_a$. У результаті цього кристалічна ґратка даних оксидів є достатньо рихлою, що підвищує швидкість проникнення H⁺ у внутрішні прошарки зерен і є причиною високої швидкості їх взаємодії з водою (табл. 1).

Отримання високоміцного каменю через механізм гідратаційного тверднення проходить через наступні стадії: гідратацію і розчинення поверхневих шарів, хімічного та адсорбційного диспергування, процес коагуляції та створення щільних структур, перекристалізація утвореної структури. Це забезпечується використанням наступних технологічних та фізико-хімічних прийомів: використанням добавок, що утворюють на поверхні зерен CaO комплексні сполуки у

Таблиця 1

Параметри гідратації лужноземельних оксидів

Характеристика	Оксид			
	MgO	CaO	SrO	BaO
r_{Me}^{2+} / r_o^{2-}	0,54	0,76	0,88	1,01
Час досягнення температури 60 °C, хв	110	3	2	1
Час досягнення максимальної температури, хв	135	6	3	2
Максимальна температура гідратації, °C	35	95	105	115
Ступінь гідратації (%) у віці 1 доба за вологості 70%	10	25	35	50

вигляді щільних плівок, які сповільнюють дифузію води у внутрішні прошарки вапна, а також підвищують концентрацію іонів Ca²⁺ та CaOH⁺ та створюють високе пересичення у розчині; обмеженням розширення в'язучої системи, у результаті чого сповільнюється дифузія води у внутрішній об'єм зерен, а напруження, що виникають при цьому, спричиняють ущільнення утвореного каменю.

На кінетику гідратації CaO впливає швидкість дифузії води у внутрішні прошарки зерен та наступне їх руйнування, що створює нові реакційні поверхні. Сповільнення реакції гідратації CaO за рахунок обмеження розширення тверднучої системи підтверджуються результатами вимірювань температури при його гідратації. В цих умовах час досягнення максимальної температури збільшується до 100 хв, а температура знижується до 60°C. Отримані результати свідчать про те, що при гідратації негашеного вапна швидкість дифузії води сповільнюється за рахунок утворення щільних плівок Ca(OH)₂ на поверхні зерен CaO. Водночас значна кількість теплоти гідратації перетворюється в енергію розширення, що підтверджується співпадінням часу досягнення максимальної температури та величини самонапруження.

Проведений аналіз впливу хімічних добавок на основі солей лужних та лужноземельних металів на процеси раннього структуроутворення негашеного вапна показав, що розчинні солі лужних металів з аніонами [SO₄]²⁻, [BO₃]³⁻, [PO₄]³⁻ створюють умови для гідратаційного тверднення CaO і забезпечують приріст міцності вапняного каменю. Таку ж дію проявляють важкорозчинні сполуки, добуток розчинності яких перевищує значення ДР>1·10⁻⁵ (табл. 2).

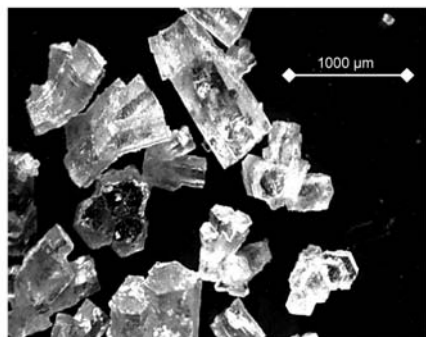
При використанні водорозчинних електролітів, що вміщують аніонні групи [SO₄]²⁻, [BO₃]³⁻, [PO₄]³⁻, сповільнюється швидкість гідратації CaO та відбувається зміцнення вапняного каменю, основною причиною якого є зміна морфології кристалів портландиту за рахунок адсорбційного модифікування та під дією електричного поля [9] і сил іон-дипольної взаємодії, з утворенням кристалів переважно пластинчастого габітусу. Під дією вищезазначених аніонів відбувається стиснення дифузійного шару навколо колоїдних міцел Ca(OH)₂, зменшується товщина прошарку води і зростає величина міжмолекулярної взаємодії між гідратованими частинками портландиту. Ці явища викликають

Вплив солей лужних та лужноземельних металів на здатність негашеного вапна до гідратаційного тверднення

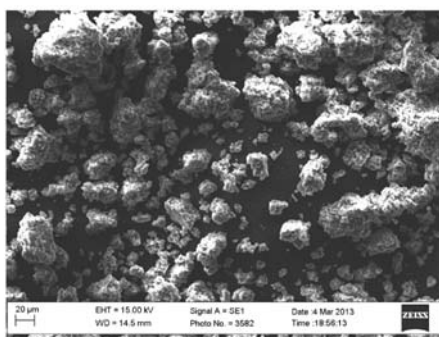
Катіон	Аніон						
	$[SO_4]^{2-}$	$[BO_3]^{3-}$	$[PO_4]^{3-}$	$[SiO_4]^{4-}$	$[CO_3]^{2-}$	$[NO_3]^-$	Cl^-
Na ⁺	+	+	+	–	±	–	–
Ka ⁺	+	+	+	–	–	–	–
Ca ²⁺	+	–	–	–	–	–	±
Mg ²⁺	+	–	–	–	–	–	±

появу внутрішньої обтискувальної сили, наслідком якої є утворення щільних ділянок із зрощених гексагональних кристалітів навколо зерен кальцію оксиду. У результаті цього сповільнюється дифузія води у внутрішні капіляри частинок вапна, наслідком цього є зменшення швидкості гідратації CaO та його об'ємних деформацій, тобто процес відбувається за схемою гідратаційного тверднення.

Сповільнення гідратації CaO також відбувається у результаті адсорбції ПАР на зародках Ca(OH)₂. У розчинах ПАР спостерігається явище адсорбційної пептизації, яке призводить до диспергування кристалів портландиту. Такі ж процеси відбуваються у розчинах полісахаридів. Так, під час вирощування кристалів портландиту методом зустрічної дифузії у дистильованій воді отримані призматичні кристали портландиту висотою 500...600 мкм. У розчині сахарози отриманий тонкодисперсний продукт у вигляді глобул, що складаються із пластинчатих мікрокристалів Ca(OH)₂ розмірами 100...150 нм (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Морфологія кристалів портландиту, отриманого за різних умов кристалізації:

а – у дистильованій воді;

б – у розчині сахарози

Методом ВЕТ встановлено, що при взаємодії тонко-меленого негашеного вапна з дистильованою водою питома поверхня зростає від 2,14 м²/г до 2,65 м²/г для гідратного вапна, а при гасінні в розчині сахарози – до 24,4 м²/г. Гідратація CaO за топомічним механізмом призводить до високих внутрішніх напружень і спричиняє руйнування структури каменю.

Механізм гідратаційного тверднення реалізований у будівельних композитах, що вміщують модифіковане негашене вапно у кількості 5,0...50,0 мас. % з добавками сульфатів, боратів та фосфатів [10-12]:

- у модифікованих вапняновмісних гідралічних в'язучих портландит утворює первинну структуру, завдяки високій питомій поверхні зростає площа контакту з пүцолановими компонентами, що прискорює процеси утворення гідратних сполук;

- у вапняно-гіпсових в'язучих модифікування кристалів портландиту відбувається під дією колоїдного гіпсу, що утворюється під час гідратації півгідрату, ступінь пересичення якого у перший період досягає величини 2,9...3,1. Під час гідратаційного тверднення вапна відбувається формування кристалічного каркасу із портландиту, який підвищує міцність та водостійкість гіпсового каменю. В ангідритових в'язучих, отриманих на основі фосфогіпсу, гідратаційне тверднення CaO забезпечують домішки фосфатів та аніони $[SO_4]^{2-}$, причому введення CaO забезпечує початкову

міцність ангідритового каменю, а у віддалені терміни Ca(OH)₂ виступає активатором тверднення CaSO₄;

- під час введення в портландцементні композиції комплексної добавки на основі негашеного вапна та колоїдного гіпсу зростає кількість кристалічних фаз (портландиту та еtringіту), що забезпечує розширення каменю та компенсує процеси усадки під час висихання виробів;

- використання комплексних добавок на основі полісахаридів та солей лужних металів при отриманні руйнівних матеріалів забезпечує величину самонапруження до 95...110 МПа. Адсорбційне модифікування негашеного вапна добавками полісахаридів збільшує час перетворення CaO в Ca(OH)₂ до 12...24 год, при цьому переважає топомічна схема гідратації, що призводить до зростання дисперсності утворених кристалів і збільшення розширення системи. Вапно, модифіковане сахарозою, у таких композитах відіграє роль тільки розширюючого компоненту.

Отже, використання фізико-хімічних та технологічних прийомів, що базуються на управлінні процесами гідратаційного тверднення кальцію оксиду, дозволяє розширити сферу застосування меленого негашеного вапна при отриманні будівельних композитів різного функціонального призначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'язучі речовини. – К.: Основа, 2012. – 448 с.
2. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь. / Пер. с нем. – К., 2008. – 469 с.
3. Пашенко А.А., Старчевская Е.А., Алексенко А.Е. Напрягающий портландцемент. – К.: Будівельник, 1981. – 60 с.
4. Осин Б.В. Негашеная известь. – М.: Гос. изд. л-ры по стр. м-лам, 1954. – 370 с.
5. Капранов В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе. – Челябинск, 1976. – 191 с.
6. Rodriguez-Navarro C. Binders in historical buildings: Traditional lime in conservation / Carlos Rodriguez-Navarro // Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía; Vol. 09, Bilbao, 27 de Junio de 2012. – P. 91–112.
7. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / [Шпынова Л.Г., Чих В.И., Саницкий М.А. и др.]; под ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1981. – 160 с.
8. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов. – К.: УМК ВО, 1990. – 64 с.
9. 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.
10. Якимечко Я.Б., Саницкий М.А. Вапняно-гіпсові в'язучі з покращеними експлуатаційними характеристиками. Будівельні матеріали та вироби. – 2012. – №5. – С. 4–8.
11. Parashchuk L., Kochubei V., Yakymchuk Y. The use of granulated modified lime for expansive cement with high-energy self-tension. Cemistry & Chemical Technology. – 2011. – V. 5. – P. 341–345.
12. А.С. СРСР SU 1435559, кл. C04B 7/00. Разрушающий материал. Якимечко Я.Б., Новосад П.В., Саницкий М.А. – Опубл. 07.11.88 г. Бюл. №41. – 4 с.