

УДК 666.9.015.42: 666.971.3

ДЕЯКІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА
У КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМАХ

Якимечко Я. Б., Новосад П. В.

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

Досліджено вплив технологічних факторів та хімічних добавок на кінетику гідратації кальцію оксиду та морфологію кристалів портландиту. Встановлено, що використання хімічних добавок дозволяє змінити умови протікання окремих стадій процесу гідратації та структуроутворення композицій на основі негашеного вапна. За наявності аніонів $[BO_4]^{5-}$ та $[SO_4]^{2-}$ мікроструктура вапняного каменю складається із пластинчатих кристалів портландиту, які об'єднуються у паралельні зростки, що підвищує механічну міцність в'язучого.

Ключові слова: гідратація, портландит, вапняний камінь, гідратаційне тверднення, генезис мікроструктури

Наявність в'язучих властивостей багатьох сполук кальцію та його великий вміст у земній корі зумовило найбільш широке використання людством кальцієвих в'язучих. Низька енергія зв'язку Ca–O зумовлює в'язучі властивості системи на основі CaO з енергетичної точки зору. Найбільш простим в'язучим є кальцію оксид, однак, у результаті значного тепловиділення (65 кДж/моль), процес його гідратації не закінчується утворенням міцної структури. Сучасна технологія одержання клінкерних цементів розглядається [1-3], як спосіб зменшення гідратаційної активності CaO шляхом введення під час випалу у його кристалічну ґратку дрібних сильнополяризуючих катіонів Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} та ін. Однак отримання алітових цементів (КН=0,90...0,92), що характеризуються високою гідравлічною активністю у ранні терміни тверднення, потребує значних енергетичних затрат (3500...4500 кДж/кг клінкеру). Тому значний практичний інтерес представляє розробка в'язучих композицій, в яких початкова міцність забезпечується структурою із портландиту, що утворена у результаті гідратаційного тверднення CaO, а подальше структуроутворення відбувається за рахунок реакцій пуццоланізації.

Традиційне використання будівельного вапна передбачає його гасіння, перетворення в гідрат і виготовлення в'язучих. Тобто, в цьому випадку загальний процес тверднення гідратного вапна штучно розділяється на два етапи: перший (гідратація) винесений за рамки тверднучої системи, а другий – структуроутворення у гідратованому продукті.

За даними [4] зі зменшенням іонного потенціалу, тобто з підвищенням основних властивостей оксидів, відбувається перехід від систем, що тверднуть за умови активації процесу взаємодії з водою, до систем, які проявляють в'язучі властивості тільки за умови пасивування хімічної 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 процесу, коли гідратування випереджає процеси структуроутворення, що супроводжується значним розширенням системи та її руйнуванням. Співпадіння даних процесів відбувається під час гідратаційного тверднення, коли перекристалізація портландиту не супроводжується розширенням, яке зумовлене тепловими чи об'ємними ефектами.

Умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення, були встановлені Б. В. Осінім [5]. Водночас 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.

За даними [6, 7] реакція взаємодії CaO з водою включає цілий комплекс явищ з виділенням значної кількості теплоти ($Q=1160$ кДж/кг CaO), серед яких найбільш екзотермічним (71% Q) є процес електронного переходу від O^{2-} до H^+ з утворенням груп OH, тобто процес протонізації аніонів кисню.

Під час гідратації CaO відбувається перебудова більш щільної кубічної ґратки кальцію оксиду з утворенням шаруватої структури нижчої симетрії. Перебудова кристалічної ґратки CaO до менш щільної у $Ca(OH)_2$ супроводжується зростанням молярного об'єму, що призводить до розширення вапна у 2,0...2,5 рази. Це супроводжується виникненням напружень, руйнуванням зерен CaO та наступним каталітичним прискоренням реакції. Проблема регулювання швидкості гідратації CaO є невирішеною, оскільки це б дозволило створювати нові види в'язучих, що вміщують підвищену кількість меленого негашеного вапна.

Постановка завдання

Встановити закономірності гідратації кальцію оксиду у присутності добавок різної природи та визначити умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення вапна з утворення міцного портландитового каменю.

Об'єкт та методи досліджень

Для отримання в'язучих використовували негашене вапно першого сорту із вмістом активних CaO і MgO 93,5 % і температурою та часом гасіння 97 °C і 5 хв відповідно. Для регулювання швидкості гідратації кальцію оксиду використовували вуглеводні різного складу та неорганічні компоненти: кислоту борну, натрію сульфат, натрію алюмінат, активований гіпс. Активований гіпс отримували методом «загашування» $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при водогіпсовому відношенні 3,0 до отримання високорухливої суспензії. Визначення фізико-механічних характеристик отриманих в'язучих використовувались стандартні методики, величину розширення композицій визначали у спеціальній формі, яка забезпечувала вимірювання зусилля розширення до 80,0 МПа.

Фазовий склад, морфологію кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ступінь гідратації оцінювали з використанням методів рентгенофазового, електронно-мікроскопічного та диференційно-термічного методів аналізу. Вимірювання напружень та дисперсності кристалів портландиту проводили за повнопрофільним методом Рітвельда.

Результати досліджень та їх обговорення

Гідратаційне тверднення негашеного вапна може відбуватися при дотриманні певних умов, зокрема обов'язковим є використання добавок сповільнювачів, відведення теплоти гідратації, що запобігає інтенсивному паровиділенню та руйнуванню структури.

На кінетику гідратації CaO впливає швидкість дифузії води у внутрішні прошарки зерен та наступне їх руйнування, що створює нові реакційні поверхні. Сповільнення реакції гідратації можливо досягнути за рахунок обмеження розширення тверднучої системи, що підтверджуються результатами вимірювань температури гідратації CaO. У цих умовах час досягнення максимальної температури збільшується до 100 хв, а температура знижується до 60 °C. Отримані результати свідчать про те, що на процес гідратації CaO значний вплив має швидкість дифузії води, яка сповільнюється за рахунок утворення щільних плівок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхні зерен вапна, руйнування яких значно сповільнюється. Водночас значна кількість теплоти гідратації перетворюється в енергію розширення, про що свідчить співпадіння часу досягнення максимальної температури та величини самонапруження (рис.1).

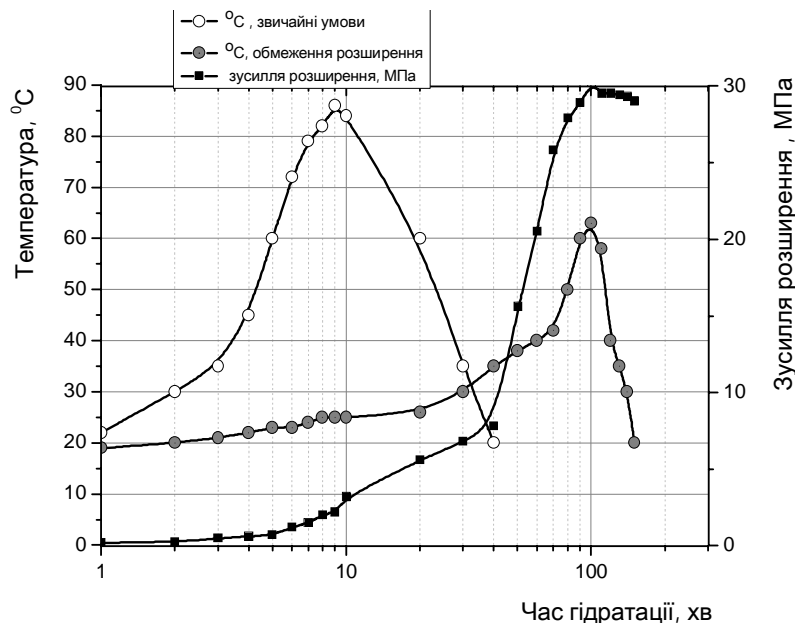


Рис.1. Вплив умов гідратації CaO на кінетику зміни температури та зусилля розширення (В/В=1,0)

Величина самонапруження зростає за наявності поверхнево-активних речовин у результаті явищ адсорбційної пептизації. Адсорбційна пептизація посилюється у розчинах полісахаридів, зокрема сахарози. Сахароза є слабкою кислотою і характеризується здатністю дисоціювати у лужному середовищі та утворювати комплексні солі. На основі аналізу діаграми дисоціації сахарози встановлено, що під час взаємодії з вапном вона утворює кальцій-сахарозні комплекси різного складу. Найбільш стійкими при $pH > 12,5$ є комплекси, в яких молекули сахарози координовані катіонами Ca^{2+} з КЧ=4 : $[Ca_3(C_{12}H_{21}O_{11})_4]^{6+}$ та $[Ca(C_{12}H_{21}O_{11})_2]^{2+}$. Як результат зростає концентрація іонів Ca^{2+} у розчині, а утворення кристалітів портландиту відбувається за значних пересичень. За таких умов відсутній масоперенос продуктів гідратації, тобто переважає топохімічний механізм гідратації, а накопичення портландиту на поверхні зерен CaO спричиняє розширення системи.

Адсорбційна пептизація спостерігається під час вирощування кристалів портландиту методом зустрічної дифузії із NaOH та $CaCl_2$ у 2 % розчині сахарози. У звичайному середовищі утворюються кристали портландиту у вигляді добре розвинутих гексагональних призм висотою 500...1200 мкм. Упродовж 15...20 діб відбувається подальше їх укрупнення та зрощування у друзи та паралельні зростки.

У розчині сахарози відбувається блокування росту кристалів портландиту, які утворюються у вигляді тонких пластинок товщиною 100...150 нм і шириною 0,5...1,0

мкм (рис. 2). За подальшої витримки відбувається їх з'єднання у агрегати кулеподібної форми діаметром 10...20 мкм. Зазначимо, що збільшення часу експерименту практично не впливає на розміри утворених мікрочастиниц портландиту, ріст яких практично повністю зупиняється після 20 доби.

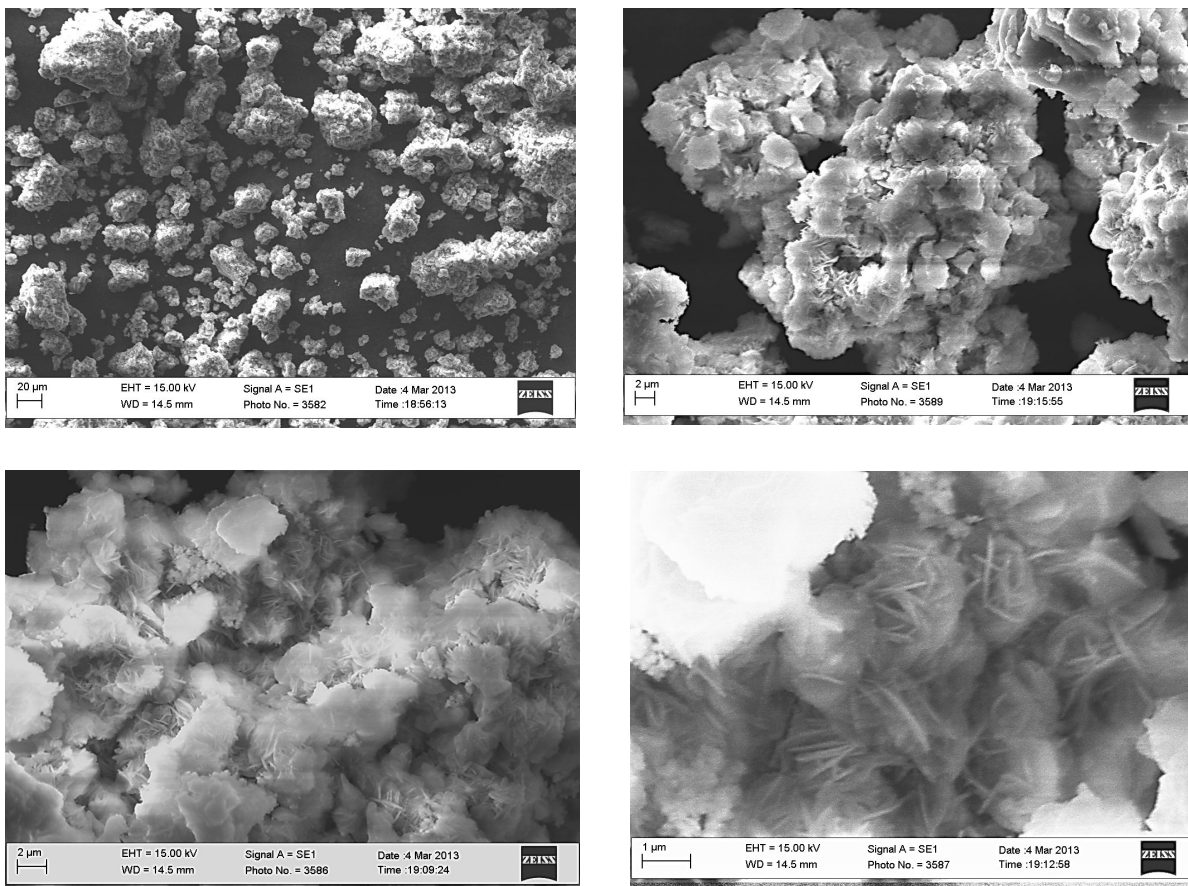


Рис.2. Кристали портландиту, вирощені методом зустрічної дифузії у 2% розчині сахарози

На поверхні агрегованих кристалів портландиту відбувається адсорбування сахарози. Очевидно, що мікрочастиниц портландиту також покриті новоутвореннями у вигляді сахаратів кальцію, які ідентифікуються методом ДТА у вигляді екзотермічного ефекту окислення за температур 285...400°С. Кількість адсорбованої сахарози становить 0,75...0,80 мас. %.

Використання хімічних добавок дозволяє змінити умови протікання окремих стадій процесу гідратації та структуроутворення композицій на основі негашеного вапна. Фізико-механічні випробування вапняного каменю показали, що добавки фосфорної, кремнієвої, борної та сульфатної кислот та їх солей підвищують міцність на 50,0...150,0% під час тверднення вапна в умовах відведення теплоти гідратації.

Оскільки дані речовини у кількостях 1,0...2,0 моль.% незначно впливають на швидкість гідратації CaO, причина такого впливу полягає в особливостях кристалізації портландиту.

За результатами РФА з використанням повнопрофільного методу Рітвельда, виявлено збільшення півширини рефлексів 01-2, 02-1, 01-3, 022 і 122 у портландиті, утвореному під час гідратації CaO за наявності аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$. Отримані дані свідчать про те, що у поверхневих шарах кристалітів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ виникають напруження, які змінюють швидкість росту кристалів у напрямках (110) і впливають на їх морфологію та габітус. За наявності аніонів $[\text{BO}_4]^{5-}$ та $[\text{SO}_4]^{2-}$ мікроструктура вапняного каменю складається із пластинчатих кристалів портландиту, які об'єднуються у паралельні зростки. Водночас аніони $[\text{SiO}_4]^{4-}$ різко змінюють морфологію кристалів портландиту, які кристалізуються у вигляді агрегатів неправильної форми.

Дослідження впливу підвищеної концентрації аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ на ріст та морфологію кристалів портландиту показали, що у цих умовах портландит кристалізується у формі гексагональних пластин. У результаті утворення кристалів портландиту переважно пластинчатого габітусу 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.

Під дією аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$ відбувається стиснення дифузійного шару навколо колоїдних міцел $\text{Ca}(\text{OH})_2$, зменшується товщина прошарку води і зростає величина міжмолекулярної взаємодії між гідратованими частинками портландиту. Ці явища викликають 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. Очевидно, що такий вплив сульфат-іонів посилюється зі зростанням їх концентрації у воді затворення.

Процес гідратаційного тверднення відіграє позитивну роль у вапняномісних гідравлічних в'язучих, у склад яких входить негашене вапно, гідравлічно активний та сульфатвмісний компоненти. У таких в'язучих системах початкове структуроутворення відбувається за рахунок утворення каркасу із портландиту, а

надалі наростання міцності забезпечується реакціями пуццоланізації. Дослідження показали, що найбільший приріст міцності досягається під час використання у якості гіпсовмісного компоненту – фосфогіпсу, який комплексно впливає на процеси гідратаційного тверднення СаО. Відзначимо, що домішки фосфогіпсу (солі фторидної та кремнефторидної кислот) зменшують вміст вільного СаО, який може залишатись у камені при неповній гідратації грубих чи перепалених частинок вапна. Так, фізико-механічні випробування вапняного в'язучого з добавкою Na_2SiF_6 (рис.3), що після 1 доби тверднення у нормальних умовах та наступному нагріванню у сушильній шафі протягом 3 год за температури $+50^\circ\text{C}$, спостерігається прямопропорційна залежність міцності від вмісту натрію кремнефториду. Причому при вмісті Na_2SiF_6 більше 2,5% приріст міцності відбувається як за рахунок утворення гідросилікату кальцію складу $(0,8\dots1,0) \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ так і за рахунок CaF_2 , оскільки у вапняному камені відсутній вільний СаО.

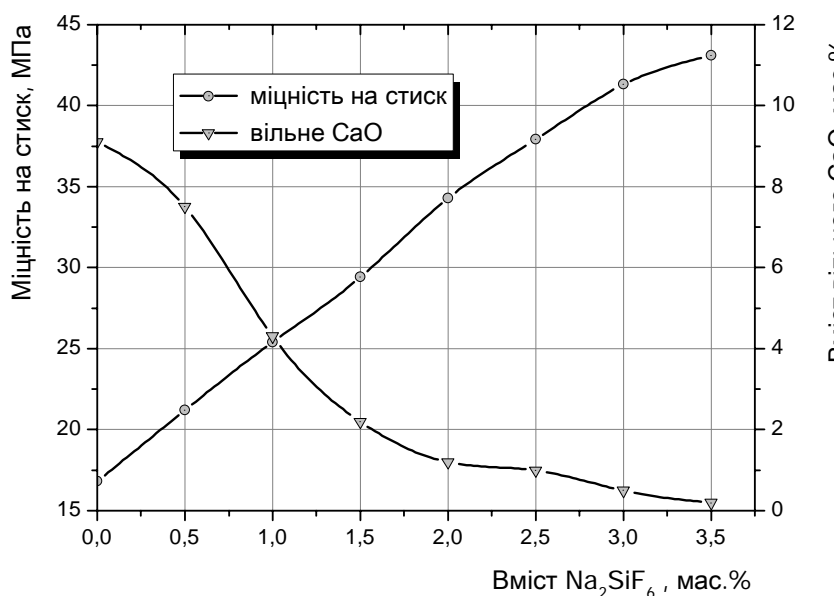


Рис.3. Вплив добавки Na_2SiF_6 на міцність на стиск та вміст вільного СаО у в'язучому складі: 95,0 мас.% СаО + 5,0 мас.% гіпсу

Оскільки швидкість розчинення гіпсу визначається його питомою поверхнею, коефіцієнтом дифузії та товщиною дифузійного шару, виробництво в'язучої системи негашене вапно – пуццоланова речовина – фосфогіпс дозволяє збільшити ступінь пересичення $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $\alpha=1,4\dots1,8$ (2,84...3,65 г/л) у період найбільшої швидкості гідратації СаО. Утворення кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пластинчатого габітусу з високою

питомою поверхнею за таких умов збільшує площу контакту з частинками пуцоланів, що інтенсифікує реакції утворення гідросилікатів перемінного складу.

Негашене вапно введене до будівельного гіпсу у кількості до 30 мас.% збільшує терміни його тужавіння, при цьому сповільнюється швидкість гідратації СаО. За таких умов відбувається гідратаційне тверднення вапна, що супроводжується зростанням міцності та водостійкості гіпсового каменю (рис.4). Встановлено зростання на 25...35 % міцності та коефіцієнту водостійкості вапняно-гіпсового каменю при додаванні в його склад 0,35...0,75 мас. % борної кислоти.

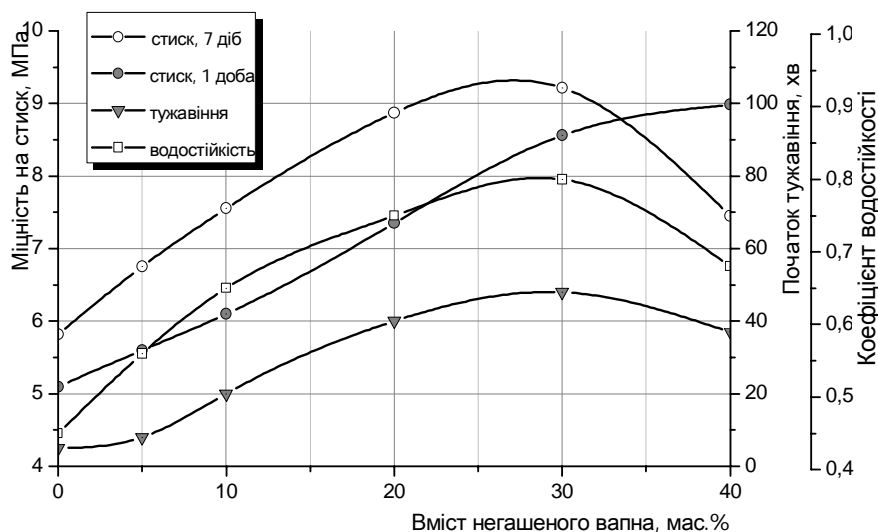


Рис.4. Вплив негашеного вапна на терміни тужавіння та фізико-механічні властивості будівельного гіпсу

Електронно-мікроскопічним аналізом виявлено, що мікроструктура вапняно-гіпсового каменю характеризується наявністю гексагональних пластинок портландиту з розмірами від 1,5 до 5,0 мкм, що щільно прилягають до поверхні кристалів гіпсу. У вологих умовах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перекристалізовується з утворенням паралельно орієнтованих агрегатів, що об'єднуються у суцільні маси дендритоподібної форми. Такий генезис мікроструктури сприяє зростанню механічної міцності та водостійкості каменю на основі вапняно-гіпсового в'язучого. Згідно даних мікрозондового рентгеноспектрального аналізу (рис.5) концентрація СаО на поверхні кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ становить 44,2 % , водночас за стехіометрією вона повинна становити не більше 35,1 % . Це свідчить про локалізацію на поверхні гіпсу деякої кількості портландиту у вигляді тонкого прошарку із гексагональних кристалітів.

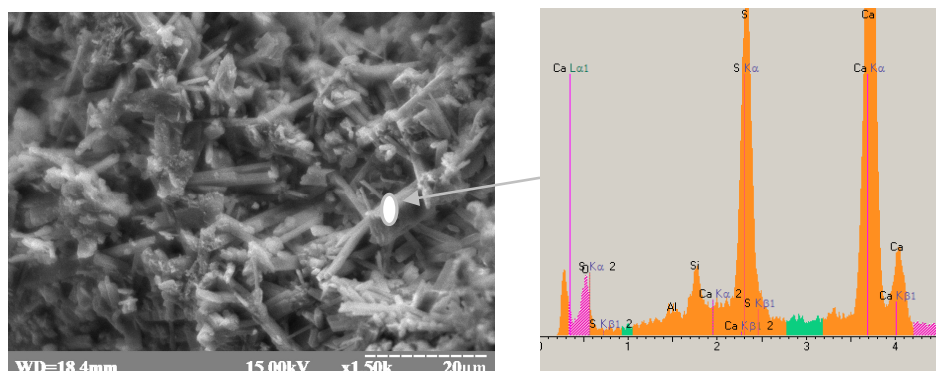


Рис.5. Мікроструктура та рентгеноспектральний аналіз поверхні сколу каменю вапняно-гіпсового в'язучого у віці 28 днів

Висновки

Сахароза та її похідні сповільнюють швидкість гідратації CaO, при цьому механізм дії полягає в утворенні на поверхні частинок вапна нерозчинних сахаратів, які гальмують ріст кристалів портландиту. За наявності у воді затворення аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$ у поверхневих шарах кристалітів виникають напруження, які змінюють швидкість росту кристалів у напрямках (110) і впливають на їх морфологію та габітус. При підвищеній концентрації аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ портландит кристалізується у формі гексагональних пластин. Це збільшує площу контакту між ними та призводить до зростання міцності на згин та стиск. Отже, для отримання вапняного каменю підвищеної міцності необхідно створити умови, за яких портландит кристалізується у вигляді кристалів переважно пластинчатого габітусу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами / Н. В.Белов. – М.:Изд-во АН СССР, 1961. – 68 с.
2. 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.
3. Саницкий М. А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов / М. А. Саницкий. – К.: УМК ВО, 1990. – 64 с.
4. Федоров Н. Ф. Вяжущие вещества на основе окислов и окисных соединений / Н. Ф. Федоров, Л. В. Кожевникова // Краткие сообщения НТК ЛТИ им. Ленсовета. – 1970. – С. 34-36.

5. Осин Б. В. Негашенная известь / Б. В.Осин . – М.: Гос. изд. л-ры по стр. м-лам, 1954. – 370 с.
6. Капранов В. В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе / В. В.Капранов. – Челябинск, 1976. – 191 с.
7. Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction / E. Serris, L. Favergeon, M. Pijolat [et all] // Cem. and Concr. Res. – 2011. – Vol. 41, Issue 10.–P. 1078–1084.

Якимечко Я. Б., Новосад П. В.

Некоторые закономерности использования негашеной извести в композиционных вяжущих системах

Исследовано влияние технологических факторов и химических добавок на кинетику гидратации кальция оксида и морфологию кристаллов портландита. Установлено, что использование химических добавок позволяет изменить условия протекания отдельных стадий процесса гидратации и структурообразования композиций на основе негашеной извести. В присутствии анионов $[BO_4]^{-5}$ и $[SO_4]^{2-}$ микроструктура известкового камня состоит из пластинчатых кристаллов портландита, которые объединяются в параллельные сростки, что увеличивает механическую прочность вяжущего.

Ключевые слова: гидратация, портландит, известковый камень, гидратационное твердение, генезис микроструктуры

Yakymechko Y. B., Novosad P. V.

Certain regularities of use quick lime in the composite of binding systems

The influence of technological factors and chemical additives on the kinetics of hydration of calcium oxide and crystal morphology of portlandite have been investigated in the article. It has been determined, that utilization of chemical additives permit to change the conditions of occurrence of the individual stages of the hydration process and structure formation of the compositions on the basis of quicklime. With the presence of anions $[BO_4]^{-5}$ and $[SO_4]^{2-}$ limestone's microstructure consists of lamellar crystals of portlandite, which are combined in parallel splices, that increases the mechanical strength of the limestone.

Keywords: hydration, portlandite, limestone, hydration hardening, the genesis of the microstructure