

Б. Б. Чеканський, І. В. Луцюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО В'ЯЖУЧОГО

© Чеканський Б. Б., Луцюк І. В., 2018

Проведено математичне планування з використанням двофакторного експерименту та отримано математичну модель міцності композиційного каменю на гіпсовапняній основі у вигляді рівняння регресії. Досліджено вплив аморфного кремнезему та метакаоліну на міцнісні показники каменю та встановлено їхні оптимальні кількості у складі композиційного в'язучого. Методом РФА встановлено основні кристалічні фази, які утворюються в системі “гіпс–вапно–метакаолін–аморфний кремнезем”. Досліджено властивості в'язучого та будівельно-технічні характеристики композиційного каменю.

Ключові слова: гіпс, негашене вапно, метакаолін, аморфний кремнезем, портландит, кальцит, еtringіт, гідросилікати кальцію.

B. B. Chekanskyi, I. V. Lutsyuk

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF MULTICOMPONENT BINDER

© Chekanskyi B. B., Lutsyuk I. V., 2018

The mathematical modelling with the use of two-factor experiment was carried out and a mathematical model for the strength of a gypsum-lime based composite stone was obtained in the form of a regression equation. The influence of amorphous silica and metakaolin on the strength parameters of a stone was investigated and their optimal amounts in the composition of the binder have been established. The basic crystalline phases, which are formed in the system “gypsum–lime–metakaolin–amorphous silica”, were established using XRD. The binder properties, as well as construction and technical characteristics of composite stone were investigated.

Key words: gypsum, quicklime, metakaolin, amorphous silica, Portlandite, Calcite, Ettringite, calcium hydrosilicates.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Якість будівельних матеріалів, як правило, є комплексною характеристикою, яка оцінюється за показниками кількох властивостей. Перелік властивостей визначається областю застосування матеріалу [1].

Під час розробки технології нових в'язучих і бетонів вибір і підготовка матеріалів, проектування складу відповідно до вимог приготування суміші і формування виробів, початкова витримка і схоплювання, подальше тверднення – усі ці етапи об'єднуються в єдиний комплекс, у

якому кожен етап має своє особливе значення і одночасно впливає на ефективність усього технологічного комплексу.

Для досягнення більшої ефективності використання в'язучих нового покоління необхідний перехід на складніші багатокомпонентні комплекси, що дасть змогу отримувати високоякісні будівельні бетони найрізноманітнішого призначення з раніше недосяжними властивостями і різноманітною структурою – грубо-, дрібно- і тонкозернистою, ніздрюватою, волокнистою.

Теоретичними передумовами синтезу міцності, щільності та довговічності в'язучих та бетонів нового покоління є повніше використання енергії портландцементу чи інших в'язучих речовин, створення оптимальної мікроструктури матеріалу, зменшення макропористості і підвищення тріщиностійкості, зміцнення контактних зон цементного каменю і наповнювачів завдяки спрямованому застосуванню ефективних хімічних модифікаторів і високоякісної сировини для твердої фази, підбору оптимальної структури твердої фази на основі відповідних технологічних рішень, використання високодисперсних кремнійвмісних матеріалів з аномальною гідравлічною активністю і нових добавок із регульованою енергією розширення.

В основу створення технології композиційних в'язучих покладено активне управління технологічними перерозподілами завдяки застосуванню комплексів хімічних модифікаторів і активних мінеральних компонентів, оптимізації складів, механо-хімічної активації та інтенсифікації технологічних процесів [2].

Згідно з теоретичними основами, найзначущішими чинниками формування структури гіпсових композицій є склад і відсоткове співвідношення матеріалів і речовин, що становлять їх рецептуру, зерновий склад мінеральної частини, оскільки саме ці параметри визначають якість як готових сумішей, так і кінцевого продукту. Для сумішей на гіпсовій основі велике значення мають добавки, які регулюють терміни тужавіння і тверднення. Багатокомпонентність гіпсових сумішей зумовлює необхідність вивчення їх структуроутворення методами математичного моделювання [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Такі матеріали, як гіпс, негашене і гашене вапно, метакаолін, кремнезем тощо, широко використовуються у різноманітних багатокомпонентних в'язучих системах.

Різне поєднання у тих чи інших співвідношеннях мінеральних в'язучих розглядається у багатьох роботах. У [4–6] розглянуто такі системи, як “гашене вапно–метакаолін–мелений пісок”, “метакаолін–зола-виносу–вапно–безводний гіпс”, “вапно–метакаолін”. Однак немає єдиної думки щодо пошуків оптимального співвідношення між компонентами в'язучого.

У [7] стверджується, що потужним інструментом у розробці паст на основі гіпсу, вапна і метакаоліну є використання послідовного методу симплексної оптимізації. Встановлено [8], що за однакової кількості негашеного вапна і метакаоліну та гіпсу у кількості 8,33 %, композиційний камінь характеризується максимальним значенням міцності на стиск. У [9] відзначено, що введення такої модифікуючої добавки, як високоактивний метакаолін призводить до зниження густини і міцності каменю з гіпсового в'язучого, але підвищує міцнісні властивості і водостійкість каменю на основі вапняного в'язучого. При цьому встановлено, що оптимальний вміст метакаоліну у вапняному в'язучому становить 20 %. Модифікація вапняного в'язучого високоактивним метакаоліном дає змогу отримувати сухі будівельні суміші з технологічними властивостями, близькими до сумішей на основі цементного в'язучого.

Мета роботи – оптимізувати вміст метакаоліну та аморфного кремнезему у складі гіпсвапняного в'язучого з використанням методу математичного планування експерименту.

Результати досліджень та їх обговорення. Для отримання композиційних в'язучих було використано гіпсове в'язуче будівельне Г-5 Н-II (ПАТ “Івано-Франківськцемент”), мелене негашене

вапно швидкого гасіння I сорту (Carmeuse), метакаолін високоактивний (ТзОВ “Західна каолінова компанія”), аморфний кремнезем (ПАТ “Гіпсовик”) та натрій тетраборнокислий – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Оптимальне співвідношення у трикомпонентній системі “гіпс–вапно–метакаолін” між напівводним гіпсом і негашеним вапном (1,5 : 1,0), вплив вмісту метакаоліну на міцність композиційного каменю наведено у [10]. Як показали результати досліджень, міцність каменю до 28 діб тверднення зростає зі збільшенням вмісту метакаоліну у системі. Однак через напруження, викликані деформацією розширення (за вмісту метакаоліну 10 % і більше), за подальшого зберігання спостерігалось руйнування каменю. Тому запропоновано такий склад в’язучого: 57 % Г-4, 38 % CaO і 5 % – метакаоліну. При цьому міцність каменю становила 7,0 МПа, а коефіцієнт водостійкості – 0,41.

Відомо, що використання хімічних добавок дає змогу змінити умови перебігу окремих стадій процесу гідратації та структуроутворення композицій із негашеним вапном. Так, за наявності аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ і $[\text{BO}_4]^{5-}$ портландит кристалізується у формі пластинчастих кристалів, які об’єднуються у паралельні зростки [11]. Додаючи $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до гіпсового в’язучого (за В/Т = 0,80) у кількості 0,25 і 0,50 %, міцність каменю зростає з 3,60 МПа (гіпс без добавок) до 4,05 МПа і 4,75 МПа, відповідно. Враховуючи позитивний вплив $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ як на міцність гіпсу, так і на процес гідратаційного тверднення CaO, до складу композиційного в’язучого було введено добавку $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у кількості 0,5 %. Для одночасного утворення у продуктах тверднення в’язучого кристалічних фаз із аморфними типу С-S-H, що забезпечує збільшення міцності та водостійкості каменю, у роботі запропоновано ввести у систему таку добавку, як аморфний кремнезем.

Для визначення оптимального складу композиційного в’язучого проведено математичне планування з використанням двофакторного експерименту. Основні характеристики плану експерименту наведено у табл. 1. За зміни рецептурних рівнів факторів оптимізації (кількості аморфного кремнезему та метакаоліну) постійними залишалися співвідношення гіпс : негашене вапно (1,5 : 1,0), сума усіх компонентів (100 %) та водотверде відношення (В/Т = 0,80).

Таблиця 1

Значення факторів, що змінюються під час планування експерименту

Характеристика	Вміст добавок, %	
	аморфний SiO_2 (X_1)	метакаолін (X_2)
Основний рівень “0”	10,0	5,0
Нижній рівень “-1”	5,0	3,0
Верхній рівень “+1”	15,0	7,0

Під час планування експерименту вибрано контрольний параметр Y – границя міцності зразків за стиску у віці 28 діб. Матрицю планування і результати повного двофакторного експерименту наведено у табл. 2.

Отримано математичну модель міцності композиційного каменю у вигляді рівняння регресії (1), значення коефіцієнтів якої наведено у табл. 3.

Аналіз наведених коефіцієнтів дає змогу зробити такі висновки. Від’ємне значення коефіцієнта регресії b_1 вказує на негативний вплив аморфного кремнезему на міцність композиційного каменю. Вплив другого фактора на міцність також є негативним (коефіцієнт b_2). Сумісне введення аморфного кремнезему та метакаоліну має менш негативний вплив на міцнісні показники каменю (коефіцієнт b_{12}). Додатний знак за коефіцієнта b_{11} вказує на те, що введення мінімальної кількості аморфного кремнезему позитивно впливає на міцність каменю. До того ж мінімальна кількість метакаоліну (коефіцієнт b_{22}) негативно впливає на міцність:

$$Y_{\text{порп}} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_{11} + b_{22}X_{22} + b_{12}X_1X_2. \quad (1)$$

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту

№ з/п	Матриця планування				Границя міцності на стиск, МПа, у віці 28 діб
	у нормалізованих факторах		у натуральних факторах, %		
	X_1	X_2	SiO ₂	метакаолін	
1	+1	+1	15	7	5,37
2	+1	-1	15	3	6,21
3	-1	+1	5	7	8,70
4	-1	-1	5	3	9,24
5	+1	0	15	5	6,66
6	-1	0	5	5	9,42
7	0	+1	10	7	6,93
8	0	-1	10	3	6,78
9	0	0	10	5	7,35

Таблиця 3

Коефіцієнти рівнянь регресії міцності цементного каменю

Функція відгуку	Коефіцієнт регресії					
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
$Y_{розр}$	7,423	-1,520	-0,205	0,580	-0,605	-0,075

Аналіз математичних залежностей та їхня графічна інтерпретація (рис. 1 і 2) дають змогу визначити оптимальні кількості аморфного кремнезему та метакаоліну у складі композиційного в'язучого, що забезпечують високу міцність каменю. Використання аморфного кремнезему та метакаоліну у кількостях 5,0 % кожного сприяє підвищенню міцності каменю на стиск у віці 28 діб до 9,52 МПа за водотвердого відношення 0,80.

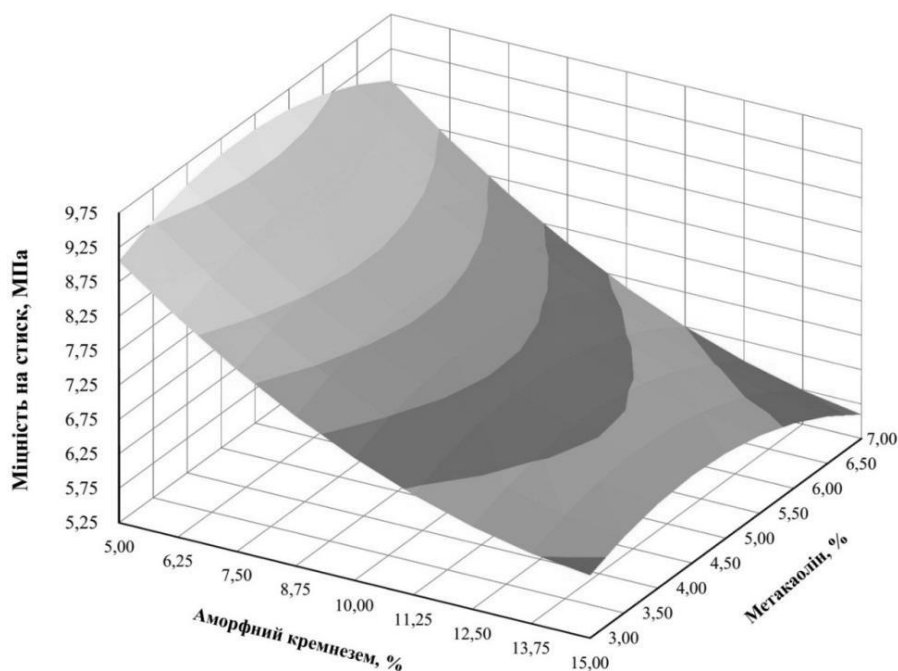


Рис. 1. Поверхня відгуку впливу вмісту аморфного кремнезему та метакаоліну на міцність композиційного каменю у віці 28 діб

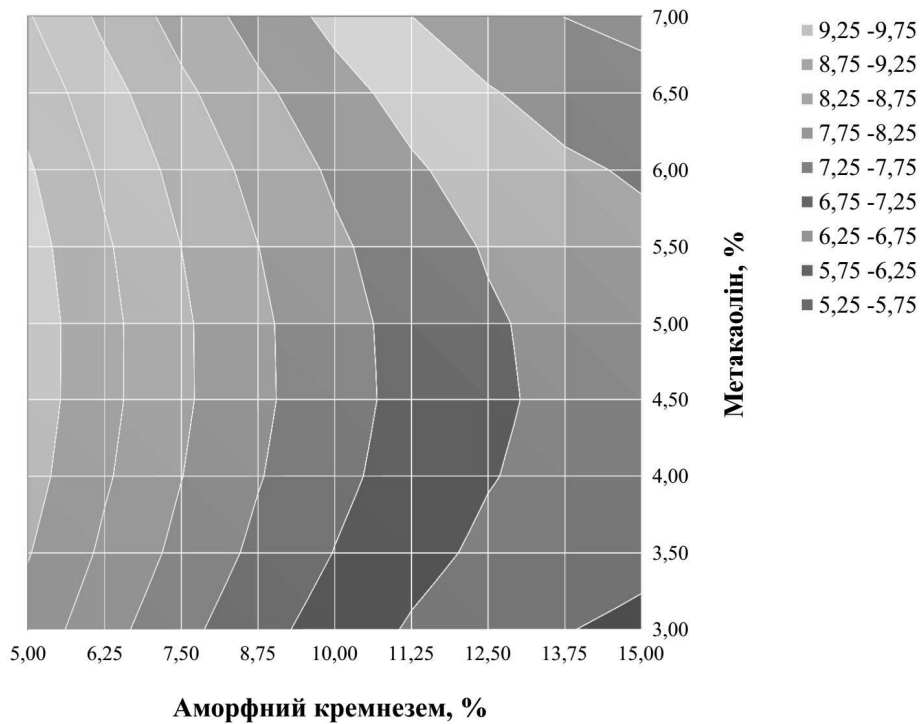


Рис. 2. Ізопараметричні лінії впливу вмісту аморфного кремнезему та метакаоліну на міцність композиційного каменю у віці 28 діб

Методом рентгенофазового аналізу (рис. 3) встановлено, що основними кристалічними фазами композиційного каменю у віці 28 діб є гіпсу двогідрат, портландит, кальцит, еtringіт та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолініт). Необхідно зазначити, що у цей період тверднення через низьку закристалізованість відсутні лінії гідросилікатів кальцію, які перебувають у рентгеноаморфному стані.

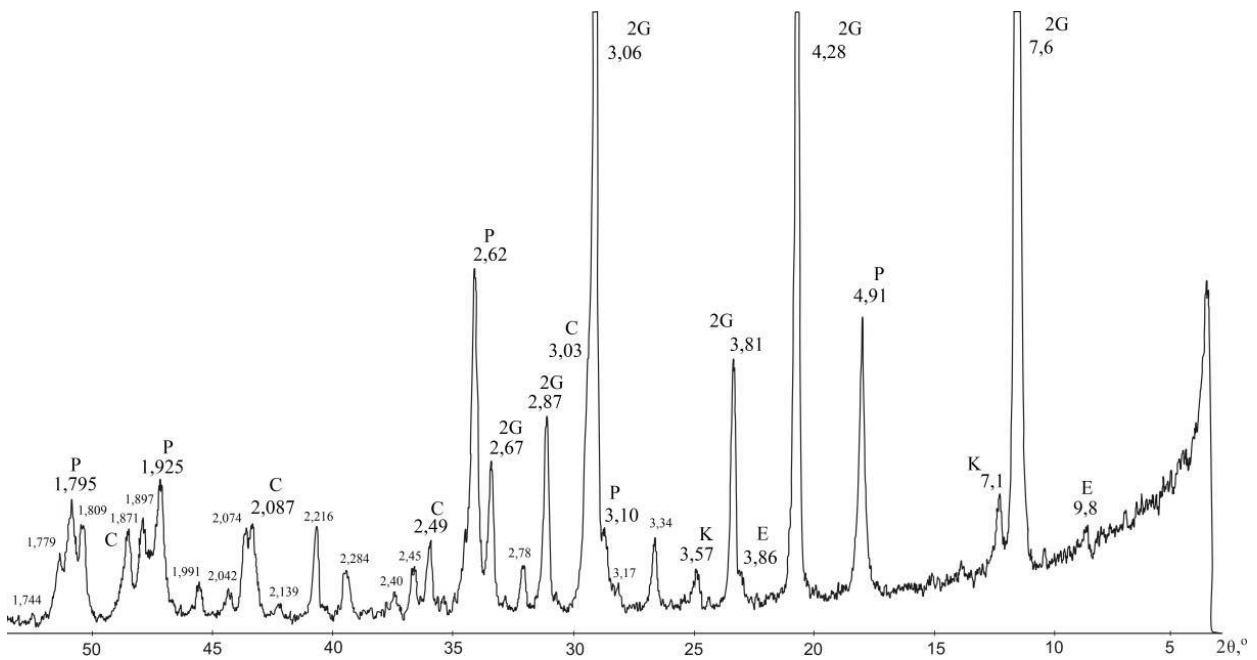


Рис. 3. Дифрактограма композиційного каменю:
P – портландит; *C* – кальцит; *2G* – гіпсу двогідрат; *E* – еtringіт; *K* – каолініт

Внаслідок проведених випробувань композиційного в'язучого отримано такі будівельно-технічні характеристики каменю: міцність на стиск – 9,50 МПа, середня густина – 1048 кг/м³, коефіцієнт водостійкості – 0,50, початок тужавіння – 19 хв, кінець тужавіння – 27 хв, максимальна температура під час гідратації – 60 °С.

Висновки. Оптимізовано вміст аморфного кремнезему і метакаоліну у складі гіпсовапняного в'язучого. Запропоновано оптимальний склад композиційного в'язучого: 54 % Г-5, 36 % СаО, 5 % аморфного кремнезему, 5 % метакаоліну та 0,5 % добавки Na₂V₄O₇·5H₂O. Методом РФА встановлено якісний склад продуктів гідратації в'язучого. Композиційний камінь характеризується покращеними міцністю на стиск (+35 %) та водостійкістю (+20 %) порівняно з каменем, до складу в'язучого якого не входять аморфний кремнезем і добавка Na₂V₄O₇·5H₂O.

1. Логанина В. И. Оптимизация состава композитов общестроительного назначения, модифицированных наноразмерными добавками / В. И. Логанина, Л. В. Макарова, Р. В. Тарасов, О. А. Давыдова // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 53–57.

2. Коровяков В. Ф. Теоретические основы создания композиционных гипсовых вяжущих / В. Ф. Коровяков // ALITinform. Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2009. – № 6. – С. 92–101.

3. Шмакова Ю. С. Структурообразование гипсовых композиций / Ю. С. Шмакова, О. В. Кононова // 13 Вавиловские чтения “Глобализация. Глобалистика. Потенциалы и перспективы России в глобальном мире”: Матер. постоянно действующей Всероссийской междисциплинарной науч. конф. с междунар. участием. – Йошкар-Ола, 2010. – Ч. 2. – С. 215–216.

4. Billong Ndigui. Effect of mixture constituents on properties of slaked lime–metakaolin–sand mortars containing sodium hydroxide / Ndigui Billong, U. C. Melo, D. Njopwouo, F. Louvet, J. P. Bonnet // Cement & Concrete Composites. – 2009. – № 31. – P. 658–662.

5. Morsy M. S. Development of eco-friendly binder using metakaolin–fly ash–lime–anhydrous gypsum / M. S. Morsy, S. H. Alsayed, Y. A. Salloum // Construction and Building Materials. – 2012. – No. 35. – P. 772–777.

6. Gameiro A. Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing / A. Gameiro, A. Santos Silva, R. Veiga, A. Velosa // Thermochimica Acta. – 2012. – No. 535. – P. 36–41.

7. Vimmrová A. Calcined gypsum–lime–metakaolin binders: Design of optimal composition / A. Vimmrová, M. Keppert, O. Michalko, R. Černý // Cement & Concrete Composites. – 2014. – No. 52. – P. 91–96.

8. Žemlička M. Study of hydration products in the model systems metakaolin–lime and metakaolin–lime–gypsum / M. Žemlička, E. Kuzielová, M. Kuliffayová, J. Tkacz, M. T. Palou // Ceramics – Silikáty. – 2014. – No. 59 (4). – P. 283–291.

9. Сафонова Т. Ю. Структурообразование и твердение композиций с добавкой метакаолина / Т. Ю. Сафонова // Достижения и перспективы естественных и технических наук: сб. матер. 1 Междунар. науч.-практ. конф. – Ставрополь, 2012. – С. 3–8.

10. Чеканський Б. Б. Особливості структуроутворення безклінкерних композиційних в'язучих за високих водотвердих відношень / Б. Б. Чеканський, І. В. Луцюк, Р. М. Яремчук // Вісник НУ ЛП “Хімія, технологія речовин та їх застосування”: зб. наук. пр. – 2017. – № 868. – С. 106–111.

11. Якимечко Я. Б. Деякі закономірності використання негашеного вапна у композиційних в'язучих системах / Я. Б. Якимечко, П. В. Новосад // Технології та дизайн. – 2014. – № 4 (13). Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2014_4_8.