

А. І. Заграй<sup>1</sup>, З. І. Боровець<sup>1</sup>, Я. М. Новіцький<sup>2</sup>, М. В. Чекайло<sup>3</sup>, Я. Б. Якимечко<sup>4</sup>

Національний університет "Львівська політехніка",

<sup>1</sup> кафедра хімічної технології силікатів,

<sup>2</sup> кафедра технічної механіки та динаміки машин,

<sup>3</sup> кафедра загальної фізики

Технологічний університет "Варшавська політехніка",

<sup>4</sup> кафедра механіки конструкцій та будівельних матеріалів

andriizahrai@gmail.com

## ВПЛИВ ДИСПЕРГОВАНОГО ВАПНА НА ТВЕРДНЕННЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.055>

Досліджено вплив дисперсності додатку гашеного вапна на процеси тверднення портландцементних сумішей. Встановлено, що оптимальним часом віброактивації гашеного вапна, який забезпечує максимальний приріст міцності цементних зразків, є 20–45 хвилин. При цьому найефективнішим є введення до складу сумішей додатка віброактивованого вапна в кількості 2 % від маси цементу, що забезпечує приріст міцності до 36 % на 28 добу тверднення. Використовуючи методи рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізів, вивчено процеси формування структури цементного каменю на різних етапах тверднення. Зокрема, підтверджено, що приріст міцності зразків зумовлений вищим ступенем кристалізації гідросилікатів кальцію.

**Ключові слова:** гашене вапно, диспергування вапна, віброактивація вапна, цементний камінь, портландит, рентгенофазовий аналіз, електронно-мікроскопічний аналіз.

### Постановка проблеми

Базовими експлуатаційними властивостями виробів та конструкцій на основі портландцементу є їхні фізико-механічні характеристики. Виняткове значення механічна міцність має, зокрема, для таких видів продукції, як бетонні конструкції для перекриття та опор, вироби для улаштування фундаментів, сходові марші, бетонні труби та кільця, дорожнє та аеродромне покриття тощо. Тому розроблення та опрацювання способів підвищення механічної міцності продукції на основі різних видів портландцементу завжди залишається актуальним завданням. Крім того, підвищення міцності цементних композицій дає змогу зменшити витрату цементу при їх використанні, що зумовлює також зменшення собівартості продукції.

Проектована міцність портландцементного зв'язного задається заводом-виробником за рахунок раціонального підбору його мінералогічного складу, складу в'язучого, тонини розмелювання тощо. Механічну рівність на різних етапах тверднення портландцементу можна

підвищувати введенням спеціальних технологічних та хімічних додатків. З цією метою уже тривалий час використовується широкий спектр пластифікаторів різного складу та хімічних додатків, зокрема таких, як солі лужних і лужно-земельних металів, утворених сильними кислотами ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  тощо). Вивченню механізму дії цих додатків та їх впливу на експлуатаційні властивості виробів присвячено велику кількість робіт і на сьогодні накопичено чимало теоретичного та експериментального матеріалу.

Існують також окремі дослідження щодо використання як додатка, що підвищує міцність, невеликої кількості гашеного вапна. Його дія ґрунтується на інтенсифікації процесів кристалізації новоутворень гідросилікатів за рахунок хімічної взаємодії з продуктами гідратації клінкерних мінералів. Проте внаслідок того, що гашене вапно є грубодисперсною коагульованою системою, воно не дає очікуваного значного підвищення експлуатаційних міцнісних показників. Тому єдиним логічним шляхом збільшення

активності додатка гашеного вапна є його диспергація, що й визначило напрямок досліджень, представлених у цій роботі.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Як зазначалось, питанню використання різноманітних хімічних додатків для підвищення міцності виробів на основі портландцементу присвячено чимало праць [1–7]. Проте, попри позитивний ефект збільшення механічних показників, їх введення може також спричинити й негативний ефект пониження інших експлуатаційних властивостей [12, 13]. Зокрема в результаті впливу солей сульфатної кислоти залежно від умов використання існує небезпека поступового руйнування цементних виробів. Сульфати можуть вступати у хімічні реакції з продуктами гідратації клінкерних мінералів та речовинами, які містяться у бетоні. Утворення нових хімічних сполук внаслідок таких реакцій, особливо кристалогідратів, може спричинити значне збільшення їхнього об'єму, наслідком чого у більшості випадків є утворення тріщин та подальше руйнування бетону.

Хлориди, своєю чергою, активізують корозію металеві арматури, руйнуючи шар окисованого заліза, наслідком чого є подальше окиснення. Вони, як і сульфати, руйнують бетонні конструкції [8].

Негативним наслідком використання таких прискорювачів також може бути поява висолів, що змінює зовнішній вигляд виробу і робить його бракованим.

При використанні звичайного гашеного вапна як додатка до цементних композицій виявлено вплив приросту міцності в межах 5 % та не встановлено жодного чинника щодо руйнування арматури, появи висолів та розтріскування виробів [9–11]. Ця обставина визначає доцільність продовження досліджень використання гашеного вапна як додатка до бетонів, які мають як практичний, так і науковий інтерес.

### Мета роботи

Дослідити вплив ступеня диспергації додатку гашеного вапна та його кількості на процеси тверднення портландцементних композицій.

Для досягнення поставленої мети виконувались наступні завдання:

- Визначити оптимальний час та консистенцію віброактивації гашеного вапна;
- Дослідити вплив додатку вапна різного ступеня диспергації (часу віброактивації) на зміну міцності цементного каменю в процесі тверднення цементно-піщаної суміші;
- Дослідити процеси фазо- та структуроутворення в процесі тверднення портландцементу з додатком диспергованого гашеного вапна.

### Характеристика сировинних матеріалів

Для досліджень використано:

- Гідратне вапно-порохнянка польського виробника Ферозіт “Superbiałe” зі ступенем білизни – 96 %. Хімічний склад, мас. %: CaO – 97,2; MgO – 0,7; CO<sub>2</sub> – 1,4; SO<sub>3</sub> – 0,4. Вміст вільної води – 1,3 %;
- Портландцемент ПАТ “Подільський цемент” ПЦ П/Б-Ш-400;
- Пісок стандартний для випробування цементів згідно із ДСТУ Б В.2.7-189.

### Методи дослідження та приготування зразків

Визначення міцності на стиск дослідних зразків здійснювали внаслідок їх тверднення за стандартних умов після 1, 3, 7, 14 та 28 діб тверднення на пресі гідравлічному 2ПГ-10.

Досліджували фазовий склад затверділої суміші за допомогою ДРОН-3М, мікроструктури за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106И.

Диспергація гідратованого вапна відбувалась у пастоподібному стані на експериментальній лабораторній установці, яку виготовлено на основі вібробункера. По периметру робочої зони чаші віброустановки розташовано статично зафіксовані лопаті, амплітуда коливань яких становить 6–7 мм із частотою 50 Гц.

Для визначення впливу ступеня диспергації вапна на зміну міцності в процесі твердіння готували зразки на основі цементно-піщаної суміші складу 1:3 з додатком 2 % вапна від маси цементу при водотвердому відношенні 0,37. Зразки готували у вигляді балочок розміром 2×2×8 см, які тверднули за стандартних умов.

Крім того, для вивчення впливу кількості додатку віброактивованого вапна на міцність цементу готували зразки у вигляді балочок роз-

міром 2×2×8 із чистого цементу із додатком 1, 2, 3, 5 % вапна з тіста нормальної густоти.

Досліджували фазовий склад та мікроструктуру на зразках з цементно-піщаної суміші з додатком 2 % диспергованого вапна, а також на зразках портландцементного каменю з додатком 1–5 % активованого вапна.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Процес диспергування гашеного вапна проводили за допомогою лабораторного вібробункера у пастоподібному стані. Для цього експериментальним шляхом було підібрано оптимальну консистенцію вапняної пасти, яка відповідала 52 % вапна-порохнянки та 48 % води. При збільшенні кількості води паста характеризувалась підвищеною текучістю і відбувалось

розбризування суміші, із зменшеннм вмісту вологи суміш втрачала рухливість, що сповільнювало диспергацію вапна. Диспергація тривала 10, 20 та 45 хв. При цьому на початку віброобробки протягом перших 20 хвилин суміш із пастоподібної перетворювалась на в'язко-текучу, а відтак із збільшенням тривалості віброактивування до 60 хвилин і більше суміш втрачала рухливість і відбувалась її агрегація до твердих грудок розміром 0,5–2 см. Це зокрема може бути пов'язане із тим, що в процесі диспергації збільшується кількість та відповідно питома поверхня частинок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , які щораз більше орієнтують навколо себе фізично зв'язану воду, зменшуючи тим самим кількість вільної води. Ця закономірність потребує проведення додаткових досліджень.

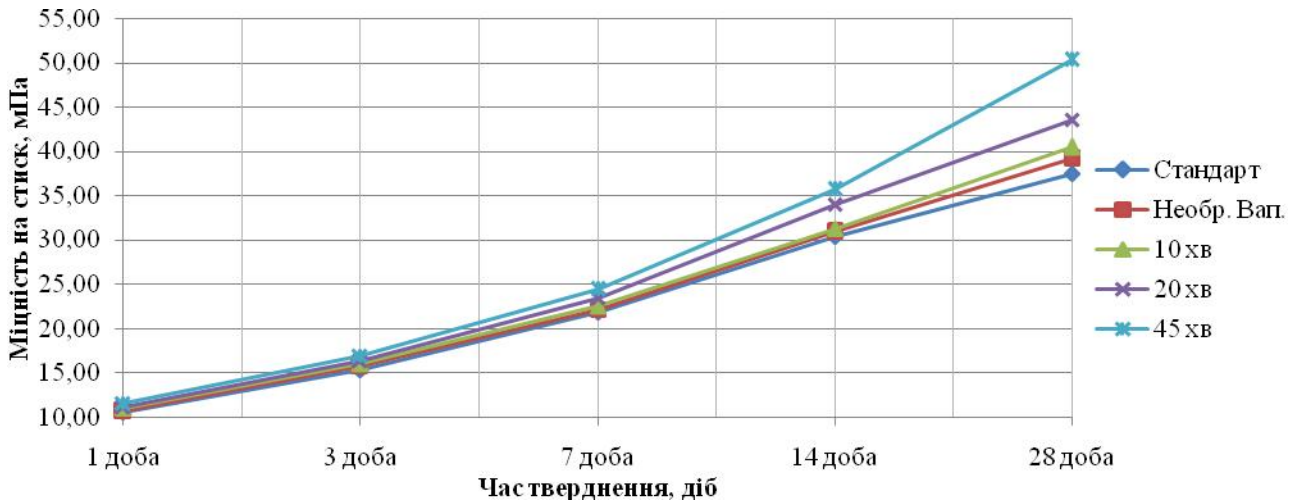


Рис. 1. Вплив тривалості віброактивації додатку гашеного вапна на процес тверднення цементно-піщаної суміші

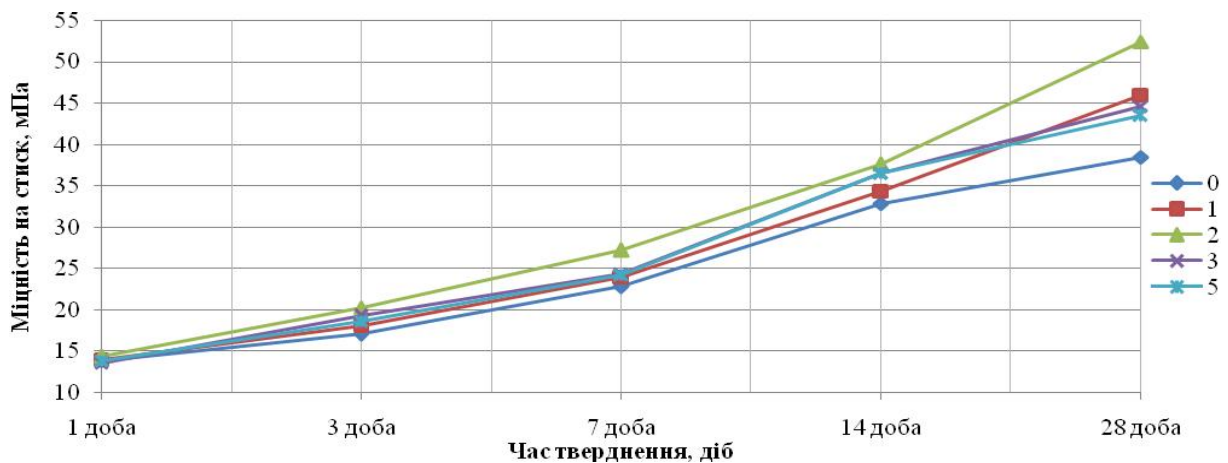


Рис. 2. Вплив кількості додатку вапна, віброактивованого 45 хвилин, на процес тверднення цементного тіста

Для визначення впливу додатка віброактивованого гашеного вапна на процеси тверднення цементного каменю готували зразки з цементно-піщаної суміші, які тверднули в стандартних умовах. При цьому до складу сумішей додавали активоване вапно різного часу диспергації у кількості 2 % від маси цементу. Для порівняння приготували також суміші з додаванням 2 % недиспергованого вапна та без додавання вапна. Активоване та неактивоване вапно у вигляді пастоподібної суміші вологістю 48 % розбавляли віддозованою кількістю води, яка відповідала водоцементному відношенню 0,37, після чого додавали до попередньо перемішаної сухої суміші цементу та піску при співвідношенні 1:3. Результати випробувань наведено на рис. 1.

Як показали результати досліджень, введення невеликої кількості додатка вапна для всіх зразків підвищує міцність на стиск на всіх етапах тверднення. При цьому ефективність додатка безпосередньо залежить від тривалості його віброактивації. Так, дія вихідного неактивованого вапна та вапна активованого протягом 10 хвилин виявляється незначною і на 28-му добу тверднення сприяє збільшенню міцності порівняно з піщано-цементною сумішшю без додатка відповідно 4,4 % для неакти-

вованого та 7,9 % для активованого протягом 10 хвилин. Натомість збільшення тривалості віброактивації додатка до 20 та 45 хвилин забезпечує значно інтенсивніший приріст міцності, який на 28-му добу тверднення склав відповідно 16,2 % для вапна віброактивованого 20 хвилин та 34,1 % для вапна, яке диспергувалось протягом 45 хвилин. При цьому, як видно із наведених залежностей, із збільшенням тривалості тверднення, особливо починаючи з 7-ї доби, вплив цих додатків на приріст міцності зразків поступово зростає. Тому оптимальним часовим інтервалом віброактивації вапна можна вважати не менше ніж 20 хвилин обробки до 45 хвилин. При цьому що більший час обробки вапна, то більший його вплив на приріст міцності цементних зразків. Отже, для проведення подальших експериментів було вибрано вапно, що піддавалось 45-хвилинній віброобробці.

Із метою встановлення оптимальної кількості додатку вапна віброактивованого протягом 45 хвилин, як регулятора процесів тверднення цементного каменю, а також для вивчення його впливу на процеси фазо- та структуроутворення було приготовано серію зразків із чистого цементу зі вмістом 1, 2, 3 та 5 % вапна. Результати досліджень наведено на рис. 2, 3 та 4.

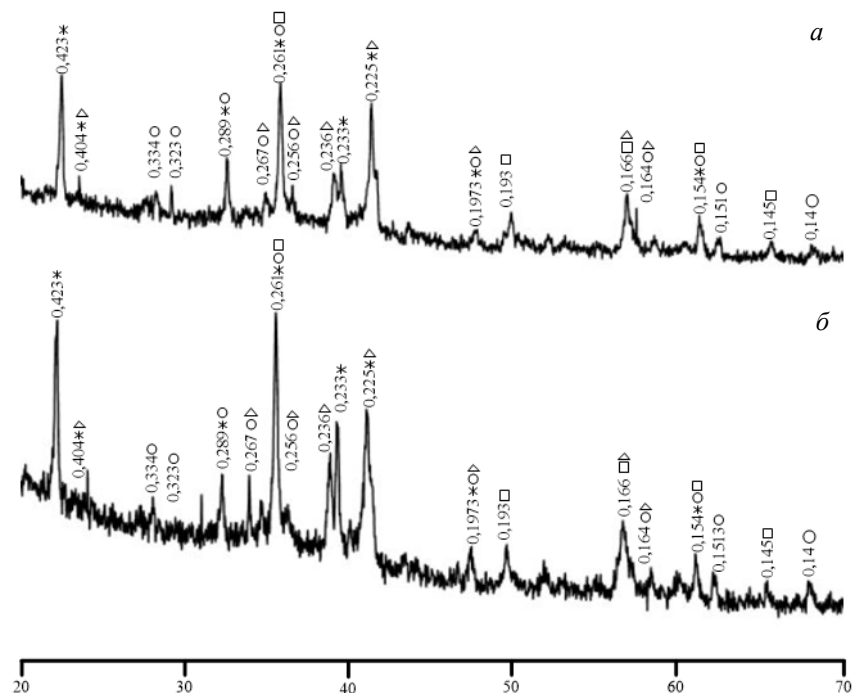
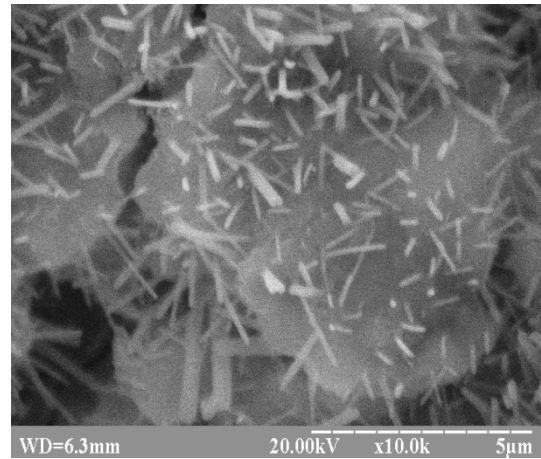
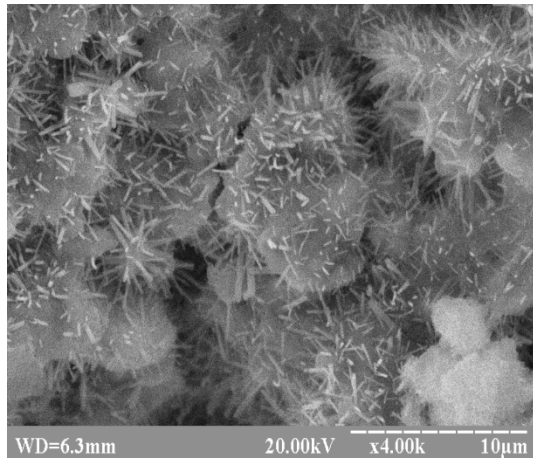
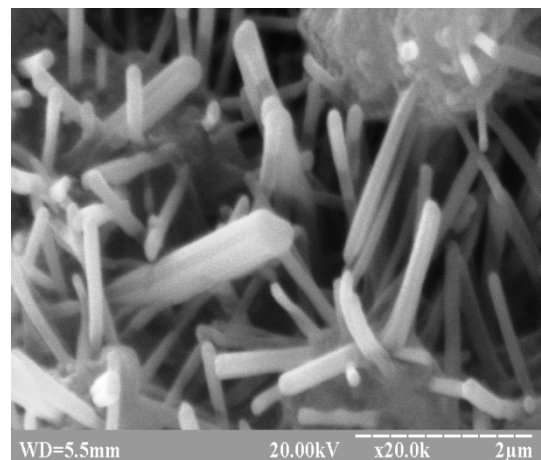
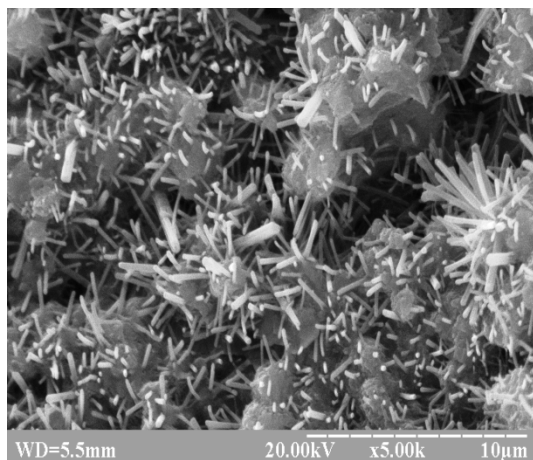


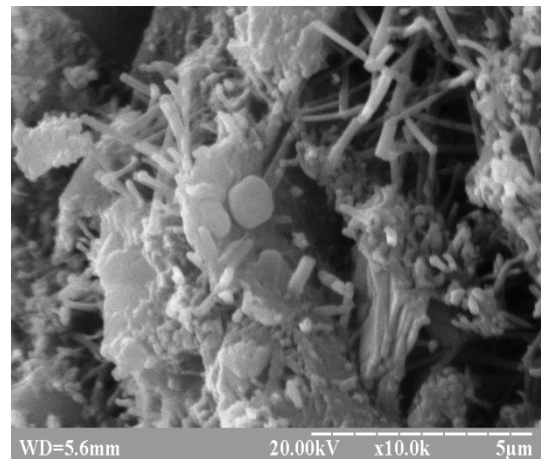
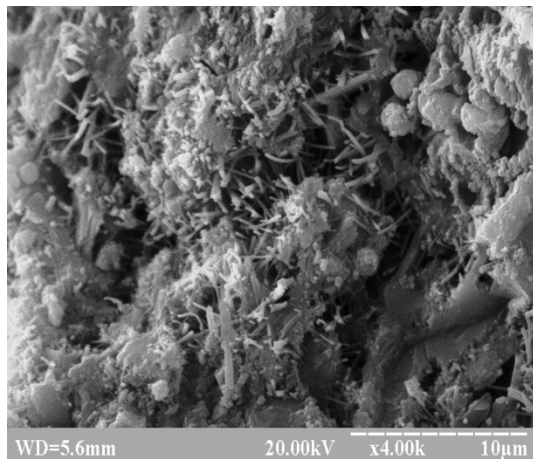
Рис. 3. Дифрактограми цементного каменю із додатком 2 % активованого вапна після 7 (а) та 28 (б) діб тверднення, \* -  $C_2S$ ,  $\circ$  -  $C_3S$ ,  $\square$  - портландит,  $\Delta$  - еtringіт



*a*



*б*



*в*

*Рис. 4. Мікроструктура поверхні сколу цементного каменю без додатка (а), з додатком 2 % (б) та 5 % (в) активованого вапна після 7 діб тверднення*

Проведеними дослідженнями встановлено, що максимальний позитивний ефект на збільшення міцності зразків спостерігається при введенні в систему 2 % додатка вапна. При цьому

приріст міцності цементних зразків на 28-му добу досягає 36,23 %. У разі введення додатка в кількості 1 % його вплив виявляється суттєво слабшим і зростання міцності досягає лише

19,48 %. Натомість збільшення вмісту додатку до 3 % і вище є недоцільним, оскільки призводить до зворотного падіння міцності зразків. Так, для додатка вапна в кількості 3 % на 28-му добу тверднення приріст міцності становить 16 %, а для 5 % додатка – відповідно 12,93 %. Зменшення міцності цементних зразків при надмірному зростанні кількості введенного додатка імовірно можна пояснити тим, що добре розчинний за нормальних умов та високодисперсний  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  залишається у порах, заповнюючи вільний простір цементного каменю та фактично виступає інертним мікронаповнювачем.

Рентгенофазовий аналіз зразків цементного каменю з додатком активованого вапна (рис. 3) на 7-му та 28-му добу тверднення свідчить про наявність негідратованих клінкерних мінералів  $\text{C}_2\text{S}$  ( $d/n=0,423$ ),  $\text{C}_3\text{S}$  ( $d/n=0,164$ ), а з новоутворень ідентифіковані інтенсивні дифракційні максимуми портландиту ( $d/n=0,263$ ) та менш інтенсивні рефлекси еtringіту ( $d/n=0,256$ ). При цьому інтенсивність характерних ліній портландиту із збільшенням тривалості тверднення від 7 до 28 діб зростає. Натомість на дифрактограмах не спостерігається чітко виражених максимумів гідросилікатів кальцію, які, як відомо, на зазначених стадіях тверднення складно ідентифікувати у зв'язку з їх ще слабким ступенем кристалізації.

Детальнішу картину процесів структуроутворення досліджуваних зразків цементного каменю можна отримати за допомогою електронно-мікроскопічного аналізу, результати якого наведено на рис. 4.

Як видно із мікрофотографій, на 7-му добу тверднення загальний масив цементного каменю складається із зрощених між собою, значною мірою прогідратованих залишків клінкерних мінералів, поверхня яких окутана аморфною гелеподібною речовиною, із якої хаотично у різні боки виростають голкоподібні скупчення новоутворень гідросилікатів кальцію. При цьому максимальний ступінь закристалізованості продуктів гідратації фіксується для зразків із вмістом 2 % додатка віброактивованого вапна (рис. 4, б), що узгоджується з результатами, одержаними при вивченні впливу кількісного вмісту додатка на міцність затверділого цементу (рис. 2). Зразки без додатку вапна (рис. 4, а) характеризуються

меншим ступенем закристалізованості, що, очевидно, є причиною меншої їх міцності порівняно із зразками із 2 % додатка.

Із збільшенням вмісту вапна до 5 % структура цементного каменю стає більш монолітною, проте кількість голкоподібних новоутворень суттєво зменшується, що, очевидно, може бути пов'язане із заповненням вільного простору надлишковим вапном зростанням пересичення по  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що суттєво впливає на швидкість гідратації клінкерних мінералів та перекристалізації основних продуктів гідратації.

### Висновки

Отже, проведеними дослідженнями підтверджено ефективність віброактивації гашеного вапна, що використовується як додаток для регулювання процесів тужавіння портландцементу. При цьому встановлено, що тривалість віброобработки повинна становити не менше ніж 20 хвилин до 45 хвилин. Що більший час віброактивації, то більшою мірою додаток сприяє приросту міцності каменю. Оптимальний вміст додатка активованого вапна вологістю 48 % становить 2 %. Така кількість додатка сприяє інтенсивнішій кристалізації продуктів гідратації цементу, що, своєю чергою, забезпечує вищі показники міцності.

### Література

1. Шилова О. А., Франк-Каменецкая О. В., Коробкова А. И. Влияние добавок детонационного наноалмаза на фазовый состав и особенности гидратации портландцемента // *Физ. и хим. стекла*. 2015. С. 274-280.
2. Сакович А. А., Кузьменков М. И., Твердение клинкерных минералов и портландцемента модифицированных сульфаталюминатной добавкой // Издательство: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука" (Минск). 2008.
3. Чистяков В. В. *Физико-химические аспекты интенсификации процессов гидрато- и структурообразования минеральных вяжущих систем* // Автореферат диссертации. К., 1994.
4. Соколов В. Ю., Токарчук В. В., Свідерський В. А. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. Т. 3. № 11 (75). С. 9-14.
5. Флейшер Г. Ю., Токарчук В. В., Свідерський В. А. Дослідження впливу азотвмісних органічних добавок на хімічні процеси тверднення цементу // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. Т. 1. № 6 (79). С. 46-54.

6. Demina O. I., Plugin A. A., Dedenyova E. B., Bondarenko D. O. Interaction of Portland cement hydration products with complex chemical additives containing fiberglass in moisture-proof cement compositions / *Functional Materials*. 2017. Т. 24, No. 3. С. 415-419.
7. Исмаилов А. М., Багиров О. Э., Гулизаде П. М., Беклярова Г. А. / О влиянии параметров цементного раствора на качества крепления / *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент*: Сб. науч. тр. К.: ИМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2017. Вип. 20. С. 137-140.
8. Брыков А. С. Карбонизация и хлоридная коррозия портландцементных бетонов: учеб. пособ. / СПб.:СПбГТИ (ТУ), 2016. 33 с.
9. Тейлор Х. *Химия цемента* Перевод с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
10. Hewlett P. C., Liska M. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* United Kingdom, Oxford – 2019.
11. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry* Poland, Krakow. Sprinter science + Business media– 2014
12. Dharmendhiran K., Dhinesh Babu R., Dhana Bharathi S., Ganesan M., Gokul Raj S., Kaviraj S., Behaviour of Concrete with Partial Replacement of Cement by Groundnut Shell Ash – 2017, *ASDF International*
13. Jayant D. Bapat *Mineral admixtures in cement and concrete USA*, New York. 2012.

A. I. Zahrai<sup>1</sup>, Z. I. Borovets<sup>1</sup>, Ya. M. Novitskyi<sup>2</sup>, M. V. Chekaylo<sup>3</sup>, Ya. B. Yakymchko<sup>4</sup>

Lviv Polytechnic National University,

<sup>1</sup> Department of Chemical Technology of Silicate Materials

<sup>2</sup> Department of Technical Mechanics and Machine Dynamics

<sup>3</sup> Department of General Physics

Technological University “Warsaw Polytechnic”

<sup>4</sup> Department of Structural Mechanics and Building Materials

#### INFLUENCE OF A DISPERSED LIME ON TIGHTENING CEMENT STONE

The influence of dispersion of the applied lime on the processes of hardening of Portland cement mixtures was investigated. It was established that the optimum time of vibro-activation of quenched lime, which provides the maximum increase in the strength of cement samples, is in the range of 20–45 minutes. At the same time, the most effective is the introduction into the composition of mixtures of the application of vibro-activated lime in the amount of 2 % of the mass of cement, which provides a strength increase up to 36 % for 28 days of hardening. Using methods of X-ray and electron-microscopic analysis, processes of forming the structure of a cement stone at different stages of curing was studied. In particular, it was confirmed that the increase in the strength of the samples is due to the higher rate of the crystallization of calcium hydrosilicates.

**Keywords:** limehusk, dispersion of lime, vibration activation of lime, cement stone, portlandite, X-ray phase analysis, electron microscopic analysis.