

УДК 666.972

*Лаповська С.Д., канд. техн. наук. зав. лаб.,
Державне підприємство “Український науково-
дослідний і проектно-конструкторський інститут
будівельних матеріалів та виробів”, м. Київ, Україна*

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ ЗМІННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВАПНА НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НІЗДРЮВАТОГО БЕТОНУ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДНЕННЯ

В силу об’єктивних і суб’єктивних причин виробники автоклавних матеріалів вимушені застосовувати сировинні матеріали з нестабільністю їхніх робочих параметрів. Це стосується як природної, так і техногенної сировини, але, в найбільшій мірі, основного лужного компонента сировинної суміші - вапна. Доводиться констатувати той факт, що вапно, яке випускається промисловістю, характеризується нестабільною активністю, температурою і швидкістю гідратації, тобто такими параметрами, які безпосередньо впливають на протікання реакції гідротермального синтезу цементуючих речовин, а у виробництві - на процес формування масивів пористого бетону. Це призводить до значних витрат по якості і кількості продукції, що випускається з автоклавного ніздрюватого бетону [1].

У найближчій перспективі з урахуванням технологічної оснащеності заводів-виробників важко реально розраховувати на випуск якісної вапна зі стабільними показниками їх властивостей, тому що необхідні великі капітальні витрати та значний обсяг робіт з реконструкції діючих заводів. Враховувати доводиться також вичерпання запасів якісного природної сировини, що додатково ускладнює і здорожує отримання високоякісної вапна. Такий стан в промисловості збережеться достатньо довго і змушує виробників з цим рахуватися.

Тому метою даної роботи є дослідження впливу змінних властивостей вапна на формування структури ніздрюватого бетону автоклавного тверднення.

Враховуючи вище зазначене, для отримання високоякісних ніздрюватобетонних виробів, цілком успішно можна використовувати вапно меншої активності, наприклад, 72 і 82% замість необхідної для випуску ніздрюватобетонних виробів за сучасними технологіями 92%. Для коригування співвідношення між активностями вапна автором та д.т.н., проф. Сахаровим Г.П. (МГСУ, м. Москва) запропонована емпірична формула:

$$C = \frac{S_n^{mp} (1\%CaO) [n \cdot A_{\text{ч}} + (1-n) A_{\text{ш}}] + \Pi_{\text{изв.песч.смеси}} (S_{\text{уд}}^{\text{шл}} - S_{\text{уд}}^{\text{изв.песч.смеси}})}{S_{\text{уд}}^{\text{шл}}} \quad (1)$$

де $S_n (1\%CaO) = 80 \dots 100 \text{см}^2 / \text{г} \cdot 1\%CaO$.

В розрахунку складові вяжучого приймаються за одиницю:

$$1 = C + Q_{\text{изв.песч.смеси}} \frac{A_{\text{изв.песч.смеси}}}{A_u} + \frac{T \cdot P_{\text{вишаме}}}{A_u - T} \quad (2)$$

$$P_{\text{вишаме}} = C - Q_{\text{изв.песч.смеси}} \left(1 - \frac{A_{\text{изв.песч.смеси}}}{A_u} \right) \quad (3)$$

Після підстановки $P_{\text{вишаме}}$ із формули (3) в формулу (2) і алгебраїчних перетворень, отримаємо формулу для визначення $Q_{\text{изв.песч.смеси}}$:

$$Q_{\text{изв.песч.смеси}} = \frac{(1 - C)(A_u - T) - C \cdot T}{A_{\text{изв.песч.смеси}} - T} \quad (4)$$

Вміст усіх компонентів ніздрюватобетонної суміші представляється в долях одиниці по відношенню до вяжучого.

В умовах ДП «НДІБМВ» для дослідних формовок зразків ніздрюватого бетону автоклавного тверднення використано наступні сировинні матеріали:

- портландцемент ПЦ І-500 згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 (виробництва ВАТ «Балцем»);
- вапно негашене кальцієве згідно ДСТУ Б В.2.7-90-99 (виробництва ВАТ «ЭЗЯБИИ») активністю 72, 82 і 92%;
- алюмінієва пудра ПАП 1 згідно з ГОСТ 5494-95 (виробництва фірми «СУАЛ», м. Шелехово, Росія)
- пісок кварцовий згідно з ДСТУ Б В.2.7-32-95;
- поверхнево-активну речовину – сульфанол;
- пластифікуючу добавку - суперпластифікатор С-3.

На основі запропонованої формули було розраховано співвідношення між вапном різної активності та піском (табл.) і виготовлено вапняно-піщане в'язуче з наступними характеристиками: активність в'язучого $40 \pm 2\%$, питома поверхня в'язучого $4500 \text{ см}^2/\text{г}$, питома поверхня піску у в'язучому $1400 \text{ см}^2/\text{г}$, співвідношення вапно:пісок змінювалось від 1:08 до 1:1,3.

Таблиця – Витрата компонентів вапняно-піщаного в'язучого (ВПВ), кг

Активність вапна, %	Витрата компоненту, кг, розрахована					
	за стандартною методикою (СН 277-80)			за розробленою формулою		
	вапно	цемент	пісок	вапно	цемент	пісок
72	85	36	268	68	40	281
82	75	36	278	64	36	289
92	67	36	286	58	34	297

Визначення складу новоутворень ніздрюватого бетону автоклавного тверднення, отриманого на вапні з низькою активністю, проводили за допомогою комплексу фізико-хімічних методів досліджень: рентгенофазового і диференційно-термічного аналізів та електронної мікроскопії.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі ДРОН-2М за порошковим

методом. Зйомку виконували в інтервалі кутів $2\theta=10-60^\circ$ при швидкості обертання лічильника $2^\circ/\text{хв}$. Рентгенограми ідентифікували за допомогою комп'ютерної бази даних PC-PDF, Version 2.13a, Copyright JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 1992 із використанням програми “XPowder” і бази даних AMSCD і робіт [3-8].

Комплексне термографічне дослідження (ДТА) виконано на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми MOM (Будапешт, Угорщина). Нагрівання зразків, виготовлених згідно рекомендацій [9], проводили до температури 1000°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. У якості еталону використовували прожарений технічний глинозем. Отримані дані ідентифікували згідно даних, наведених в літературі [6, 8, 11].

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури штучного пористого каменю проведені на мікроскопі PEMMA – 101A методом мідних реплік по методиці [10]. Ідентифікацію новоутворень проводили в відповідності з даними робіт [6, 12, 13].

В сучасних технологіях, що розроблені фірмами «HEBEL», «YTONG», «WEHRHANN», «MASA-HENKE», «HESS», «HOTTEN», «W+K» (Німеччина), «SIPOREX» (Швеція, Фінляндія), «DUROX», «AIRCRETE DUROX» (Нідерланди), Н+Н (Данія, Великобританія), для отримання якісного автоклавного ніздрюватого бетону марки D400-500 за даними Європейської асоціації виробників бетону, найкраще всього застосовувати вапно активністю 92%. Використання вапна нижчої активності може привести до непередбачених технологічних зупинок ліній.

Якщо уважно придивитись до рентгенограм (рис. 1) зразків, що отримані з автоклавного ніздрюватого бетону, склади яких були розраховані за формулою (1) та отриманих на вапні активністю 72, 82 і 92%, то можна сказати, що вони схожі, але з деякими відмінностями.

Так, в інтервалі кутів $12-14,5^\circ$ і $29-30,5^\circ$ (для вапна активністю 92%), $10,5-16,5^\circ$ і $29-31^\circ$ (для вапна активністю 82%), $10,5-16,5^\circ$ і $29-31^\circ$ (для вапна активністю 72%) є незначна розбіжність по утворенню тоберморитоподібних фаз. Найбільш висока ступінь закристалізованості низькоосновних гідросилікатів кальцію спостерігається для зразків автоклавного ніздрюватого бетону, що отримані з вапна активністю 92%. Дійсно, такий бетон при середній густині $403 \text{ кг}/\text{м}^3$ (активність в'язучого 40%, $V/T=0,62$) характеризується міцністю при стиску/згині $2,67/0,33 \text{ МПа}$, вологістю після автоклавної обробки 39,8%. Для ніздрюватого бетону, отриманого з вапна активністю 82% в інтервалі кутів $10,5-16,5^\circ$ присутня аморфна фаза, яка характерна для частково закристалізованих тоберморитоподібних фаз, штучний камінь при середній густині $402 \text{ кг}/\text{м}^3$ (активність в'язучого 40%, $V/T=0,62$) характеризується міцністю при стиску/згині $2,24/0,31 \text{ МПа}$, вологістю після автоклавної обробки 38,61%. Для ніздрюватого бетону, що отриманий з вапна активністю 72% в інтервалі кутів $10,5-16,5^\circ$ майже відсутні дифракційні відображення, які характерні для низькоосновних тоберморитоподібних фаз, штучний камінь при середній густині $403 \text{ кг}/\text{м}^3$ (активність в'язучого 40%, $V/T=0,62$) характеризується міцністю при стиску/згині $2,54/0,32 \text{ МПа}$, вологістю після автоклавної обробки 39,8%.

Про що свідчать ці показники? По-перше, щодо правильного розрахунку складу бетону з використанням вапна різної активності; по-друге, є збіжність фазового складу новоутворень, які відрізняються поміж собою тільки кількісно.

Згідно даних РФА (рис. 1) у фазовому складі продуктів гідратації ніздрюватого бетону, що отримано з вапна активністю 72, 82 92%, після автоклавної обробки окрім реліктових дифракційних відображень $\beta\text{-SiO}_2$ $d=0,423; 0,334; 0,244; 0,228; 0,212; 0,197; 0,181; 0,166 \text{ нм}$ (ендоефекти при температурах (-) $57-595^\circ\text{C}$, рис. 2) і незначної кількості карбонатного спуриту $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaCO}_3$ $d=0,301; 0,271; 0,266; 0,262 \text{ нм}$, який розкладається з виділенням CO_2 при температурах (-) $960-990^\circ\text{C}$ (рис. 2) фіксується C_3AH_6 ($d=0,337; 0,250; 0,223; 0,199 \text{ нм}$), продукт дегідратації якого при температурі (-) 520°C , реагуючи з кремнеземом, утворює незначну кількість гідрогранату виду $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,270; 0,187; 0,165 \text{ нм}$) зафіксовані основні фази: пластинчаті та голкоподібні кристали риверсайдиту (рис. 1, кр. 2, рис. 3, є, ж, з) $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_3$ $d=0,305; 0,298; 0,279 \text{ нм}$, який після термодеструкції (+) 840°C (рис. 2, кр. 1-3) кристалізується у неорієнтовний

β - C_2S ; зростки дрібних листочків пломбьєриту (рис. 3, є, ж), з CSH_2 $d=0,542; 0,207; 0,183; 0,167$ нм із волокнисто-голкоподібними кристалами $CSH(B)$ $d=0,307; 0,280; 0,240; 0,210; 0,183; 0,167$ нм (рис. 3, є, ж, з), які дегідратуються при температурах (-) $220^\circ C$ і кристалізуються при (+) 800 і $840^\circ C$ у β - CS (рис. 2, кр. 1-3); відмічено прихованокристалічні зростки гіроліту (рис. 3, є, ж, з) $C_2S_3H_2$ $d=0,774; 0,69; 0,46; 0,42; 0,336; 0,302; 0,266; 0,251; 0,212; 0,205$ нм, який дегідратується при температурах (-) 150 і $778^\circ C$ та кристалізується при (+) $810^\circ C$ у α - CS і неорієнтований β - C_2S .

Як було зазначено вище, основні фази відрізняються тільки кількісно. Для ніздрюватого бетону, отриманого на вапні активністю 72%, по даним РФА (рис. 1, кр. 1) характерна наявність гофрованих кристалів C_2SH_2 $d=0,49; 0,307; 0,280; 0,240; 0,200; 0,183; 0,172; 0,162$ нм, який при температурі (+) $700^\circ C$ кристалізується в β - CS (рис. 2, кр. 1); призматичних кристалів $C_2SH(B)$ $d=0,334; 0,301; 0,292; 0,268; 0,181; 0,174$ нм, який дегідратується при температурі (-) $600^\circ C$ з утворенням β - C_2S (рис. 2, кр. 1-2).

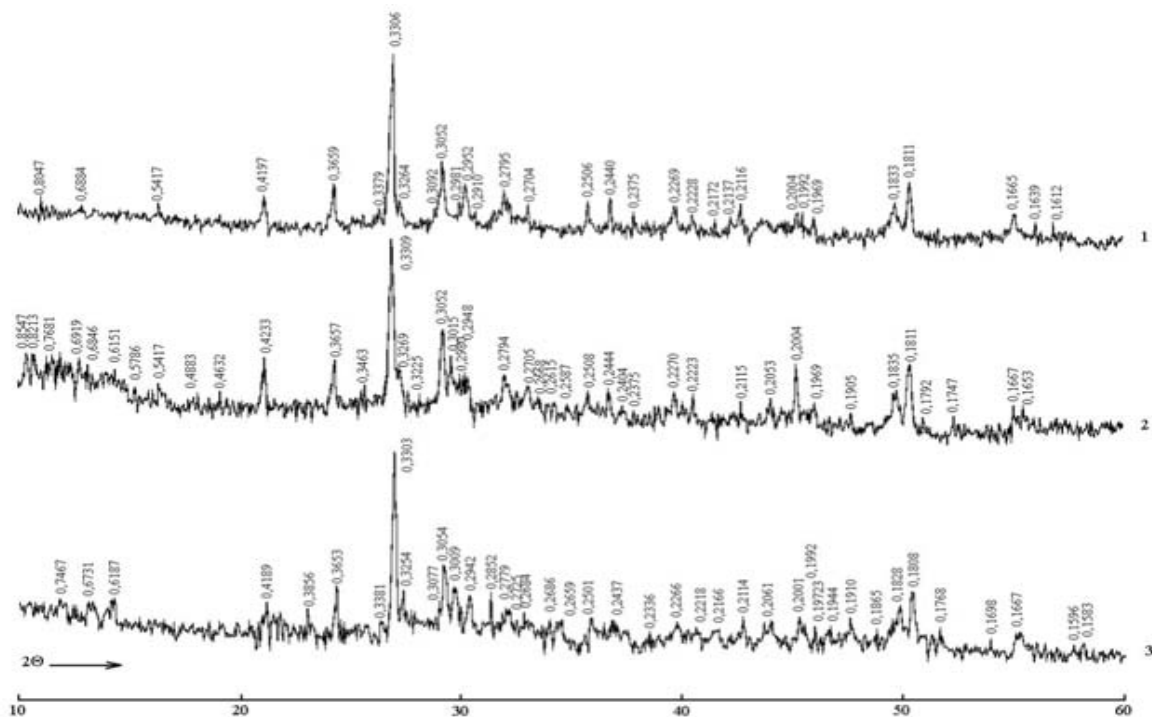


Рисунок 1 - Рентгенограми зразків ніздрюватого бетону автоклавного твердіння при активності вапна, %: 1 – 72; 2 – 82; 3 – 92

Відмічена наявність кристалів гіроліту $C_3S_3H_2$ $d=0,77; 0,69; 0,46; 0,42; 0,336; 0,302; 0,268; 0,266; 0,251; 0,212; 0,205$ нм, який дегідратується при температурі (-) $778^\circ C$ з наступною кристалізацією при температурі (+) $810^\circ C$ призматичні кристали $C_3S_2H_3$ $d=0,578; 0,327; 0,319; 0,305; 0,274; 0,267; 0,244; 0,237; 0,205; 0,197; 0,181$ нм, дегідратація якого відбувається за температури (-) $470^\circ C$ з наступною кристалізацією при температурі (+) $820^\circ C$ у β - CS (рис. 2, кр. 1-2); пластинки океаніту $C_3S_6H_6$ $d=0,740; 0,680; 0,610; 0,522; 0,420; 0,360; 0,305; 0,298; 0,293; 0,280; 0,277; 0,267; 0,238; 0,230; 0,222; 0,197$ нм, дегідратація якого відбувається при температурі (-) $700^\circ C$.

Також характерна наявність дифракційних відображень заплутано-волокнистих мас некоїту (особливо для зразків, отриманих з вапна активністю 82%) $C_3S_6H_8$ $d=0,76; 0,68; 0,57; 0,46; 0,336; 0,304; 0,292; 0,250; 0,227; 0,220; 0,190; 0,183; 0,179; 0,165$ нм, який дегідратується при температурі (-) $690^\circ C$ з наступною кристалізацією при температурах (+) 750 і $800^\circ C$ з утворенням β - CS і α - SiO_2 (рис. 2, кр. 1-2); голчатих кристалів фошагиту C_4S_3H $d=0,680; 0,490; 0,350; 0,337; 0,326; 0,292; 0,279; 0,268; 0,230; 0,212; 0,184; 0,174; 0,166$ нм, дегідратація якого відбувається при температурі (-) $690^\circ C$ з утворенням β - CS і β - C_2S ; пластинок тобермориту $11,3A^\circ C_3S_6H_5$ $d=0,570; 0,307; 0,298; 0,280; 0,251;$

0,248; 0,227; 0,200; 0,183; 0,167 нм, який при температурі (+)840°C кристалізується в β -CS (рис. 2 кр. 1-2); волокнисто-призматичні кристали ксонотліту C_6S_6H $d = 0,700; 0,420; 0,365; 0,323; 0,307; 0,271; 0,266; 0,251; 0,205; 0,184; 0,175$ нм, який дегідратується при температурі (-)778°C з наступною перекристалізацією в β -CS.

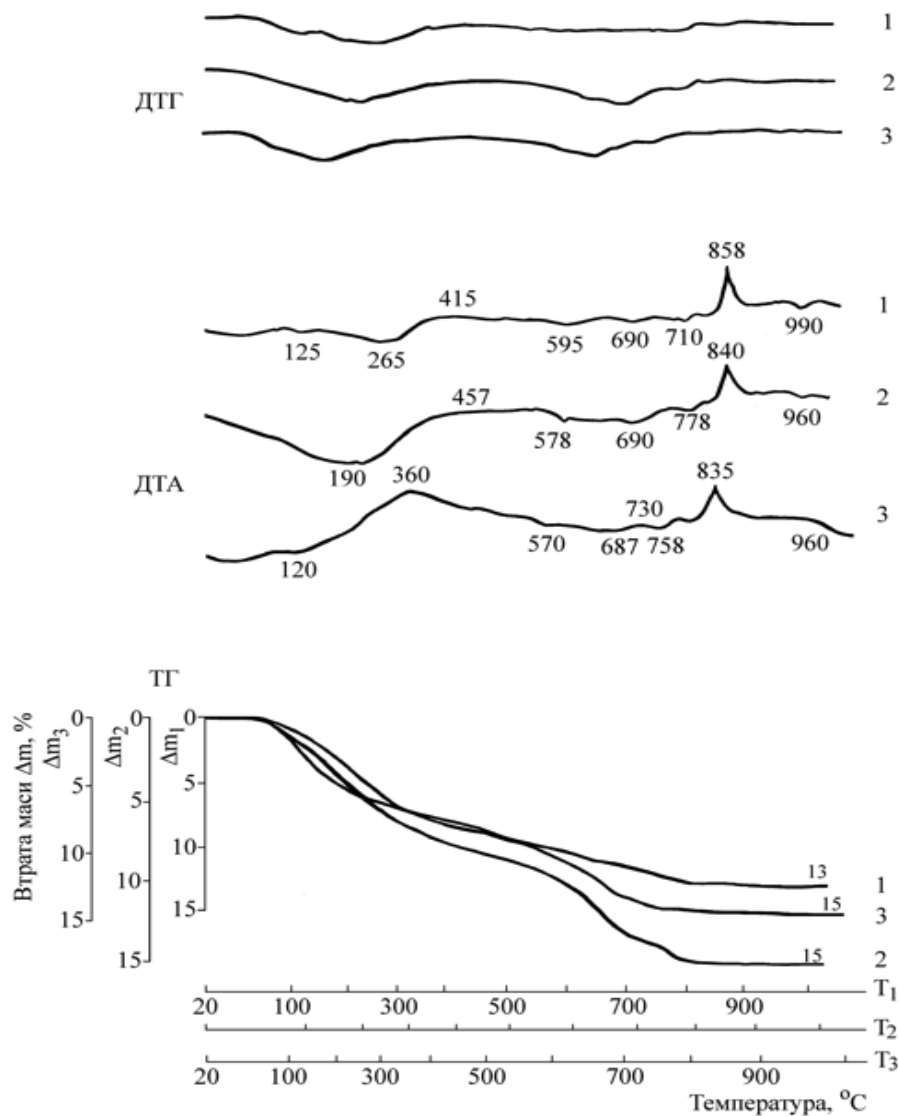


Рисунок 2 - Термограми зразків ніздрюватого бетону автоклавного тверднення при активності вапна, %: 1 – 72; 2 – 82; 3 – 92

Чарункова структура штучного каменю майже не відрізняється одна від одної (рис. 3, а-в). Середній діаметр сфероїдальних чарунок становить величину від 0,379 до 0,586 мм (рис. 3, б), які в структурі матеріалу розташовуються досить рівномірно. Середня товщина міжчарункових перегородок становить від 0,276 до 0,862 мм, в перегородках знаходяться сфероїдальні чарунки розміром від 0,069 до 0,086 мм. Такі особливості утворення порової структури автоклавного газобетону сприяють значному підвищенню міцності при стиску (зазначено вище).

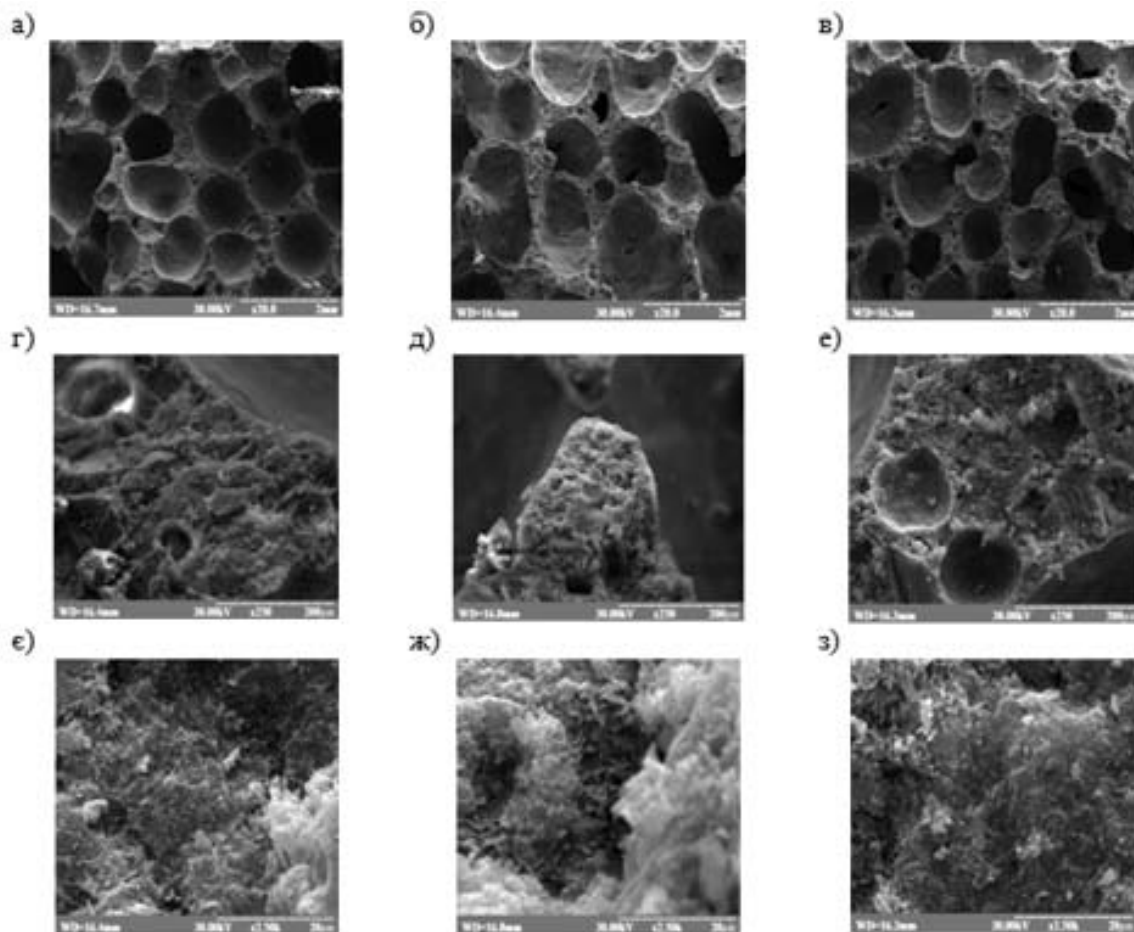


Рисунок 3 - Електронні мікрофотографії поверхні сколу зразків ніздрюватого бетону автоклавного тверднення при активності вапна, %: 72 (а, г, е), 82 (б, д, ж) і 92 (в, е, з)

Узагальнюючи отримані експериментальні дані можна сказати наступне:

- 1) запропонована формула за розрахунком складу бетону при використанні вапна низької активності підтверджується даними фізико-механічних і фізико-хімічних методів досліджень;
- 2) отриманий ніздрюватий бетон при постійних параметрах – активність в'язучого 40% і $V/T=0,62$ при активності вапна 92, 82 і 72 % характеризується середньою густиною 402-403 кг/м³, міцністю при стиску/згині 2,24-2,67 / 0,31-0,333 МПа, в ологістю після автоклавної обробки 38,61-39,8%;
- 3) однаковим фазовим складом, який відрізняється поміж собою кількісно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Воронин А.И. Разработка системы управления параметрами технологии силикатных автоклавных бетонов в условиях нестабильности свойств применяемой извести. Дис. канд. техн. наук: 05.23.05. – Воронеж: ВГТУСА, 2003. – 310 с.
2. Лаповская С.Д., Сахаров Г.П. К вопросу стабилизации качества выпускаемой продукции на заводах автоклавных ячеистых бетонов.// Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. Науково-технічний збірник, 2011 р., Випуск 40 – С.112 – 115
3. Химия цемента / Под ред. Х. Тэйлора. – М.: Изд-во по строительству, 1969. – 502 с.
4. Project website containing an integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. <http://rruff.info>
5. <http://www.webmineral.com>

6. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1984. – 335 с.
7. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds / Managing Editor [Электронный ресурс]: W.F. McClune. – NY, Published by International Centre for Diffraction Data, 2001. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. Вимоги: Pentium; 32 Mb RAM, CD-ROM Windows 95/98/2000/XP. Назва з контейнера.
8. Горбунов Н.И. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах / Н.И. Горбунов, И.Г. Цюрупа, Е.А. Шурычина – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 187 с.
9. Борг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Борг – М.: Изд-во АН СССР, 1969. – 395 с.
10. Боровский И.В. Электронно-зондовый анализ / Под ред. И.Б. Боровского. – М.: Мир, 1974. – 260 с.
11. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
12. Винчелл А., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 526 с.
13. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. – 511 с.
14. Пащенко О.О. В'яжучі матеріали: підручник. - / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська . – К.: Вища школа, 1995. – 416 с.