



Національний університет

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Національний університет водного господарства та  
природокористування

**Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін, А. В. Мироненко,  
Т. О. Поліщук-Герасимчук, М. Г. Кундос**

# **МОДИФІКОВАНІ ГІПСОВІ І СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВІ В'ЯЖУЧІ ТА МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ**

За редакцією д.т.н., професора Л.Й. Дворкіна

**МОНОГРАФІЯ**

**Рівне 2011**



Національний університет

водного господарства та природокористування

**УДК 691:66-96**

**ББК 38.32**

**Д24**

*Рекомендовано вченою радою Національного університету  
водного господарства та природокористування  
(Протокол № 5 від 27 травня 2011р. )*

**Рецензенти:**

**Мішутин А.В.**, доктор технічних наук, професор Одеської державної академії будівництва і архітектури

**Зайченко М.М.**, доктор технічних наук Донецької національної академії будівництва і архітектури

**Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Мироненко А.В.,  
Поліщук-Герасимчук Т.О., Кундос М.Г.**

**Д24** Модифіковані гіпсові і сульфатно-шлакові в'язучі та матеріали на їх основі: Монографія – Рівне: НУВГП, 2011. – 188 с.

**ISBN**

В монографії наведені результати розробки і дослідження високоміцних гіпсових, фосфогіпсових та сульфатно-шлакових в'язучих і матеріалів на їх основі – сухих будівельних сумішей, бетонів та розчинів. Розглянуті методи модифікації гіпсових та фосфогіпсових в'язучих, розроблений комплексний модифікатор на основі вапна та суперпластифікаторів полікарбоксилатного або поліакрилатного типу, який дозволяє перевести рядові гіпсові та фосфогіпсові в'язучі у розряд високоміцних. Доведено можливість отримання сульфатно-шлакових в'язучих підвищеної міцності з використанням низькоглиноземистих доменних шлаків та фосфогіпсу.

**УДК 691:66-96**

**ББК 38.32**

**ISBN**

© Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, А.В.Мироненко,  
Т.О. Поліщук-Герасимчук, М.Г. Кундос, 2011  
© Національний університет водного  
господарства та природокористування, 2011



## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
Розділ 1. ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ І СУХІ БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ З ДОБАВКАМИ МОДИФІКАТОРІВ .....	8
1.1. Основні напрямки покращення властивостей гіпсових в'яжучих і сухих сумішей.....	8
1.1.1. Ефективні гіпсові в'яжучі і суміші в сучасному будівництві.....	8
1.1.2. Застосування фосфогіпсових в'яжучих в сучасних будівельних сумішах.....	20
1.2. Розробка ефективного модифікатора гіпсових в'яжучих.....	25
1.2.1. Вибір і оптимізація складу модифікаторів гіпсових в'яжучих .....	25
1.2.2. Вплив добавок-модифікаторів на властивості.....	40
фосфогіпсових в'яжучих .....	40
1.3. Структурування та експлуатаційні властивості модифікованих гіпсових в'яжучих .....	52
1.3.1. Структурування гіпсових в'яжучих з добавками модифікаторів .....	52
1.3.2. Водостійкість .....	60
1.3.3. Деформативні властивості.....	63
1.4. Сухі модифіковані гіпсові суміші .....	67
1.4.1. Суміші для самонівельованих підлог .....	67
1.4.2. Суміші для опоряджувальних розчинів .....	78
1.4.3. Суміші для шпаклювання .....	86
Література до розділу 1.....	93
2. СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВІ В'ЯЖУЧІ З ДОБАВКАМИ МОДИФІКАТОРІВ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ.....	99
2.1. Способи активізації тверднення доменних гранульованих шлаків і отримання сульфатно-шлакових в'яжучих.....	99
2.1.1. Способи активізації тверднення доменних шлаків .....	99
2.1.2. Аналіз відомих способів отримання сульфатно-шлакових в'яжучих.....	105



2.1.3. Ефективність сульфатних активізаторів доменних шлаків і тонкості помелу сульфатно-шлакових в'язучих ....	110
2.2. Вплив добавок на міцність сульфатно-шлакових в'язучих ...	116
2.2.1. Вплив добавок солей-активаторів і прискорювачів ....	116
твердіння .....	116
2.2.2. Вплив добавок-пластифікаторів і композиційних добавок .....	125
2.3. Структурування і властивості сульфатно-шлакових в'язучих.....	128
2.3.1. Структурування .....	128
2.3.2. Водопотреба, строки тужавлення, збереження активності.....	138
2.3.3. Корозійна стійкість .....	142
2.4. Бетони і розчини на основі модифікованих сульфатно-шлакових в'язучих .....	147
2.4.1. Важкі бетони.....	147
2.4.2. Легкі бетони.....	165
2.4.3. Корозія арматури в бетонах на сульфатно-шлаковому в'язучому.....	169
2.5. Будівельні розчини і сухі будівельні суміші.....	173
Література до розділу 2.....	185



ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ ТЕРМІНІВ

**ДБН** – державні будівельні норми,  
**ДСТУ** – державний стандарт України,  
**ГВ** – гіпсове в’язуче,  
**ГК** – гіпсовий камінь (дигідрат),  
**ПЦ** – портландцемент,  
**ФГ** – фосфогіпс,  
**ФГВ** – фосфогіпсові в’язуче,  
**ВКП** – вапняно-карбонатний пил,  
**СБС** – сухі будівельні суміші,  
**ДГШ** – доменний гранульований шлак,  
**СШВ** – сульфатно-шлакове в’язуче,  
**ШЩ** – шлакопортландцемент,  
**ГЦПВ** – гіпсоцементнопуцоланове в’язуче,  
**П** – пісок,  
**Щ** – щебінь.  
**В/Г** – водогіпсове відношення,  
**В/Т** – водотверде відношення,  
**В/Вж** – водов’язуче відношення,  
**ін.** – інші,  
**табл.** – таблиця  
**Кр** – коефіцієнт розм’якшення,  
**КС** – коефіцієнт стійкості,  
**МПа** – мегапаскаль,  
**НГ** – нормальна густина,  
**ОК** – осадка стандартного конусу при вимірювання рухливості бетонної суміші,  
**°С** – градус Цельсія,  
**СаО<sub>акт</sub>** – вміст активного СаО у в’язучому,  
**R<sub>зг</sub>** – міцність при згині,  
**R<sub>ст</sub>** – міцність при стиску,  
**S<sub>пит</sub>** – питома поверхня в’язучого (м<sup>2</sup>/кг, см<sup>2</sup>/г).



## ВСТУП

Найбільш актуальними проблемами розвитку будівельного комплексу є зменшення енергоємності виробництва матеріалів та виробів, підвищення рівня екологічної безпеки як при їх виробництві так і при експлуатації, поліпшення їх технічних властивостей. Одним із напрямків вирішення цієї проблеми є застосування низькоенергоємних в'язучих речовин і техногенної сировини – відходів підприємств.

Як відомо, одними з найбільш поширених в'язучих матеріалів, що з успіхом застосовуються у будівництві протягом багатьох століть є гіпсові в'язучі. В останні роки, завдяки низькій енергоємності та широкій розповсюженості гіпсової сировини, до якої належить і великотоннажний гіпсовий відхід хімічної промисловості – фосфогіпс, а також ряду унікальних фізико-механічних властивостей, значення гіпсових в'язучих зростає.

Суттєве покращення властивостей гіпсових і, особливо фосфогіпсових в'язучих, може бути досягнуте шляхом їх модифікування хімічними добавками. В даній монографії наведені результати досліджень з розробки ефективних модифікаторів гіпсових і фосфогіпсових в'язучих, які дозволяють значно знизити їх водопотребу і підвищити міцність. Це відкриває нові можливості при виготовленні гіпсових матеріалів, у тому числі сухих будівельних сумішей різного призначення. В монографії приводяться оптимальні рецептурно-технологічні параметри і аналізуються кількісні залежності, що визначають властивості сухих будівельних сумішей різного призначення із застосуванням модифікованих гіпсових і фосфогіпсових в'язучих.

До в'язучих, які відомі досить давно, але недостатньо дослідженні і впровадженні у будівельну практику України, відносяться сульфатно-шлакові в'язучі матеріали. В комплексі причин, які заважають виробництву цих матеріалів є існуючі уявлення про необхідність застосування доменних гранульованих шлаків з підвищеним вмістом  $Al_2O_3$ . Дослідженнями, результати яких викладені в монографії, показано, що за умови застосування ефективного сульфатного активізатору – фосфогіпсу і підвищеної тонкості помелу для отримання сульфатно-шлакових в'язучих з успіхом можуть бути застосовані низько глиноземисті доменні



шлаки ( $\text{Al}_2\text{O}_3=6...8\%$ ) України. Введення різних хімічних добавок дозволяє суттєво підвищити міцність, покращити властивості сульфатно-шлакових в'язучих, що визначають їх технологічні властивості і довговічність. В монографії розглянуті технологічні особливості виготовлення різноманітної номенклатури будівельних матеріалів на основі модифікованих сульфатно-шлакових в'язучих.

Особливостями досліджень, результати яких наведені в монографії, є широке застосування експериментально-статистичного моделювання і фізико-хімічних методів поряд з традиційними і стандартизованими методами. Ми сподіваємося, що монографія буде сприяти розвитку сучасних наукових уявлень про модифіковані низько енергоємні будівельні в'язучі і матеріали на їх основі та впровадженню їх у виробництво.





## **Розділ 1. ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ І СУХІ БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ З ДОБАВКАМИ МОДИФІКАТОРІВ**

### **1.1. Основні напрямки покращення властивостей гіпсових в'язучих і сухих сумішей**

#### 1.1.1. Ефективні гіпсові в'язучі і суміші в сучасному будівництві

Гіпсові в'язучі (ГВ) матеріали мають ряд унікальних властивостей, з яких можна виділити перш за все високу швидкість твердіння, що забезпечує можливість виготовлення багатьох виробів на потокових автоматизованих лініях. Праці багатьох дослідників [1] були спрямовані на регулювання властивостей гіпсових в'язучих. Кардинальним способом підвищення міцності низьковипалювальних гіпсових в'язучих є отримання альфа-модифікації напівводного гіпсу. Проте основний спосіб одержання  $\alpha$ -напівгідрату – автоклавна обробка – суттєво ускладнює і здорошує технологію в'язучих і в, зв'язку з цим, використовується дуже обмежено. Не отримала розповсюдження також достатньо складна та енергоємна технологія виробництва високоміцного гіпсу у рідких середовищах, яка потребує промивання продукту гарячою водою, зневоднення в фільтратах або центрифугах і сушіння.

Поряд з отриманням  $\alpha$ -модифікації суттєве підвищення міцності гіпсових в'язучих може бути досягнуто застосуванням жорстких сумішей. Проте при цьому суттєво обмежується номенклатура можливих гіпсових матеріалів і виробів, потрібне пресове обладнання.

Підвищення міцності і водостійкості будівельного гіпсу здійснюється також шляхом його замішування або просочування водорозчинними полімерами (карбамідними, акриловими та ін.). Полімери забезпечують ущільнення штучного гіпсового каменю, захист кристалів двоводного гіпсу від впливу вологи. Разом з тим, для отримання полімергіпсу потрібна велика кількість синтетичних полімерів високої вартості, а для твердіння їх у порах матеріалу зазвичай необхідна тепла обробка виробів протягом 10...14 год.

Кардинальне поліпшення властивостей гіпсових в'язучих досягається в їх композиції з портландцементом і активними



мінеральними добавками. Гіпсоцементнопуцоланові (ГЦПВ) і гіпсоцементношлакові в'язучі розроблені під керівництвом О.В.Волженского, поряд з високою водостійкістю характеризуються і безперервним зростанням міцності. Просте комбінування будівельного гіпсу з портландцементом і активними мінеральними добавками не забезпечує в достатній мірі найбільш ранню міцність композиційного в'язучого. Пошук розв'язку цієї задачі здійснюється за рахунок застосування хімічних добавок у поєднанні, при необхідності, з іншими технологічними способами. Прикладом успішного вирішення даної задачі є розробка під керівництвом А. В. Ферронської гіпсоцементнопуцоланових в'язучих нового покоління – гідравлічних композиційних гіпсових в'язучих низької водопотреби. Ці в'язучі, на відміну від ГЦПВ, містять тонкодисперсні портландцемент і кремнеземисті добавки, що отримані спільною активацією в присутності суперпластифікатора у вібро- або кульовому млинах [2].

Для регулювання строків тужавлення і твердіння гіпсових в'язучих запропоновано велику кількість добавок. Відомо, що ефект прискорення або сповільнення дії добавок, які представлені солями, залежить від зміни розчинності гіпсу [3]. Речовини, що сприяють підвищенню розчинності напівгідрату є прискорювачами, ті що знижують розчинність – сповільнювачами. Досліджено також [3] вплив як неорганічних, так і органічних речовин на розчинність, строки тужавлення і міцність будівельного гіпсу та прийшов до аналогічного висновку.

Найбільш повна класифікація добавок за механізмом їх дії на гіпсові розчини запропонована В.Б. Ратіновим і Т. І. Розенберг [4]. В їх класифікації запропоновано всі добавки поділяти на електроліти, що змінюють розчинність гіпсу, “затравки” кристалізації, “пасиватори” тужавлення, поверхнево активні речовини (ПАР) та їх композиції. За В.Б. Ратіновим і Т.І. Розенберг ПАР, що адсорбуються на напівводному і двоводному гіпсі та змешують швидкість утворення зародків кристалізації є сповільнювачами тужавлення. Ефект впливу ПАР, які наділені пластифікуючою дією, при введенні їх в оптимальній кількості, полягає у підвищенні міцності в результаті зменшення водогіпсового відношення і адсорбційного модифікування кристалів дигідрату.



На даний час розроблені суперпластифікатори, що наділені високим водоредукуючим ефектом. У в'язучих системах на основі портландцементу вони можуть знижувати водопотребу до гранично низьких значень. Стосовно будівельного гіпсу, хоча і відмічене при введенні основних видів суперпластифікаторів певне зниження водогіпсового відношення, ефект є значно меншим і задача розробки для них ефективних добавок-модифікаторів є актуальною.

Сучасне виробництво, як українське, так і світове, орієнтується на виготовлення ефективних матеріалів за технологіями, які б передбачали мінімальні витрати сировини, енергії, застосування вторинних ресурсів та ін. [2, 5, 6]. На даному етапі розвитку будівельної промисловості, лідером серед виробництва таких економічно вигідних матеріалів є гіпсові в'язучі та вироби з них.

Багато вчених присвятили свої роботи дослідженням в галузі гіпсу [1, 2, 7-19]. Ними було вивчено основні властивості гіпсових в'язучих, встановлено особливості його модифікації, вдосконалено технології виготовлення різних видів гіпсових в'язучих.

Перспективними будівельними матеріалами на основі гіпсових в'язучих є сухі будівельні суміші (СБС) модифіковані, які являють собою однорідні сипучі композиції оптимального складу, що вміщують точно віддозовані та перемішані сухі компоненти.

Першим нормативним документом в Україні на сухі будівельні суміші став ДБН В.2.6–22–2001 [20]. Проте додатки до ДБН та деякі інші аспекти викликали ряд суперечок [21], тому був створений ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 [22].

У відповідності з діючими нормами, гіпсові сухі суміші класифікують на:

- клейові;
- для заповнення швів;
- для штукатурних робіт;
- для підготовки поверхні під опорядження;
- для влаштування підлог.

Гіпсові штукатурні суміші призначені для опорядження внутрішніх поверхонь приміщень, тобто вирівнювання стін та стель з різноманітним видом поверхні (бетонної, пінобетонної, цегляної, дерев'яної, архітектурних деталей та ін.) [23-25] шляхом нанесення шару штукатурки. Згідно класифікації за ДБН В.2.6–22–2001

гіпсовміщуючі штукатурні склади відносять до групи Ш2, а за ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 – ШТ1, ШТ2, ШТ3 та ШТ4.

Штукатурні розчинні суміші можуть містити в своєму складі неводостійкі гіпсові в'язучі  $\alpha$ - чи  $\beta$ -модифікації, ангідриту чи їх поєднання, наповнювачі, заповнювачі та спеціальні хімічні добавки різноманітного призначення (полімерні модифікуючі компоненти, сповільнювачі тужавлення та ін.) [23, 24, 26, 27].

Гіпсові штукатурні суміші і розчини з них для нормального, стабільного та довготривалого функціонування, повинні відповідати наступним технологічним та експлуатаційним показникам [20, 22, 26, 27]:

- крупність заповнювача: не більше 0,63 мм – ШТ1; 0,8 мм – ШТ2, 1,25 мм – ШТ3;
- термін придатності – не менше 30 хв по ДБН В.2.6–22–2001 (60 хв по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 ) ;
- товщина шару – 5-30 мм;
- рухомість – не менше 6-8 мм;
- водоутримувальна здатність – не менше 95 %;
- адгезійна міцність – не менше 0,5 МПа по ДБН В.2.6–22–2001 (0,3 МПа по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006) ;
- границя міцності на стиск – не менше 2,5 МПа;
- границя міцності на розтяг при вигині – не менше 0,5 МПа по ДБН В.2.6–22–2001 (1,2-2 МПа по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006) .

Р.Ф. Рунова, А.П. Лук'янов, П.І. Мешков , В.А. Мокин, Г.В. Северінова, Є.К. Карапузов, Г. Лутц, Ю.В. Гонтарь, А.І. Чалова, Е.В. Парикова, В.А. Безродов присвятили свої праці вивченню модифікованих сухих гіпсових сумішей для штукатурних робіт [27-40]. Науковцями було підібрано оптимальні співвідношення мінеральних компонентів гіпсових сухих будівельних сумішей, вивчено вплив різноманітних добавок-модифікаторів (редисперговані полімерні порошки, загусники, сповільнювачі тужавлення та ін.) на їх якість та властивості.

При виконанні штукатурних робіт виділяють окрему групу матеріалів для підготовки поверхні під опорядження – шпаклівки на основі гіпсу, вони призначені для внутрішніх робіт по бетонних, цегляних поверхнях і гіпсокартону [24,41]. За ДБН В.2.6–22–2001 гіпсові шпаклівки належать до групи С1, по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 – ШГ1.



Шпаклівки представляють собою дисперсійні суміші із неводостійких гіпсових в'язучих  $\alpha$ - чи  $\beta$ -модифікації, ангідриду чи водостійких гіпсових в'язучих (гіпсоцементнопуцоланові в'язучі), дрібного заповнювача з крупністю зерен не більше 0,2 мм, та хімічних добавок цільового призначення [23, 24].

Основні вимоги, які ставляться до гіпсових шпаклювальних складів, наступні [26]:

- адгезія до основи – не менше 0,5 МПа;
- паропроникність – не менше 0,07 мг/мгодПа;
- легковкладальність при нанесенні на поверхню;
- відсутність тріщин при нанесенні шаром 0,5-3 мм;
- поверхня повинна добре шліфуватися і фарбуватися різноманітними фарбами;
- розчин не повинен стікати з вертикальних поверхонь.

Основні фізико-механічні характеристики сумішей на основі гіпсу для підготовки поверхні під опорядження [20, 22]:

- залишок на ситі № 02 – не більше 1%;
- термін придатності – не менше 30 хв;
- товщина шару – 0,5-3 мм;
- рекомендована рухомість  $-7\pm 2$  см;
- водоутримувальна здатність – не менше 95 %;
- границя міцності на стиск – 2,5-10 МПа;
- границя міцності на розтяг при вигині – не менше 0,5-1,5 МПа.

Оскільки такі розчини наносяться дуже тонким шаром (0,5-3 мм), то для забезпечення необхідного зчеплення з основою, нормативної міцності та для запобігання тріщиноутворення важливим є правильний підбір рецептури. Основні склади гіпсових шпаклівок із застосуванням модифікуючих добавок наведені в роботах Є.К. Карапузова, Г. Лутца, П.В. Захарченко, Е.М. Долгого, Е. В. Парикової, В. А. Безбородова, Ю.В.Гонтаря, А. І. Чалової та ін. [29, 33, 35, 36].

Як зазначено в працях вищеназваних авторів, в якості добавок-модифікаторів в рецептури гіпсових шпаклівок варто водити редисперговані полімерні порошки, загусники (ефіри целюлози та крохмалю) та сповільнювачі тужавлення, як тонкодисперсні наповнювачі – гідратне вапно, слюдяне борошно та крейду. В результаті можна отримати шпаклювальні суміші на основі гіпсу-



напівгідрату терміном придатності 30 хв, міцністю на стиск 5 МПа, адгезією до основи – 0,3-0,5 МПа.

Згідно класифікації сухих будівельних сумішей, окреме місце посідають гіпсові суміші для влаштування підлог. Сухі гіпсові суміші призначені для влаштування основ та покриття (самонівелюючі склади) підлоги.

Відповідно до ДБН В.2.6–22–2001, сухі суміші для підлог на основі гіпсу можна віднести до групи П1 – призначенні для влаштування стяжок, та П2 – самовирівнювальні склади. Згідно ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 гіпсові стяжки класифікують на групи – СТ1, СТ2, а покриття – ПО1.

Гіпсові СБС для влаштування підлоги представляють собою розчинні суміші з неводостійких гіпсових в'язучих  $\alpha$ -модифікації, ангідриту, естрих-гіпсу чи водостійких гіпсових в'язучих (гіпсоцементнопуцоланових), заповнювача, а також спеціального набору добавок [20, 23, 24].

У відповідності із загальними вимогами сухі суміші на основі гіпсу для влаштування підлог повинні [26]:

- швидко набирати міцність (технологічний прохід – через 8 год, невеликі навантаження – через 72 год);
- забезпечувати необхідну монолітність стяжок, прошарків та покриттів за рахунок високої адгезії до основи.

Гіпсові суміші та розчини різних груп для влаштування підлог згідно з діючими стандартами повинні відповідати наступним показникам [17, 19, 23, 24]:

- залишок на ситі № 063, не більше 1 %, – група П2; крупність заповнювача, не більше 1,25 мм, – групи СТ1, СТ2, ПО1; для П1- не регламентується;
- живучість (термін придатності) 30 хв – група П1; 20 хв – П2, ПО1; 60 хв– СТ1, СТ2;
- товщина шару 10-80 мм – група П1; 2-15 мм – П2;
- розтічність 17-24 см – група П2; 17 см - ПО1; для груп П1, СТ1, СТ2 – не регламентується;
- рухомість: СТ1, СТ2 – не менше 8 мм, ПО1 – не регламентується;
- водоутримуюча здатність 95 % - групи СТ1, СТ2, ПО1;
- міцність зчеплення з бетонною основою не менше 0,5 МПа – П1, П2, СТ1, СТ2; не менше 1,0 МПа – ПО1;



- границя міцності на стиск:

через 1 добу – 5 МПа група П2; для групи П1 – не регламентується;

через 3 доби – 5 МПа – група СТ1; 7 МПа – СТ2; ПО1; 8 МПа – П1; 10 МПа – П2;

через 28 діб – 15 МПа – групи П1, П2, СТ1; 25 МПа – СТ2, ПО1;

- усадка: не більше 1,5 мм/м – групи СТ1, СТ2; не більше 2 мм/м – ПО1.

К.А. Акмалаєв [42] вивчав самонівельовані наливні суміші на гіпсовій основі. Він встановив, що для стяжок під підлоги на основі ГЦПВ ефективним є введення в якості добавки-суперпластифікатора С-3, а як сповільнювача тужавлення – тринатрійполіфосфату. При введенні вказаних добавок можна отримати наливні підлоги з терміном придатності розчинів 20...36 хв та міцністю на стиск – 15...16 МПа.

Згідно робіт А.П. Пустовгара та Г.В. Шергіної [27, 43] розроблені технології і матеріали для влаштування самонівелюючих швидкотвердіючих стяжок та прошарків під підлоги. Стяжки влаштовуються із модифікованого гіпсопоробетону, а прошарки – із самоущільнюючих складів на основі модифікованого гіпсового в'язучого  $\alpha$ -модифікації або ангідриту. При цьому міцність на стиск таких матеріалів знаходиться в межах 10 МПа (для стяжки) та 20 МПа (для прошарку).

Високоякісна сировинна база, оптимальний підбір рецептури, дотримання певних організаційних та технологічних вимог сприяє виготовленню якісних та конкурентноспроможних сухих гіпсових сумішей.

Гіпсові сухі будівельні суміші мають ряд переваг – швидкий набір міцності і короткий період висихання, тепло- та звукоізоляційні властивості, вогнестійкість, відсутність усадочних деформацій, підвищена тріщиностійкість, хороша адгезія до основи, висока паропроникність та екологічна безпека [6, 24, 26, 33].

Ефективність гіпсових в'язучих і матеріалів на їх основі, зокрема сухих будівельних сумішей, в першу чергу пояснюється простотою і економічністю їх виготовлення. За даними А.В. Ферронської та В.П. Кузьминої [2, 44], для виробництва 1 т гіпсового в'язучого потрібно в 4,5-4,9 разів менше витрати



палива та електроенергії, в порівнянні з виготовленням такої ж кількості портландцементу.

Застосування сухих гіпсових сумішей для внутрішнього опорядження приміщень сприяє зниженню витрат праці більше, як в 2 рази в порівнянні з цементними розчинами [45]. Крім того, питомі витрати сухих будівельних сумішей на гіпсовій основі майже в 2 рази нижчі, ніж цементної сухої суміші, для однієї і тієї ж самої площі обробки [24, 36, 46].

Зменшення витрат гіпсового в'язучого забезпечується введенням у склад шпаклювальних та штукатурних сумішей порошкоподібного наповнювача (гідратне вапно, слюдяне та мармурове борошно, крейда та ін.). Тонкодисперсний наповнювач заповнює порожнини між кристалами дигідрату сульфату кальцію, що дає можливість збільшити міцність контактів між кристалами, а відповідно і підвищити міцність та довговічність опоряджувальних складів [36].

Гіпсові розчини створюють сприятливий мікроклімат у приміщенні, поглинаючи надлишкову вологу і віддаючи її при зміні температури, в той час, як цементно-піщані розчини, не підтримують нормальний вологісний режим [6]. Як зазначають О.В. Олуніна та І.В. Бессонов [47], дослідження фунгіцидних та бактерицидних властивостей сухих зразків затверділого каменя гіпсового в'язучого показало, що такі матеріали запобігають утворенню пліснявих грибків та бактерій, крім того сухі гіпсові суміші мають низьку питому ефективну активність, що є доповненням до ряду інших позитивних екологічних властивостей цих матеріалів.

Використання сухих будівельних сумішей на виробництві у порівнянні з "мокрими" розчинами дозволяє на 150...200 % підвищити продуктивність праці робітників, знизити матеріаломісткість в 3...10 разів, суттєво підвищити довговічність покриттів [48].

Основними проблемами при виготовленні сухих гіпсових сумішей різноманітного призначення є, по-перше, застосування достатньо дорогих і дефіцитних високоміцних в'язучих матеріалів, по-друге, - високовартісних модифікуючих добавок. Спроба використовувати, наприклад, для отримання самонівелюючих швидкоотвердіючих стяжок в якості в'язучого гіпс  $\beta$ -модифікації

найбільш поширених марок Г-3...Г-5 не дозволяє досягнути необхідних показників міцності 15...20 МПа, як це вимагають нормативні документи: ДБН В.2.6-22-2001 і ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006.

Для збільшення міцності, щільності та забезпечення підвищеної водостійкості, в склад сухих сумішей для шпаклювальних, штукатурних робіт та влаштування стяжок або основ під підлоги ефективним є введення ангідридових в'язучих або високоміцних гіпсів, що складаються з  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, а також їхніх сумішей [24, 41]. Виробництво таких в'язучих речовин є обмеженим і потребує підвищених тепло- та енерговитрат. Тому актуальним є отримання високоміцного гіпсового в'язучого із  $\beta$ -напівгідрату за рахунок використання сучасних добавок суперпластифікаторів.

На вітчизняному ринку представлені переважно добавки-модифікатори різноманітних іноземних виробників: CFF GmbH & Co.KG, SKW Polymers, Wacker Polymer Systems, Wolff Walsrode, Rhodia, Clariant, Dow (редисперговані полімерні порошки, суперпластифікатори, ефіри целюлози та крохмалю), без яких неможливе виготовлення гіпсових сухих будівельних сумішей. Тому ціна на сухі гіпсові суміші прямо залежить від вартості органічних модифікаторів [49, 50, 51].

Ю.М. Баженов та ін. [52] запропонували для покращення властивостей будівельного гіпсу використати добавку суперпластифікатор меламінформальдегідного складу. Найбільший пластифікуючий ефект був отриманий при введенні 0,4...0,8 % добавки. При цьому досягнуто зниження водопотреби гіпсу на 15...20 %, а міцність зросла на 30...50 %. Запропонована авторами добавка суттєво покращує властивості будівельного гіпсу  $\beta$ -модифікації, але, все таки, таке в'язуче не може бути віднесене до високоміцних гіпсових в'язучих і тому його використання для виготовлення сучасних сухих будівельних сумішей, зокрема, гіпсових наливних підлог, досить обмежене.

В роботі С.С. Шльонкіна, М.С. Гаркаві, Р.Новака, А. Привратського, Х.Б. Фішера [53] був досліджений вплив добавок С-3, Melment і пластифікатора на основі полікарбоксилатного ефіру Stachement 2280 шляхом вивчення потенціалу обводнення і електронно-мікроскопічних досліджень. В усіх вивчених системах водовміст був прийнятний однаковий – водогіпсове



відношення (В/Г) – 0,5. Встановлено, що в системах з додаванням гіперпластифікатора Stachement 2280 фіксується мінімальне значення потенціалу обводнення, що свідчить про максимальну енергію зв'язку вологи з частинками гіпсу у цій системі. Ці результати, а також електронно-мікроскопічні дослідження показали, що в даному випадку формується структура з порами і капілярами малого розміру. У присутності цього пластифікатора, за даними авторів, відбувається і зміна морфології новоутвореного дигідрату.

Характер змін потенціалу обводнення добре узгоджується з кінетикою зміни ступеня завершеності структуроутворення і міцністими характеристиками.

В системі з добавкою полікарбосилатного ефіру Stachement 2280 досягається найбільша ступінь завершеності структуроутворення, і, відповідно, максимальна (8,9 МПа) міцність гіпсового каменю. При використанні суперпластифікаторів меламіноформальдегідного і нафталіноформальдегідного типів досягається міцність 6,7 і 6,3 МПа; в бездобавочній системі міцність становить 5,2 МПа.

Міцність штучного каменя, як вказують автори, визначається міцністю індивідуального контакту між частинками і числом контактів на одиницю поверхні руйнування. Міцність контакту залежить від інтенсивності взаємодії між частинками, а кількість контактів – від розмірів частинок. Добавки суперпластифікаторів послаблюють сили міжмолекулярної взаємодії між частинками, що пояснюється зміною електрокінетичного потенціалу їх поверхні і сприяє їх зближенню і більш щільній упаковці. В наслідок того, що дія гіперпластифікатора Stachement 2280 базується на сукупності електростатичного і стеричного ефектів, які досягаються за допомогою бокових гідрофобних поліефірних ланцюгів молекули полікарбосилатного ефіру, при їх введенні в гіпсову дисперсію створюються найбільш сприятливі умови для інтенсивної взаємодії між частинками і збільшення міцності індивідуальних контактів.

В результаті проявлення ефекту адсорбційного модифікування у присутності пластифікаторів значна частина гідратів формується у вигляді частинок високої дисперсності, що і визначає, на думку науковців [53], формування великої кількості достатньо м'яких точкових контактів. Зміцненню і збільшенню кількості зв'язків



сприяє також підвищення ступеня кристалохімічної подібності новоутворених кристалів.

Отримані таким чином цікаві і важливі результати, все таки не дозволили дослідникам вийти на рівень високоміцних гіпсових в'язучих – понад Г-10.

Вплив добавок на основі поліакрилатних ефірів – DYNAMON SR3 і DYNAMON SR2, ґрунтовно досліджений в цементних системах [54]. Відмічений позитивний вплив на міцність, строки тужавлення і значне зниження водопотреби пуцоланових цементів, однак дія цих добавок на гіпсові в'язучі не вивчалася.

Сучасні тенденції розвитку виробництва сухих будівельних сумішей і вдосконалення їх якості передбачають два можливих підходи, що передбачають універсалізацію або спеціалізацію асортименту [27]. Універсалізації, як правило, віддають перевагу невеликі підприємства. Крупні виробництва в більшості притримуються принципу спеціалізації продукції і вважають, що універсальний продукт за ринкових умов є безперспективним: він не користуватиметься попитом – буде або досить дорогим, або матиме надлишкові невикористані властивості. Вважається, що раціональним є випуск продукції специфічного призначення. Асортимент продукції у компаніях, що притримуються принципу спеціалізації, значно ширший ніж у виробників-універсалів. Такий асортимент включає різноманітні шпаклівки, клеї, ґрунтовки, штукатурки різного призначення (опоряджувальні, тепло-, звукоізоляційні, для наливних підлог та ін.), сухі будівельні суміші для улаштування резервуарів, басейнів тощо.

До основних напрямків вдосконалення гіпсових сухих сумішей відносяться: зниження їх вартості, підвищення безпеки використання, зростання конкурентної спроможності за рахунок застосування передових технологій включно з елементами нанотехнологій, сучасного технологічного обладнання, висококваліфікованих спеціалістів. Зокрема, необхідним є також використання нових модифікованих в'язучих, різноманітних наповнювачів до наночастинок включно, залучення в гідратаційні процеси новітніх активних мінеральних добавок, ефективних поверхнево-активних речовин, сучасних суперпластифікаторів [73] та інших хімічних добавок.



В якості ефективних гіпсових в'язучих перспективними залишається використання високоміцних гіпсових в'язучих, що складаються переважно з напівгідрату  $\alpha$ -модифікації, ангідриту, естрих-гіпсу [74].

В ряді країн налагоджений випуск і передбачені національними стандартами спеціальні гіпсові в'язучі для опоряджувальних робіт. Так, у ФРН [74] виготовляють штукатурний гіпс  $\alpha$  і  $\beta$ -модифікацій, їх суміші, гіпс для адгезійної, машинної штукатурки, гіпс розшивочний і гіпсова шпаклівка. За англійськими стандартами використовують гіпси повільного тужавлення, важкі (з добавками піску, вапна та ін.) та легкі гіпси (з добавками спученого перліту, вермикуліту та ін.). Французька класифікація включає також високоміцні гіпси, гіпси для наливних підлог і гіпси для зовнішньої штукатурки. Американські гіпси – це виключно опоряджувальні гіпси повільного тужавлення з легкими заповнювачами або волокнистими добавками.

В Росії і Україні використовують гіпсові в'язучі  $\beta$ -модифікації марок Г-2...Г-5 і  $\alpha$ -модифікації марок Г-10...Г-25, а також гіпсоцементнопуцоланові в'язучі складу: гіпс  $\beta$ -модифікації 50... 75 %, портуландцемент 15...25 %, пуцоланова добавка 10...25 %. Як було зазначено вище, такі гіпсові в'язучі або не придатні для багатьох високоякісних сухих будівельних сумішей (Г-2...Г-5), або відрізняються високою вартістю (Г-10...Г-25  $\alpha$ -модифікації і гіпсоцементнопуцоланових в'язучих).

Дослідниками запропоновано декілька способів підвищення марки низьковипалювального гіпсу, наприклад випал у млинах "Клаудіус Петерс" за спеціально підібраним оптимальним режимом, що дозволяє отримати гіпс із значним (46,4%) вмістом нерозчинного ангідриту [74], але цей спосіб вимагає використання спеціального дорогого обладнання.

Підвищення еластичності розчинів і їх адгезії до основ, а також міцності і опору стиранню можна досягнути за рахунок використання редиспергованих полімерних порошоків: стирен-бутадієнових сополімерів, гомополімерів поліакрилових ефірів, стирен-акрилових сополімерів, вінілацетатних сополімерів, вінілацетатакрилових сополімерів та ін. [26, 27]. Недоліком цього способу є висока вартість редиспергованих полімерних порошоків.



Важливим є також правильний вибір наповнювача: за складом, дисперсністю, формою зерен, вмістом домішок та ін., що в ряді випадків дозволяє мінімізувати витрати хімічних добавок і в'язучих речовин, зменшити вартість і підвищити якість сухих будівельних сумішей.

При виробництві сухих сумішей велике значення надають використанню нових суперпластифікаторів і комплексних добавок, зокрема наприклад комплексних добавок для наливних підлог типу FL73 фірми "Elotex" [75-77] та ін. Але ефективність сучасних суперпластифікаторів по відношенню до гіпсових в'язучих не значна і сприяє зниженню водопотреби на 10...15% [35, 76].

Для досягнення високої якості сухих будівельних сумішей і техніко-економічної ефективності їх виробництва необхідним є використання нових високопродуктивних установок для їх приготування.

Для ефективної організації використання сучасних сухих будівельних сумішей необхідним є також покращення сервісних послуг: чіткість поставок сумішей споживачам, інформаційний супровід, консультації, навчання на об'єктах та ін. [74].

### 1.1.2. Застосування фосфогіпсових в'язучих в сучасних будівельних сумішах

Отримання гіпсових в'язучих із фосфогіпсу (ФГ) є одним із найбільш перспективних напрямків його переробки. Це обумовлено порівняно високою вартістю гіпсових в'язучих і виробів на їх основі, дефіцитом вихідної сировини і широким використанням гіпсових виробів у будівництві. На теперішній час існує значний практичний досвід та накопичені результати наукових досліджень, що дозволяють використовувати різні технології отримання гіпсових в'язучих із фосфогіпсу в залежності від складу кінцевого продукту його переробки.

У структурі зовнішньої торгівлі України мінерально-сировинними ресурсами, для будівельної галузі, імпорт гіпсової сировини (47 1526 т станом на 2005 р.) суттєво перевищує експорт (80282 т), що свідчить про недостатню кількість цих запасів для відчизняної промисловості [55]. Раціональне використання

величезних запасів відвального фосфогіпсу на Україні є актуальним завданням.

Як відомо [6-10], гіпсові в'язучі поділяються на  $\alpha$ -напівгідратні;  $\beta$ -напівгідратні; ангідритові; композиційні і дигідратні.

Перший процес отримання гіпсового  $\beta$ -напівгідратного в'язучого з фосфогіпсу був розроблений ще в 30-ті роки ХХ століття в Англії [56]. Саме в цій країні побудували дві установки продуктивністю 200 тис. т/рік  $\beta$ -напівгідрату, але вони в 1970 році припинили свою діяльність, через труднощі пов'язані з очищенням фосфогіпсу від  $P_2O_5$ .

У 1984 р. в світі (крім Японії) працювало 14 цехів по виробництву фосфогіпсових в'язучих (ФГВ) загальною продуктивністю близько 1900 тис. т/рік, що еквівалентно 3000 тис. т/рік ФГ при середній вологості 27...30% і складає близько 2,5% його світового виробництва [56].

Найбільша кількість фосфогіпсу у виробництві гіпсових в'язучих використовується у Японії (68,4% в рік) [57]. В СРСР у 1988 р. для виробництва гіпсових в'язучих використано всього 6,8% фосфогіпсу, в Західній Європі 1984 р. – 24,3% [58]. За даними [57], щорічне світове виробництво фосфогіпсу складало 120...150 млн. т. У відвалах підприємств тільки в СРСР знаходилося 275 млн.т фосфогіпсу. Використовували його т в кількості 4,1 млн.т.

Більшість відомих методів підготовки фосфогіпсу до виробництва випалювальних в'язучих можна поділити на п'ять умовних груп:

1. Промивання фосфогіпсу водою [57, 59];
2. Промивання фосфогіпсу разом із нейтралізацією і осадженням домішок у водній суспензії [58];
3. Термічний метод [58];
4. Введення різних нейтралізуючих, мінералізуючих і регулюючих добавок перед випалом і після нього [60, 61];
5. Нейтралізація в суспензії вапна.

Методи першої і другої груп пов'язані з утворенням значної кількості забрудненої води (2..5 м<sup>3</sup> на 1 т фосфогіпсу), великих втрат на її видалення і знешкодження.

Більшість методів термічного розпаду домішок (3 група), базуються на випалі фосфогіпсу до утворення розчинного ангідриду



з подальшою його гідратацією і повторним випалом до напівгідрату. Широкого застосування вони поки що не мають так, як і методи 4 групи, оскільки для них потрібні дефіцитні добавки і вони не забезпечують постійних властивостей в'язучого. Найбільш простим є спосіб глибокої нейтралізації фосфогіпсу у вапняній суспензії, що забезпечує одно стадійний і стабільний перехід кислих фтористих і фосфатних сполук в низькорозчинні сполуки типу гідроксилапатиту [62] і флуориду кальцію.

Аналіз діючих Західних технологій показує, що у всіх випадках обмежується  $P_2O_5$  у вихідному фосфогіпсі (0,7...1,0 %). Значна складність і висока вартість очистки фосфогіпсу від шкідливих домішок стимулює розробку технологій, що базуються на незначній його очистці або нейтралізації їх без видалення із сировини. Такі технології розроблені в Індії (одноступінчастий випал у обертових печах) [63], Болгарії (нейтралізація фосфогіпсової пульпи вапняним молоком) [64]. До таких технологій відносяться і технології отримання будівельного гіпсу по методу Лит НИИС [65]. Така технологія пропонує спосіб нейтралізації фосфогіпсу, що забезпечує перехід кислих фосфатних домішок в інертні сполуки групи гідроксил апатиту. Перевагою його є відсутність промивних стічних вод і запобігання виділенню фтору при термообробці нейтралізованого фосфогіпсу.

Висока дисперсність і вологість сировини сприяє розробці автоклавних технологій обробки фосфогіпсу для отримання фосфогіпсових в'язучих  $\alpha$ -модифікації, які не потребують випаровування води, що виділяється при дегідратації вільної і кристалізаційної води. При автоклавних технологіях доводиться випаровувати воду, що залишається після фільтрації продуктів автоклавної обробки.

Всі відомі технології отримання автоклавних гіпсових в'язучих із фосфогіпсу [13, 15, 66] можна розділити на декілька груп:

1. Обробка насиченим паром під тиском промитого або брикетованого фосфогіпсу в апаратах періодичної дії.
2. Теплова обробка фосфогіпсу в розчинах кислот і солей, що мають підвищену температуру кипіння (105..120<sup>0</sup>C) з подальшим ретельним промиванням і висушуванням готового продукту.
3. Обробка фосфогіпсу в автоклаві у вигляді пульпи при постійному перемішуванні з обов'язковим введенням в пульпу



добавок, що забезпечують розчинність крупних кристалів напівгідрату з подальшою фільтрацією і сушкою готового продукту.

Перші два варіанти через необхідність ретельного промивання готового продукту і періодичність процесу не зацікавили виробників. Третій спосіб отримав значний розвиток в досліджах ВНИИСтрому, він реалізований на ВО "Мінеральні добрива" м. Воскресенськ.

ВНИИСтромом розроблені також технології автоклавного фосфогіпсового в'язучого підвищеної водостійкості. Суть однієї із перших таких технологій полягає у введенні в пульпу фосфогіпсу вапна, розчинних сполук трьохвалентного заліза, барію та інших добавок [67].

Запропонована також технологія водостійкого в'язучого, яка передбачає в якості добавки введення гідравлічного компоненту не в готове в'язуче, як в традиційних способах, а в пульпу фосфогіпсу, перед його дегідратацією.

Аналізуючи відомі технології отримання напівгідратних в'язучих із фосфогіпсу, потрібно відмітити їх порівняно високу енергоємність, складність технологічних ліній, необхідність значної кількості води, наявність забруднених стоків, що потребують нейтралізації. На сушку, помел і фільтрацію продукту, термічну обробку фосфогіпсу витрачається близько 50 % капітальних витрат, більше 60 % затрат енергії. На кожен тону вміщується приблизно 750...780 кг вільної і кристалізаційної води, видалення якої пов'язано з витратою на сушку близько 100 кг ум. палива. Якщо сумарні витрати тепла при випалі природного гіпсового каменю складають при атмосферному тиску близько 900 МДж, а при автоклавній обробці 1400 МДж, то для рекомендованої технології фосфогіпсового в'язучого становлять, відповідно, близько 3000 МДж і 1700 МДж. При тепловій обробці суспензії в автоклаві витрати тепла при використанні природного гіпсового каменю складають 1918 МДж, а ФГ – 2057 МДж. Порівняльна енергетична ефективність останнього способу ускладнена необхідністю встановлення вакуумфільтру, який швидко зношується і піддається механічним ушкодженням.

Близько 30 років тому були проведені повні дослідження по переробці фосфогіпсу в ангідритові в'язучі [67] шляхом його випалу в печі довжиною 8 м при 600...1000 °С, отримано ангідритові

в'язучі, які при введенні 3 % вапна або MgO в 28-добовому віці набули міцності більше 20 МПа, а при введенні 0,5 % сульфату натрію міцність вдалося підвищити до 30 МПа.

Запропоновані й інші склади сировинної суміші для отримання ангідритових в'язучих із фосфогіпсу [68]. Але висока енергоємність, леткість флуору, висока вартість футерування печей при випалі фосфогіпсо-ангідритових в'язучих є причиною обмеження застосування цих технологій в промисловості.

Гіпсові в'язучі із фосфогіпсу  $\beta$ -модифікації, отримані за традиційною технологією, відрізняються великою водопо потребою –  $B/G = 0,8...1,0$  і низькою міцністю –  $1...3$  МПа [14, 58, 65], тому не придатні для виробництва високоякісних сухих будівельних сумішей. Зокрема, виробництво таких сумішей в АО "ИРГИЗ-ГИПС" було припинено в наслідок низької якості отриманих матеріалів і нерентабельності виробництва [34]. Теж саме сталося і з виробництвом сухих сумішей на основі в'язучого із фосфогіпсу  $\alpha$ -модифікації [34].

Наявність у фосфогіпсі значної кількості шкідливих домішок кислих речовин, залишків фосфорної і сірчаної кислот, сполук флуору та інших компонентів, наносить значну шкоду навколишньому середовищу, викликає забруднення ґрунтів, води, повітря.

Постійно зростають капітальні витрати на транспортування і складування фосфогіпсу, під відвали якого відводять значні ділянки родючих земель.

Деякі виробники для виготовлення фосфогіпсових в'язучих використовують фосфогіпс, який тривалий час зберігався у відвалах (20 років та більше) За такий термін відбувається природне очищення фосфогіпсу від кислих домішок, а також укрупнення і агрегація його часток. За даними Сумського НДІ МІНДІП, ФГВ отримане з відвального Сумського хімкомбінату характеризується міцністю при стиску понад 5 МПа.

М.А. Саницький, П.В. Новосад, С.В. Королько, Х. Б. Фішер та ін. [69-72] запропонували свою технологію виготовлення модифікованого фосфогіпсового в'язучого, що включає нейтралізацію відвального фосфогіпсу негашеним вапном, сушку, випал при температурі  $175...180$  °С, механоактивацію в'язучого у вібромліні разом з добавками модифікаторів – ЛСТ, С-3 та

полікарбоксилатів (FK та MF). Дослідниками доведено, що механічна активація фосфогіпсового в'язучого у вібраційних млинах дозволяє збільшити міцність в'язучого на 20...35%, в той час, як використання кульових млинів дозволяє збільшити міцність тільки на 8...15%.

Найбільший ефект зниження водопотреби був досягнутий при використанні додатків FK та MF – відповідно з 95 до 64 та 45%. Оптимальний вміст цих додатків у в'язучому за даними [69] становить відповідно 1,2 і 0,8 %. Таким чином, для модифікованих фосфогіпсових в'язучих вдалося досягти міцності при стиску 7...9 МПа, при згині 3...4 МПа, а міцність зразків, висушених до постійної маси становить 10...18 МПа. Методом експериментально-статистичного моделювання авторам вдалося досягнути міцності на стиск 13,2 МПа при величині питомої поверхні 1030 м<sup>2</sup>/кг і витраті полікарбоксилатного модифікатора FK 0,75 мас. %. Але така технологія є дуже витратною, так як вимагає використання надзвичайно тонкого помелу до одержання питомої поверхні понад 1000 м<sup>2</sup>/кг і передбачає витрати значної кількості полікарбоксилатного модифікатора FK – біля 0,8 мас. %.

В цілому, на даний момент, внаслідок високої енергоємності та нерентабельності виробництва, виготовлення в'язучих з фосфогіпсу і сухих сумішей на їх основі в Україні та інших країнах не набуло масового поширення. Потрібні нові розробки і пропозиції для того, щоб використання вторинних стратегічних ресурсів стало привабливим для інвесторів.

Незважаючи на значну кількість розроблених способів отримання напівгідратних і ангідритових в'язучих на основі фосфогіпсу і значні дослідження в цьому напрямку, залишається актуальною проблема розробки нових, простих і низькоенергоємних технологій отримання в'язучих із фосфогіпсу та виробів на його основі.

## **1.2. Розробка ефективного модифікатора гіпсових в'язучих**

### **1.2.1. Вибір і оптимізація складу модифікаторів гіпсових в'язучих**

Як відомо [5, 13], гіпсові в'язучі на основі β-напівгідрату характеризуються підвищеною водопотребою, що звичайно не



дозволяє одержувати будівельний гіпс високих марок. Суттєвого зменшення водопотреби  $\beta$ -напівгідрату можна досягнути двома способами:

- застосуванням жорстких сумішей, які ущільнюються з використанням вібрації або тиску;
- використанням ефективних розріджувачів–суперпластифікаторів.

Очевидно, що перший спосіб може бути використаний, переважно, при заводському виготовленні гіпсових виробів.

Відомі сучасні суперпластифікатори (1-ша група 1-го класу за ДСТУ Б В.2.7-65-97 або добавки 1-ї категорії) за пластифікуючою дією призначені, переважно, для використання в цементних системах – бетонах, розчинах. Введення таких добавок в гіпсові в'язучі виявилось малоефективним [23, 53], що підтверджено нашими дослідженнями (табл. 1.1). В процесі цих досліджень, зразки виготовлялися з в'язучого нормальної густоти (розплив тіста по Суттарду становив  $180 \pm 5$  мм). Зразки випробувано через 2 год після формування.

Добавки нового покоління типу Melment, які широко рекламуються як розріджувачі гіпсу, а також суперпластифікатори на основі поліакрилатних і полікарбоксилатних полімерів також не показали високої ефективності у гіпсовому розчині.

Як відомо, всі вищевказані пластифікатори ефективно працюють в цементних бетонах в умовах лужного середовища цементного тіста, яке створюється  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що виділяється при гідратації цементу. Виходячи з цих міркувань, Л.Й.Дворкін і А.В. Мироненко запропонували змішувати гіперпластифікатори на основі поліакрилатних або полікарбоксилатних полімерів з вапном у оптимальному співвідношенні, що дозволяє різко знизити водопотребу гіпсового в'язучого  $\beta$ -модифікації до  $\text{В}/\Gamma \leq 0,35$ .

Враховуючи вище наведені дані, подальші дослідження виконано з використанням добавки негашеного вапна, яке вводили разом з добавками-пластифікаторами у гіпсове тісто. В табл. 1.2–1.5 представлені результати випробувань гіпсового в'язучого з характерними представниками відомих пластифікуючих добавок, які розташовані послідовно, в порядку збільшення пластифікуючих властивостей добавок IV, III, II і I груп, згідно класифікації.

Величина водогіпсового відношення також підбиралась з умови досягнення розпливу тіста на приладі Суттарда не менше 180 мм.

Отримані результати свідчать про те, що пластифікатори IV, III і II груп (табл. 1.2–1.4), що діють за принципом електростатичного відштовхування часток гіпсу навіть із добавками вапна залишаються малоефективними по відношенню до гіпсове в'яжуче/водопотреба суттєво не зменшується, а, відповідно, міцність не зростає. З добавок I-ї групи високу ефективність у поєднанні з вапном показали тільки суперпластифікатори типу П (табл. 1.2–1.4) на основі поліакрилатів (Dynamon) та полікарбоксилатів (Melflux), які діють за рахунок стеричного ефекту, останній досягається за допомогою бічних поліефірних ланцюгів [54]. При цьому вміст добавок типу Dynamon повинен бути близько 0,66 % а Melflux – 0,6%. Кількість вапна (на CaO) повинна бути близько 2 % від маси в'яжучого. Подальше збільшення витрати добавок не призводить до значного збільшення пластифікуючих властивостей.

Виконані дослідження показали, що для досягнення високої міцності гіпсового в'яжучого і низьких показників водогіпсового відношення велике значення має спосіб приготування тіста в'яжучого і тривалість твердіння. Просте перемішування, згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-82-99, тобто отримання пластичного тіста за 30 секунд за допомогою ручного змішувача з трьох петель (ГОСТ 23789-79) при використанні гіпсу  $\beta$ -модифікації і поліфункціонального модифікатора вапно+Melflux дозволяє отримати пластичне тісто з розпливом по Суттарду 180 мм при значеннях  $V/\Gamma \geq 0,45$ . Міцність таких в'яжучих через 2 години твердіння, як було показано вище, не перевищує 5...6 МПа. При  $V/\Gamma \leq 0,35$ , навіть при наявності поліфункціонального модифікатора такий спосіб перемішування не можливий – суміш не перемішується.

Але при застосуванні інтенсивного "силового" перемішування і вищевказаного поліфункціонального модифікатора вапно+Melflux або вапно+Dynamon в оптимальному співвідношенні можна отримати високоміцні гіпсові в'яжучі при  $V/\Gamma \leq 0,35$  з міцністю 12...18 МПа через 2 години твердіння при стандартній консистенції. Таке інтенсивне перемішування доцільно здійснювати на змішувачах бігункового типу протягом 2...3 хв. Невеликі порції



в'язучого для лабораторних досліджень можна перемішувати вручну протягом 3...6 хв.

Таблиця 1.1

Вплив добавок на водопотребу і міцність гіпсового в'язучого

Дозування і тип пластифікатора	В/Г	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа		Міцність у висушеному стані, МПа	
		поч.	кін.	згин	стиск	згин	стиск
Без добавки	0,60	5	10	2,5	4,8	4,2	7,9
ЛСТ, 0,15 %	0,55	5	10	2,5	5,1	4,4	7,8
С-3, 0,7%	0,50	5	8	2,6	5,4	4,9	8,7
Dynamon SP3, 0,66 %	0,48	8	13	2,9	5,9	5,2	9,1
Melflux 1641F, 0,6 %	0,46	9	14	3,2	6,0	5,4	9,2
Melflux 2651F, 0,6%	0,42	24	34	3,2	6,2	5,7	9,7
Melment F10, 0,6%	0,55	8	13	2,7	5,0	5,4	7,7
Melment F15G, 0,6%	0,51	9	14	2,9	5,5	5,6	8,0



Таблиця 1.2

Властивості гіпсових в'язучих з комплексними добавками на основі пластифікаторів IV групи

Вид пластифікатора	Кільк. пластифікатора, %	Кільк. вапна, %	В/Г	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа	
				поч.	кін.	згин	стиск
ГКЖ-10	0,15	1	0,60	7	12	2,7	4,9
ГКЖ-10	0,15	2	0,59	7	13	2,6	4,8
ГКЖ-11	0,25	2	0,63	9	15	2,4	4,3
ЩСПК	0,30	2	0,58	6	11	3,3	5,1
ЩСПК	0,50	2	0,59	6	13	2,7	5,0
Мило-нафт	0,30	2	0,57	8	12	2,8	5,1

Таблиця 1.3

Властивості гіпсового в'язучого з комплексними добавками на основі пластифікаторів III групи

Вид пластифікатора	Кільк. пластифікатора, %	Кільк. вапна, %	В/Г	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа	
				поч.	кін.	згин	стиск
ЛСТ	0,15	1	0,58	5	10	2,4	4,7
ЛСТ	0,30	1	0,57	6	13	2,7	4,9
ЛСТ	0,30	2	0,57	7	14	3,2	5,0
ПДК	0,60	1	0,60	10	18	2,7	4,9
ПДК	1,00	2	0,58	12	19	2,8	5,1
УПБ	0,3	2	0,57	8	14	3,1	5,0



Таблиця 1.4

Властивості гіпсового в'язучого з комплексними добавками на основі пластифікаторів II групи

Вид пластифікатора	Кільк. пластифікатора, %	Кільк. вапна, %	В/Г	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа	
				поч.	кін.	згин	стиск
ЛСТМ-2	0,15	1	0,57	7	11	3,2	5,2
ЛСТМ-2	0,15	2	0,57	8	12	3,1	5,1
ЛСТМ-2	0,30	1	0,56	8	14	2,9	5,3
ЛСТМ-2	0,30	2	0,56	9	16	3,4	5,3
АПІ	0,6	1	0,57	11	17	3,3	5,2
АПІ	1,0	2	0,56	13	18	3,3	5,3

Таблиця 1.5

Властивості гіпсового в'язучого з комплексними добавками на основі пластифікаторів I групи

Вид пластифікатора	Кільк. пластифікатора, %	Кільк. вапна, %	В/Г	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа	
				поч.	кін.	згин	стиск
Dynamon SP3	0,22	2	0,45	8	12	3,9	6,8
Dynamon SP3	0,44	2	0,40	10	13	4,3	8,8
Dynamon SP3	0,66	1	0,40	12	15	4,8	9,7
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	22	25	6,9	12,6
Dynamon SP3	0,88	2	0,34	23	26	6,8	13,0
Dynamon SP3	0,88	3	0,34	24	27	7,0	12,9
Dynamon SP3	1,10	3	0,35	24	28	6,7	12,4



Melflux 1641F	0,2	1	0,45	12	14	5,9	11,1
Melflux 1641F	0,4	2	0,38	15	18	6,3	11,8
Melflux 1641F	0,6	2	0,32	20	23	8,2	16,1
Melflux 1641F	0,6	2	0,31	19	22	9,0	17,9
Melflux 1641F	0,6	3	0,32	24	26	8,3	15,6
Melflux 2651F	0,4	1	0,41	34	38	5,2	10,1
Melflux 2651F	0,4	2	0,40	36	39	5,1	9,9
Melflux 2651F	0,6	2	0,30	44	48	9,2	18,1
Melflux2 651F*	0,6	2	0,30	40	45	9,8	19,3
Melflux 2651F	0,7	3	0,31	48	52	9,1	17,8
Melment F10	0,6	2	0,52	6	13	3,9	6,6
Melment F10	0,8	3	0,51	9	14	3,9	6,8
Melment F15G,	0,6	1	0,57	7	14	3,2	5,2
Melment F15G,	0,8	2	0,55	8	15	3,6	5,4
C-3	0,5	1	0,55	4	8	2,7	5,1
C-3	0,5	2	0,55	4	10	2,6	5,1
C-3	1,0	2	0,53	5	12	2,8	5,2
C-3	1,0	3	0,52	7	13	2,9	5,4

\*в'язуче, яке отримане шляхом спільного помелу у кульових млинах добавок суперпластифікаторів, негашеного вапна і гіпсу



Дослідженнями виявлено, що високоміцні модифіковані гіпсові в'язучі доцільно отримувати шляхом спільного помелу у кульових млинах добавок суперпластифікаторів, негашеного вапна і гіпсу (табл. 1.5). Міцність такої гіпсової суміші на 5...10 % перевищує міцність таких в'язучих, отриманих шляхом простого перемішування компонентів. При цьому прискорюється процес перемішування з водою (на 1...2 хв) і швидше досягається ефект гіперпластифікації.

Таким чином, добавки суперпластифікатори I-ї групи на основі сульфітованих нафталіноформальдегідних поліконденсатів (типу С-3) та добавки на основі сульфітованих меламінформальдегідних поліконденсатів (типу Melment), а також, добавки II–IV груп, що діють за принципом електростатичного відштовхування і при додаванні вапна залишаються малоєфективними по відношенню до гіпсових в'язучих (табл. 1.5). Водопотреба таких в'язучих з комплексними добавками суттєво не зменшується, а відповідно міцність не зростає. Лише добавки типу П, що діють за рахунок стеричного ефекту можуть бути ефективно модифіковані вапном.

Лужне середовище в твердіючому гіпсовому в'язучому може бути створене не тільки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (вапном), але й їдкими лугами – сполуками металів I-ї групи періодичної системи Д.І.Менделєєва: наприклад  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , та ін. Результати досліджень представлені в табл. 1.6.

Використання лужних сполук на основі натрію, як свідчать отримані дані (табл. 1.6), не сприяє помітному позитивному ефекту модифікації пластифікаторів всіх чотирьох груп, і тому цей напрямок був визнаний не перспективним.

Таким чином, доцільним є використання системи гіпсове в'язуче+комплексний модифікатор, що містить вапно та суперпластифікатори на основі поліакрилатних або полікарбоксилатних полімерів. З цих двох типів суперпластифікаторів для виготовлення сухих будівельних сумішей більш зручними є суперпластифікатори на основі полікарбоксилатних полімерів, типу Melflux, які виготовляють у вигляді порошків, в той час як суперпластифікатори типу Дупапон – у вигляді рідини.



Таблиця 1.6

Властивості гіпсового в'язучого з комплексними добавками на основі пластифікаторів IV - I груп і лужних модифікаторів

Пласти- фікатор	Лужна добавка	В/Г	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа	
			поч.	кін.	згин	стиск
ГКЖ-11 (0,25 %)	NaOH (0,1%)	0,61	5	11	2,7	4,9
ГКЖ-11 (0,25 %)	NaOH (2%)	0,60	6	10	2,6	4,8
ГКЖ-11 (0,25%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2 %)	0,62	7	11	2,8	5,0
ЩСПК (0,3%)	NaOH (0,1%)	0,57	6	12	2,5	4,6
ЩСПК (0,5%)	NaOH (2%)	0,58	7	13	2,7	4,4
ЩСПК (0,5%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	0,59	5	10	2,3	4,8
Милонафт (0,3%)	NaOH (2%)	0,55	9	15	3,1	4,9
Милонафт (0,3%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0,1%)	0,53	7	12	3,3	5,1
ЛСТ (0,3%)	NaOH (0,1%)	0,54	8	15	2,9	5,3
ЛСТ (0,3%)	NaOH (2%)	0,51	9	14	3,2	5,0
ЛСТ (0,3%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	0,51	9	14	3,2	5,0
ПДК (1%)	NaOH (0,1%)	0,54	11	16	2,8	5,2
ПДК (1%)	NaOH (2%)	0,55	13	16	3,2	5,1
ПДК (1%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0,1%)	0,60	13	16	3,3	5,0



УПБ (0,3%)	NaOH (0,1%)	0,56	10	15	3,5	5,2
УПБ (0,3%)	NaOH (2,1%)	0,57	12	17	3,7	5,3
УПБ (0,3%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	0,58	8	12	3,3	5,1
ЛСТМ-2 (0,3%)	NaOH (0,1%)	0,54	9	14	3,6	5,2
ЛСТМ-2 (0,3%)	NaOH (2%)	0,54	11	15	3,3	5,1
ЛСТМ-2 (0,3%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	0,54	7	10	2,9	5,4
АПЛ (1%)	NaOH (0,1%)	0,55	13	17	3,1	5,1
АПЛ (1%)	NaOH (2%)	0,54	14	18	3,0	5,2
АПЛ (1%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	0,55	11	16	3,3	5,3
DynamonSP3 (0,66%)	NaOH (0,1%)	0,46	9	13	3,4	5,9
DynamonSP3 (0,66%)	NaOH 2,0	0,48	11	15	3,3	5,8
DynamonSP3 (0,66%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2,0%)	0,45	8	12	3,5	5,7
Melflux 1641F (0,6%)	NaOH 0,1	0,47	8	12	3,2	5,5
Melflux 2651F (0,6%)	NaOH (0,1%)	0,46	21	24	3,3	5,9
Melflux 2651F (0,6%)	NaOH (2%)	0,45	23	26	3,5	5,8
Melflux 2651F (0,6%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	0,46	20	23	3,5	5,7

Для уточнення впливу комплексної добавки вапно+Melflux і масового співвідношення Melflux/Вапно було реалізовано трьохрівневий типовий двофакторний план [79]. Досліджені



фактори змінювалися в діапазоні: Melflux/вапно:  $x_1=0,2\pm 0,5$ ; сумарний вміст вапно+Melflux:  $x_2= 3,5\pm 1\%$ . Результати виконаних експериментів наведені в табл. 1.7.

Таблиця 1.7

Матриця планування експерименту і результати досліджень

Кодовані значення факторів		Вміст компонентів, %			В/Г	Міцність на стиск у віці 2 год, МПа
$x_1$	$x_2$	ГВ	Melflux 1641 F	Вапно негашене		
+1	+1	95,5	0,9	3,6	0,31	18,2
+1	-1	97,5	0,5	2	0,31	16,5
-1	+1	95,51	0,59	3,9	0,37	13,5
-1	-1	97,5	0,33	2,17	0,42	10,12
+1	0	96,5	0,7	2,8	0,35	12,8
-1	0	96,5	0,46	3,04	0,39	11,41
0	+1	95,5	0,75	3,75	0,34	10,7
0	-1	97,5	0,42	2,08	0,39	11,85
0	0	96,5	0,58	2,92	0,36	12,8
0	0	96,5	0,58	2,92	0,36	12,9
0	0	96,5	0,58	2,92	0,36	12,8

На основі експериментальних даних у заданому інтервалі змін кількісного співвідношення добавок вапна та полікарбоксилату з допомогою математичної обробки одержана регресійна залежність (1.1) міцності при стиску модифікованого гіпсового в'язучого через 2 год ( $R_{ст}^{2год}$ , МПа):

$$R_{ст}^{2год} = 11,98 + 2,08x_1 + 0,66x_2 + 1,39x_1^1 + 0,56x_2^2 - 0,42x_1x_2 \quad (1.1)$$

На рис. 1.1 показано вплив вмісту комплексного модифікатора при різному співвідношенні Melflux/вапно=0,15-0,25. Найвища

міцність на стиск через 2 год – 16 МПа, спостерігається при відношенні  $Melflux/вапно=0,25$ , за таких умов всі криві  $вапно+Melflux=2,5;3,5;4,5\%$  сходяться практично в одній точці. Аналіз отриманого рівняння (рис.1.1) дає можливість стверджувати, що введення комплексного модифікатора в досліджену інтервалі дозувань, дозволяє збільшити міцність гіпсу при стиску через 2 год в 2-3 рази (5-6 МПа – будівельний гіпс; 10-16 МПа – гіпс із комплексною добавкою), відповідно знизити водогіпсове відношення при стандартній консистенції (180-220 мм) з 0,57 до 0,31. Оптимальний вміст комплексного модифікатора  $вапно+Melflux$  складає близько 2,5 – 3,5 %.

Важливою експлуатаційною характеристикою в'язучих є кінетика зміни міцності каменя в'язучого у часі. В табл. 1.8. представлені дослідження зміни міцності зразків модифікованого гіпсового в'язучого при тривалому зберіганні його в повітряно сухих умовах.

Порівнюючи дані табл. 1.5 і 1.7 помітно, що за першу добу твердіння на повітрі спостерігається невелике зниження міцності у порівнянні з міцністю через дві години твердіння, що можна пояснити відомими процесами перекристалізації  $\beta-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  [2]. Е.Є. Сегалова і П.О. Ребіндер показали, що в процесі перекристалізації гіпсу, насамперед, розчиняються термодинамічно нестійкі контакти між окремими кристалами, це викликає деяке зменшення міцності. В подальшому, при зберіганні на повітрі, по мірі поступового зневоднення спостерігається збільшення міцності каменя в'язучого. Помітної втрати міцності при цьому вже не прослідковується. Міцність висушених до постійної маси зразків в 1,5...2 рази перевищує міцність зразків після першої доби твердіння на повітрі.

Ефект модифікації полікарбосилату вапном можна пояснити тим, що при взаємодії суперпластифікаторів типу  $Melflux$  з вапном, відбувається модифікація полікарбосилатного ефіру шляхом заміщення в активних радикалах цієї сполуки ( $CO_2Na$ ) іонів  $Na^+$  на іони  $Ca^{2+}$ . Ймовірна схема модифікації вапном пластифікаторів типу П, що діють за рахунок стеричного ефекту, показана на прикладі полікарбосилатного ефіру на рис.1.2. Подібний процес спостерігається і при використанні цієї добавки в цементних розчинах і бетонах, в яких вапно виділяється при



гідратації цементу, у гіпсових же розчинах, за відсутності лужного середовища, вищевказана модифікація Melflux, без додаткового введення вапна неможлива. В той же час було здійснено модифікування поліакрилатних та полікарбоксилатних суперпластивікаторів лужними сполуками натрію, але вони виявились неефективними, тому що при цьому хімічна природа активних радикалів не могла бути зміненою.

Таблиця 1.8

Кінетика зміни міцності каменя модифікованого гіпсового в'язучого у часі

Вид пластифікатора	Кільк. пластифікатора, %	Кільк. вапна, %	В/Г	Тривалість зберігання, діб	Міцність, МПа	
					згин	стиск
Dynamon SP3	0,44	2	0,40	1	4,2	8,6
Dynamon SP3	0,44	2	0,40	3	5,7	10,9
Dynamon SP3	0,44	2	0,40	7	6,9	12,4
Dynamon SP3	0,44	2	0,40	28	7,3	14,0
Dynamon SP3	0,44	2	0,40	у висушеному стані	7,7	14,8
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	1	6,7	12,4
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	3	8,6	15,6
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	7	9,8	17,7
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	28	11,9	20,4
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	у висушеному стані	12,5	21,2



Melflux 1641F	0,40	2	0,38	1	6,1	11,5
Melflux 1641F	0,40	2	0,38	3	8,2	13,3
Melflux 1641F	0,40	2	0,38	7	8,8	14,9
Melflux 1641F	0,40	2	0,38	28	9,1	16,8
Melflux 1641F	0,40	2	0,38	у висушеному стані	9,7	18,8
Melflux 1641F	0,60	2	0,32	1	8,0	15,7
Melflux 1641F	0,60	2	0,32	3	10,5	18,7
Melflux 1641F	0,60	2	0,32	7	12,3	20,1
Melflux 1641F	0,60	2	0,32	28	13,9	23,1
Melflux 1641F	0,60	2	0,32	у висушеному стані	14,5	24,8
Melflux 2651F	0,60	2	0,30	1	9,1	18,0
Melflux 2651F	0,60	2	0,30	3	11,2	20,3
Melflux 2651F	0,60	2	0,30	7	13,1	22,5
Melflux 2651F	0,60	2	0,30	28	14,2	24,7
Melflux 2651F	0,60	2	0,30	у висушеному стані	14,8	26,4

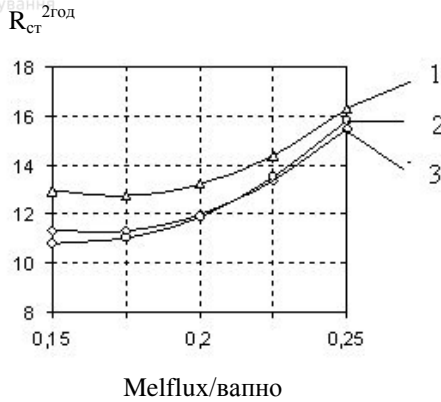


Рис. 1.1. Залежності міцності при стиску гіпсового в'язучого через 2 год ( $R_{ct}^{2год}$ , МПа) від вмісту комплексного модифікатора Melflux/вапно:

- 1 – вапно + Melflux=4,5 %;
- 2 – вапно + Melflux=3,5 %;
- 3 – вапно + Melflux=2,5 %

Комплексна добавка вапно+Melflux впливає не тільки на водопотребу і міцність в'язучого, але й на строки тужавлення. Застосування комплексного модифікатора в оптимальному співвідношенні сприяє строкам тужавлення в межах 18...25 хв, а при введенні в гіпсові системи лише добавки Melflux 2651F – 50...70 хв. При введенні добавки вапно+Dynamon SP3 строки тужавлення гіпсового розчину знаходяться в межах 15...20 хв. Таким чином, модифіковані гіпсові в'язучі можна віднести до в'язучих повільного твердіння згідно з ДСТУ Б В.2.7-82-99.

В якості модифікатора може бути використане як негашене мелене, так і гашене (гідратне) вапно. Дослідженнями не виявлено суттєвих відмінностей в технічній ефективності цих видів вапна, але гашене вапно зручніше зберігати і пластифікуючий ефект комплексної добавки Вапно+Melflux при перемішуванні з гіпсом і водою досягається швидше.

Отже, комплексні модифікатори у складі негашене або гашене вапно (2% на CaO) + добавки-суперпластифікатори I-ї групи на основі поліакрилатів (Dynamon SP3) або полікарбоксилатів (Melflux 1641F чи Melflux 2651F) є ефективними



гіперпластифікаторами гіпсу, які дозволяють зменшити водопотребу гіпсового розчину до  $V/\Gamma=0,35\dots0,31$  і збільшити міцність гіпсового каменю від 5...6 до 12...18 МПа, тобто отримати із рядового низькоміцного гіпсу  $\beta$ -модифікації високоміцне в'яжуче, міцність якого наближається до міцності гіпсу  $\alpha$ -модифікації.

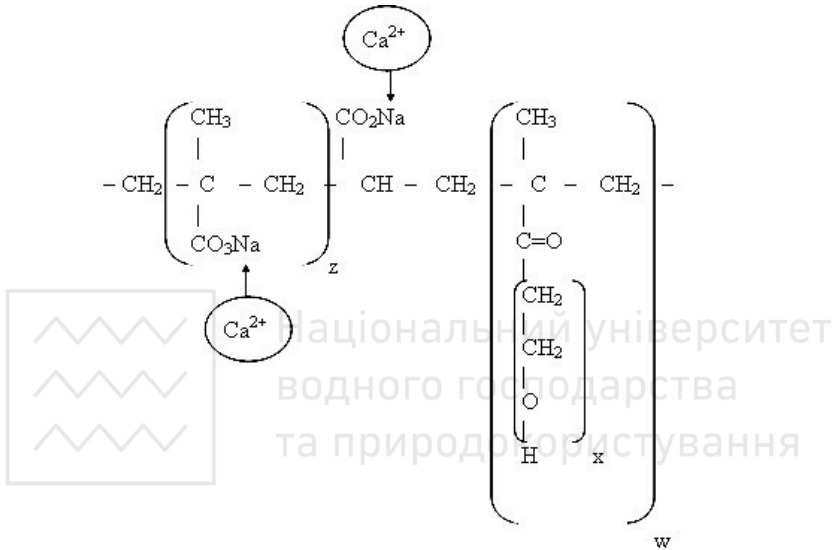


Рис. 1. 2. Гіпотетична схема зображення процесу модифікації полікарбоксилатного ефіру вапном

### 1.2.2. Вплив добавок-модифікаторів на властивості фосфогіпсових в'яжучих

Визначення технологічних параметрів отримання фосфогіпсових в'яжучих було здійснено в два етапи. На першому – вивчено параметри виробництва (нейтралізація, теплова обробка і помел) немодифікованого фосфогіпсового в'яжучого. На другому етапі – досліджено вплив добавок-модифікаторів на властивості фосфогіпсових в'яжучих і визначено оптимальний склад модифікованого в'яжучого.



Для вибору технологічних параметрів дегідратації відвального фосфогіпсу, виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом В<sub>3</sub> [79]. Умови планування експерименту, матриця і результати досліджень наведені в табл. 1.9 та 1.10. Нейтралізацію фосфогіпсу здійснено вапняним молоком шляхом механічного перемішування. Для повної нейтралізації фосфогіпсу і забезпечення його достатньої однорідності, нейтралізовану сировину витримували протягом 1-3 доби (магазинували). Перед випалом фосфогіпсу було виконано його сушіння до залишкової вологості – 1-2%, температура сушіння не перевищувала 100 °С. Тривалість випалу була постійною і складала 2 год. Помел в'яжучого відбувався в лабораторному кульовому млині.

На основі експериментальних даних отримано рівняння регресії міцності на стиск фосфогіпсового в'яжучого (табл. 1.11) через 2 год і після висушування (рис. 1.2 – 1.3).

Як видно з рис. 1.3, оптимальна температура випалу фосфогіпсу на напівгідратне в'яжуче складає 150-160 °С. Оптимальний вміст вапна в перерахунку на активне СаО становить близько 3 %. З підвищенням тонкості помелу – міцність зростає при незначному збільшенні водопотреби. При оптимальних параметрах випалу і достатній тонкості помелу, можливе отримання фосфогіпсових в'яжучих марок ГВФ-2, ГВФ-3 згідно ДСТУ Б В.2.7-4-93.

Таблиця 1.9

Умови планування експерименту

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вигляд	Кодований вигляд	-1	0	+1	
Температура термообробки, °С	$x_1$	120	150	180	30
Процентний вміст вапна, %	$x_2$	1	2	3	1
Залишок на ситі № 02, %	$x_3$	5	15	25	10



Матриця планування та результати експерименту

Кодовані значення факторів			Значення вихідних параметрів	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$R_{ст}^{2 год}, \text{МПа}$	$R_{ст}^{сух}, \text{МПа}$
+1	+1	+1	2,8	5,4
+1	+1	-1	3,2	6,3
+1	-1	+1	1,7	4,6
+1	-1	-1	2,5	5,2
-1	+1	+1	1,6	4,6
-1	+1	-1	2,2	5,6
-1	-1	+1	0,8	4,1
-1	-1	-1	1,7	4,7
+1	0	0	3,0	5,8
-1	0	0	2,0	5,2
0	+1	0	3,1	6,0
0	-1	0	2,3	5,2
0	0	+1	2,7	5,4
0	0	-1	3,4	6,2
0	0	0	3,2	5,9
0	0	0	3,1	5,7
0	0	0	3,3	5,8

Таблиця 1.11

Рівняння регресії міцності на стиск немодифікованого  
фосфогіпсового в'язучого

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на стиск у віці 2 год, МПа	$R_{ст}^{2 год} = 3,1 + 0,5x_1 + 0,4x_2 - 0,3x_3 - 0,6x_1^2 - 0,4x_2^2 - 0,04x_3^2$ (1.2)
Міцність на стиск у висушеному стані, МПа	$R_{ст}^{сухе} = 5,9 + 0,3x_1 + 0,4x_2 - 0,4x_3 - 0,4x_1^2 - 0,3x_2^2 - 0,09x_3^2$ (1.3)

Під час помелу фосфогіпсового в'язучого в кульовому млині відбувається інтенсивне агрегування частинок в'язучого і його налипання на мелючі тіла, тому для помелу фосфогіпсового в'язучого бажано застосовувати апарати в яких процес подрібнення відбувається без суттєвого накопичення електростатичних зарядів. Такими агрегатами можуть бути валкові млини, дезінтегратори та ін.

Особливістю фосфогіпсового в'язучого, отриманого в апаратах, що сполучаються з атмосферою, є підвищена водопотреба. Це пояснюється високою питомою поверхнею частинок  $\beta$ -напівгідрату, що утворюється, а також значним вмістом розчинного ангідриду. Тому для підвищення міцності фосфогіпсового в'язучого необхідне введення добавок суперпластифікаторів.

Досліджено також вплив водогіпсового відношення на міцність фосфогіпсового в'язучого. Результати дослідів наведені на рис. 1.4. Згідно отриманих даних – зменшення В/Г з 0,7 до 0,5 дозволяє суттєво збільшити міцність фосфогіпсу. Залежність фосфогіпсу від водогіпсового відношення можна апроксимувати формулою:

$$R = A \left( \frac{B}{\Gamma} \right)^k \quad (1.4)$$

За експериментальними даними можна прийняти:  $A \approx 0,63$ ,  $k \approx -1,25$ .

Таким чином, проведені дослідження показали, що для нейтралізації фосфогіпсу можна використовувати вапно або портландцемент в кількості 2-3 %, оптимальна температура випалу фосфогіпсу – 150-160 °С, тонкість помелу повинна відповідати залишку на ситі №02 в межах 5... 0%, за таких умов можливе отримання фосфогіпсове в'язуче марок ГВФ-2, ГВФ-3.

Обґрунтування оптимальної температури дегідратації фосфогіпсу проведено шляхом термогравіметричного аналізу, який виконано за умов тривалого нагрівання проби фосфогіпсу протягом 23 годин в інтервалі температур від 20 до 750°С (рис. 1.5), а також шляхом вимірювання зміни електричного опору при нагріванні на приладі типу Е6-3 (рис. 1.6).

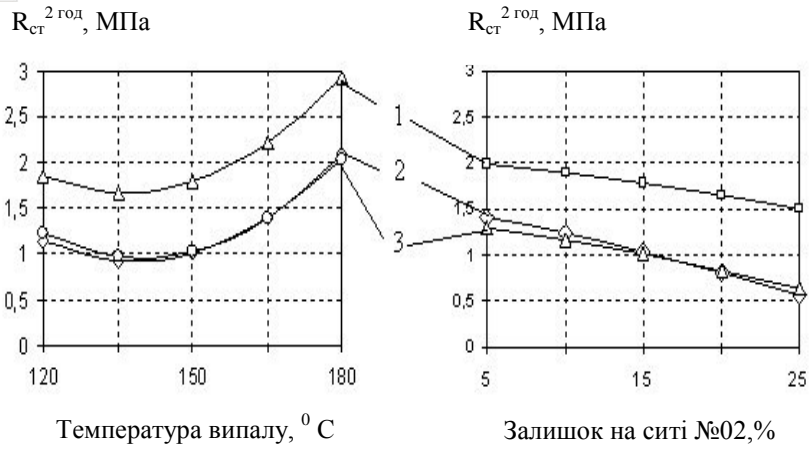


Рис.1.3. Залежності міцності на стиск ( $R_{ст}^{2 год}$ , МПа) немодифікованого фосфогіпсового в'язучого у віці 2 год від температури випалу ( $^{\circ}C$ ) та тонкості помелу, % при вмісті вапна негашеного: 1 – 3%; 2 – 2%; 3 – 1%

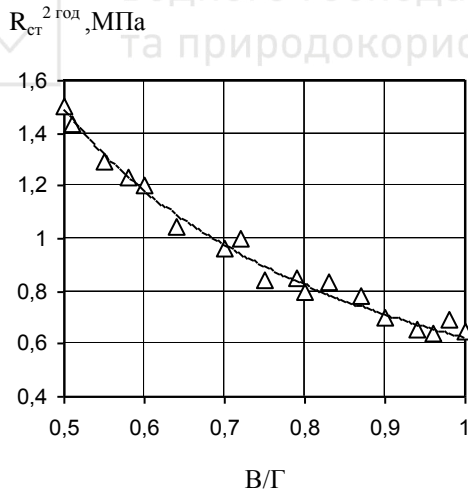


Рис. 1.4. Залежність міцності на стиск ( $R_{ст}^{2 год}$ , МПа) у віці 2 год немодифікованого фосфогіпсового в'язучого від водогіпсового відношення (залишок на ситі №02 – 15%, температура випалу  $160^{\circ}C$ , вміст вапна 2%)



Дослідженнями встановлено, що втрата фізичної вологи відбувається протягом чотирьох годин при максимальній температурі  $50^{\circ}\text{C}$ , при температурі  $90^{\circ}\text{C}$  розпочинається перетворення дигідрату в напівгідрат. Поступове збільшення температури до  $120\text{--}170^{\circ}\text{C}$  (рис. 1.5) практично не приводить до подальшої втрати кристалізаційної води. В'яжучі властивості суттєво проявляються тільки після випалу при температурі не менше  $140^{\circ}\text{C}$  ( $R_{\text{ст}} \geq 0,2\text{--}0,3$  МПа), що може бути пояснено зміною морфології напівгідрату сульфату кальцію та фосфатних сполук. При температурі близько  $200^{\circ}\text{C}$  відмічено подальшу дегідратацію фосфогіпсу з поступовим переходом його в ангідрит, область існування напівгідрату обмежується температурами  $90\text{--}170^{\circ}\text{C}$ .

Термогравіметричні дослідження підтверджуються результатами вимірювань зміни електричного опору при нагріванні (рис. 1.6). Згідно отриманих даних, при нагріванні спостерігається падіння електроопору, що можна пояснити збільшенням рухливості вологи у фосфогіпсі при нагріванні. Далі відбувається стабілізація величини електричного опору при температурі близько  $75^{\circ}\text{C}$  (доки у фосфогіпсі є фізично зв'язана вода), після чого знову спостерігається різке його падіння до температури  $115^{\circ}\text{C}$ . Мінімальна величина електричного опору стабілізується при  $115\text{--}130^{\circ}\text{C}$ , при такій температурі, очевидно, закінчується дегідратація дигідрату і утворення  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . В межах температурного інтервалу  $130\text{--}180^{\circ}\text{C}$  починається перехід  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  у зневоднену форму  $\beta$ -напівгідрату, що відображено на рис. 1.6 як різке зростання електричного опору, після чого величина електричного опору стабілізується на максимальному рівні.

Таким чином, можна зробити висновок, що термогравіметричні дослідження, а також вимірювання зміни електричного опору при нагріванні підтвердили, що оптимальна температура випалу фосфогіпсу близька до  $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ .

Роботами ряду дослідників показана можливість певного зниження водопотреби фосфогіпсового в'яжучого введенням різних добавок-пластифікаторів, однак ефект їхнього використання порівняно невеликий [23].

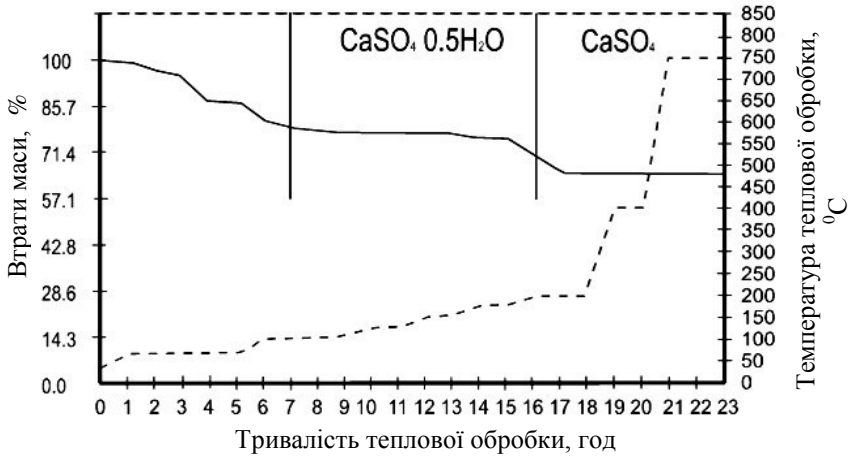


Рис. 1.5. Графік теплової обробки фосфогіпсу:

— температура теплової обробки;  
- - - втрата маси



Рис. 1.6. Зміна електричного опору в процесі теплової обробки зразків фосфогіпсу при тривалості зберігання у відвалах протягом 10 років



Автори монографії показали, що найбільш ефективною добавкою для фосфогіпсового і гіпсового в'язучих є комплексна поліфункціональна добавка – суміш полікарбоксилатного (Melflux) або поліакрилатного (Dunapon) суперпластифікатора і вапна у оптимальному співвідношенні.

Методом математичного моделювання експерименту досліджено властивості модифікованого фосфогіпсового в'язучого: оптимальний вміст добавки полікарбоксилатного пластифікатора Melflux 1641F і вапна. Перемішування тіста в'язучого здійснено по ДСТУ Б В.2.7-82-99. В процесі досліджень, зразки виготовляли із в'язучого нормальної консистенції (розплив тіста на приладі Суттарда -  $180 \pm 5$  мм). Умови планування експерименту приведені в табл. 1.12, матриця планування – в табл. 1.13.

На основі експериментальних даних у заданому інтервалі змін кількісного співвідношення добавок вапна та полікарбоксилату з допомогою математичної обробки одержана регресійна залежність (1.5) міцності при стиску модифікованого фосфогіпсового в'язучого у віці 2 год ( $R_{cm}^{2год}$ , МПа):

$$R_{cm}^{2год} = 4,61 + 0,33x_1 + 0,31x_2 - 0,1x_1^2 + 0,47x_2^2 \quad (1.5)$$

Встановлено, що оптимальна кількість поліфункціонального модифікатора фосфогіпсового в'язучого, що вміщує вапно+Melflux, знаходиться в межах 3,3-3,7 %, при відношенні Melflux/вапно=0,28-0,31. При цьому із зменшенням сумарного вмісту вапна і добавки полікарбоксилатного пластифікатора дещо зростає їх оптимальне масове відношення. Міцність в'язучого, перемішаного за допомогою стандартного ручного змішувача з трьох петель, не перевищує 6 МПа через 2 години твердіння при значеннях В/Г  $\approx 0,45 \dots 0,55$ .

Подальшими дослідженнями показано, що для досягнення високої міцності фосфогіпсового в'язучого, як і гіпсового, і низьких значень водогіпсового відношення для отримання стандартної консистенції, велике значення має спосіб приготування (перемішування) тіста в'язучого і тривалість твердіння.

Просте перемішування, згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-82-99, тобто отримання пластичного тіста за 30 секунд за допомогою ручного змішувача з трьох петель при використанні гіпсу  $\beta$ -модифікації і полі функціонального модифікатора вапно+Melflux



Таблиця 1.12

Умови планування експерименту

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вигляд	Кодований вигляд	-1	0	+1	
Melflux/вапно	$x_1$	0,19	0,25	0,31	0,06
вапно+Melflux, %	$x_2$	2,1	2,9	3,7	0,8

Таблиця 1.13

Матриця планування експерименту і результати досліджень

Кодовані значення факторів		Витрати компонентів, %		В/Г	Розлив по Сутарду, мм	Строки тужавлення, хв		$R_{ст}^{2год}$ , МПа
$x_1$	$x_2$	Melflux	вапно негашене			поч.	кін.	
+1	+1	0,9	3,6	0,37	220	20	26	5,5
+1	-1	0,5	2	0,42	210	17	21	5,4
-1	+1	0,59	3,9	0,42	210	16	20	5,2
-1	-1	0,33	2,17	0,5	195	14	19	4,04
+1	0	0,7	2,8	0,4	210	18	21	4,84
-1	0	0,46	3,04	0,48	210	15	19	4,5
0	+1	0,75	3,75	0,39	220	17	22	5,45
0	-1	0,42	2,08	0,47	195	15	19	4,85
0	0	0,58	2,92	0,42	220	16	21	4,55
0	0	0,58	2,92	0,42	220	16	22	4,58
0	0	0,58	2,92	0,42	220	15	21	4,56



дозволяє отримати пластичне тісто з розпливом по Суттарду 180 мм при значеннях  $V/\Gamma \geq 0,45$ . Міцність таких в'язучих через 2 год твердіння як було показано вище не перевищує 5...6 МПа (табл. 1.13).

Але при застосуванні інтенсивного „силового“ перемішування і вищевказаного поліфункціонального модифікатора вапно+Melflux або вапно+Dynamon в оптимальному співвідношенні можна отримати високоміцні фосфогіпсові в'язучі при  $V/\Gamma \leq 0,35$ . (табл. 1.14). Таке інтенсивне перемішування доцільно здійснювати на змішувачах бігункового типу протягом 2...3 хвилин. Невеликі порції в'язучого для лабораторних досліджень можна змішувати вручну протягом 3...6 хв. Отримане фосфогіпсове тісто характеризується розпливом по Суттарду 180...220 мм і строками тужавлення 18...25 хв.

Витрата вапна у складі поліфункціонального модифікатора, для отримання — максимальної міцності фосфогіпсового в'язучого і, відповідно, мінімальної його водопотреби, є дещо більшою, ніж для гіпсових в'язучих - 3% на CaO у порівнянні з 2% (табл. 1.13). Таке зростання витрати вапна можна пояснити необхідністю забезпечення надійної нейтралізації кислих домішок у фосфогіпсі.

Комплексна добавка вапно+Melflux впливає не тільки на водопотребу і міцність фосфогіпсового в'язучого, але й на строки тужавлення. При використанні в цій комплексній добавці Melflux 1641F в оптимальному співвідношенні строки тужавлення знаходяться в межах 18...25 хв, а Melflux 2651F – 50...70 хв. Для добавки вапно+Dynamon SP3 строки тужавлення становлять 15...20 хв (табл. 1.13).

Отже, модифіковані фосфогіпсові в'язучі можна віднести до гіпсових в'язучих повільного твердіння згідно з ДСТУ Б В.2.7-82-99.

В цілому, отримані результати випробування міцності гіперпластифікованого фосфогіпсового в'язучого у віці 1 доби (1.14) подібні до показників міцності гіперпластифікованого гіпсового в'язучого (через 2 год твердіння) з незначними зменшеннями міцності на 1...2 МПа. Але, як показано нашими дослідженнями, важливою особливістю гіперпластифікованих в'язучих на основі фосфогіпсу є чітко виражена тенденція до зростання міцності у часі протягом 1...2 діб на 80...100%, в



подальшому також зберігається тенденція до підвищення міцності, яка досягає максимальних значень для висушених зразків 20-22 МПа (табл. 1.14).

Таблиця 1.14

Кінетика зміни міцності каменя модифікованого  
фосфогіпсового в'язучого у часі

Вид пластифікатора	Кількість пластифікатора, %	Кількість вапна (на СаО), %	В/Г	Тривалість зберігання, діб	Міцність, МПа	
					Згин	Стиск
Dynamon SP3	0,66	3	0,34	2 години	4,2	7,1
Dynamon SP3	0,66	3	0,34	1 доба	7,5	13,1
Dynamon SP3	0,66	2	0,34	1 доба	6,9	11,2
Dynamon SP3	0,66	3	0,34	3 доби	8,3	14,4
Dynamon SP3	0,66	3	0,34	7 діб	8,8	16,7
Dynamon SP3	0,66	3	0,34	28 діб	10,5	19,9
Dynamon SP3	0,66	3	0,34	у висушеному стані	11,6	20,2
Melflux 1641F	0,60	3	0,32	2 години	4,7	8,8
Melflux 1641F	0,60	3	0,32	1 доба	7,9	15,8
Melflux 1641F	0,60	3	0,32	3 доби	9,2	17,7



продовження табл. 1.14

Melflux 1641F	0,60	3	0,32	7 діб	10,3	19,4
Melflux 1641F	0,60	3	0,32	28 діб	11,7	21,6
Melflux 1641F	0,60	3	0,32	у висушеному стані	12,6	22,3
Melflux 2651F	0,60	3	0,31	2 години	4,8	9,1
Melflux 2651F	0,60	3	0,31	1 доба	8,7	16,0
Melflux 2651F	0,60	3	0,31	3 доби	9,8	18,3
Melflux 2651F	0,60	3	0,31	7 діб	10,8	20,4
Melflux 2651F	0,60	3	0,31	28 діб	12,5	22,7
Melflux 2651F	0,60	3	0,31	у висушеному стані	13,4	24,3

Зразки модифікованих фосфогіпсових в'язучих через 2 год твердіння досягають 7...9 МПа, а через 1 добу – до 16 МПа, тобто майже тієї ж міцності, що і зразки на гіперпластифікованому гіпсі і не поступаються за властивостями гіпсу  $\alpha$ -модифікації. Ймовірно, що доцільно визначати марку і міцність гіперпластифікованого фосфогіпсового в'язучого у віці 1 доби (24 год), а не через дві години твердіння.

Отримані дані також свідчать про те (табл.1.14), що міцність в'язучого з поліфункціональним модифікатором на основі гіперпластифікатора Дунатоп близька до міцності зразків з використанням комплексної добавки на основі гіперпластифікаторів Melflux.



### 1.3. Структурування та експлуатаційні властивості модифікованих гіпсових в'язучих

#### 1.3.1. Структурування гіпсових в'язучих з добавками модифікаторів

Структурування штучного гіпсового каменю вивчено на затверділих зразках гіпсових і фосфогіпсових в'язучих нормальної густоти, виготовлених без добавок і з використанням різних добавок і їх комбінацій.

Кінетику твердіння гіпсових і фосфогіпсових в'язучих досліджено шляхом визначення електропровідності з використанням реохордного мосту Р-38 (рис.1.7-1.8) і швидкості проходження поздовжніх ультразвукових хвиль за допомогою приладу УК-10 ПМС (рис.1.9-1.10).

Значення питомого опору ( $\rho$ , Ом·м) визначали за формулою:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (1.6)$$

де  $\rho$  - питомий опір матеріалу, Ом·м;  $R$  - опір матеріалу, Ом;  $S$  - площа зразка, м<sup>2</sup>;  $l$  - довжина зразка, м.

За допомогою ультразвукового імпульсного методу [80] визначено швидкість поширення через гіпс переднього фронту ультразвукової хвилі ( $V_{\text{узх}}$ , м/с). Для вимірювання часу поширення ультразвуку, використано наскрізне прозвучення, при цьому датчики встановлювались з протилежних сторін матеріалу.

Як видно з рис.1.7, зі зменшенням водогіпсового відношення у гіпсовому тісті з 0,62 до 0,35 за рахунок використання комплексної добавки-модифікатора (Melflux(0,6%)+ вапна (3%)) спостерігається підвищення питомого опору, яке стає особливо помітним через 40 хв твердіння: з 11...12 до 17...18 Ом·м, а через 80 хв різниця збільшується з 15...16 до 23...24 Ом·м. Подібна ж кінетика зростання питомого опору спостерігається і для фосфогіпсового в'язучого: при зменшенні В/Г з 0,98 до 0,37, за рахунок використання комплексної добавки-модифікатора, питомий опір зростає з 6...7 до 8...9 Ом·м на 80 хв. твердіння (рис. 1.8). Для композицій гіпсових і фосфогіпсових в'язучих з іншими комбінаціями добавок характерні проміжні значення питомого опору. На ранніх стадіях



твердіння різниця величин питомого опору в'яжучих з різними видами добавок порівняно невелика.

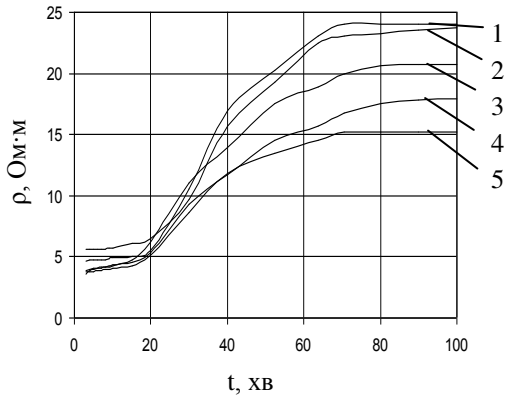


Рис. 1.7. Залежності питомого опору гіпсового тіста нормальної густоти ( $\rho$ , Ом·м) від часу твердіння ( $t$ , хв):

1 -  $V/\Gamma=0,35$  (ГВ+вапно+Melflux); 2-  $V/\Gamma=0,42$  (ГВ+ Melflux); 3-  $V/\Gamma=0,58$  (ГВ);  
4-  $V/\Gamma=0,48$  (ГВ+С-3); 5-  $V/\Gamma=0,62$  (ГВ+вапно)

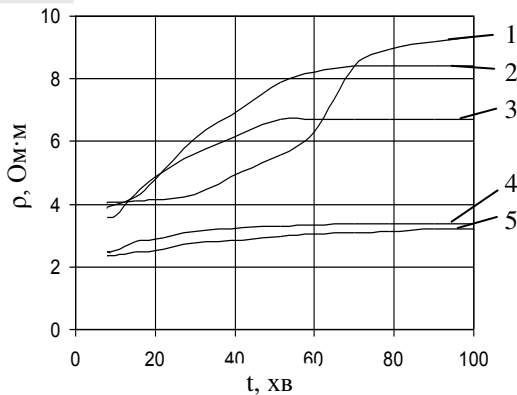


Рис. 1.8. Залежності питомого опору фосфогіпсового тіста нормальної густоти ( $\rho$ , Ом·м) від часу твердіння ( $t$ , хв):

1 -  $V/\Gamma=0,37$  (ФГВ+вапно+Melflux); 2-  $V/\Gamma=0,45$  (ФГВ+Melflux);  
3-  $V/\Gamma=0,96$  (ФГВ); 4-  $V/\Gamma=0,82$  (ФГВ+С-3); 5-  $V/\Gamma=0,98$  (ФГВ+вапно)



Зростання питомого опору, викликане зменшенням кількості іонів  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  в рідині порового простору в процесі твердіння та активним зрощенням кристалів, що є помітним вже через 30...40 хв твердіння. Стабілізація значень питомого опору для гіпсового тіста після 60 хв твердіння свідчить про суттєве сповільнення процесів структуроутворення (рис. 1.7) на завершальній стадії твердіння, в той час як для фосфогіпсового тіста з комплексною добавкою модифікатора зростання питомого опору продовжується (рис. 1.8), що підтверджується даними підвищення міцності фосфогіпсових в'язучих протягом 24 годин. В цілому величина питомого опору композицій з фосфогіпсовим в'язучим суттєво менша, ніж з гіпсовим, що можна пояснити більшою дисперсністю і підвищеним вмістом іонів  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  в рідині порового простору.

Характер кривих зміни швидкості проходження ультразвуку дозволяє прослідкувати всі основні етапи формування структури гіпсового каменю: початковий індукційний період, період росту і зрощення кристалів та період кінцевого зміцнення кристалічної структури з подальшим висиханням. Аналізуючи отримані криві (рис. 1.9-1.10) слід відмітити, що чітко помітне закінчення індукційного періоду (перехід горизонтальної ділянки у вертикальну), який практично співпадає з часом кінця тужавлення гіпсу по приладу Віка. Кінець тужавлення гіпсових і фосфогіпсових в'язучих пов'язаний з видом добавки, яку застосовують при замішуванні. При використанні комплексної добавки-модифікатора строки тужавлення суттєво збільшуються. Точка кінця тужавлення є відправною – з неї відбувається стрімке зростання швидкості проходження ультразвуку, і, відповідно, міцності до певних сталих значень, які залежать від виду добавки та водогіпсового відношення.

Максимальні значення швидкості  $V_{\text{узх}}$  і, відповідно, міцності у вологому стані забезпечуються, через 30...40 хв після замішування гіпсу з водою. Подальше зростання міцності (50...90 хв) відбувається, з випаровуванням води і висиханням матеріалу [15; 87]. Було помічено, що для гіпсових в'язучих швидкість проходження ультразвукових хвиль знаходиться в межах 1700-2500 м/с, а для фосфогіпсових – 1100-1800 м/с (рис. 1.9-1.10). Зниження водогіпсового відношення за рахунок використання

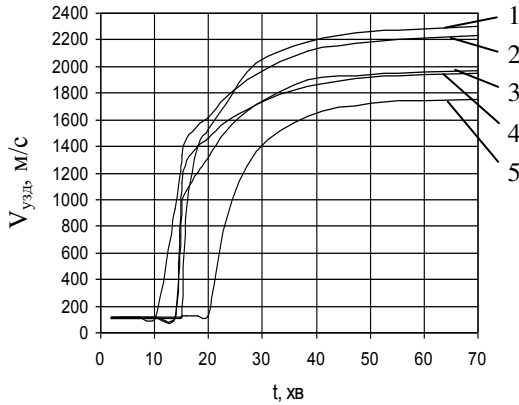


Рис. 1.9. Залежності швидкості проходження ультразвуку ( $V_{узх}$ , м/с) в гіпсовому тісті нормальної густоти від часу твердіння ( $t$ , хв):

- 1-  $V/\Gamma=0,35$  (ГВ+вапно+Melflux); 2-  $V/\Gamma=0,42$  (ГВ+ Melflux); 3-  $V/\Gamma=0,58$  (ГВ);  
4-  $V/\Gamma=0,48$  (ГВ+С-3); 5-  $V/\Gamma=0,62$  (ГВ+вапно)

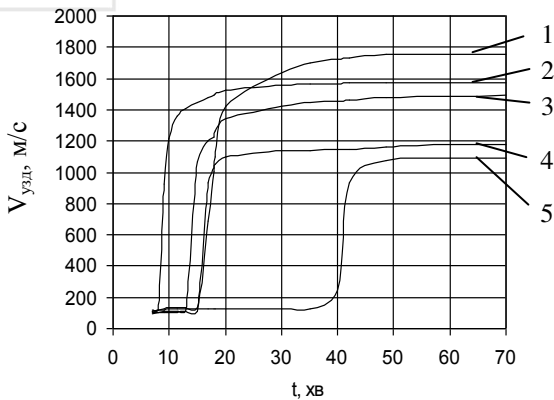


Рис. 1.10. Залежність швидкості проходження ультразвуку ( $V_{узх}$ , м/с) в фосфогіпсовому тісті нормальної густоти від часу твердіння ( $t$ , хв):

- 1-  $V/\Gamma=0,96$  (ФГВ); 2-  $V/\Gamma=0,37$  (ФГВ+вапно+Melflux);  
3-  $V/\Gamma=0,45$  (ФГВ+ Melflux); 4-  $V/\Gamma=0,82$  (ФГВ+С-3); 5-  $V/\Gamma=0,98$  (ФГВ+вапно)



добавки вапно+полікарбоксилат, спричиняє збільшення інтенсивності зростання міцності структури.

Таким чином, застосування комплексу двох різних методів дослідження підтверджує, що процес твердіння гіпсових в'язучих складається з двох періодів: перший – утворення коагуляційної структури і другий – формування кристалізаційної структури і відповідно збільшення міцності.

Регулювання властивостей гіпсового тіста, за рахунок зміни вмісту та використання добавок різних типів суттєво відображається на процесах структуроутворення гіпсового каменю: при зниженні водогіпсового відношення помітне більш інтенсивне зростання швидкості процесів як на початковій, так і на наступних стадіях твердіння. Вплив суперпластифікаторів більш помітний при одночасному зниженні вмісту.

Склад і структуру новоутворень гіпсових і фосфогіпсових в'язучих вивчено з використанням рентгенофазового аналізу (рис.1.11) і електронної мікроскопії (рис.1.12). На мікрофотографіях (рис.1.12) представлені зображення структур гіпсових і фосфогіпсових в'язучих при збільшенні у 6000 разів.

Рентгенофазовий аналіз зразків затверділого гіпсового в'язучого (рис.1.11) свідчить про те, що для всіх варіантів композицій незмінними залишаються основні рефлекси двоводного гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d=7,60$ ;  $4,27$ ;  $3,06 \times 10^{-10}$  м та ін.) а також співвідношення інтенсивностей цих рефлексів. Інтенсивності рефлексів гіпсових і фосфогіпсових в'язучих практично однакові. Наявність або відсутність добавок-модифікаторів не впливає на склад продуктів твердіння і на морфологію гідратного новоутворення -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис.1.12) показано, що морфологія кристалів  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не залежить від виду і кількості добавок-модифікаторів: на всіх мікрофотографіях кристали  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  мають вигляд призм, видовжених пластинок та зростків, що взагалі характерно для цієї сполуки [95]. При цьому морфологія кристалів затвердих гіпсових і фосфогіпсових в'язучих практично однакова, але кристали  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  затверділого фосфогіпсового в'язучого без добавок виглядають суттєво дрібнішими, ніж у випадку гіпсового, що відмічено в роботах [58, 65-66, 78]. При введенні до складу фосфогіпсових в'язучих

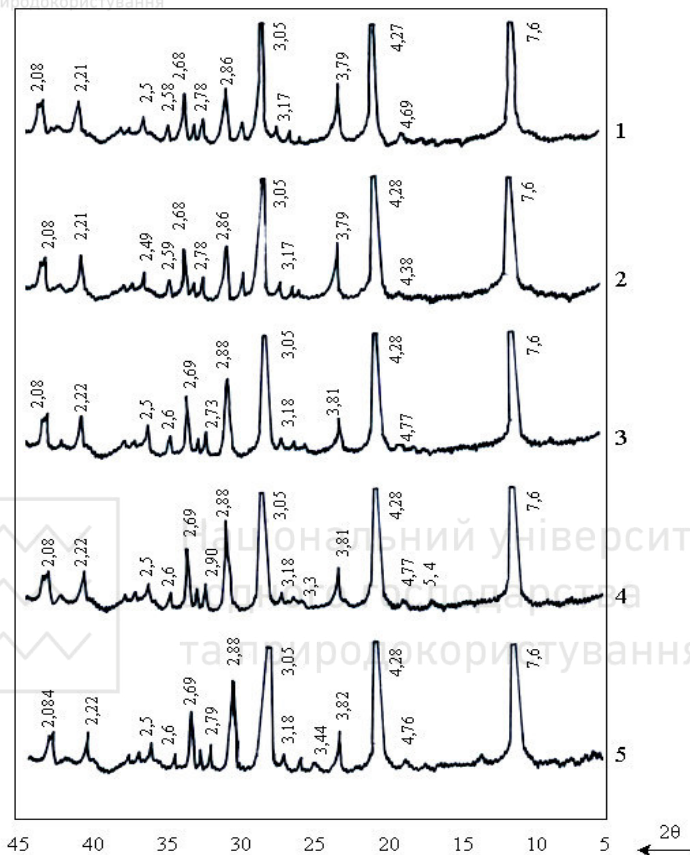


Рис. 1.11. Рентгенограми затверділого гіпсового в'язучого:

- 1 – ГВ без добавок; 2 – ГВ+вапно гашене; 3 – ГВ+С-3;
- 4 – ГВ+Melflux; 5 – ГВ+вапно гашене+ Melflux

добавок вапна, С-3 або Melflux (без вапна) кристали  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  збільшуються у розмірах, але міжкристалічна порожнистість залишається високою. Для гіпсових в'язучих з використанням добавок модифікатора оптимального складу (Melflux (0,6 %) + вапна (2 %) і фосфогіпсових, чим забезпечено більш низькі значення водогіпсового відношення для отримання тіста нормальної густоти, помітне більш щільне розташування кристалів



1, відповідно, суттєво менша міжкристалічна порожнистість ніж у композитів інших складів. Це, очевидно, і пояснює зростання міцності модифікованих в'язучих, яке було відмічене при дослідженні впливу добавок на міцність гіпсових і фосфогіпсових в'язучих.

Мікроструктура гіпсового або фосфогіпсового каменю з комплексною добавкою сформована із кристалів пластинчастої форми, на відміну від голчастих кристалів звичайного гіпсового каменю. Показано, що в умовах лужного середовища проявляється явище адсорбційного модифікування [69] кристалів: розвиток отримує пластинчаста форма кристалів.

Дослідження пористості зразків затверділого каменю гіпсового і фосфогіпсового в'язучих (табл. 1.15) проведено шляхом зважування висушених до постійної маси зразків з різними значеннями водогіпсового відношення, показники істинної густини були прийняті за даними  $\rho=2,32 \text{ г/см}^3$ . Ці дослідження підтвердили, що для в'язучих з добавками модифікатора оптимальних складів (№ 2, 3 і 5, 6 – табл. 1.15) спостерігається різке зменшення пористості і відповідне збільшення щільності затверділого каменю, що і пояснює відмічене при цьому різке збільшення міцності.

Таблиця 1.15

Характеристики пористості затверділого гіпсового і фосфогіпсового в'язучих

Склад в'язучого, %					В/Г	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Пористість, %
ГВ	ФГВ	Кільк. вапна, %	Дунамон SP3	Мелфлюкс 2651F			
100	-	-	-	-	0,60	1388	40,15
97,34	-	2	0,66	-	0,34	1857	19,97
97,40	-	2	-	0,6	0,30	1959	15,60
-	100	-	-	-	0,80	1163	49,88
-	96,34	3	0,66	-	0,34	1857	19,97
-	96,40	3	-	0,6	0,31	1932	16,73

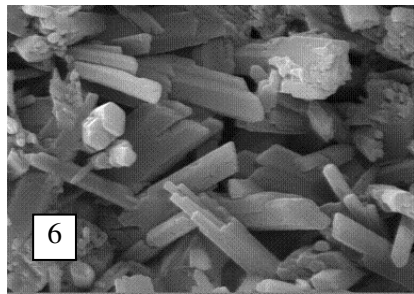
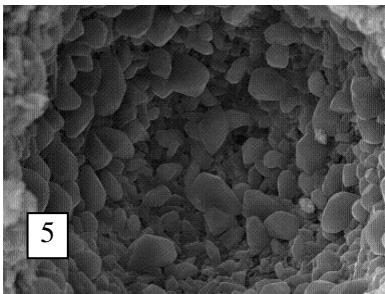
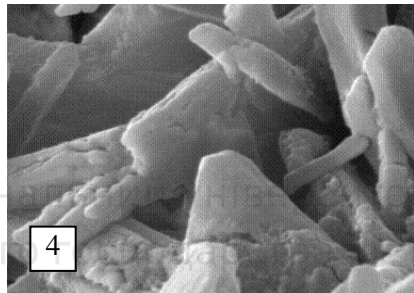
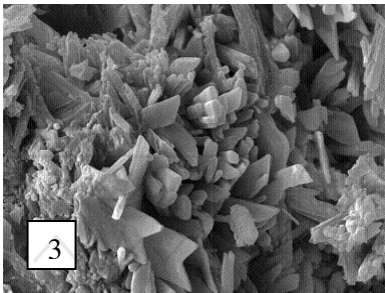
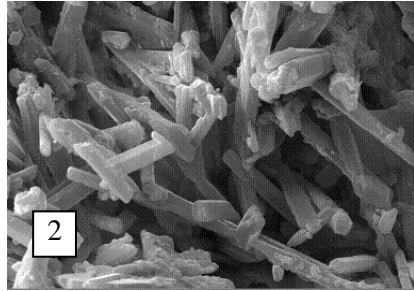
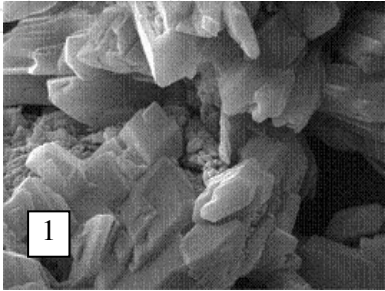


Рис. 1.12. Мікрофотографії гіпсового каменю (x 6000):  
1 - ГВ (В/Т = 0,60); 2- ФГВ (В/Т = 0,90); 3 - ГВ+С-3 (В/Т = 0,60);  
4 - ФГВ+С-3 (В/Т = 0,90); 5 - ГВ+Melflux+вапно гашене (В/Т=0,31);  
6 - ФГВ+Melflux+вапно гашене (В/Т=0,33)



### 1.3.2. Водостійкість

Причини недостатньої водостійкості гіпсових в'язучих (коефіцієнт розм'якшення  $K_p \approx 0,2 \dots 0,4$ ), що в значній мірі стримує широке використання його у будівництві, пояснюється різними дослідниками по різному [13, 19].

П.П. Будніков [8] вважав, що основною причиною низької водостійкості гіпсових виробів є висока розчинність  $\text{CaSO}_4$  у воді – 2,04 г/л при 20 °С. При зволоженні, в порах гіпсових виробів за рахунок розчинення кристалів дигідрату утворюється насичений розчин сульфату кальцію, в наслідок чого зв'язок між кристалами слабне, і міцність виробів зменшується. П.О. Ребіндер і деякі інші дослідники [13,43] вважали, що причиною зниження міцності гіпсового в'язучого при зволоженні є адсорбція вологи внутрішніми поверхнями мікрощілин, внаслідок чого виникає розклинююча дія водних плівок, при цьому окремі елементи кристалічної структури роз'єднуються. Адсорбційному ефекту сприяє також висока пористість гіпсових матеріалів. В. Ф. Коровяков [24] вважає, що одночасно діють всі ці фактори, тобто висока розчинність гіпсу, його значна пористість і розклинююча дія молекул води, що проникають у міжкристалічні порожнини. Розмір пор в структурі затверділого гіпсу складає 1,5...3 мкм, а кристали дигідрату сульфату кальцію мають між собою точкові контакти, які здатні до розриву при невеликих напруженнях. Крім того, дигідрат сульфату кальцію характеризується достатньо великим об'ємом міжплощинних (міжкристалічних) порожнин (об'ємів), в які проникає вода, що ослаблює зв'язки призводить до значного зниження міцності і розмивання гіпсових відливків під дією води.

Найбільш надійним способом підвищення водостійкості гіпсових в'язучих більшість дослідників вважає введення до їх складу добавок портландцементу (15...25 %) і пуцоланових компонентів (трепел, опока, шлак та ін. – 10...25%) [13, 14, 18, 23], тобто приготування гіпсоцементнопуцоланового в'язучого. Продукти твердіння гіпсоцементнопуцоланового в'язучого представлені переважно  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а також водостійкими низькоосновними гідросилікатами та гідроалюмінатами кальцію.

Коефіцієнт розм'якшення гіпсоцементнопуцоланового в'язучого  $K_p \geq 0,65$ .

Вивчали водостійкість модифікованого високоміцного гіпсового в'язучого без добавок цементу і метаксаоліну “Теокон” (рис. 1.13) та з добавками, а також модифікованого високоміцного фосфогіпсового в'язучого з цими композиційними добавками (рис. 1.14). Модифіковані гіпсові і фосфогіпсові в'язучі містили 0,6 % Melflux 1641F, а також вапно: 2 % у гіпсовому в'язучому і 3 % у фосфогіпсовому (в перерахунку на CaO).

Більш структурно чутливим показником міцності для визначення водостійкості є міцність при згині, ніж міцність при стиску. На міцність при згині повинні сильно впливати розриви точкових контактів між кристалами, зміна внутрішніх напружень внаслідок розклинюючої дії води та ін.

Для випробувань використано зразки-балочки розміром 10×10×60 мм по американському стандарту ASTM, які витримували протягом 1, 3, 14 та 28 діб у воді, а контрольні зразки – на повітрі. Розмір таких балочок дозволяє швидко досягнути повного просочування водою. Для отримання статистично достовірних результатів кожне значення на представлених гістограмах отримано по результатам випробувань 6 таких балочок. Величини міцності при згині залежать також від масштабного фактора, тому їх значення для балочок розміром 10×10×60 мм приблизно вдвічі більше, ніж для балочок 40×40×160 мм.

Порівнюючи результати на рис 1.13 і 1.14 можна зробити висновок, що величини коефіцієнта розм'якшення для модифікованого (0,6 % Melflux+3% вапна) високоміцного гіпсу ( $K_p=0,39$ ;  $K_p= 0,36$ ;  $K_p=0,34$ ) дещо поступаються значенням цього показника для бездобавочного будівельного гіпсу марки Г-5 ( $K_p=0,52$ ;  $K_p= 0,42$ ;  $K_p=0,40$ ). Подібна тенденція, як відмічав О.О. Пашенко [7], взагалі характерна для гіпсів, коли різниця в міцності по мірі зменшення водогіпсового відношення, і відповідно зростання міцності, також зростає. Можна також зробити висновок про поступове зменшення  $K_p$  по мірі збільшення тривалості витримування у воді. Але, не дивлячись на суттєві втрати міцності у воді, абсолютна величина міцності водонасичених зразків з модифікованого гіпсу залишається в 1,5...2 рази більшою, ніж у бездобавочного.

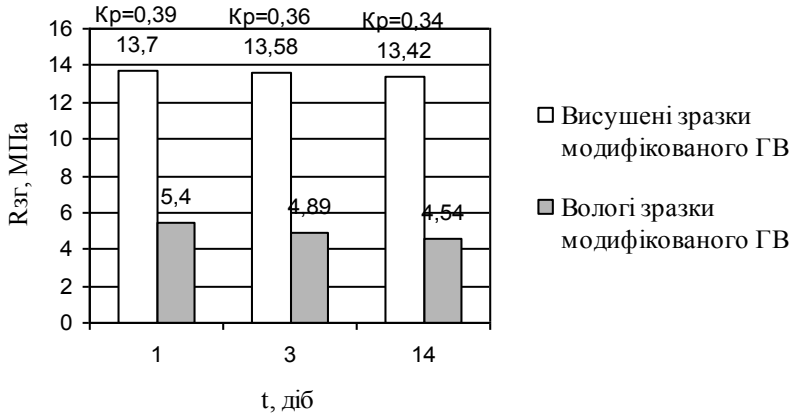


Рис. 1.13. Залежності міцності на згин ( $R_{зг}$ , МПа) сухих та вологих зразків модифікованого гіпсового в'язучого ( $B/\Gamma=0,3$ ) від часу твердіння ( $t$ , діб)

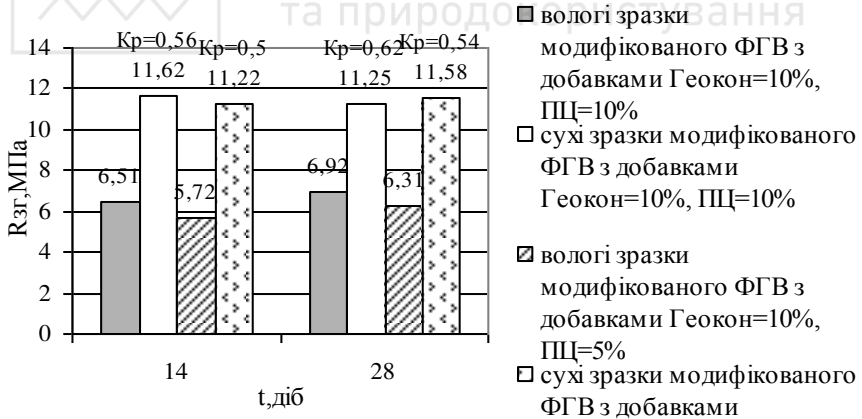


Рис. 1.14. Залежності міцності на згин ( $R_{зг}$ , МПа) сухих та вологих зразків модифікованого фосфогіпсового в'язучого ( $B/\Gamma=0,45$ ) з мінеральною добавкою – Геокон, від часу твердіння ( $t$ , діб)



Введення до складу модифікованого високоміцного гіпсового в'язучого пуцоланової добавки – “Геокон” з цементом (5...10%) дозволяє суттєво збільшити коефіцієнт розм'якшення до 0,5...0,55, причому ця величина з часом зростає, що свідчить про підвищення впливу цих добавок у часі.

Результати випробовувань водостійкості модифікованого високоміцного фосфогіпсового в'язучого (рис.1.13) з пуцолановою добавками в цілому подібні до результатів випробовувань модифікованого високоміцного гіпсового в'язучого з добавками метаксаоліну та портландцементу – величина  $K_p$  знаходиться на рівні 0,5...0,6 і навіть дещо зростає у часі.

### 1.3.3. Деформативні властивості

Розглянуто деформації будівельного гіпсу  $\beta$ -модифікації, а також гіпсу з добавками-модифікаторами, що відбуваються на стадії гідратації та твердіння в'язучого.

Як відомо, кінцевий об'єм дигідрату  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  суттєво менший, ніж сумарний об'єм  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , тому, здавалось б, можна було очікувати усадочні деформації. Але, насправді, для цієї системи характерні при твердінні переважно деформації розширення.

Твердіння гіпсу відбувається не в результаті гідратації, а в наслідок перекристалізації з переходом кристалів ромбічної форми в моноклінну, що і зумовлює збільшення об'єму системи. Об'ємні розширення починаються тільки після того, як утвориться жорсткий структурний каркас, тобто в період, коли вже почався процес лавинної кристалізації гіпсу. Міцно зафіксовані в місцях контакту кристали двоводного сульфату кальцію створюють скелет, що не здатний до усадки. Збільшення об'єму відливки зумовлене ростом кристалів, а також включенням в структурний каркас додаткових новоутворень. Вищесказане пояснює певну невідповідність між фактично спостереженими явищами і тим, що сумарний об'єм гіпсу-напівгідрату і води більший, ніж об'єм гіпсу-двогідрату.

На ранній стадії твердіння, коли тісто ще характеризується пластичністю і не має жорсткого структурного каркасу



спостерігається його усадка, головним чином в наслідок процесів седиментації.

Результати досліджень, що виконано на зразках балочках гіпсових в'яжучих розміром 40×40×160 мм представлено на рис. 1.15, а фосфогіпсових в'яжучих – на рис. 1.16.

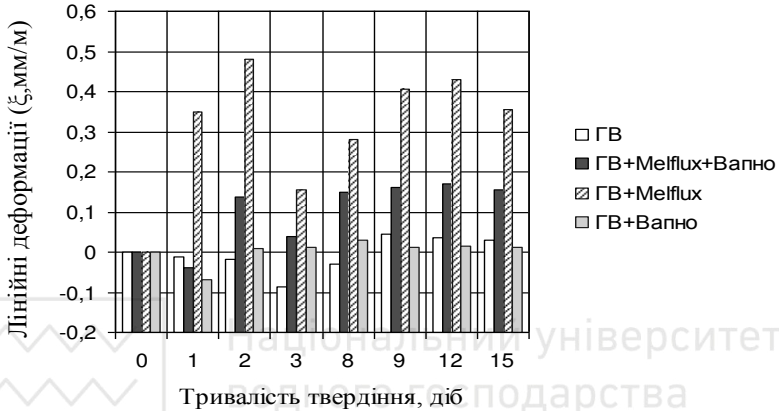


Рис. 1.15. Лінійні деформації зразків гіпсових в'яжучих в присутності добавок

Згідно отриманих даних для гіпсових в'яжучих з добавкою модифікатором Melflux+вапно в оптимальному співвідношенні (Melflux-0,6% і вапно-2%), характерні в цілому невеликі деформації: усадка на початку твердіння – до 0,05 мм/м і в подальшому розширення до 0,17 мм/м, що в цілому збігається з даними О.О. Пашенка для гіпсу  $\beta$  - модифікації [7]. Через 8...9 днів твердіння величина деформації розширення для цієї композиції стабілізується на рівні біля 0,17 мм/м. Деяко менший рівень деформацій спостерігається для гіпсу без добавок і з добавкою вапна (3%). Композиція з добавкою тільки 0,6 % Melflux (без вапна) характеризується більш значними деформаціями розширення, що свідчить, ймовірно, про більш ранні строки утворення жорсткого структурного каркасу (відсутність помітних деформацій усадки) і значний подальший ріст кристалів. Але міцність такої композиції



поступається міцності гіпсового в'язучого з добавкою модифікатора Melflux + вапно в оптимальному співвідношенні.

Деформативні властивості фосфогіпсових в'язучих характеризуються суттєво меншими абсолютними значеннями ніж у гіпсових в'язучих (рис. 1.16). Відмічені значні коливання величин деформацій розширення, які відбуваються у досить вузьких межах. Причинами цього можуть бути значні коливання гранулометричного складу фосфогіпсу і наявність домішок, а також відбувається більш повільний темп росту міцності, і, відповідно, перекристалізації новоутворень. В цілому деформації в'язучих не перевищують 0,07 м/м (ФГВ без добавок), а для фосфогіпсового в'язучого з добавкою модифікатора полікарбоксилат+вапно в оптимальному співвідношенні (Melflux-0,6% і вапно-3%), деформації розширення не перевищують 0,05 мм/м і знаходяться в характерних межах деформацій розширення для гіпсу  $\beta$ -модифікації [7].

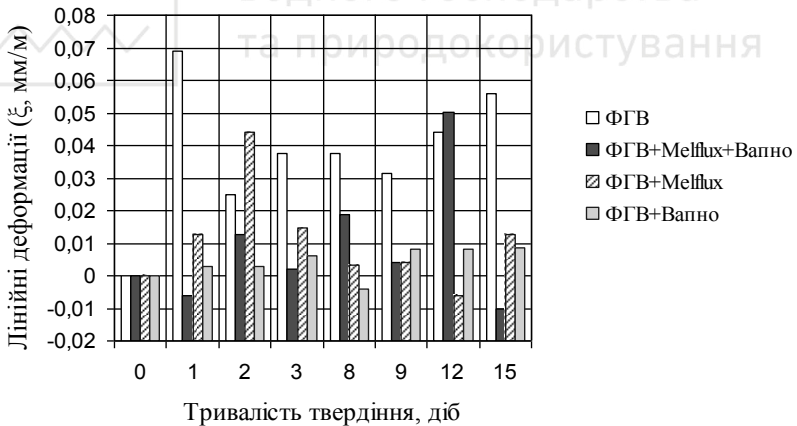


Рис. 1.16. Лінійні деформації зразків фосфогіпсових в'язучих в присутності добавок



Однією з характеристик дефектності структури каменя в'язучого є співвідношення міцності при згині до міцності при стиску ( $R_{зг}/R_{ст}$ ). Для високоміцного гіпсу  $\alpha$ -модифікації згідно з даними ДСТУ Б В.2.7-82-99 цей показник для в'язучих марок Г-10...Г-19 коливається в межах 0,45...0,34 (рис.1.17).

В той же час для гіпсового в'язучого з добавкою модифікатора полікарбоксилатний суперпластифікатор+вапно в оптимальному співвідношенні (Melflux-06% і вапно-2%) і модифікованого фосфогіпсового в'язучого (Melflux-06% і вапно-3%) цей показник знаходиться в межах 0,48...0,53, що свідчить про суттєво менший рівень дефектності структури штучного каменя. В цілому співвідношення міцності при згині до міцності при стиску ( $R_{зг}/R_{ст}$ ) для зразків модифікованих гіпсових і фосфогіпсових в'язучих близькі між собою.

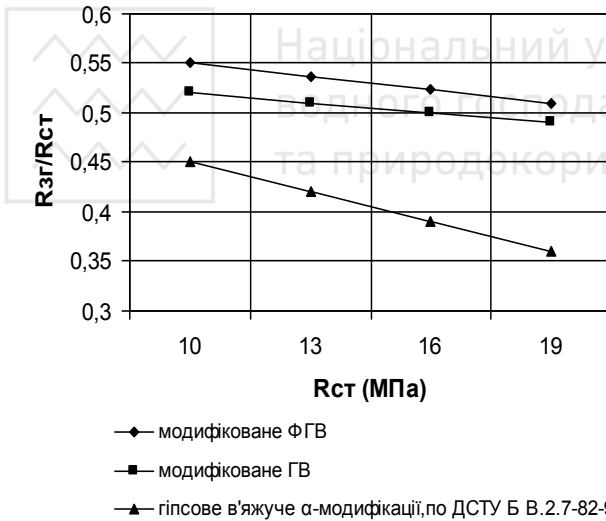


Рис. 1.17. Співвідношення показників міцності  $R_{зг}/R_{ст}$



## 1.4. Сухі модифіковані гіпсові суміші

### 1.4.1. Суміші для самонівельованих підлог

Для сучасного стану розвитку будівельної індустрії та будівництва в Україні характерне зростання інтересу та попиту на сухі будівельні суміші для влаштування наливних підлог. Особливістю таких гіпсових підлог є швидкий набір міцності, що дозволяє експлуатувати їх відразу після вкладання на відміну від цементних композицій для підлог. Класифікація сумішей для влаштування підлог регламентується ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 „Суміші будівельні сухі модифіковані” та ДБН В.2.6-22-2001 „Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей”. Згідно цих діючих норм, до підлог ставляться високі вимоги щодо їх міцності – 15...35 МПа, при цьому розтічність розчину для підлог повинна бути не менше 17 см.

Вивчення складу та властивостей підлог на основі гіпсових в'язучих привертало увагу багатьох дослідників [4, 26-27, 33, 42]. Ними були встановлені вимоги до компонентів, які забезпечують технологічні і експлуатаційні властивості сумішей для підлог на основі мінеральних в'язучих, заповнювачів, наповнювачів та функціональних модифікуючих добавок: пластифікуючих, стабілізуючих, сповільнюючих строки тужавлення і твердіння та ін.

Для виготовлення сухих сумішей для наливних самонівельованих підлог доцільно використати розроблені модифіковані високоміцні гіпсові та фосфогіпсові в'язучі.

Для досліджень використано наступні матеріали: будівельний гіпс марки Г-5, гашене будівельне вапно, пісок (ДСТУ-П Б В.2.7– 126:2006), портландцемент М500, наповнювачі – метакаолін, отриманий випалом каоліну при 700<sup>0</sup>С, та зола-виносу Бурштинської ТЕС, полікарбонатний суперпластифікатор Melflux 1641 F, добавку ефіру целюлози Tylose та сповільнювач тужавлення – лимонну кислоту. Експерименти виконано згідно вимог ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 та ДБН В.2.6-22-2001.

Вибір компонентів для виготовлення наливних підлог пояснюється необхідністю забезпечення швидкого зростання міцності в початковий період твердіння за рахунок дії гіпсового в'язучого (або фосфогіпсового) і суперпластифікатора Melflux, а в



більш пізньому віці (14-28 діб) - процесів структуроутворення при твердінні портландцементу та метаксаоліну.

Сухі суміші для наливних підлог приготовлено шляхом механічного змішування в лабораторному кульовому млині всіх запропонованих компонентів.

Для вибору технологічних параметрів виготовлення сухих будівельних сумішей для підлог, виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом На5 [79]. Умови планування експерименту представлені в табл. 1.16, матриця планування – табл. 1.17.

Таблиця 1.16

Умови планування експерименту

Параметр	Фактор	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
Масове співвідношення піску та в'язучого, Пісок/ в'язуче*	$x_1$	0,7	1	1,3	0,3
Вміст цементу від маси в'язучого, %	$x_2$	5	10	15	5
Вміст метаксаоліну від маси в'язучого, %	$x_3$	5	15	25	10
Вміст Tylose від маси в'язучого, %	$x_4$	0	0,03	0,06	0,03
Водов'язуче відношення	$x_5$	0,45	0,50	0,55	0,05

\* в'язуче= високоміцне ГВ + ПЦ + метаксаолін + Tylose.

На основі експериментальних даних одержані рівняння регресії міцності на згин та стиск самонівельованих наливних підлог на основі високоміцного модифікованого гіпсового в'язучого (табл.1.18).



Таблиця 1.18

Матриця планування та результати досліджень гіпсових розчинів  
для самонівельованих наливних підлог з добавкою метакаоліну

Натуральні значення факторів					Розлив по Сутгарду, мм	Термін придатності, хв	Границя міцності, МПа		
Пісок/ в'язуче, ( $x_1$ )	ПЦ, % ( $x_2$ )	Метакаолін, % ( $x_3$ )	Тулосе, %, ( $x_4$ )	Вода/ в'язуче, ( $x_5$ )			1 доба	3 добы	28 діб
							Стиск		
1,3	15	15	0,06	0,55	200	45	3,63	6,13	11,36
0,7	5	15	0,06	0,55	205	43	4,42	7,47	13,83
0,7	15	5	0	0,45	195	35	5,02	8,44	15,63
1,3	5	5	0	0,45	182	32	2,85	4,82	8,92
0,7	15	5	0,06	0,55	201	42	4,48	7,57	14,01
1,3	5	5	0,06	0,55	202	45	2,31	3,89	7,21
1,3	15	15	0	0,45	195	33	4,03	6,76	12,51
0,7	5	15	0	0,45	185	32	5,77	10,74	18,04
0,7	15	15	0,06	0,45	198	41	5,42	9,12	16,88
1,3	5	15	0,06	0,45	180	43	3,29	5,57	10,31
1,3	15	5	0	0,55	182	35	2,78	4,71	8,11
0,7	5	5	0	0,55	190	34	4,77	8,06	14,92
0,7	15	15	0	0,55	200	32	4,89	8,24	15,25
1,3	5	15	0	0,55	195	33	2,94	4,97	9,21
1,3	15	5	0,06	0,45	180	42	3,13	5,29	9,8
0,7	5	5	0,06	0,45	180	43	4,47	7,55	13,98
1,3	10	10	0,03	0,50	190	38	3,16	5,34	9,89
0,7	10	10	0,03	0,50	195	39	4,65	7,86	14,55
1	15	10	0,03	0,50	180	37	4,05	6,84	12,66
1	5	10	0,03	0,50	190	38	3,79	6,39	11,83
1	10	15	0,03	0,50	195	36	4,01	6,76	12,52
1	10	5	0,03	0,50	190	37	3,86	6,51	12,05
1	10	10	0,06	0,50	180	40	3,79	6,41	11,85
1	10	10	0	0,50	195	32	4,23	7,13	13,21
1	10	10	0,03	0,55	180	37	3,61	6,06	11,23
1	10	10	0,03	0,45	180	32	4,87	8,21	15,21
1	10	10	0,03	0,50	180	35	4,11	6,93	12,83



Рівняння регресії міцності гіпсових розчинів для  
самонівельованих наливних підлог з добавкою метакаоліну

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 1 доба, МПа	$R_{зг}^{1доба} = 2,08 - 0,28x_1 + 0,05x_2 + 0,07x_3 - 0,06x_4 - 0,12x_5 + 0,12x_1^2 - 0,03x_2^2 - 0,04x_3^2 - 0,04x_4^2 + 0,12x_5^2$ (1.7)
Міцність на згин у віці 3 доби, МПа	$R_{зг}^{3доби} = 3,41 - 0,75x_1 + 0,15x_2 + 0,25x_3 - 0,08x_4 - 0,26x_5 - 0,06x_1^2 - 0,06x_2^2 - 0,05x_3^2 + 0,02x_4^2 + 0,20x_5^2$ (1.8)
Міцність на згин у віці 28 діб, МПа	$R_{зг}^{28дiб} = 6,22 - 1,36x_1 + 0,24x_2 + 0,41x_3 - 0,20x_4 - 0,43x_5 - 0,16x_1^2 - 0,14x_2^2 - 0,09x_3^2 + 0,04x_4^2 + 0,37x_5^2$ (1.9)
Міцність на стиск у віці 1 доба, МПа	$R_{ст}^{1доба} = 4,0 - 0,88x_1 + 0,16x_2 + 0,26x_3 - 0,13x_4 - 0,28x_5 - 0,09x_1^2 - 0,08x_2^2 - 0,06x_3^2 + 0,01x_4^2 + 0,24x_5^2$ (1.10)
Міцність на стиск у віці 3 доби, МПа	$R_{ст}^{3доби} = 6,77 - 1,47x_1 + 0,26x_2 + 0,44x_3 - 0,22x_4 - 0,47x_5 - 0,15x_1^2 - 0,13x_2^2 - 0,11x_3^2 + 0,02x_4^2 + 0,39x_5^2$ (1.11)
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	$R_{ст}^{28дiб} = 12,53 - 2,77x_1 + 0,44x_2 + 0,85x_3 - 0,37x_4 - 0,9x_5 - 0,28x_1^2 - 0,25x_2^2 - 0,21x_3^2 - 0,03x_4^2 + 0,72x_5^2$ (1.12)

Склади сумішей для матриці планування (табл. 1.18) розраховано на 1 л суміші на кожну точку, при цьому враховано, що  $\rho_{в'яз.} \approx \rho_n \approx 2,75$  кг/л, де  $\rho$  - істинна густина суміші з гіпсового в'язучого, цементу, Tylose і метакаоліну. Було складено систему рівнянь:

$$\begin{cases} \text{Вода} + (\text{Пісок} + (\text{в'язуче}) / 2,75 = 1л \\ \text{Пісок} / (\text{в'язуче}) = x_1 \\ \text{Вода} / (\text{в'язуче}) = x_5 \end{cases} \quad (1.13)$$

Підставляючи в систему (1.13) співвідношення Пісок/в'язуче ( $x_1$ ) і Вода/Σв'язуче ( $x_5$ ) з даних табл. 1.18. можна визначити витрату піскоу, води і в'язучого. Далі, враховуючи значення  $x_2$ ,  $x_3$  і  $x_4$  (табл. 1.18.) можливо розрахувати витрати всіх компонентів.



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

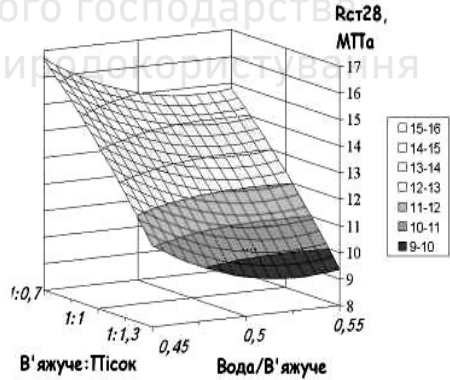
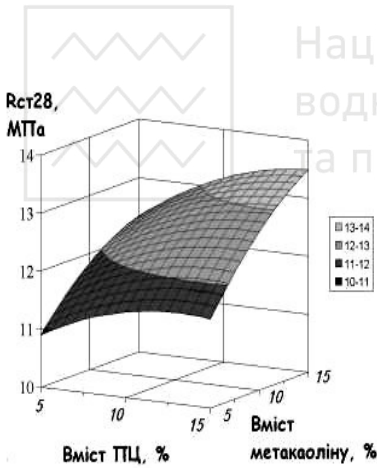
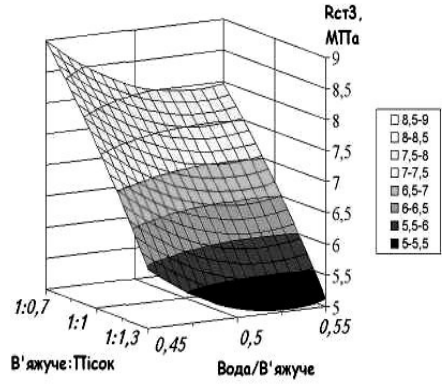
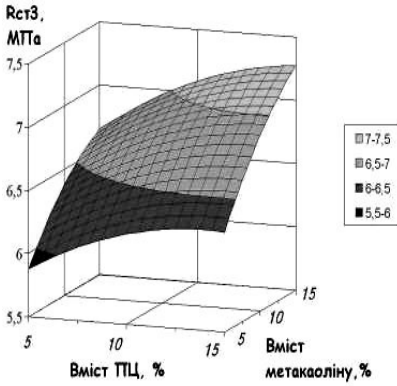


Рис. 1.18. Залежності міцності на стиск розчинів для наливних самонівельованих підлог на основі високоміцного гіпсового в'язучого у віці 3 і 28 діб від технологічних факторів



Графічні залежності приведені на рис. 1.18. З часом міцність при стиску розчинів для наливних підлог на основі модифікованого високоміцного гіпсового в'язучого зростає від 5,45 до 16,88 МПа, при цьому водогіпсове відношення становить 0,45, розтічність (по Суттарду) знаходиться в межах 180-200 мм. Підвищення міцності в більш пізньому віці (28 діб) пояснюється спільною дією таких компонентів, як портландцементу в кількості 15% і метакаоліну – 15%. Водоутримуюча здатність суміші для підлог забезпечується шляхом введення ефіру целюлози Tyllose в кількості 0,03%, а необхідний термін придатності розчинів становить 30-50 хв і забезпечується – за рахунок сповільнення тужавлення лимонною кислотою.

Згідно отриманих даних, розчини на основі сухих сумішей для наливних підлог за основними технічними характеристиками (міцністю, терміном придатності, розтічністю та ін.) можна віднести до груп П1 та П2 у відповідності з класифікацією сумішей для влаштування підлог за ДБН В.2.6-22-2001.

Запропонована рецептура самонівельованих наливних підлог на основі модифікованого високоміцного гіпсового в'язучого задовільняє основним вимогам діючого стандарту. Використання такої сухої будівельної суміші для наливних підлог дозволяє отримувати розчин з міцністю при стиску в межах 15...17 МПа, що відповідає згідно ДБН В.2.6-22-2001 вимогам до сухих сумішей груп П1 і П2. При замішуванні компонентів запропонованої сухої суміші з водою утворюється пластичний розчин, водопотреба якого для забезпечення рекомендованої розтічності 180-200 мм по ДБН В.2.6-22-2001 становить 0,45...0,48.

Дослідження свідчать про те, що наливні самонівельовані підлоги можна виготовляти також і на основі високоміцного фосфогіпсового в'язучого (табл. 1.20).

Технологічні залежності міцності сухої будівельної суміші на основі фосфогіпсового в'язучого від факторів складу в цілому подібні до гіпсового (табл. 1.18). При цьому необхідно враховувати більш сповільнений набір міцності фосфогіпсовим в'язучим у порівнянні з гіпсовим, що накладає деякі обмеження на строки виконання будівельних робіт: пересування людей та механізмів по такій підлозі можна починати не раніше 18...20 год після вкладання. Через 24 год твердіння такі розчини вже відповідають вимогам до

груп П1 та П2 згідно класифікації сумішей для влаштування підлог за ДБН В.2.6-22-2001 (міцність при стиску через 1 добу - 4...5 МПа, 3 доби – 10...11 МПа, через 28 діб - 15...18 МПа).

Таблиця 1.20

Результати досліджень самонівельованих наливних підлог на основі високоміцного модифікованого фосфогіпсового в'язучого

Натуральні значення факторів					Розплив по Суггарду, мм	Термін придатності, хв	Границя міцності, МПа		
Пісок/ в'яз.уче, ( $x_2$ )	ПЦ, %, ( $x_2$ )	Метакаолін, % ( $x_3$ )	Tylose, % ( $x_4$ )	Вода/ в'язуче, ( $x_5$ )			1 доба	3 доби	28 діб
1,3	15	15	0,06	0,55	200	45	3,53	6,02	11,12
0,7	5	15	0,06	0,55	205	43	4,35	7,29	13,47
0,7	15	5	0	0,45	195	35	5,22	8,31	15,28
1,3	5	5	0	0,45	182	32	2,80	4,66	8,57

\* в'язуче= модифіковане ФГВ + ПЦ + метакаолін + Tylose

В якості активної мінеральної добавки в сухі суміші для наливних самонівельованих підлог доцільно також використати золу-виносу ТЕС. В дослідженнях використано золу-виносу Бурштинської ТЕС.

Методом математичного планування експерименту вивчено властивості гіпсових самонівельованих наливних підлог із золою виносу. Для вибору технологічних параметрів виготовлення сухих будівельних сумішей виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом На5 [79]. Умови планування експерименту представлені в табл. 1.21, матриця планування – табл. 1.22.



Умови планування експерименту

Параметр	Фактор	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
Масове співвідношення піску та в'язучого, Пісок/ в'язуче*	$x_1$	0,7	1	1,3	0,3
Вміст цементу від маси в'язучого, %	$x_2$	5	10	15	5
Вміст золи-виносу від маси в'язучого, %	$x_3$	5	15	25	10
Вміст Tylose від маси в'язучого, %	$x_4$	0	0,03	0,06	0,03
Водов'язуче відношення	$x_5$	0,45	0,50	0,55	0,05

\* в'язуче=високоміцне ГВ + ПЦ + зола-виносу + Tylose

Отримані рівняння регресії (табл. 1.23) і графічні залежності (рис. 1.19) в цілому подібні до вище наведених результатів з використанням метаколіну. Зола-виносу Бурштинської ТЕС поступає за величиною пуцоланової активності метаколіну [113].

На основі експериментальних даних отримано адекватні рівняння регресії (1.14-1.19), які характеризують вплив досліджуваних факторів на міцність зразків при стиску ( $R_{cm}$ ) та при згині ( $R_{зг}$ ) для наливних гіпсових підлог з використанням золи виносу ТЕС та графічні залежності (рис. 1.19).

Перевагою використання золи виносу ТЕС є її доступність, низька вартість, зола виносу не потребує складної термічної обробки для застосування. Недоліком золи виносу Бурштинської ТЕС є притаманний їй сірий колір. В цілому міцність розчинів для наливних підлог з використанням золи виносу залишається достатньою для застосування і відповідає вимогам до груп П1 та П2



Таблиця 1.22

Матриця планування та результати досліджень гіпсових розчинів  
для самонівельованих наливних підлог з добавкою золи-виносу

Натуральні значення факторів					Розлив по Суттарду, мм	Термін придатності, хв	Границя міцності, МПа		
Пісок/ в'язуче, ( $x_2$ )	ПЩ, % ( $x_2$ )	Зола-виносу, % ( $x_3$ )	Tylose, % ( $x_4$ )	В/Вж ( $x_5$ )			1 доба	3 добы	28 діб
							Стиск		
1,3	15	15	0,06	0,55	200	45	3,55	5,89	10,47
0,7	5	15	0,06	0,55	205	43	4,34	7,17	12,73
0,7	15	5	0	0,45	195	35	4,93	8,10	14,33
1,3	5	5	0	0,45	182	32	2,80	4,63	8,22
0,7	15	5	0,06	0,55	201	42	4,39	7,27	12,91
1,3	5	5	0,06	0,55	202	45	2,27	3,73	6,64
1,3	15	15	0	0,45	195	33	3,95	6,45	11,53
0,7	5	15	0	0,45	185	32	5,65	9,36	16,59
0,7	15	15	0,06	0,45	198	41	5,32	8,75	15,52
1,3	5	15	0,06	0,45	180	43	3,23	5,35	9,50
1,3	15	5	0	0,55	182	35	2,72	4,53	7,48
0,7	5	5	0	0,55	190	34	4,67	7,83	13,75
0,7	15	15	0	0,55	200	32	4,80	8,00	14,05
1,3	5	15	0	0,55	195	33	2,88	4,77	8,49
1,3	15	5	0,06	0,45	180	42	3,06	5,08	9,03
0,7	5	5	0,06	0,45	180	43	4,38	7,25	12,88
1,3	10	10	0,03	0,50	190	38	3,10	5,13	9,11
0,7	10	10	0,03	0,50	195	39	4,55	7,55	13,41
1	15	10	0,03	0,50	180	37	3,96	6,57	11,66
1	5	10	0,03	0,50	190	38	3,70	6,13	10,91
1	10	15	0,03	0,50	195	36	3,91	6,45	11,54
1	10	5	0,03	0,50	190	37	3,76	6,25	11,11
1	10	10	0,06	0,50	180	40	3,69	6,15	10,92
1	10	10	0	0,50	195	32	4,14	6,85	12,17
1	10	10	0,03	0,55	180	37	3,53	5,82	10,35
1	10	10	0,03	0,45	180	32	4,77	7,89	14,02
1	10	10	0,03	0,50	180	35	4,00	6,65	11,82



Рівняння регресії міцності гіпсових розчинів для  
самонівельованих наливних підлог з добавкою метакаоліну

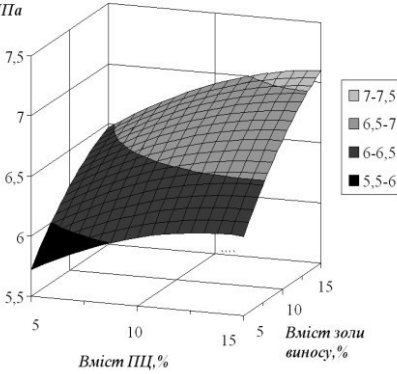
Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 1 доба, МПа	$R_{зг}^{1доба} = 2,04 - 0,27x_1 + 0,04x_2 + 0,07x_3 - 0,06x_4 - 0,11x_5 + 0,11x_1^2 - 0,03x_2^2 - 0,04x_3^2 - 0,04x_4^2 + 0,11x_5^2$ (1.14)
Міцність на згин у віці 3 доби, МПа	$R_{зг}^{3доби} = 3,33 - 0,72x_1 + 0,15x_2 + 0,24x_3 - 0,07x_4 - 0,25x_5 - 0,05x_1^2 - 0,06x_2^2 - 0,05x_3^2 + 0,01x_4^2 + 0,19x_5^2$ (1.15)
Міцність на згин у віці 28 діб, МПа	$R_{зг}^{28діб} = 5,73 - 1,25x_1 + 0,22x_2 + 0,37x_3 - 0,18x_4 - 0,39x_5 - 0,15x_1^2 - 0,13x_2^2 - 0,08x_3^2 + 0,04x_4^2 + 0,34x_5^2$ (1.16)
Міцність на стиск у віці 1 доба, МПа	$R_{ст}^{1доба} = 3,9 - 0,86x_1 + 0,15x_2 + 0,26x_3 - 0,13x_4 - 0,27x_5 - 0,09x_1^2 - 0,07x_2^2 - 0,06x_3^2 + 0,01x_4^2 + 0,24x_5^2$ (1.17)
Міцність на стиск у віці 3 доби, МПа	$R_{ст}^{3доби} = 6,6 - 1,42x_1 + 0,27x_2 + 0,42x_3 - 0,21x_4 - 0,45x_5 - 0,14x_1^2 - 0,13x_2^2 - 0,11x_3^2 + 0,02x_4^2 + 0,37x_5^2$ (1.18)
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	$R_{ст}^{28діб} = 11,55 - 2,55x_1 + 0,41x_2 + 0,78x_3 - 0,34x_4 - 0,83x_5 - 0,26x_1^2 - 0,23x_2^2 - 0,20x_3^2 - 0,03x_4^2 + 0,66x_5^2$ (1.19)

сухі будівельні суміші згідно класифікації сумішей для влаштування підлог за ДБН В.2.6-22-2001, але в наслідок темного кольору сухих сумішей з використанням золи-виносу Бурштинської ТЕС придатна тільки для влаштування горизонтальних і гладеньких поверхонь під різні покриття, тобто відповідає вимогам сухих будівельних сумішей групи П2 по ДБН В.2.6-22-2001. Максимальна міцність розчинів за першу добу твердіння досягає 4,2 МПа, у 3 доби – понад 10 МПа і в 28 діб – до 17 МПа.

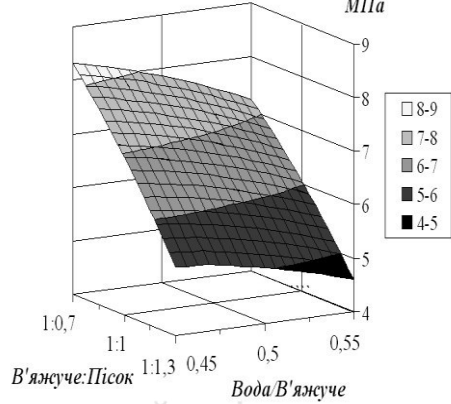


Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

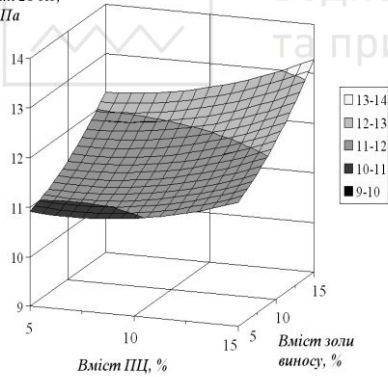
Рет 3 доби,  
МПа



Рет 3 доби,  
МПа



Рет 28 днів,  
МПа



Рет 28 днів,  
МПа

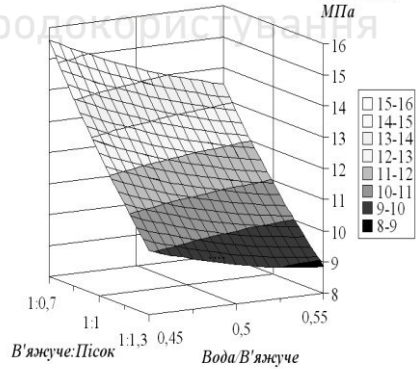


Рис. 1.19. Залежності міцності на стиск розчинів на основі високоміцного гіпсового в'язучого для наливних самонівельованих підлог у віці 3 і 28 дів від технологічних факторів



#### 1.4.2. Суміші для опоряджувальних розчинів

Згідно з діючими стандартами гіпсові розчини на основі сухих будівельних сумішей [27] (група Ш2 по ДБН В.2.6-22-2001 або ШТ1 по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2008) призначені для опорядження внутрішніх поверхонь приміщень і повинні мати наступні характеристики:

- термін придатності не менше 30 хв.;
- міцність при стиску не менше 2,5 МПа;
- міцність при згині не менше 0,5 МПа;
- адгезійна міцність не менше 0,5 МПа.

Крім того, сухі штукатурні суміші повинні легко вкладатись на основу, не залишати смуг і грудок, не тягнутись за інструментом, не стікати з вертикальних поверхонь, усадка не повинна перевищувати 0,2 %, вони мають легко шліфуватись і фарбуватись.

Можна припустити, виходячи із вище приведених досліджень, що вимоги до міцності і адгезії можуть бути забезпечені за рахунок використання модифікованого гіпсового або фосфогіпсового в'язучого, усадочні деформації взагалі не характерні для таких в'язучих, термін придатності в значній мірі забезпечується самою добавкою-модифікатором, а також уповільнювачем тужавлення — лимонною кислотою. Такі технологічні властивості, як легковкладальність та інші можуть бути забезпечені при використанні в якості заповнювача не тільки піску, але й відповідного дисперсного наповнювача. За літературними даними, в якості таких наповнювачів використовують відносно дорогі матеріали [4, 26, 31] — мелене кварцеве, мармурове та інші мінеральні борошна, в якості в'язучих, поряд з гіпсом, — білий портландцемент, полімерні в'язучі та цілу низку інших високоартісних матеріалів.

В експериментах в якості дисперсного наповнювача використано нейтралізований вапном сухий фосфогіпс та карбонатне вапно — вапняно-карбонатний пил — відхід Любомирського вапняно-силікатного заводу. Це дешевий матеріал, що має білий колір, легко забарвлюється в потрібний колір, забезпечує отримання багатьох вищевказаних технологічних властивостей. За даними результатів досліджень, модифіковані фосфогіпсові в'язучі практично не відрізняються від гіпсових із комплексною добавкою



суперпластифікатор+вапно, тому при виготовленні будівельних опоряджувальних розчинів використано фосфогіпсові в'язучі з комплексною добавкою-модифікатором.

З метою визначення технологічних параметрів штукатурних розчинів, виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом В<sub>4</sub> [79]. Варійовано наступні технологічні фактори: фосфогіпсове модифіковане в'язуче в кількості  $x_1=40\pm 10$  % від маси суміші; висушений фосфогіпс ( $t=70^0\text{C}$ )  $x_2=30\pm 10$  %; кількість Tylose складала  $x_3=0,05\pm 0,05$  % та вода в'язуче відношення  $x_4=0,45\pm 0,05$ . Крім того, додатково введено в штукатурну суміш дрібний заповнювач – пісок ( $\Pi=100\%-x_1-x_2-x_3$ ) крупністю до 0,63 мм згідно з ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006, а для сповільнення строків тужавлення – добавку лимонної кислоти в кількості 0,1 %. Результати експериментів наведені в табл. 1.24.

На основі досліджуваних даних в заданому інтервалі зміни кількості компонентів отримано регресійні рівняння (табл.1.25) міцності на стиск ( $R_{cm}$ ) та згин ( $R_{зг}$ ) у віці 7 діб твердіння.

Аналіз отриманих рівнянь регресії (1.20-1.21) та графічних залежностей (рис. 1.20) показує, що вплив факторів на міцність розчинів зменшується у ряду:  $x_2 > x_4 > x_1 > x_3$ .

При цьому вплив перших трьох факторів (витрати фосфогіпсового в'язучого, фосфогіпсу і В/Г) в цілому набагато перевищує вплив вмісту Tylose. Збільшення витрати фосфогіпсу ( $x_2$ ) і величини водов'язучого відношення ( $x_4$ ), як і слід було очікувати негативно впливає на міцність розчину, а величина витрати фосфогіпсового в'язучого ( $x_1$ ) – позитивно. Із підвищенням вмісту висушеного фосфогіпсу – 20...40 % та із зниженням кількості модифікованого фосфогіпсового в'язучого від 50 до 30 % міцність опоряджувальних штукатурних розчинів знижується від максимальної 5,2...4 МПа до мінімальної 3...2 МПа (рис. 1.20).

Зменшення міцності відбувається також за рахунок підвищення значення водов'язучого відношення від 0,4 до 0,5 (рис.1.20). Згідно рис.1.20 оптимальна кількість висушеного фосфогіпсу в опоряджувальних штукатурках складає 20 %, високоміцного фосфогіпсового в'язучого – 30 %, Tylose=0,1 %, при цьому В/В<sub>ж</sub>=0,4, а міцність на стиск є найвищою і становить 5,2 МПа.



Матриця планування і результати експериментів вивчення  
опоряджувальних фосфогіпсових розчинів  
з фосфогіпсовим наповнювачем

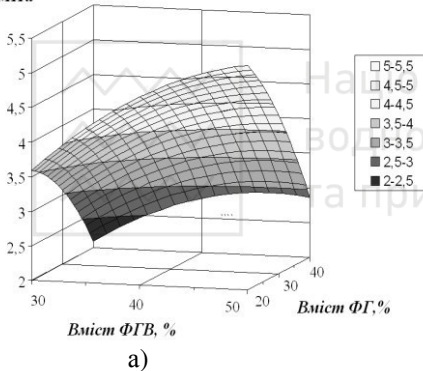
Натуральні значення факторів				Пісок, %	Термін придатності, хв	Границя міцності через 7 діб, МПа	
Модифіковане ФГВ, % ( $x_1$ )	Наповнювач-ФГ, % ( $x_2$ )	Tylose, % ( $x_3$ )	Водав'язуче відношення ( $x_4$ )			Згин	Стиск
50	40	0,1	0,5	9,8	30	1,72	2,41
50	40	0,1	0,4	9,8	30	2,08	3,15
50	40	0	0,5	9,9	35	1,96	2,70
50	40	0	0,4	9,9	32	2,25	3,41
50	20	0,1	0,5	29,8	38	2,02	3,11
50	20	0,1	0,4	29,8	40	3,09	5,50
50	20	0	0,5	29,9	40	2,15	4,21
50	20	0	0,4	29,9	20	4,02	7,91
30	40	0,1	0,5	29,8	41	1,15	2,30
30	40	0,1	0,4	29,8	23	1,99	3,80
30	40	0	0,5	29,9	40	1,51	2,93
30	40	0	0,4	29,9	35	1,92	2,73
30	20	0,1	0,5	49,8	40	1,98	2,92
30	20	0,1	0,4	49,8	30	2,47	4,81
30	20	0	0,5	49,9	32	1,91	2,66
30	20	0	0,4	49,9	35	2,08	3,90
50	30	0,05	0,45	19,9	30	2,29	4,42
30	30	0,05	0,45	39,9	31	1,99	2,97
40	40	0,05	0,45	19,9	30	1,74	3,41
40	20	0,05	0,45	39,9	32	2,68	5,12
40	30	0,1	0,45	29,8	40	2,04	4,05
40	30	0	0,45	29,9	28	2,39	4,45
40	30	0,05	0,5	29,9	31	1,98	3,93
40	30	0,05	0,4	29,9	30	2,31	4,48



Рівняння регресії міцності опоряджувальних фосфогіпсових розчинів з фосфогіпсовим наповнювачем

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 7 діб, МПа	$R_{зг}^{7д\text{іб}} = 2,19 + 0,26x_1 - 0,34x_2 - 0,09x_3 - 0,33x_4 - 0,05x_1^2 + 0,02x_2^2 + 0,02x_3^2 - 0,05x_4^2$ (1.20)
Міцність на стиск у віці 7 діб, МПа	$R_{ст}^{7д\text{іб}} = 3,98 + 0,61x_1 - 0,97x_2 - 0,21x_3 - 0,82x_4 - 0,3x_1^2 - 0,23x_2^2 + 0,26x_3^2 - 0,28x_4^2$ (1.21)

$R_{ст} 7 \text{ діб, МПа}$



$R_{ст} 7 \text{ діб, МПа}$

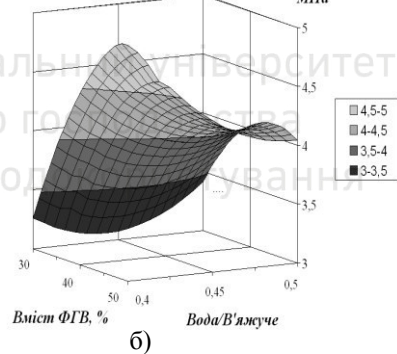


Рис. 1.20. Залежності міцності на стиск опоряджувальних будівельних розчинів з дисперсним наповнювачем фосфогіпсом ( $R_{ст} 7 \text{ діб, МПа}$ ) від: а) вмісту модифікованого ФГВ (%); б) водопотреби (вода/в'язуче)

Дослідженнями будівельних опоряджувальних сумішей на основі модифікованого фосфогіпсового в'язучого було встановлено, що з метою їх економії та здешевлення, ефективним є застосування в якості заповнювача нейтралізованого та висушеного фосфогіпсу, проте в кількості не вище 20 %. При цьому величина водофосфогіпсового відношення – 0,4, а міцність на стиск є



максимальною (4...5,2 МПа). Рухомість сумішей при водофосфогіпсового відношення – 0,4 складає 8...10 см.

Визначення адгезійної міцності штукатурних розчинів до основ (бетону, цегли) проведено з використанням розривної машини FR 100/1. Результати досліджень свідчать про те, що ця величина знаходиться в межах 0,9...1,3 МПа, що відповідає вимогам стандартів документів.

Запропоновані склади сухих сумішей для опоряджувальних будівельних розчинів на основі фосфогіпсового в'язучого з комплексною добавкою полікарбоксилат+вапно та дисперсним наповнювачем у вигляді попередньо нейтралізованого та висушеного ФГ, за всіма основними показниками, відповідають вимогам ДБН В.2.6-22-2001 та ДСТУ-П Б В.2.7-126:2008.

Окрім висушеного фосфогіпсу, для приготування штукатурних розчинів використано в якості дисперсного наповнювача вапняно-карбонатний піл (ВКП). Умови планування експерименту з використанням вапняно-карбонатного пилу і модифікованого фосфогіпсового в'язучого представлені в табл. 1.26, матриця планування – табл. 1.27.

В штукатурну суміш вводили також дрібний заповнювач – пісок ( $\Pi=100\%-x_1-x_2-x_3$ ) крупністю до 0,63 мм згідно, у якості сповільнювача – добавку лимонної кислоти в кількості 0,1 % (табл. 1.27).

Таблиця 1.26

Умови планування експерименту

Параметри	Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
Вміст модифікованого ФГВ, %	$x_1$	30	40	50	10
Вміст ВКП, %	$x_2$	20	30	40	10
Вміст Tylose, %	$x_3$	0	0,05	0,10	0,05
Водов'язуче відношення	$x_4$	0,40	0,45	0,50	0,05



Таблиця 1.27

Матриця планування і результати експериментів дослідження  
опоряджувальних фосфогіпсових розчинів із наповнювачем ВКП

Натуральні значення факторів				Пісок, %	Термін придатності, хв	Границя міцності у віці 7 діб, МПа	
Модифіковане ФГВ, % ( $x_1$ )	Вапняно-карбонатний пил, % ( $x_2$ )	Tylose, % ( $x_3$ )	Водов'язуче відношення( $x_4$ )			згин	стиск
50	40	0,1	0,5	9,8	30	2,06	2,89
50	40	0,1	0,4	9,8	30	2,50	3,78
50	40	0	0,5	9,9	35	2,35	3,24
50	40	0	0,4	9,9	32	2,70	4,09
50	20	0,1	0,5	29,8	38	2,42	3,73
50	20	0,1	0,4	29,8	40	3,71	6,60
50	20	0	0,5	29,9	40	2,58	5,05
50	20	0	0,4	29,9	20	4,82	9,49
30	40	0,1	0,5	29,8	41	1,38	2,76
30	40	0,1	0,4	29,8	23	2,39	4,56
30	40	0	0,5	29,9	40	1,81	3,52
30	40	0	0,4	29,9	35	2,30	3,28
30	20	0,1	0,5	49,8	40	2,38	3,50
30	20	0,1	0,4	49,8	30	2,96	5,77
30	20	0	0,5	49,9	32	2,29	3,19
30	20	0	0,4	49,9	35	2,50	4,68
50	30	0,05	0,45	19,9	30	2,75	5,30
30	30	0,05	0,45	39,9	31	2,39	3,56
40	40	0,05	0,45	19,9	30	2,09	4,09
40	20	0,05	0,45	39,9	32	3,22	6,14
40	30	0,1	0,45	29,8	40	2,45	4,86
40	30	0	0,45	29,9	28	2,87	5,34
40	30	0,05	0,5	29,9	31	2,38	4,72
40	30	0,05	0,4	29,9	30	2,77	5,38

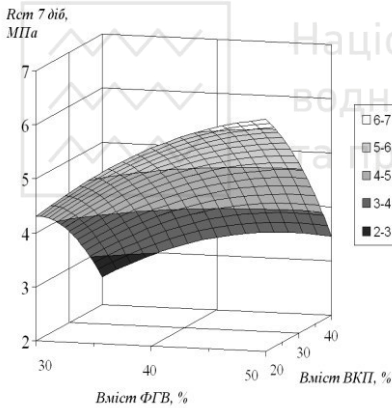


На основі експериментальних даних в заданому інтервалі зміни кількості компонентів отримано регресійні рівняння (табл. 1.28) міцності на стиск та згин у віці 7 діб твердіння.

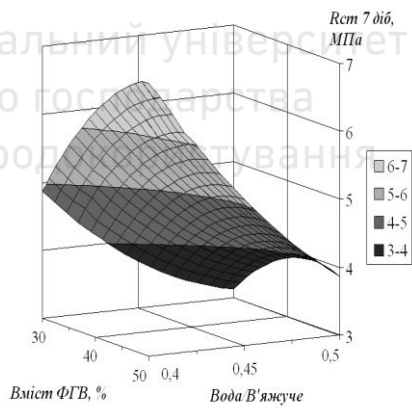
Таблиця 1.28

Рівняння регресії міцності опоряджувальних фосфогіпсових розчинів із наповнювачем ВКП

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 7 діб, МПа	$R_{зг}^{7дiб} = 2,63 + 0,3 1x_1 - 0,4 1x_2 - 0,1 1x_3 - 0,4x_4 - 0,06x_1^2 + 0,02x_2^2 + 0,02x_3^2 - 0,06x_4^2$ (1.22)
Міцність на стиск у віці 7 діб, МПа	$R_{ст}^{7дiб} = 4,78 + 0,73x_1 - 1,1 6x_2 - 0,25x_3 - 1,23x_4 - 0,3 6x_1^2 - 0,2 8x_2^2 + 0,3 1x_3^2 - 0,3 4x_4^2$ (1.23)



а)



б)

Рис. 1.21. Залежності міцності на стиск опоряджувальних будівельних розчинів з дисперсним наповнювачем ВКП (Rст 7 діб, МПа) від:

а) вмісту модифікованого ФГВ (%); б) водопотреби (вода/в'язуче)

Аналіз отриманих рівнянь регресії та графічних залежностей (рис.1.21) показав, що із підвищенням вмісту ВКП=20..40 % та із зниженням кількості модифікованого фосфогіпсового в'язучого від



50 до 30 % міцність опоряджувальних штукатурних розчинів знижується від максимальної (9 МПа) до мінімальної 3...4 МПа.

Зменшення міцності відбувається також за рахунок підвищення значення водо-в'язучого відношення від 0,4 до 0,5. Згідно отриманих рівнянь регресії оптимальний вміст компонентів, що забезпечує необхідний рівень рухомості розчинних сумішей (4...7 см згідно з ДСТУ-П Б В.2.7 – 126:2006) складає: кількість вапняно-карбонатного пилу в опоряджувальних штукатурках 20...25 %, високоміцного ФГВ – 30 %, Tylose=0,1 %, при цьому вода-в'язуче відношення – 0,37, а міцність на стиск є найвищою і становить 7,2 МПа.

Дослідженнями штукатурних розчинів на основі модифікованого фосфогіпсового в'язучого показано, що з метою їх економії та здешевлення, ефективним є застосування в якості заповнювача вапняно-карбонатного пилу, проте в кількості не вище 25 %. Позитивною особливістю вапняно-карбонатного пилу є те, що цей наповнювач не потребує ніякої додаткової переробки: нейтралізації, сушки, або помелу. Дисперсний наповнювач вапняно-карбонатний пил має суттєві економічні переваги перед висушеним і нейтралізованим фосфогіпсом. Крім того, як свідчать отримані результати, опоряджувальні розчини з використанням вапняно-карбонатного пилу характеризуються більшою міцністю (на 10...20%) і меншою водопотребою.

Запропоновані рецептури будівельних опоряджувальних розчинів на основі фосфогіпсового в'язучого з комплексним модифікатором полікарбонат+вапно та з використанням в якості дисперсного наповнювача вапняно-карбонатного пилу за всіма основними показниками відповідають вимогам діючих нормативних документів.

Крім того, на основі фосфогіпсу-дигідрату можна також отримувати дешеві сухі будівельні суміші, використовуючи ефект підсушування фосфогіпсу відвальної вологості, шляхом його змішування з негашеним меленим будівельним вапном і подальшим термосним витриманням. Результати досліджень представлені в табл. 1.29.

Співвідношення фосфогіпсу:вапно раціонально приймати від 1:0,6 до 1:1 в залежності від активності вапна. Температура суміші при цьому піднімається від 140 до 160<sup>0</sup>С, що забезпечує 100 %



висушування цієї суміші, а також часткову дегідратацію ФГ. Отримана суміш може бути використана при виготовленні шпаклівок та штукатурних розчинів для внутрішніх опоряджувальних робіт (при співвідношенні суміш:пісок від 1:2 до 1:3). Міцність таких розчинів за отриманими даними відповідає маркам - М4...М10 і задовольняє вимоги ДСТУ Б В.2.7-23-95 „Розчини будівельні”. Ефективність суміші термосного випалення полягає в тому, що для виготовлення розчинів заощаджується до 50 % вапна. Розчин швидше набирає міцність (у 2...3 в порівнянні з вапняним) і практично не дає усадки.

Таблиця 1.29

Дослідження фосфогіпсового в'язучого отриманого термосним витриманням ФГ і негашеного вапна

Водов'язуче відношення	В'язуче/Пісок	Границя міцності, МПа			
		Згин		Стиск	
		1 доба	7 діб	1 доба	7 діб
0,9	-	0,3	0,4	0,4	0,5
1,0	1:3	0,2	0,3	0,3	0,5
1,1	1:3	0,2	0,3	0,3	0,4
1,0	1:2	0,3	0,4	0,4	0,5

Таким чином, дослідженнями встановлено, що ефективним є введення в опоряджувальні штукатурні розчини, для економії модифікованого фосфогіпсового в'язучого, в якості дисперсного наповнювача добавки нейтралізованого та висушеного при  $t=70^{\circ}\text{C}$  фосфогіпсу або вапняно-карбонатного пилу. При цьому такі гіпсові суміші відповідають основним вимогам нормативних документів. Також можливе виготовлення дешевих штукатурних сухих будівельних сумішей для внутрішнього опорядження на основі сумішей термосного випалювання, які містять відвальний фосфогіпс та негашене мелене будівельне вапно, міцність таких розчинів відповідає маркам М4...М10.

#### 1.4.3. Суміші для шпаклювання

Відповідно до діючих нормативних документів в Україні шпаклівки на основі гіпсу [27,28] відносяться до групи С1 по



ДБН В.2.6-22-2001 і ШГ1 по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2008. Згідно поставлених вимог, термін придатності розчинових сумішей повинен складати не менше 30 хв по ДБН В.2.6-22-2001 і 60 хв по ДСТУ-П Б В.2.7-126:2008, водоутримуюча здатність – не менше 95%, рухомість  $7 \pm 2$  см, границя міцності при стиску розчину в межах 2,5...10 МПа, при згині – 1 МПа, міцність зчеплення з основою не менше 0,3...0,5 МПа. Гіпсові шпаклівки, як і опоряджувальні будівельні розчини, повинні легко вкладатись на основу, не залишати смуг і грудок, не тягнутись за інструментом, не стікати з вертикальних поверхонь, легко шліфуватись і фарбуватись.

В якості дисперсного наповнювача для приготування шпаклівок на основі фосфогіпсового в'язучого використано нейтралізований вапном (3 %) сухий фосфогіпс та вапняно-карбонатний пил. Ці матеріали світлого кольору, сприяють забезпеченню багатьох вищевказаних технологічних властивостей, зокрема пластичності, водоутримуючої здатності і зчепленню з основою.

З метою визначення технологічних параметрів шпаклівок на основі модифікованого фосфогіпсового в'язучого, виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом  $B_3$  [79]. Варійовано наступні фактори: вміст фосфогіпсового в'язучого в суміші  $x_1 = 50 \pm 5$  %; кількість ефіру целюлози складала  $x_2 = 0,05 \pm 0,05$  % та водо-тверде відношення  $x_3 = 0,45 \pm 0,05$ . Витрата полікарбоксилатного суперпластифікатора Melflux визначалась як 0,6 % для модифікованого фосфогіпсового в'язучого і 0,6% для інших компонентів, переважно наповнювача фосфогіпсу. Для приготування фосфогіпсової шпаклювальної суміші додатково введено сповільнювач тужавлення – лимонну кислоту, в кількості 0,1 % від маси суміші. Вміст дисперсного наповнювача визначено як  $FG = 100\% - x_1 - x_2$ . Матриця планування та результати досліджень приведені в табл.1.30.

На основі експериментальних даних в заданому інтервалі зміни кількості компонентів отримано регресійні рівняння (табл. 1.31) міцності на стиск та згин у віці 7 діб твердіння.

Визначення адгезійної міцності шпаклівок до основ (бетону, цегли) виконано з використанням розривної машини FP 100/1. Результати досліджень свідчать про те, що ця величина знаходиться в межах 0,9...1,2 МПа, що відповідає нормативним вимогам.



Таблиця 1.30

Матриця планування та результати досліджень шпаклівок на основі модифікованого фосфогіпсового в'язучого із фосфогіпсовим наповнювачем

Натуральні значення факторів			Термін придатності, хв	Міцність у віці 7 діб, МПа	
Модифіковане ФГ В, % ( $x_1$ )	Tylose, % ( $x_2$ )	Водо-тверде відношення ( $x_3$ )		Згин	Стиск
55	0,1	0,5	35	1,74	3,28
55	0,1	0,4	40	2,82	5,25
55	0	0,5	30	1,93	3,78
55	0	0,4	15	2,56	5,65
45	0,1	0,5	40	1,8	2,15
45	0,1	0,4	14	2,05	3,08
45	0	0,5	40	1,73	2,71
45	0	0,4	15	2,24	4,11
55	0,05	0,45	27	2,5	3,95
45	0,05	0,45	26	1,82	3,25
50	0,1	0,45	31	1,98	3,26
50	0	0,45	22	2,91	3,52
50	0,05	0,5	30	1,83	2,87
50	0,05	0,4	21	1,97	3,95
50	0,05	0,45	33	1,73	3,28
50	0,05	0,45	33	1,79	3,30
50	0,05	0,45	33	1,72	3,29

Аналіз отриманих рівнянь регресії та графічних залежностей (рис.1.22) показав, що найвищі значення міцності на стиск 3,5–4,5 МПа (перед випробуванням міцності зразки-балочки висушувалися при  $t=50^{\circ}\text{C}$  згідно ДСТУ-П Б В. 2.7- 126:2006) отримані при кількості Tylose=0,05 %, при цьому вміст високоміцного фосфогіпсового в'язучого знаходився в межах 45-55 %. При максимальній кількості Tylose=0,1 % спостерігали

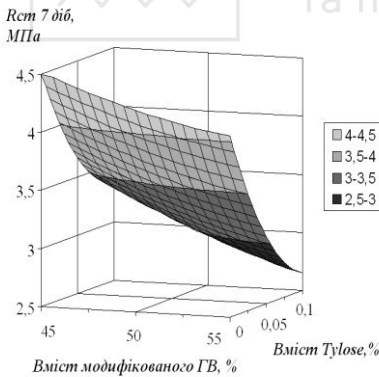


зниження міцності на 11 %. Із зростанням водо-твердого відношення від 0,4 до 0,5 відбувається зниження міцності. Максимальне значення міцності на стиск 4,5 МПа отримано при мінімальному В/Т=0,4 та вмісті Tylose=0,05 %. Із збільшенням кількості ефіру целюлози 0,05-0,1 % та підвищенням В/Т до 0,45...0,5 міцність на стиск зменшується до 3...2,5 МПа. Рухомість сумішей при В/Т = 0,45 складає 7...8 см.

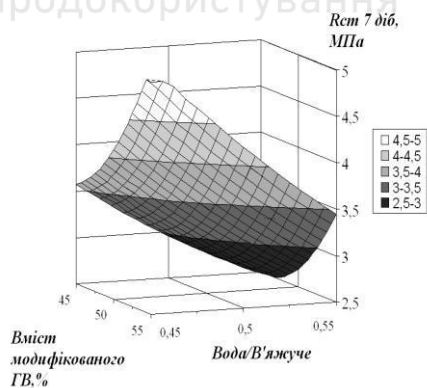
Таблиця 1.31

Рівняння регресії міцності шпаклівок на основі модифікованого фосфогіпсового фосфогіпсового в'язучого із фосфогіпсовим наповнювачем

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 7 діб, МПа	$R_{зг}^{7\text{діб}} = 1,96 + 0,19x_1 - 0,1x_2 - 0,26x_3 + 0,05x_1^2 + 0,34x_2^2 - 0,21x_3^2$ (1.24)
Міцність на стиск у віці 7 діб, МПа	$R_{ст}^{7\text{діб}} = 3,32 + 0,64x_1 - 1,29x_2 - 0,71x_3 - 0,27x_1^2 + 0,05x_2^2 + 0,08x_3^2$ (1.25)



а)



б)

Рис. 1.22. Залежність міцності на стиск шпаклювальних сумішей з дисперсним наповнювачем фосфогіпсом ( $R_{ст}$  7 діб, МПа) від: а) вмісту модифікованого гіпсового в'язучого (%); б) водопотреби

Дослідженнями встановлено, що ефективним є введення в шпаклювальні сухі суміші, для економії модифікованого

фосфогіпсового в'язучого, добавки нейтралізованого та висушеного при  $t=70^{\circ}\text{C}$  фосфогіпсу, проте його вміст є обмеженим. Для шпаклювальних розчинів рекомендується використовувати склади, які вміщують біля 55 % ФГВ модифікованого добавкою полікарбонат+вапно, біля 44 % фосфогіпсу, 0,6 % від маси ФГ добавки гіперпластифікатора Melflux 1641 F, 0,05 % ефіру целюлози Tylose від маси ФГВ для контролювання його водоутримуючої здатності, а для регулювання строків тужавлення – лимонну кислоту в кількості 0,1 % від маси ФГВ, при цьому В/Т становить біля 0,4, а значення міцності на стиск є максимальним – 4,5 МПа. Термін придатності шпаклювальної суміші оптимального складу - 30-40 хв. В цілому запропоновані склади СБС для шпаклівок за всіма основними показниками відповідають вимогам ДБН В.2.6-22-2001 та ДСТУ-П Б В.2.7-126:2008.

В якості дисперсного наповнювача, окрім попередньо висушеного та нейтралізованого фосфогіпсу, перевірено також дію ВКП. Виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом  $V_3$  [79] для визначення технологічних параметрів виготовлення шпаклювальних сумішей на основі модифікованого ФГВ з використанням наповнювача – ВКП. Його кількість становила майже половину маси формувальної суміші  $\text{ВКП}=100\%-x_1-x_2$ . З метою регулювання строків тужавлення введено лимонну кислоту - 0,1 %. Умови планування експерименту наведені в табл. 1.32, матриця планування та результати досліджень – табл. 1.33. На основі досліджуваних даних в заданому інтервалі зміни кількості компонентів отримано регресійні рівняння (табл.1.34) міцності на стиск та згин у віці 7 діб твердіння.

Таблиця 1.32

Умови планування експерименту

Параметр	Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
Вміст модифікованого ФГВ, %	$x_1$	45	50	55	5
Вміст Tylose, %	$x_2$	0	0,05	0,10	0,05
Водо-тверде відношення	$x_3$	0,40	0,45	0,50	0,05



Таблиця 1.33

Матриця планування та результати досліджень шпаклівок на основі модифікованого фосфогіпсового в'язучого із дисперсним наповнювачем вапняно-карбонатним пилом\*

Натуральні значення факторів			Термін придатності, хв	Границя міцності у віці 7 діб, МПа	
Модифіковане ФГ В, % ( $x_1$ )	Tylose, % ( $x_2$ )	Водо-тверде відношення ( $x_3$ )		Згин	Стиск
55	0,1	0,5	35	2,09	3,94
55	0,1	0,4	40	3,38	6,30
55	0	0,5	30	2,32	4,54
55	0	0,4	15	3,07	6,78
45	0,1	0,5	40	2,16	2,58
45	0,1	0,4	14	2,46	3,97
45	0	0,5	40	2,08	3,25
45	0	0,4	15	2,69	4,93
55	0,05	0,45	27	3,00	4,74
45	0,05	0,45	26	2,18	3,90
50	0,1	0,45	31	2,38	3,91
50	0	0,45	22	3,49	4,22
50	0,05	0,5	30	2,20	3,44
50	0,05	0,4	21	2,36	4,74
50	0,05	0,45	33	2,08	3,94
50	0,05	0,45	33	2,15	3,96
50	0,05	0,45	33	2,06	3,95

\*Вміст дисперсного наповнювача ВКП=100 %- $x_1$ - $x_2$

За результатами досліджень побудовано графічні залежності (рис. 1.23). Для шпаклювальних розчинів рекомендується використовувати склади, які вміщують біля 55 % модифікованого

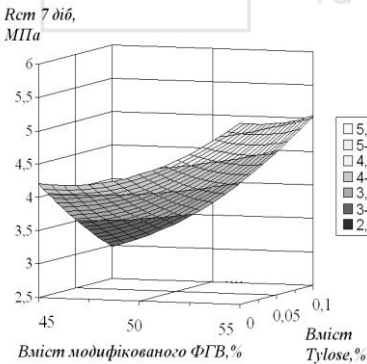


ФГВ, 44 % ВКП, 0,6 % від маси ВКП добавки гіперпластифікатора Melflux 1641 F, 0,05 % ефіру целюлози Tylose від маси ФГВ для контролювання його водоутримуючої здатності, а для регулювання строків тузавлення – лимонну кислоту в кількості 0,1 % від маси ФГВ, при цьому В/Т становить біля 0,4, а значення міцності на стиск максимальне - 6,0 МПа. Термін придатності оптимальних складів шпаклювальних сумішей на основі модифікованого ФГВ - 35-40 хв.

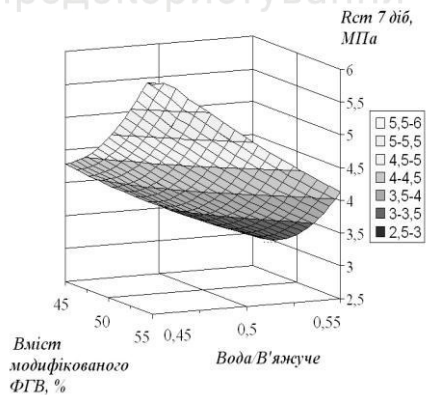
Таблиця 1.31

Рівняння регресії міцності шпаклівок на основі модифікованого ФГВ із фосфогіпсовим наповнювачем

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 7 діб, МПа	$R_{зг}^{7д\text{іб}} = 2,35 + 0,23x_1 - 0,12x_2 - 0,31x_3 + 0,06x_1^2 + 0,41x_2^2 + 0,2x_3^2$ (1.26)
Міцність на стиску віці 7 діб, МПа	$R_{ст}^{7д\text{іб}} = 3,98 + 0,77x_1 - 0,35x_2 - 0,85x_3 - 0,32x_1^2 + 0,06x_2^2 + 0,1x_3^2$ (1.27)



а)



б)

Рис. 1.23. Залежність міцності на стиск шпаклювальних сумішей з дисперсним наповнювачем вапняно-карбонатним пилом (Rст 7 діб, МПа) від: а) вмісту модифікованого фосфогіпсового в'язучого (%); б) водопотребі



## Література до розділу 1

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества (Технология и свойства) / Волженский А.В., Бузов Ю.С., Колокольников В.С. – Москва: Стройиздат, 1973. – 479 с.
2. Ферронская А.Ф. Гипс в современном строительстве / А.Ф. Ферронская // Строительные материалы. – 1995. – № 2. – С. 16-19.
3. Ратинов В.Б. Гипс. Изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Ратинов В.Б.; пер. с нем. В.Ф. Гончарова, В.В. Иваницкого, В.Б. Ратинова. – Москва: Стройиздат. – 1981. – 222 с.
4. Ратинов В.В. Добавки в бетон / В.В. Ратинов, Т.И. Розенберг. – Москва: Стройиздат, 1989. – 186 с.
5. Ферронская А.Ф. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ / А.Ф. Ферронская // Строительные материалы. – 2000. – № 2. – С. 26-29.
6. Бурьянов А. Ф. Гипс, его исследование и применение – от П.П. Будникова до наших дней / А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 40-43.
7. Пашенко О.О. Вяжучі матеріали / Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. – Київ: Вища школа, 1995. – 416 с.
8. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение / П.П. Будников. – М.: Стройиздат. – 1943. – 374 с.
9. Будников П.П. Химия и технология строительных материалов и керамики/ П.П. Будников. — М.: Издательство литературы по строительству. – 1965. – 607 с.
10. Мак И.Л. Производство гипса и гипсовых изделий / Мак И.Л., Ратинов В.Б., Силенок С.Г. – Москва: Госстройиздат, 1961.– 197 с.
11. Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 120-летию со дня рождения П.П. Будникова «Гипс, его исследование и применение», 25–27 октября 2005 г. – М.: ВНИИСТРОМ. – 242 с.
12. Полак А Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак. – Москва: Стройиздат, 1966. – 208 с.
13. Волженский А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение) / А.В. Волженский, А.В. Ферронская. – Москва: Стройиздат, 1974. – 326 с.
14. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение)/Ферронская А.В.–Москва:Издательство ассоциации



строительных вузов, 2004. – 485 с.

15. Воробьёв Х.С. Гипсовые вяжущие изделия (зарубежный опыт) / Воробьёв Х.С. – Москва: Стройиздат, 1983. – 200 с.
16. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе / Сулименко Л. М. – Москва: Высшая школа, 1976. – 277 с.
17. Зубарев К.А. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий/ под. ред. Зубарева К.А.–Москва: Стройиздат, 1963.-464 с.
18. Ферронская А.В. Гипс: эколого-экономические аспекты его применения в строительстве/ А.В. Ферронская // Строительные материалы. – 1999. – № 4. – С.13-15.
19. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций /Ферронская А.В.-Москва: Стройиздат.-1984.-253 с.
20. Конструкції будинків і споруд. Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей: ДБН В.2.6–22–2001. – К.: Державний комітет будівництва, архітектури і житлової політики України.
21. Самбрус Е.В. Такого здесь намешано/ Е. В. Самбрус // Строительство и реконструкция. – 2003. – № 3. – С. 18.
22. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови: ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006. –К.: Міністерство будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства України.
23. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) / Ферронская А.В. – Москва: Издательство ассоциации строительных вузов, 2004. – 485 с. – (Справочник).
24. Коровяков В.Ф. Гипсовые сухие смеси/ В. Ф. Коровяков // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 4. – С. 30-32.
25. Каскевич В. Штукатурим стены / В. Каскевич // Строительство и реконструкция. – 2003. – № 7. – С. 11.
26. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали/ [Захарченко П.В., Долгий Е.М та ін.] – Київ, 2005. – 511 с.
27. Рунова Р.Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів/ Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Носовський. – Київ. – 2007. – 255 с.
28. Лукоянов А.П. Особенности и преимущества сухих гипсовых штукатурных составов/ А.П. Лукоянов //Строительные материалы. – 1999. – № 3. – С. 22-23.
29. Мешков П.И., Мокин В.А. От гарцовки к модифицированным сухим смесям/ П.И. Мешков, В.А. Мокин // Строительные



материалы. – 1999. – № 3. – С. 34-35.

30. Северинова Г.В., Громов Ю.Е. Сухие гипсовые отделочные смеси в строительстве/ Г.В. Северинова, Ю.Е. Громов // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 6-7.

31. Сухие строительные смеси. Справочное пособие / [Карапузов Е.К., Лутц Г., Геролид Х. и др.]. – К.: Техніка, 2000. – 225 с.

32. Северинова Г. В., Громов Ю. Е. Сухие гипсовые отделочные смеси в строительстве/ Г.В. Северинова, Ю. Е. Громов // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 6-7.

33. Сухие строительные смеси. Справочное пособие / [Карапузов Е.К., Лутц Г., Геролид Х. и др.]. – К.: Техніка, 2000. – 225 с.

34. Гонтарь Ю.В. Гипсовые и гипсоангидритовые растворные смеси для отделочных работ/ Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 6-7.

35. Гонтарь Ю. В., Чалова А. И. Модифицирование сухих смесей для отделочных работ /Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова // Строительные материалы.– 2001. – № 4. – С. 8-10.

36. Парикова Е.В. Влияние минеральных и органических добавок на свойства сухих гипсовых строительных смесей / Парикова Е. В., Безбородов В.А. // Строительные материалы. –2005.– №9. –С. 8-10.

37. Петряшов М. Отделываем стены и потолки / М. Петряшов // Строительство и реконструкция. – 2003. – № 8. – С. 13.

38. Каскевич В. Штукатурим стены/ В. Каскевич // Строительство и реконструкция. – 2003. – № 7. – С. 11.

39. Савилова Г. Н. Штукатурные смеси общего и специального назначения / Г.Н. Савилова // Строительные материалы. – 1999. – № 11. – С. 22-23.

40. Момот И. Декор для стен / И. Момот // Строительство и реконструкция. – 2003. – №9. – С. 27-29.

41. Федулов А.А. Технико-экономическое обоснование преимущества применения сухих строительных смесей / А.А. Федулов // Строительные материалы. – 1999. – № 3. – С. 26-27.

42. Акмалаев К.А. Самонивелирующие наливные смеси на основе гипсоцементно – пуццоланоговяжущего / К. А. Акмалаев // Строительные материалы. – 2002. – № 5. – С. 23.

43. Ребиндер П.А. Физико-химические основы водонепроницаемости строительных материалов / П.А. Ребиндер. – М.: Госстройиздат, 1953. – 184 с.



44. Кузьмина В.П. Механоактивация материалов для строительства. Гипс / В.П. Кузьмина // Строительные материалы. – 2007. – №9. – С. 52-54.
45. Урецкая Е.А. Производство и применение сухих строительных смесей в республике Беларусь / Е.А. Урецкая // Сухие строительные смеси. – 2008. – №2. – С.8-10.
46. Урецкая Е.А. Теория и практика создания конкурентноспособных материалов на основе гипсового вяжущего/ Е.А. Урецкая, Е.М. Плотникова // Строительная наука и техника. – 2006. – №3. – С. 70.
47. Олунина О.В. Материалы на основе гипсовых вяжущих и их влияние на среду обитания человека /О.В. Олунина, И.В. Бессонов // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 4. – С. 33.
48. Евстигнеева Ю.А. История развития сухих строительных смесей / Ю.А. Евстигнеева // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 3. – С. 36-37.
49. Рудаковский А. Сухие смеси / А. Рудаковский // Будмайстер. Сухі будівельні суміші. – 2002. – № 9. – С. 12-16.
50. Кузнецова Г. О проблемах качества ССС / Г. Кузнецова // Строительство и реконструкция. – 2003. – № 3. – С. 23.
51. Петряшов М. Отделываем стены и потолки / М.Петряшов // Строительство и реконструкция. – 2003. – № 8. – С. 13.
52. Улучшение свойств гипса добавкой суперпластификатора/ Ю.М. Баженов, В.А. Даева, К.Н. Рожкова [и др.] //Строительные материалы. – 1979. – №11. – С. 19-31.
53. Влияние пластификаторов на твердение гипсового вяжущего/ С. С. Шленкина, М.С. Гаркави, Х.Б. Фишер [и др.] //Строительные материалы. – 2007. – №9. – С 61-64.
54. Поліфункціональні добавки на основі поліакрилатів у пуцоланових цементах / П.С. Шилюк, В.І. Гоц, Р.Ф. Рунова [та ін.] // Будівництво України. – 2004. – №7. – С 29-31.
55. М.Ш. Файнер. Добавки до бетонних сумішей та будівельних розчинів (стан та концепція розвитку)/М.Ш. Файнер // Будівництво України. – 2007. – № 2. – С. 2-5.
56. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И.П. Наркевич, В. В. Печковский. – Москва: Химия, 1984. – 240 с.
57. Мещеряков Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные



продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю.Г. Мещеряков. – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1982. – 144 с.

58. Фосфогипс и его использование / В.В. Иваницкий, П.В. Классен, А. А. Новиков [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 224 с.

59. Рунова Р.Ф. Использование промышленных отходов в производстве сухих строительных смесей: возможности и проблемы / Р.Ф. Рунова // Современные технологии сухих строительных смесей. – 2004. – С. 72 – 79.

60. Влезько В.П. Реф. Инф. Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих / В. П. Влезько, И. А. Галета – . М.: ВНИИЭСМ, 1977. – № 7. – С.25-26.

61. Влезько В.П. Реф. Инф. Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих / В. П. Влезько, И. А. Галета – . М.: ВНИИЭСМ, 1977. – № 11.– С.19-21.

62. Ван Везер Д.Р. Фосфор и его соединения/ Д. Р. Ван Везер. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 687 с.

63. Чернышева Р.А. Переработка фосфогипса в высококачественные вяжущие материалы/ Р. А. Чернышева// Строительные материалы. – 2008. – №8. – С. 4 - 6.

64. Дворкин Л.И., Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. – Киев: Вища школа, 1989. – 119 с.

65. Строительные материалы: Тез. докл. республик. конф. Каунас.: КПИ, 1982. – С.17-18.

66. Гордашевский П.Ф. Производство гипсовых вяжущих из гипсосодержащих отходов / П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгарев. – М.: Стройиздат, 1983. –360 с.

67. Нові в'язучі матеріали на основі активованих кристалічних речовин/[Дворкін Л. Й., Мироненко А.В., Г.В. Доманский та ін.]– Рівне, 2000. – 177 с.

68. Березовский В.А. Ангидритовый цемент из фосфогипса / В.А. Березовский. – М.: Беларусь, 1964. - 290 с.

69. Королько С. В. Модифіковані композиційні гіпсові в'язучі на основі фосфогіпсу: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / С. В. Королько. – Львів, 2007 – 16 с.

70. Модифіковані гіпсові в'язучі тонкого помелу /



М.А. Саницький, Х. Б. Фішер, Р.А. Солтисік [та ін.] // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Теорія і практика будівництва. – 2002. – № 642. – С. 138-142.

71. Новосад П.В. Одержання високотемпературного гіпсового вяжучого з фосфогіпсу/ П.В. Новосад, Б.В. Федунь, С.В. Королько // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С. 279-282.

72. The influence of modifiers on the gypsum binders hydration / M.A. Sanytsky, H.-B. Fischer, R.A. Soltisik, S.W. Korolko// Internationale Baustofftagung IBAUSIL – 15 - Weimar – (Germany), 2003. – Band 1. - P.211-219.

73. Чистов Ю. Д. Роль и значение прогрессивных технологий в стройиндустрии при решении задач национальной программы жилищного строительства/ Ю. Д. Чистов // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 2. – С. 71 - 73.

74. Гонтарь Ю.В. Опыт применения различных гипсовых вяжущих в производстве сухих строительных смесей / Гонтарь Ю. В., Чалова А. И. // Сухие строительные смеси. – 2008.– № 3. –С.14-16.

75. Специальные облицовочный строительный материал на основе гипса, модифицированного золой и серой / Ю. Г. Гасан, В. И. Тарасевич, С. В. Бондаренко [и др.] // Будівельні матеріали, виробництва санітарна техніка.– 2000. – № 15. – С. 87-89.

76. Баталин Б. С. Исследование эффективности добавок для сухих строительных смесей / Б. С. Баталин, Л. В.Лядова, Е. Н. Ужегова // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 4.– С. 24 - 25.

77. Иваницкий В.В. Получение искусственного камня из фосфогипса / В. В. Иваницкий, В. А. Терехов, Л. Я. Клыклова // Строительные материалы. – 1985. – № 2. – С. 22-23.

78. Мещеряков Ю.Г. Технология получения вяжущего из фосфогипса / Мещеряков Ю. Г., Иванов О. И., Опекунов С. А.// Строительные материалы. – 1992. – №4. – С. 9.

79. Рекомендация по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. -М.: НИИЖБ, 1982. – 97 с.

80. Хигерович М.И. Физико-химические и физические методы исследований строительных материалов/ М. И.Хигерович, А. П. Меркин. – М.: Высшая школа, 1968. – 324 с.



## 2. СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВІ В'ЯЖУЧІ З ДОБАВКАМИ МОДИФІКАТОРІВ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

### 2.1. Способи активізації тверднення доменних гранульованих шлаків і отримання сульфатно-шлакових в'язучих

#### 2.1.1. Способи активізації тверднення доменних шлаків

Взаємодія з водою доменних шлаків являє собою складний комплекс процесів, що включають адсорбцію, іонний обмін, гідратацію, гідроліз, вилуговування та ін., в результаті яких відбувається деструкція вихідної речовини і виникнення нових фаз. При цьому відбувається розрив зв'язків (в першу чергу Me–O з високим ступенем іонності, потім зв'язків Si–O–Si і Al–O–Si, більш ковалентних), що веде до деполімеризації кремнекисневих тетраедрів вихідної структури. Інтенсивність процесів твердіння, структура і склад новоутворень залежать від умов твердіння і виду використаного активізатора шлаку. Для твердіння шлакових в'язучих використовують лужну (включає активізацію сполуками власне лужних та лужноземельних металів) та сульфатну активізацію. При певних умовах можливе твердіння шлаків при взаємодії з чистою водою без добавок. Для доменних гранульованих шлаків (ДГШ) за даними [1] можлива також і кислотна активізація шлаків.

Розгляд способів активізації доменних гранульованих шлаків доцільно почати з твердіння шлаків при взаємодії з чистою водою.

**Взаємодія шлаків з водою.** О. В. Волженський відмічав [2], що навіть при найбільш сприятливому хімічному складі ні гранульовані, ні, тим більше, повільно охолодженні закристалізовані шлаки при звичайних температурах (15...20°C) майже не проявляють активності при взаємодії з водою, і, відповідно, не твердіють.

Кристалічні фази доменних гранульованих шлаків в цілому дещо більш активні при взаємодії з чистою водою, у порівнянні зі скловидною фазою [3], їх гідравлічна активність зменшується в ряду:  $\beta\text{-C}_2\text{S} > \gamma\text{-C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{S}_2 > \text{CS}$ , і залежить від кристалохімічних особливостей структури. Більша основність кристалічних мінералів у порівнянні зі шлаковим склом, а також здатність деяких з



вищевказаних мінералів і сульфїду кальцію  $\text{CaS}$  відщеплювати вапно у процесі гідролїзу, прискорює гідратацію кристалїчних мінералів. Серед розглянутих шлакових кристалїчних фаз найбільш легко реагує з водою при кїмнатній температурї  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Структура цієї сполуки мїстить ізольованї кремнекисневі тетраедри і вона менш упорядкована, у порївнянні зі структурами інших ортосилїкатів кальцію, і тому більш гїдравлїчно активна.

Ранкїніт  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , що має здвоєні кремнекисневі тетраедри, і псевдоволастонїт  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ , який мїстить кільцевї потрійнї групи тетраедрїв, лише слабко реагують з водою при кїмнатній температурї [3]. Геленїт, мелїліт, окерманїт і анортит практично їнертнї в цих умовах.

Склоподїбнї доменнї гранульованї шлаки, за даними [3] реагують з чистою водою слабше, нїж закристалїзованї шлаки того ж складу. В результатї вилугування шлаків водою на їх поверхнї утворюється тонка плївка з гелю кремнїєвої кислоти або лужноземельного гїдросилїкату, яка і є перешкодою для подальшого гїдролїзу скла. Саме ця плївка є причиною їнертностї мелених гранульованих шлаків у водї при кїмнатній температурї. В присутностї ж добавок вапна, каустичної соди, сульфату кальцію та їн., гальмування гїдролїзу не відбувається, що пояснюється взаємодїєю цих добавок з речовиною плївки і її руйнуванням.

Пїдвищення температури і тиску водного середовища сильно змїнює хїд гїдролїтичної деструкції шлакових кристалїчних і склоподїбних фаз, зокрема, ступїнь дисоціації води, рухливїсть їонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , величину рН, в'язкїсть. Ступїнь дисоціації води збїльшується як при пїдвищеннї температури, так і тиску.

Бїльша рухливїсть протонів зумовлює їх здатнїсть прискорювати реакції в силїкатних системах і виконувати роль каталїзаторїв. Пїдвищення рухливостї їонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  зі зростанням температури та тиску водного середовища, поряд зі збїльшенням їх кїлькостї, пояснює і збїльшення електропровідностї.

Величина рН чистої води при рївноважному тиску пари зменшується з пїдвищенням температури (6,99; 6,14; 5,60 вїдповїдно при 25, 100 і 250°C) [4].

Розрив водневих зв'язкїв, що відбувається у водї при пїдвищеннї температури і тиску, сприяє зменшенню її в'язкостї і бїльшому проникненню у дрїбнопористї тїла. З пїдвищенням температури



зростає розчинність у воді аморфного, кристалічного і скловидного кремнезему [4].

За нашими даними, пропарені зразки-балочки складу в'яжуче:пісок=1:3 на основі українських доменних гранульованих шлаків, виготовленні шляхом замішування суміші піску і меленого шлаку з чистою водою, характеризуються міцністю при стиску 5..10 МПа. Продуктами твердіння шлаків у воді є низькоосновні гідросилікати, гідроалюмінати та гідроферити кальцію і магнію. Однак, досягнутий таким чином рівень міцності шлакового в'яжучого є дуже низьким і не представляє інтересу для будівельників і будівельної індустрії.

**Лужноземельна активація шлаків.** В присутності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  прискорюється гідратація як кристалічної, так і скловидної фаз доменних гранульованих шлаків. Причому при твердінні в нормальних умовах необхідною є присутність обох іонів, а в умовах теплової обробки достатньо наявності надлишкового  $\text{Ca}^{2+}$  [5]. За кімнатної температури в присутності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  досить активно гідратуються геленіт і окерманіт, інші шлакові мінерали потребують гідротермальної обробки.

Скловидна фаза шлаків у присутності вапна реагує з водою більш активно, ніж кристалічна фаза. Зумовлено це тим, що при звичайних температурах скло є нестійкою фазою, і під дією зовнішніх факторів (в даному випадку води і вапна) намагається перейти в стабільну кристалічну фазу. Висока внутрішня хімічна енергія забезпечує підвищену розчинність скла, результатом якої є утворення в першій момент метастабільних пересичених розчинів і їх кристалізація.

Прискорення процесу гідратації скловидних шлаків при наявності у воді замішування іонів  $\text{Ca}^{2+}$  зумовлене руйнуванням оболонки з  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Si}(\text{OH})_4$  на гідратованих зернах скла в результаті взаємодії цих гідроксидів з кальцієм до утворення низькоосновних гідросилікатів і гідроалюмінатів. При цьому кристалізація оболонки супроводжується утворенням сітки капілярів, по яким молекули води досягають негідратованої глибинної області частинок скла. До того часу, поки у розчині є вільні іони  $\text{Ca}^{2+}$ , утворення нових суцільних оболонок на частинках шлакового скла не відбувається, що забезпечує повільне, але безперервне проходження процесів гідратації [5].



В якості лужноземельних активізаторів твердіння шлаків використовують  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  (вапняно-шлакове в'язуче) і цементний клінкер, при гідратації якого виділяється гідроксид кальцію (шлакопортландцемент).

Продуктами гідратації скловидної і кристалічної фаз доменних гранульованих шлаків у присутності активізаторів – сполук лужноземельних металів є  $\text{CSH}$ ,  $\text{C}_2\text{SH}$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$ , гідрогеленіт, гідрогранати, відмічено утворення гідросульфогеленіту  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{CaSO}_4\cdot p\text{H}_2\text{O}$ .

Для сучасних шлакопортландцементів (ШПЦ) притаманний ряд суттєвих недоліків: повільне твердіння без теплової обробки, особливо при знижених температурах, низька морозостійкість бетонів і розчинів на його основі, досить висока витрата високовартісного компонента шлакопортландцементу – клінкеру (20..64%).

Недоліками вапняно-шлакових в'язучих є низька міцність, особливо в умовах нормального твердіння, повільне твердіння, значні витрати високовартісного компонента – вапна (25..40%), низька морозостійкість розчинів і бетонів на його основі. Таке в'язуче доцільно використовувати, переважно, для виготовлення будівельних розчинів невисокої міцності.

**Лужна активація шлаків.** Ідея створення гідравлічних в'язучих на основі сполук лужних металів належить В.Д. Глуховському [6,7], який проаналізував геологічні дані про природні процеси мінерало- і породоутворення, що відбуваються при участі сполук лужних і лужноземельних металів, а також фізико-хімічні процеси формування цементного каменя на основі лужноземельних металів, розробив теоретичні основи отримання лужних і лужноземельних алюмосилікатних гідравлічних в'язучих речовин. На основі подальших досліджень цих в'язучих П.В. Кривенко та К.К. Пушкарьова дослідили і розробили фізико-хімічні основи і принципи синтезу лужних (і зокрема шлаколужних) в'язучих із заданими властивостями [8, 9].

Склад продуктів новоутворень шлаколужних в'язучих визначається складом доменних гранульованих шлаків, видом і концентрацією розчину лужного компонента і умовами твердіння.

П.В. Кривенко дійшов до висновку, що твердіння шлаколужних в'язучих відбувається у три етапи [8]:



а) адсорбційно-хімічне диспергування шлаку;

б) утворення диспергаційно-коагуляційної структури в'язучої системи, внаслідок збільшення кількості і площі контактів між частинками в процесі адсорбційно-хімічного диспергування шлаку;

в) кристалізація новоутворень і формування кристалічної будови каменя в'язучого.

В якості доменних гранульованих шлаків для виготовлення шлаколужних в'язучих можна використовувати всі види таких шлаків – кислі, нейтральні, основні, а також шлаки ваграночні, сталеливарні, електротермофосфорні, кольорової металургії. В якості лужних компонентів найбільш економічно доцільно використовувати лужні відходи різних видів промисловості: содовий плав, содо-сульфатну суміш, плав лугів, алюмінати натрію, тощо.

Шлаколужні в'язучі твердіють як в нормальних умовах, так і при тепловій обробці, їх міцність залежить від виду та концентрації розчину лужного компоненту, і при використанні розчинів мета- та дисілікату натрію досягає 50...100 МПа, а при використанні розчинів лужних карбонатів та їдких лугів – 40...60 МПа.

Виробництво і використання шлаколужних в'язучих пов'язане з необхідністю вирішення ряду проблем:

а) мета- та дисілікат натрію, які необхідні для отримання високої міцності, є компонентами високої вартості і малодоступні для багатьох виробників;

б) найбільш доцільним є використання шлаколужних в'язучих на крупних заводах залізобетонних виробів, на яких може бути створений спеціальний цех (вузол) для приготування розчину лужного компоненту необхідної концентрації; цей цех повинен бути обладнаний ємностями для зберігання сухого лужного компоненту, баками для розчинення (з обов'язковим підігріванням) лужного компоненту та баками для зберігання розчину потрібної концентрації, трубами і насосами для перекачування розчину в бетонозмішувальний цех, причому труби повинні бути захищені від замерзання і кристалізації лужного розчину; необхідним також є спеціально підготований персонал для роботи такого цеху і контролю за концентрацією розчину, при дотриманні суворих правил техніки безпеки;



в) для деяких видів шлаколузних в'язучих характерними є дуже короткі строки тужавлення (особливо при використанні мета- та дисілікату натрію);

г) на бетонних і залізобетонних конструкція на основі шлаколузних в'язучих при певних умовах можуть з'являтися висоли з хімічно незв'язаних лугів.

**Сульфатна активізація шлаків.** У присутності іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  твердуючій системі доменний гранульований шлак – вода, утворюються кристали гідросульфоалюмінатів кальцію, які унеможливають формування водонепроникних оболонок з гідроксидів алюмінію і силіцію на частинках скла, а у випадку раннього утворення таких оболонок, сприяють їх руйнуванню. При цьому інтенсифікується і іонний обмін в поверхневому шарі частинок, що викликає деформацію структури скла. В розчині у присутності  $\text{SO}_4^{2-}$  утворюються голкоподібні кристали кальцію гідросульфоалюмінату [5], що сприяють зміцненню твердіючої маси. Одночасно відбувається і утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію.

За даними [2, 5, 10], сульфатна активізація найбільш ефективна для високоглиноземистих доменних шлаків, в той час як лужна придатна для шлаків всіх видів.

При вивченні впливу різних активізаторів на властивості доменних гранульованих шлаків встановлено, що в якості активізаторів процесів гідратації можна використати різні модифікації сульфату кальцію ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , нерозчинний або розчинний ангідрит, фосфогіпс та ін.), в присутності невеликої кількості лугів або речовин, що їх відщеплюють (портландцементний клінкер, випалений доломіт, гідралічне вапно, будівельне вапно).

Слід відмітити, що при подвійній активації шлаків гідроксидом кальцію і сульфатним компонентом, поряд з позитивними сторонами, при певних умовах можуть відбуватись і деструктивні процеси – уповільнення твердіння і навіть зниження міцності. Це пов'язано з тим, що в системі  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  за певних умов можливі процеси перекристалізації, що пов'язані з утворенням сполук, які викликають збільшення об'єму твердої фази у вже затверділій системі каменя в'язучого і бетону, що призводить до концентрації локальних напружень, зниження міцності і навіть



руйнування. Тому необхідно враховувати оптимальне кількісне співвідношення використаних активізаторів.

Сучасні сульфатно-шлакові в'язучі є повільнотвердіючими, їх виготовляють марок М150, М200 і М300.

Перевагами такого в'язучого є в цілому невелика енергоємність виробництва, дуже низька витрата енергоємних компонентів – портландцементу або вапна, недоліками є необхідність використання спеціальних високоглиноземистих доменних гранульованих шлаків, низька міцність (до М300), морозостійкість, повільне твердіння, недостатній захист сталеві арматури від корозії.

### 2.1.2. Аналіз відомих способів отримання сульфатно-шлакових в'язучих

Перше повідомлення про можливість отримання цементу із доменного шлаку і гіпсу було зроблено Х. Кюлем (H. Kuhl) в 1908 р. (нім. пат. 237777). Згідно з цим патентом сульфатно-шлакове в'язуче (СШВ) можна отримати при додаванні більше 2% гіпсу до доменного шлаку. Подальші дослідження, виконані Р.Грюном, П.П.Будніковим, Л.Блондьо [11], Ф.Кьоберіхом, С. Ямагучі, С. Цумура та ін. [12] дозволили визначити наступне:

1) шлаки з підвищеним вмістом  $\text{SiO}_2$  і пониженим вмістом  $\text{CaO}$  погано взаємодіють з гіпсом;

2) для сульфатно-шлакових в'язучих найбільш придатні шлаки з підвищеним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і невеликим вмістом марганцю;

3) до складу суміші сульфатно-шлакового в'язучого, крім шлаку і гіпсу доцільно вводити біля 1%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  або невелику кількість клінкеру;

4) із різних видів сульфату кальцію найкращі результати дає ангідрит, випалений при  $860\text{--}1200^\circ\text{C}$ ;

5) сприятливий вплив на властивості сульфатно-шлакових в'язучих справляють добавки випаленого доломіту.

Такі в'язучі зараз виготовляють в Бельгії, Німеччині, Франції, Італії, Росії, а також Японії.

Відомі способи отримання сульфатно-шлакових в'язучих відрізняються або способом утворення в'язучої суміші (змішування



або спільний помел), або видом і кількістю використаних лужного та сульфатного активізатора сульфатно-шлакових в'язучих.

Так, П.П. Будніков [13,14], О.В. Волженський [2], Ю.М. Бутт [5] та ін. рекомендували спільний помел компонентів сульфатно-шлакових в'язучих. С. Цумура та Л.Ф.Ямалтдінова в своїх дослідженнях і рекомендаціях використовували окремі помел компонентів з подальшим їх механічним змішуванням. Порівняти результати цих досліджень досить складно, внаслідок використання авторами різних компонентів сульфатно-шлакових в'язучих і тонкості помелу. В цілому міцність таких в'язучих досягала 15..30 МПа.

За даними [5] виділяють два види сульфатно-шлакових в'язучих: гіпсо-шлаковий цемент і шлаковий безклінкерний цемент. Перший отримують шляхом спільного помелу доменного гранульованого шлаку (75..85%), сульфатного компоненту (15..20% двоводного гіпсу або ангідриту) і лужного компоненту (до 5% портландцементного клінкеру або до 2% оксиду кальцію). За О.О.Пашенком [10], доза вапна для основних шлаків (металургійні заводи України) не повинна перевищувати 1%, а для кислих можна використати до 2% вапна. При цьому витрата цементного клінкеру при використанні основних шлаків не повинна перевищувати 5%, а для кислих – 10%. Шлаковий безклінкерний цемент отримують шляхом спільного помелу доменного гранульованого шлаку, сульфату кальцію і доломіту.

Л.Ф. Ямалтдінова [15] в якості активізаторів сульфатно-шлакових в'язучих запропонувала використати відходи виробництва: в якості лужних компонентів – цементний пил (вміст активного СаО біля 7%), дрібні відходи гашення вапна (вміст активного СаО біля 25%) та тверді відходи содового виробництва (вміст активного СаО біля 10%), в якості сульфатних компонентів – фосфогіпс місцевих уральських заводів. Нейтралізація фосфогіпсу виконувалась по складній і витратній технології, що включала відмивку, репульпацію і сушку, запропоновану С.Н. Стонісом [16]. Найбільша міцність, як і слід було очікувати, була отримана при використанні лужного компоненту – цементного клінкеру і сульфатного активізатора – репульпованого, термообробленого і додатково розмеленого фосфогіпсу. При питомій поверхні доменного гранульованого шлаку до 440 м<sup>2</sup>/кг і фосфогіпсу –

300 м<sup>2</sup>/кг, міцність сульфатно-шлакових в'язучих досягала 30..35 МПа. Подальше збільшення тонкості помелу компонентів – фосфогіпсу понад 600 м<sup>2</sup>/кг і доменного гранульованого шлаку до 500 м<sup>2</sup>/кг дозволило збільшити міцність до 40...45 МПа.

Недоліком запропонованого складу такого сульфатно-шлакового в'язучого є необхідність складної підготовки сульфатного компоненту – фосфогіпсу, в результаті чого отриманий сульфатний компонент буде в 1,5..2 рази дорожчий, ніж природний гіпсовий камінь. Викликає також сумнів у доцільності використання запропонованих в [15] лужних компонентів (вапновміщуючих відходів), витрата яких, внаслідок низького вмісту активного СаО, досягає 10...20% від маси сульфатно-шлакових в'язучих, замість невеликих кількостей відомих активізаторів – 1...2% вапна або до 5% портландцементного клінкеру, вартість яких відносно незначна. Використання таких великих кількостей лужних компонентів з відходів виробництв, більшу частину маси яких складає баласт у складі високодисперсних кристалічних карбонатів, силікатів і алюмініатів кальцію і магнію, очевидно, негативно впливає на міцність і довговічність в'язучого та бетонів.

Ствердження, що для сульфатно-шлакових в'язучих необхідно використовувати високоглиноземисті доменні гранульовані шлаки зі вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на рівні 10..20 % суттєво обмежує сировинну базу, можливість виробництва і застосування сульфатно-шлакових в'язучих.

Аналіз відомих способів виробництва і застосування сульфатно-шлакових в'язучих не дає відповіді на питання щодо можливості застосування низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків, використання різного роду хімічних добавок-інтенсифікаторів та прискорювачів твердіння. Для високоглиноземистих шлаків зі вмістом глинозему (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в межах 10...20% за даними [2] максимальна міцність досягається при водо-цементному відношенні 0,5..0,6, при цьому розчинова суміш є дуже пластичною і не потребує використання будь-яких пластифікаторів чи, тим більше, суперпластифікаторів. Недосліджена доцільність використання добавок пластифікаторів і суперпластифікаторів у випадку виготовлення сульфатно-шлакових в'язучих на низькоглиноземистих доменних гранульованих



шлаках, водопотреба яких буде суттєво відрізнятись від водопотреби відомих сульфатно-шлакових в'язучих.

За відомими даними [2;5;10], при використанні бетонів на основі сульфатно-шлакових в'язучих, враховують їх підвищену стійкість у м'яких і сульфатних водах. В цьому полягає основна перевага таких в'язучих перед шлакопортландцементом. Встановлена висока стійкість сульфатно-шлакових в'язучих у морській воді, розчинах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , молочній і гуміновій кислоті, у лляній олії.

Сульфатно-шлакові в'язучі відрізняються відносно низьким тепловиділенням, у зв'язку з чим їх можна використовувати в масивних спорудах.

Такі в'язучі рекомендується використовувати у підводних і підземних спорудах, масивних конструкціях, особливо там, де вони піддаються дії агресивних вод або вилугуванню. Як правило, це конструкції з важких крупнозернистих бетонів класів В7,5 та В10 з обмеженою морозостійкістю. Під час твердіння бетонних та залізобетонних споруд у надземних спорудах їх необхідно зволожувати протягом перших 2..3 тижнів.

Не рекомендується застосовувати сульфатно-шлакові в'язучі для бетонних споруд, що працюють у зоні змінного зволоження і висушування, для запобігання утворенню крихкого і неміцного поверхневого шару, а також при твердінні бетону при низьких температурах.

Стосовно армованих залізобетонних конструкцій, з літературних джерел відомо [2], що в бетонах на сульфатно-шлаковому в'язучому, що не піддаються зволоженню, корозія сталеві арматури не розвивається. При підвищеній вологості бетонів на сульфатно-шлаковому в'язучому – арматура іржавіє. Очевидно, що цей факт пояснюється відносно низьким рН середовища бетону на основі цього в'язучого, а також наявністю великої кількості сульфатного компоненту, що є одним з інтенсифікаторів корозії сталі.

Сульфатно-шлакові в'язучі можна також використовувати і для приготування будівельних розчинів, як і на основі інших гідралічних в'язучих [5].

Л.Ф. Ямалтдінова [15] досліджувала бетони на основі сульфатно-шлакових в'язучих з використанням місцевих матеріалів



Південного Уралу (високоглиноземистих шлаків, лужних і сульфатних активізаторів і заповнювачів).

Отримані керамзитобетони класів В15 і В25 з марками за середньою густиною відповідно Д1300 і Д1500. Автор відмітила достатньо високі якісні показники керамзитобетонів, зокрема зниження дефектності структури (зростання співвідношення  $R_{p,z}/R_{ст}$ ) у порівнянні з бетонами на портландцементі, а також модуля пружності. В той же час керамзитобетон на сульфатно-шлаковому в'язучому не захищає сталеву арматуру від корозії.

Важкі крупнозернисті бетони класів В20, В25 і В30 були отримані з використанням місцевих заповнювачів – гранітного або вапнякового щебеню, а також річкового гравію. Автор відмічає зниження дефектності структури (зростання співвідношення  $R_{p,z}/R_{ст}$ ) у порівнянні з бетонами на портландцементі, а також особливості порової будови, що характеризується наявністю значної кількості умовно замкнених пор, та значний вплив на структуру і міцність бетону величини питомої поверхні сульфатно-шлакових в'язучих. При її збільшенні майже вдвічі (з 350 до 600  $m^2/kg$ ) характеристики структури покращуються, а міцність зростає на 12..15%.

Автор роботи [15] наголошує на перспективності виробництва і використання виробів на основі дрібнозернистих вібропресованих бетонів. Виготовлені вироби при міцності понад 35 МПа, характеризувались високою водостійкістю і морозостійкістю до F150. В цілому ж, як для крупнозернистих бетонів, так і дрібнозернистих вібропресованих бетонів на розробленому сульфатно-шлаковому в'язучому морозостійкість в 1,5..2 рази нижча, ніж для бетонів на портландцементі. Розроблені бетони були використані при виготовленні керамзитобетонних блоків для житлового будівництва (котеджні будинки), вібропресованих тротуарних плиток і виробів з крупнозернистого важкого бетону для меліоративного будівництва.

Особливості використаного сульфатно-шлакового в'язучого (висока водопотреба і, відповідно, пластичність бетонної суміші) не дозволили використати добавки-пластифікатори для регулювання властивостей бетонної суміші і самого бетону, не було спроб підвищити морозостійкість або прискорити твердіння за рахунок



добавок, використовувалась тільки короткотривала теплова обробка.

### 2.1.3. Ефективність сульфатних активізаторів доменних шлаків і тонкості помелу сульфатно-шлакових в'язучих

Сульфатна активізація доменних гранульованих шлаків здійснюється з використанням різних модифікацій сульфату кальцію: двоводного – гіпсового каменя, фосфогіпсу, напівгідрату – гіпсового в'язучого, та безводного – ангідриту, що отримують шляхом випалу при температурах  $973^{\circ}\text{K}$ , або  $1173\text{...}1273$ . За літературними даними останній варіант дозволяє отримати найбільш високоякісне сульфатно-шлакове в'язуче [2, 5, 10, 17], але необхідність високотемпературного випалу для отримання ангідриту і пов'язана з цим значна додаткова витрата палива та його висока вартість в сучасних умовах, зумовлює більшу привабливість використання безвипалювальних сульфатних компонентів.

Нашими дослідженнями показано можливість використання в якості безвипалювального сульфатного активізатора відвального фосфогіпсу-дигідрату Рівненського ПО „Азот”. Фосфогіпс – це відхід обробки апатитового концентрату сульфатною кислотою для отримання ортофосфорної кислоти. У виробничих умовах процес дигідратного розкладання кальційфторапатиту ведуть при  $65\text{...}80^{\circ}\text{C}$ . Отриманий продукт містить фосфатний ангідрит і шлам ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), при цьому вихід фосфогіпсового відходу (на суху речовину) складає  $4\text{...}5$  т на 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Згідно з даними електронно-мікроскопічних досліджень [15, 18], основна маса частинок фосфогіпсу представлена добре оформленими у кристалографічному відношенні кристалами двоводного гіпсу довжиною до  $1\text{...}1,25$  мм (переважно  $0,05\text{...}0,2$  мм). За даними [15] кристали фосфогіпсу мають дефектну структуру і досить чисту поверхню; чужорідні включення представлені тонкими прозорими утвореннями, що розташовані на поверхні кристалів упорядковано.

Для досліджень сульфатної активізації доменних гранульованих шлаків використовували фосфогіпс Рівненського ПО „Азот” тривалого зберігання (понад 10 років у відвалах), в якому, внаслідок процесів природного очищення (дощами, талим снігом), вміст водорозчинних фосфатів не перевищує  $0,15\%$ , а вміст флуоридів –



0,4%. Такий відвальний фосфогіпс згідно ДСТУ Б В.2.7-2-93 можна віднести до кондиційного. Перед використанням для виготовлення сульфатно-шлакових в'язучих, фосфогіпс, згідно з відомою спрощеною методикою НУВГП [18], нейтралізували вапняним молоком (з розрахунку на 3 мас. % CaO) з подальшим витримування (магацинуванням) протягом не менше 3 діб і потім - сушкою при температурі 60...80<sup>0</sup>С (для сухого способу виготовлення сульфатно-шлакових в'язучих), при використанні мокрого помелу такого виду в'язучих, сушка нейтралізованого фосфогіпсу не використовувалась.

Питома поверхня фосфогіпсу для різних проб коливалась в межах 260...330 м<sup>2</sup>/кг, результати седиментаційного аналізу 4-х проб із різним строком зберігання показують полідисперсність матеріалу з переважаючим вмістом зерен фракції (в порядку спадання): 0,1...0,4 мм і менше.

Для порівняння використали як сульфатні активізатори: гіпсовий камінь-дигідрат Новоселицького родовища та будівельний гіпс – напівводний гіпс марки Г-5. Для цих досліджень в якості доменного шлаку використали шлак Криворізького металургійного комбінату.

Результати досліджень сульфатної активізації доменних гранульованих шлаків представлені в табл. 2.1. Необхідна тонкість помелу досягалась помелом в лабораторних кульових млинах: за сухим способом протягом 4-х год, при мокрому помелі – за 1 год.

Для випробувань виготовляли зразки-балочки розміром 40×40×160 мм у відповідності з вимогами ГОСТ 310.3-84, складу СШВ:пісок=1:3, зразки перед випробуваннями тверділи у спеціальній камері при температурі 20±2<sup>0</sup>С і вологості W>90% впродовж 28 діб. При необхідності водовміст розчину на основі сульфатно-шлакових в'язучих мокрого помелу коректували додаванням необхідної кількості води.

Відомо, що у початковий період твердіння сульфатно-шлакових в'язучих утворюється високосульфатна форма гідросульфалоюмінату типу етрингіту – 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·31H<sub>2</sub>O, яка, зазвичай, в подальшому переходить у низькосульфатну форму – 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O [10]. Виходячи з цього, вміст фосфогіпсу був визначений шляхом попередніх розрахунків з метою забезпечення, у кінцевому підрахунку, повного зв'язування всього наявного у шлаці глинозему у гідросульфалоюмінати



низькосульфатної форми (табл. 2.1). На підставі стехіометричних розрахунків, а також аналізу відомих даних [15] був зроблений висновок про те, що оптимальне співвідношення  $Al_2O_3/CaSO_4 \cdot 2H_2O \approx 0,75$  і, звідси, витрату фосфогіпсу для сульфатно-шлакових в'язучих на низькоглиноземистому Криворізькому доменному гранульованому шлаку можна прийняти на рівні 10% від маси в'язучого. Для збільшення питомої поверхні в'язучого при сухому помелі до питомої поверхні понад  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$  використовували інтенсифікатор помелу – пропіленгліколь (пропандіол-1,2) виробництва фірми BASF (Німеччина) у кількості 0,04% від маси в'язучого. Висока питома поверхня сульфатно-шлакових в'язучих мокрого помелу забезпечувалась в наслідок спільної дії мелючих тіл і розклинюючої дії води.

Згідно з отриманими даними, виготовлення сульфатно-шлакових в'язучих шляхом спільного помелу дозволило збільшити міцність зразків в'язучого при стиску у 1,5 рази у порівнянні з в'язучим, що було отримане шляхом змішування окремо мелених компонентів. Збільшення питомої поверхні в'язучого за рахунок використання пропіленгліколю з  $390 \text{ м}^2/\text{кг}$  до  $615 \text{ м}^2/\text{кг}$  дозволило отримати суттєвий додатковий приріст міцності. Оптимізація кількості фосфогіпсу у складі сульфатно-шлакових в'язучих – зменшення його вмісту до 10%, дозволила збільшити міцність ще приблизно на 20%. Враховуючи низький вміст глинозему у Криворізькому доменному гранульованому шлаку, можна висловити припущення, що в'язучі складів 1, 2 і 3 (табл. 2.1) містили надлишковий фосфогіпс, що не приймав участі у твердінні в'язучого і знижував його міцність. Збільшення, або зменшення кількості сульфатного активізатора у порівнянні з оптимальним вмістом (10 %) призводить до зниження міцності в'язучого.

Таким чином, шляхом використання вищезгаданих технологічних прийомів, міцність сульфатно-шлакових в'язучих сухого помелу вдалось довести до значень, що забезпечують марку в'язучого М350. Використання мокрого помелу дозволило збільшити міцність в'язучого ще на 10%, навіть без використання добавок інтенсифікаторів помелу, роль останніх виконує вода.

Результати дослідження ефективності різних видів сульфатних активізаторів наведені в табл. 2.2. Сульфатні компоненти – фосфогіпс, гіпсовий камінь і гіпс були використані у кількості 10%,



портландцемент – 5%. Для досягнення однакової питомої поверхні всіх в'язучих будівельний гіпс додатково домелювали. При використанні мокрого способу помелу сульфатний активізатор – гіпсове в'язуче не застосовували внаслідок швидкої його гідратації ще на стадії мокрого помелу.

Таблиця 2.1

Вплив тонкості помелу і вмісту фосфогіпсу на міцність сульфатно-шлакових в'язучих

Вміст компонентів, мас %			Водов'язуче відношення	Питома поверхня $S_n, \text{м}^2/\text{кг}$	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, МПа	
ДГШ	ФГ	ПЦ			7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
Сухий спосіб помелу								
80*	15	5	0,42	390	4,1	4,6	11,5	13,3
80	15	5	0,40	390	6,0	5,9	17,5	20,3
80	15	5	0,40	615	8,4	10,1	23,2	30,6
85	10	5	0,40	615	9,3	10,4	29,5	36,4
90	5	5	0,40	610	9,19	9,88	25,43	32,1
Мокрий спосіб помелу								
80	15	5	0,40	625	8,8	10,8	25,8	34,2
85	10	5	0,40	625	9,7	10,9	33,1	40,6

\*в'язуче отримали шляхом змішування попередньо мелених компонентів. в'язучі складів 2, 3 і 4 – шляхом спільного помелу

За отриманими даними найбільш ефективним сульфатним активізатором серед використаних сульфатів кальцію є фосфогіпс. Ймовірною причиною цього є особливості структури фосфогіпсу, значна пористість його частинок, що зберігається навіть після помелу [19], висока дисперсність фосфогіпсу, а також наявність у його складі домішок **флуоридів**, переважно плавикового шпату  $\text{CaF}_2$ , що є активізатором твердіння шлакових в'язучих [20]. Крім того, фосфогіпс є також і найбільш дешевим сульфатним компонентом, і його використання сприяє вирішенню екологічних



проблем зберігання й утилізації потенційно небезпечного промислового відходу.

Таблиця 2.2

Дослідження ефективності виду сульфатного компоненту

Вид сульфатного компоненту	Водов'язуче відношення	Питома поверхня $S_p$ , м <sup>2</sup> /кг	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, МПа	
			7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
Сухий спосіб помелу						
Гіпсовий камінь	0,4	610	6,32	9,86	21,61	28,68
Фосфогіпс	0,4	615	7,69	10,69	23,06	38,64
Гіпсове в'язуче	0,4	620	2,69	6,37	12,61	19,76
Мокрий спосіб помелу						
Гіпсовий камінь	0,4	630	6,32	9,86	21,61	28,68
Фосфогіпс	0,4	635	7,69	10,69	23,06	38,64

Міцність сульфатно-шлакових в'язучих з використанням будівельного гіпсу виявилась майже вдвічі нижчою. В даному випадку можливою причиною зниження міцності в'язучих є неоднакова швидкість кристалізації еtringіту і дигідрату сульфату кальцію, що утворюється при взаємодії напівводного гіпсу з водою. Кристалізація  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  відбувається швидко і закінчується не пізніше 2-х годин від моменту замішування з водою, в той час, як утворення еtringіту продовжується декілька діб [10], внаслідок чого кристали еtringіту руйнують структуру затверділого гіпсового каменю і сульфатно-шлакового в'язучого.

До безвипалювальних сульфатних активізаторів можна також віднести досить поширені і відносно недорогі водорозчинні сульфати лужних металів –  $Na_2SO_4$  і  $K_2SO_4$ . Для досліджень дії цих активізаторів були виготовлені в'язучі шляхом сухого і мокрого помелу з використанням 5, 10 і 15 % сульфату лужного металу, а також лужних активізаторів : при мокрому помелі – 1,5 % вапна



(на СаО), при сухому помелі – 5 % портландцементного клінкеру, решта – доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату. Величина водо-в'язучого відношення (В/Вж) визначалась з умови досягнення розчином стандартної величини розливу конусу – 106...115 мм. Зразки балочки складу СШВ:пісок=1:3, перед випробуваннями тверділи у спеціальній камері при температурі  $20 \pm 2$  °С і вологості  $W > 90\%$  впродовж 28 діб. Результати досліджень в'язучих представлені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Дослідження ефективності сульфатів лужних металів в якості сульфатних активізаторів сульфатно-шлакових в'язучих

Вид сульфатного компоненту	Вміст сульфатного компоненту, %	Водов'язуче відношення	Питома поверхня $S_{пр}$ м <sup>2</sup> /кг	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, МПа	
				7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
Сухий спосіб помелу							
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,4	620	4,09	5,76	8,82	13,19
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	0,4	610	4,62	5,90	9,75	15,69
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,4	615	4,33	5,78	9,35	14,61
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	10	0,4	610	4,17	5,66	9,20	14,08
Мокрий спосіб помелу							
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	0,4	630	5,90	6,88	10,23	19,14
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,4	630	5,43	6,67	10,12	18,38
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	0,4	630	5,11	6,17	9,76	17,36
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,4	625	5,88	6,54	11,30	20,16

\* у сульфатно-шлакових в'язучих складу в якості лужного активізатора міститься вапно у кількості 1,5 %

Згідно з отриманими даними сульфати лужних металів також мають певний вплив на твердіння доменних гранульованих шлаків, хоча і суттєво поступаються за ефективністю сульфату кальцію. Міцність сульфатно-шлакових в'язучих із використанням більш розчинного K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 5...10% перевищує цей показник у сульфатно-шлакових в'язучих з використанням Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вплив типу лужного активізатора в даних експериментах відносно незначний. При

використанні мокрого помелу міцність сульфатно-шлакових в'язучих з використанням сульфатів лужних металів в якості сульфатних активізаторів зростає на 20...25%, що також можна пояснити досягненням більш повної розчинності лужного сульфату у в'язучому, у порівнянні із сухим помелом. Найбільша міцність сульфатно-шлакових в'язучих досягнута при мінімальному вмісті сульфату лужного металу – 5 %. Збільшення вмісту цього компонента призводить до дефіциту іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у в'язучій системі, що необхідні для утворення гідросульфальюмінатів і, як наслідок, до зменшення міцності в'язучого. Цей висновок також підтверджується появою великої кількості розчинних солей – "висолів" під час тривалого зберігання на поверхні зразків при збільшенні вмісту сульфатів лужних металів.

## 2.2. Вплив добавок на міцність сульфатно-шлакових в'язучих

### 2.2.1. Вплив добавок солей-активаторів і прискорювачів твердіння

Активізатори твердіння шлакових цементів – це, як правило, солі з іонними хімічними міжатомними зв'язками [20]. До таких активізаторів відносять флуориди, що викликають прискорене затвердіння в'язучих речовин [20]. Характерною особливістю цих солей є низька розчинність у воді. Так, згідно з [21] в при  $18^{\circ}\text{C}$  розчинність становить:  $\text{CaF}_2$  – 0,0016,  $\text{MgF}_2$  – 0,0076,  $\text{NaF}$  – 1,41 г/100 г. Механізм активізації шлаків флуоридами полягає у активізації поверхні його частинок і, таким чином, підвищенні їх реакційної здатності. При цьому зростає активність в'язучого комплексу і активізуються кислотно-основні реакції, зокрема реакції гідратації.

Іон  $\text{F}^-$  виконує активуючий вплив за трьома напрямками [20]:

- активує розрив зв'язків  $\text{SiO} - \text{O}$ ;
- замінює на поверхні частинок групу  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$ ;
- змінює ефективний заряд на атомі активного центру ( $\text{Ca}$  або  $\text{Si}$ ), посилює зв'язки при утворенні комплексів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{Si}(\text{OH})_2$ , сильно деформує молекулу води, сприяє її дисоціації і утворенню активних іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ .



За даними [20] іонні солі  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  і  $\text{NaF}$  справляють активуючий вплив на твердіння шлаків та шлакопортландцементу. Вплив флуоридів на активність поверхневих центрів здійснюється шляхом іонсорбції, при цьому заміщення  $\text{OH}^-$  групи на  $\text{F}^-$  іон, що є більш електровід'ємним, відбивається на активності сусідніх брэнстедівських і льюїсівських центрів.

Результати наших досліджень активізації сульфатно-шлакових в'язучих добавками флуоридів представлені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Вплив добавок-флуоридів на міцність сульфатно-шлакових в'язучих

Добавка		Водо-в'язуче відношення	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, МПа	
Вид	Вміст, %		7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
			Без добавок (контрольний)	-	0,40	9,34
NaF	1,0	0,4	7,76	9,13	34,56	48,34
NaF	2,0	0,4	8,35	9,97	35,16	49,20
MgF <sub>2</sub>	1,0	0,4	8,46	10,75	37,34	51,17
MgF <sub>2</sub>	2,0	0,4	9,23	11,80	37,89	52,29
CaF <sub>2</sub>	1,0	0,4	9,16	10,10	38,46	52,34
CaF <sub>2</sub>	2,0	0,4	10,17	10,47	38,10	53,44
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,0	0,4	9,16	12,46	37,86	55,67
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,0	0,4	10,17	11,69	39,17	57,19

Згідно з отриманими даними, використання добавок NaF сприяло збільшенню міцності на 35..40%, а добавки MgF<sub>2</sub> і CaF<sub>2</sub> дозволили підвищити міцність на 42..45%. Спостерігається певне зростання міцності сульфатно-шлакових в'язучих по мірі збільшення атомної маси катіону флуоридної солі у ряду: NaF < MgF<sub>2</sub> < CaF<sub>2</sub>.

За даними [20] найбільша міцність шлакових цементів досягається при використанні флуоридної солі зі ще більшою атомною масою катіону - ВаF<sub>2</sub> (атомні маси Na, Mg, Ca, Ва

складають, відповідно 23, 24, 40 і 137). Збільшення витрати кожної з добавок від 1% до 2% не призводить до суттєвого ефекту зростання міцності, тому витрата добавки у кількості 1% є достатньою (рис. 2.1).

Міцність сульфатно-шлакових в'язучих з добавкою  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  збільшилась майже на 60% (табл.2.4) у порівнянні зі міцністю контрольного складу, при цьому більш сильний вплив  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на міцність СШВ, у порівнянні з добавками  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$  та  $\text{CaF}_2$  можна пояснити появою значних кількостей гелю  $\text{Si}(\text{OH})_4$  при гідролізі  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  у воді за реакцією:

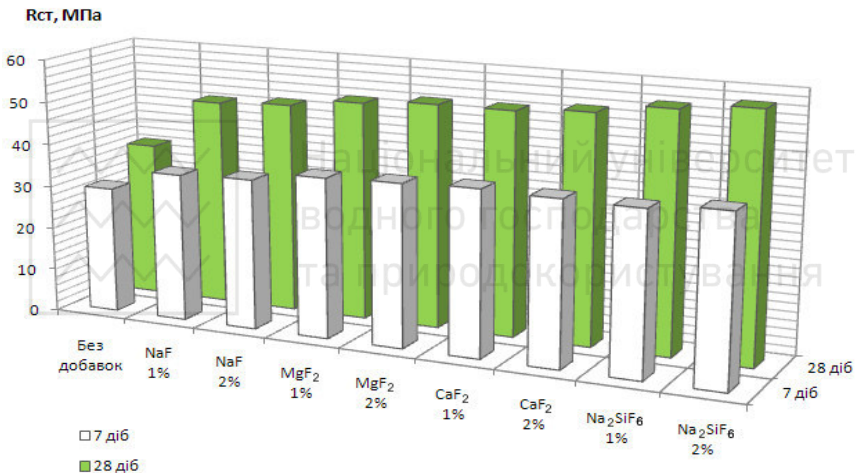
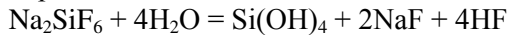


Рис.2.1. Вплив флуоридів на міцність сульфатно-шлакових в'язучих

Отриманий гель  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  активно взаємодіє з цементом та вапном з утворенням низькомолекулярних гідросилікатів. Плави́кова кислота  $\text{HF}$  добре розчинна у воді (концентрація водних розчинів досягає понад 50% [21]) і, ймовірно, більш активно взаємодіє з частинками шлаку. Збільшення витрати добавки  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  з 1% до 2% також не дало помітного приросту міцності.

Таким чином, використання відносно недорогих і поширених флуоридних солей -  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  і  $\text{NaF}$ , а також  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  дозволяє



водного господарства та природокористування

суттєво (на 35...60%) збільшити міцність сульфатно-шлакових в'язучих при помірній витраті добавок.

В якості добавок-регуляторів твердіння в дослідженнях використовували солі – сульфат, роданід натрію, нітрат і хлорид кальцію, а також уповільнювач тужавлення – ЛСТ, що використовувався при мокрому помелі сульфатно-шлакових в'язучих. В якості контрольного складу в'язучого використали сульфатно-шлакове в'язуче сухого помелу з активністю 36,38 МПа (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 10, портландцемент – 5,  $S_{\text{пит.}}=615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), для регулювання інтенсивності твердіння якого в подальшому використовували вищевказані добавки.

Прискорювач твердіння Relaxol-Temp є сумішшю тіосульфату і роданіду натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і  $\text{NaSCH}$ ). Зразки сульфатно-шлакових в'язучих з цією добавкою у кількості 1...2% (табл. 2.5) набирають міцність в середньому в 1,5 рази швидше, ніж без добавок. В той же час для сульфатно-шлакових в'язучих з добавкою тільки  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  відмічено зростання міцності всього в 1,2..1,3 рази у порівнянні з контрольним складом. Збільшення вмісту добавок в межах 1..2% дає відносно невеликий ефект.

Прискорювач твердіння  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  у кількості 2..3% від маси в'язучого дозволив досягнути деякого збільшення міцності – в 1,2..1,25 рази у порівнянні з контрольним складом, що суттєво менше, ніж при використанні таких сірковміщуючих розчинних добавок як  $\text{NaSCH}$  і Relaxol, а також  $\text{CaCl}_2$ , які дозволили збільшити міцність сульфатно-шлакових в'язучих в 1,5..1,7 рази. Обидві добре розчинні добавки, що містять кальцій, прискорюють твердіння сульфатно-шлакових в'язучих за рахунок "постачання" у твердіюче в'язуче значних кількостей йону  $\text{Ca}^{2+}$ , але  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , імовірно, за рахунок складнішої структури і більшої молекулярної маси, є менш ефективним, у порівнянні з  $\text{CaCl}_2$ .

Введення до складу сульфатно-шлакових в'язучих 2% добавки-прискорювача  $\text{CaCl}_2$  навіть при  $V/V_{\text{ж}}=0,40$  дозволило підвищити міцність в'язучого понад 51 МПа у віці 28 діб. При збільшенні витрати  $\text{CaCl}_2$  до 3% міцність зростає понад 61 МПа. При спільній дії добавок  $\text{CaCl}_2$  (2%) і Melflux-2561 при  $V/V_{\text{ж}}=0,35$  міцність зростає понад 66 МПа. Спільне використання добавок  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і Melflux-2561 при  $V/V_{\text{ж}}=0,35$  дало дещо менший ефект – 55 МПа.



Вплив добавок прискорювачів твердіння на міцність  
сульфатно-шлакових в'язучих

Добавка		Водов'язуче відношення	Міцність при згині, МПа			Міцність при стиску, Мпа		
Вид	Вміст, %		3 добы	7 діб	28 діб	3 добы	7 діб	28 діб
Без добавок (контрольний)	-	0,40	2,12	9,34	10,36	4,45	29,53	36,38
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	0,4	4,55	9,89	10,90	11,89	23,46	39,84
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2	0,4	6,09	9,91	11,21	15,86	23,56	42,64
Relaxol-Temp	1	0,4	8,47	10,85	9,90	24,34	36,66	51,20
Relaxol-Temp	2	0,4	9,66	10,35	10,17	30,12	38,16	54,26
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2	0,4	5,38	8,76	9,13	19,18	31,51	44,14
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3	0,4	7,23	9,35	9,97	23,28	32,14	45,20
$\text{CaCl}_2$	2	0,4	7,89	10,84	11,32	22,13	40,93	51,36
$\text{CaCl}_2$	3	0,4	8,21	10,29	11,43	24,65	36,79	61,78
Melflux-2561 + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,4 2	0,33	6,67	11,66	12,78	29,78	40,11	57,26
Melflux-2561 + $\text{CaCl}_2$	0,4 2	0,33	9,89	13,41	14,32	33,15	43,12	66,39
ЛСТ	0,3	0,38	1,90	9,37	9,99	4,23	30,11	38,48
ЛСТ	0,5	0,36	1,14	8,78	10,23	2,54	25,53	37,68



Всі вищевказані добавки впливають також і на міцність сульфатно-шлакових в'язучих у віці 3...7 діб. Зразки контрольного складу (без добавок) за перші три доби твердіння набирають відносно невелику міцність – 4 МПа, при цьому за першу добу міцність є недостатньою навіть для розпалублення зразків.

Використання добавки  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  також не дозволяє виконувати розпалублення після 1-ї доби твердіння, але вже на 3-тю і на 7-му добу помітне значне прискорення твердіння сульфатно-шлакових в'язучих (табл.2.5).

Добавки Relaxol-Temp,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  а також композиційні добавки Melflux-2561+ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  та Melflux-2561+ $\text{CaCl}_2$  дозволяють досягнути розпалубочної міцності зразків вже через одну добу твердіння, і вже на 7-му добу міцність сульфатно-шлакових в'язучих з цими добавками перевищує 30 МПа.

Використання добавки ЛСТ дозволяє, дещо зменшити величину В/Вж і збільшити кінцеву міцність в'язучого, при цьому зменшується рання міцність сульфатно-шлакових в'язучих, а розпалублення стає можливим тільки на другу або третю добу твердіння. Таким чином, твердіння в'язучого суттєво уповільнюється. Строки тужавлення при використанні ЛСТ також зростають від 2..5 год (без добавок) до 6..8 год.

Сумісний вплив добавки прискорювача твердіння  $\text{CaCl}_2$  та активізатора  $\text{CaF}_2$  досліджувався шляхом виконання алгоритмізованих експериментів у відповідності з типовим планом  $\text{B}_3$  [22]. Умови планування експерименту, матриця і результати досліджень наведені в табл. 2.6 та 2.7. На основі експериментальних даних отримані рівняння регресії міцності при згині та при стиску сульфатно-шлакових в'язучих у віці 28 діб. Величини В/Вж у дослідях визначались з умови забезпечення стандартного розпливу конуса розчину. Експерименти виконували з використання вищевказаного контрольного складу в'язучого, в якому замість портландцементу використовували негашене вапно і додатково вводили при помелі добавки хлориду та флуориду кальцію.

Аналіз отриманих рівнянь регресії (табл. 2.8) та графічних залежностей (рис.2.2...2.3) свідчить про те, що всі три фактори впливають на міцність сульфатно-шлакових в'язучих позитивно, тобто при збільшенні їх значень його міцність зростає, і за впливом на міцність їх можна розташувати в ряду:  $X_3 > X_2 > X_1$ .



Таблиця 2.6

Умови планування експерименту

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вигляд	Кодований вигляд	-1	0	+1	
Вміст вапна (на CaO), %	$x_1$	1,0	2,0	3,0	1,0
Вміст добавки CaCl <sub>2</sub> , %	$x_2$	0	1,0	2,0	1,0
Вміст добавки CaF <sub>2</sub> , %	$x_3$	0	1,0	2,0	1,0

Таблиця 2.7

Матриця планування та результати досліджень

Кодовані значення факторів			Границя міцності, МПа	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$R_{зг}$	$R_{ст}$
+1	+1	+1	11,52	59,44
+1	+1	-1	8,51	39,58
+1	-1	+1	8,93	40,62
+1	-1	-1	7,50	26,39
-1	+1	+1	9,57	43,27
-1	+1	-1	7,73	28,58
-1	-1	+1	7,76	29,24
-1	-1	-1	7,50	20,20
+1	0	0	9,97	50,23
-1	0	0	8,91	39,01
0	+1	0	10,04	51,09
0	-1	0	8,61	37,58
0	0	+1	10,12	51,00
0	0	-1	8,51	36,57
0	0	0	9,70	48,43
0	0	0	9,66	48,37
0	0	0	9,74	48,41



Рівняння регресії міцності сульфатно-шлакового в'язучого з  
добавками прискорювача твердіння  $\text{CaCl}_2$  та активізатора  $\text{CaF}_2$

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 28 діб, МПа	$R_{32}^{28\text{діб}} = 9,7 + 0,5x_1 + 0,7x_2 + 0,8x_3 - 0,3x_1^2 - 0,4x_2^2 - 0,4x_3^2$ (2.1)
Міцність на стиск у віці 28діб, МПа	$R_{cm}^{28\text{діб}} = 48,4 + 5,6x_1 + 6,8x_2 + 7,2x_3 - 3,8x_1^2 - 4,1x_2^2 - 4,6x_3^2$ (2.2)

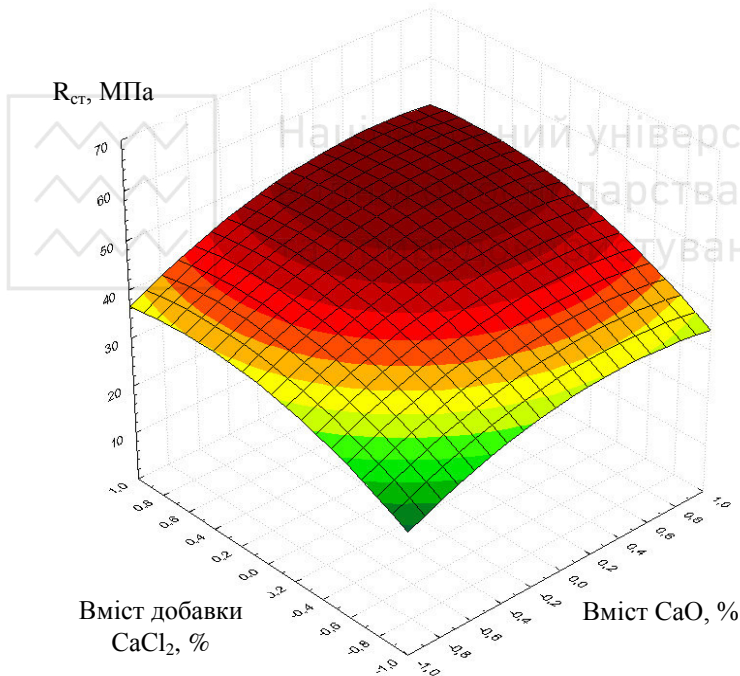


Рис.2.2.Залежності міцності сульфатно-шлакових в'язучих від витрати  $\text{CaCl}_2$  ( $x_2$ ) і вапна ( $x_1$ ), вміст добавки  $\text{CaF}_2=1\%$  ( $x_3=0$ )



$R_{ст}$ , МПа

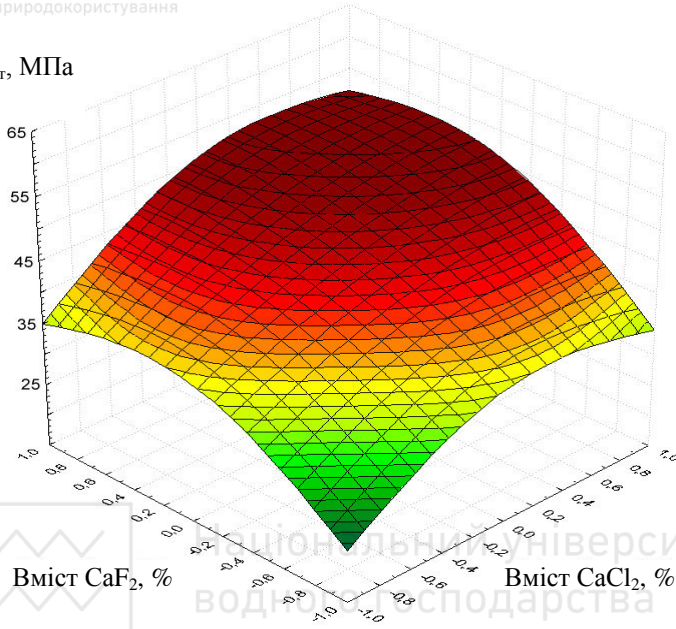


Рис.2.3. Залежності міцності сульфатно-шлакових в'язучих від витрат добавок  $\text{CaF}_2$  ( $x_1$ ) і  $\text{CaCl}_2$  ( $x_2$ ), вміст вапна 1% ( $x_3=0$ )

Вплив факторів на міцність більш яскраво виражений саме у випадку міцності при стиску, міцність на згин змінюється порівняно мало. Графічні залежності мають виразний параболічний характер. Ефект активізації шлаків флуоридами, що полягає у активізації поверхні його частинок і, підвищенні таким чином, їх реакційної здатності, дає більш сильно виражений ефект, ніж ефект від збільшення концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  при використанні хлориду кальцію.

Варіювання вмісту вапна у межах 1...3 % в найменшій мірі вплинуло на зміну міцності сульфатно-шлакових в'язучих. За даними [2, 5, 10, 15] кількість вапна в межах 1 % вже є достатньою для в'язучого на основних доменних шлаках. За нашими даними оптимальний вміст вапна (на  $\text{CaO}$ ) при використанні Криворізького доменного гранульованого шлаку складає в 1,5 %. Максимальна



міцність сульфатно-шлакових в'язучих даного складу згідно з отриманими залежностями досягає 60 МПа.

Виконані дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

- вплив на міцність сульфатно-шлакових в'язучих досліджених регуляторів твердіння зменшується у ряду:  $\text{CaCl}_2 > \text{Relaxol-Temp} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

- ефективність добавок прискорювачів твердіння зростає при спільному використанні разом із суперпластифікаторами;

- використання добавок  $\text{CaCl}_2$ , Relaxol-Temp,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , дозволяють досягти розпалубочної міцності зразків СШВ вже через 1 добу твердіння в нормальних умовах;

- добавка ЛСТ ефективно уповільнює інтенсивність твердіння сульфатно-шлакових в'язучих.

### 2.2.2. Вплив добавок-пластифікаторів і композиційних добавок

В якості добавок-пластифікаторів використовували наступні пластифікатори, згідно з класифікацією добавок по ГОСТ 24211: пластифікатори III-ї групи (лігносульфонати технічні – ЛСТ, ЛСТМ-2 і меласну упарену післядріжджеву барду – УПБ), пластифікатор IV-ї групи (лужний стік виробництва капролактаму – ЦСПК) та пластифікатори I-ї групи: суперпластифікатори – полікарбоксилатний полімер Melflux–2561, поліакрилатний полімер Дупамон SP3 та нафталіноформальдегідний розріджувач С-3. Величина водо-в'язучого відношення визначалась з умови досягнення стандартного розпливу конуса розчину в межах 106...115 мм, за виключенням дослідів №10, в якому розплив конусу становив 104 мм. В якості контрольного складу в'язучого використали сульфатно-шлакове в'язуче сухого помелу з активністю 36,38 МПа (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 10, портландцемент – 5,  $S_{\text{шт.}} = 615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) (табл. 2.9).

Використання пластифікаторів III-ї групи та пластифікатору IV-ї групи дозволяє отримати помірний пластифікуючий ефект на сульфатно-шлакових в'язучих і зменшити величину водо-в'язучого відношення з 0,40 до 0,37...0,39, при цьому найбільший ефект досягнуто при використанні ЛСТМ-2, який отримують шляхом модифікації ЛСТ карбамідною смолою. Міцність



пластифікованих сульфатно-шлакових в'язучих за рахунок зменшення водопотреби зростає на 7...12%.

Більш значне зменшення водопотреби в'язучих може бути досягнуто при використанні пластифікаторів І-ї групи – суперпластифікаторів.

Таблиця 2.9

Вплив добавок-пластифікаторів на міцність сульфатно-шлакових в'язучих

Добавка		Водов'язуче відношення	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, Мпа	
Вид	Вміст, %		7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
			Без добавок (контрольний)	-	0,40	9,34
ЛСТ	0,30	0,38	9,37	9,99	30,11	38,48
УПБ	0,30	0,39	9,38	9,75	29,56	36,79
ЩСПК	0,30	0,39	9,60	10,11	29,61	37,42
ЛСТМ-2	0,30	0,37	9,78	10,03	28,51	41,76
С-3	0,5	0,36	9,38	11,38	35,51	42,00
С-3	0,8	0,34	9,78	11,87	38,56	52,65
Melflux-2561	0,2	0,37	9,89	9,92	28,65	42,67
Melflux-2561	0,4	0,33	10,53	12,61	39,86	55,82
Melflux-2561	0,6	0,29	14,12	13,33	38,76	41,13
Melflux-2561	0,2	0,34	11,17	11,52	27,77	39,70
Dynamon SP3	0,2	0,38	9,16	11,55	27,32	39,88
Dynamon SP3	0,4	0,34	9,86	11,90	37,76	54,05
Dynamon SP3	0,6	0,30	12,46	14,12	38,17	42,39

Суперпластифікатор полікарбоксилатного складу Melflux-2561 створює сильний водоредукуючий ефект на сульфатно-шлакових в'язучих, що дозволяє, в залежності від витрати цього компоненту знизити значення В/Вж до 0,37...0,33 при збереженні нормальної консистенції розчину. Водоредукуючий ефект зростає при збільшенні витрати суперпластифікатору. Міцність в'язучого



(табл.2.9) збільшилась відповідно в 1,2 і 1,5 рази у порівнянні з контрольним складом.

Зменшення водо-в'язучого відношення до 0,29 не призвело до подальшого збільшення міцності, не дивлячись на збереження достатнього рівня пластичності розчину. Можна припустити, що в даному випадку кількість води стає вже недостатньою для повного переведення наявного  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в гідросульфоалюмінати, особливо в етрингіт.

При зменшенні витрати Melflux-2561 до 0,2% при В/Вж=0,34 розчин виявився дещо жорсткішим від нормальної консистенції (розплив конусу 104мм), внаслідок чого погіршилась його легкоукладальність і кінцева міцність.

Таким чином, оптимальний вміст Melflux-2561 складає біля 0,4% від маси сульфатно-шлакового в'язучого, що при В/Вж=0,33 дозволяє отримати найбільшу міцність (понад 55 МПа).

Використання суперпластифікатора нафталіно-формальдегідного складу – С-3 у кількості 0,5% від маси в'язучого дозволило знизити величину водо-в'язучого відношення до 0,35 при розпливі конусу розчину 106 мм і досягти міцності понад 42 МПа, тобто в 1,15 разів більше міцності контрольних зразків. При збільшенні витрати С-3 до 0,8% від маси сульфатно-шлакового в'язучого розплив конусу зріс до 115 мм і міцність понад 50 МПа, тобто в 1,39 раз і досягла майже такого ж рівня, як і при використанні 0,4% Melflux-2561, тобто в даному випадку ефективність Melflux-2561 в двічі вища, ніж С-3.

Результати використання поліакрилатного суперпластифікатора Dynapom SP3 виявились, в цілому, подібними, у порівнянні з ефектом від Melflux-2561. Згідно з отриманими даними оптимальний вміст Dynapom SP3 також складає 0,4% від маси в'язучого, що при В/Вж=0,34 дозволяє отримати найбільшу міцність (понад 54 МПа). Подальше зниження водовмісту виявилось не доцільним, і призвело до зменшення міцності (табл. 2.9).

Порівнюючи отримані данні по впливу пластифікуючих добавок на водопотребу сульфатно-шлакового в'язучого з іншими цементами [23, 24, 25] можна зробити висновок про те, що сульфатно-шлакові в'язучі на основі низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків також можуть бути ефективно



пластифіковані, подібно традиційним в'язучим – портландцементу та шлакопортландцементу.

Суттєвою особливістю дослідженого сульфатно-шлакового в'язучого є його відносно невелика водопотреба: водо-в'язуче відношення складає біля 0,4; а при використанні суперпластифікаторів В/Вж може бути зменшено до 0,33..0,35, при цьому міцність сульфатно-шлакового в'язучого зростає. Для високоглиноземистих шлаків зі вмістом глинозему ( $Al_2O_3$ ) в межах 10...20% за даними [2, 15] максимальна міцність досягається при водо-цементному відношенні 0,5..0,6, при цьому розчинова суміш стає дуже пластичною і не потребує використання суперпластифікаторів. Зменшення ж водо-цементного відношення до рівня нижче 0,5 приводить у цьому випадку і до зниження міцності в'язучого, внаслідок недостатньої кількості води для утворення багатоводних гідросульфоалюмінатів. При використанні ж низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків, вміст глинозему в яких в 2,5...3 рази менший, зменшується і необхідна кількість фосфогіпсу для утворення багатоводних гідросульфоалюмінатів, і, відповідно, водопотреба такого сульфатно-шлакового в'язучого. Для таких в'язучих можна ефективно використати суперпластифікатори, що дозволяють позбутись надлишкової води. Але подальше зменшення водо-в'язучого відношення до значень нижче 0,3 також призводить до дефіциту води у тісті в'язучого для утворення багатоводних гідросульфоалюмінатів, і, як наслідок, до зниження міцності сульфатно-шлакових в'язучих.

### **2.3. Структуроутворення і властивості сульфатно-шлакових в'язучих**

#### **2.3.1. Структуроутворення**

Для досліджень складу гідратних новоутворень сульфатно-шлакових в'язучих та впливу на них зміни їх речовинного складу і тривалості твердіння були виконані рентгенофазові дослідження продуктів гідратації в'язучого (рис. 2.4). Використані склади і тривалість зберігання зразків на повітрі в'язучих показані в табл. 2.10.



На всіх наведених рентгенограмах присутні характерні лінії, що відносяться до двоводного гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , низькосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  та високосульфатної форми  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (етрингіту). Гідросилікати кальцію – тоберморитовий гель, внаслідок своєї рентгеноаморфності, на рентгенограмах малопомітні.

Присутність ліній двоводного гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на рентгенограмах 1 і 2 рис. 2.4 свідчить про те, що навіть і через 180 діб твердіння він був не повністю хімічно зв'язаний у гідросульфоалюмінати. Але інтенсивність ліній гіпсу (7,56; 4,27; 3,79; 3,059 Å) суттєво знизилась, що свідчить про зменшення його кількості, за рахунок хімічного зв'язування у гідросульфоалюмінати в процесі твердіння сульфатно-шлакового в'язучого. Отримані результати в цілому збігаються з даними [15] згідно з якими при збільшенні тривалості твердіння сульфатно-шлакового в'язучого зменшується вміст двоводного гіпсу та портландиту при одночасному збільшенні вмісту етрингіту та гідросилікатів різного складу.

Таблиця 2.10  
Склади сульфатно-шлакового в'язучого і тривалість твердіння

№	Склад сульфатно-шлакового в'язучого, %				Тривалість твердіння, діб
	ДГШ	Сульфатний компонент	Портланд-цемент	Добавка	
1	90	Фосфогіпс -10	ПЦ –5	-	7
2	90	Фосфогіпс -10	ПЦ –5	-	180
3	90	Фосфогіпс -10	ПЦ –5	Melflux –0,4%, CaCl <sub>2</sub> – 2%	7
4	85	Фосфогіпс -15	ПЦ –5	-	7
5	80	Фосфогіпс -20	ПЦ –5	-	7
6	90	Гіпсовий камінь – 10	ПЦ –5	-	7
7	Шлакопортландцемент				7
8	80	Гіпсовий камінь – 20	ПЦ –5	-	180

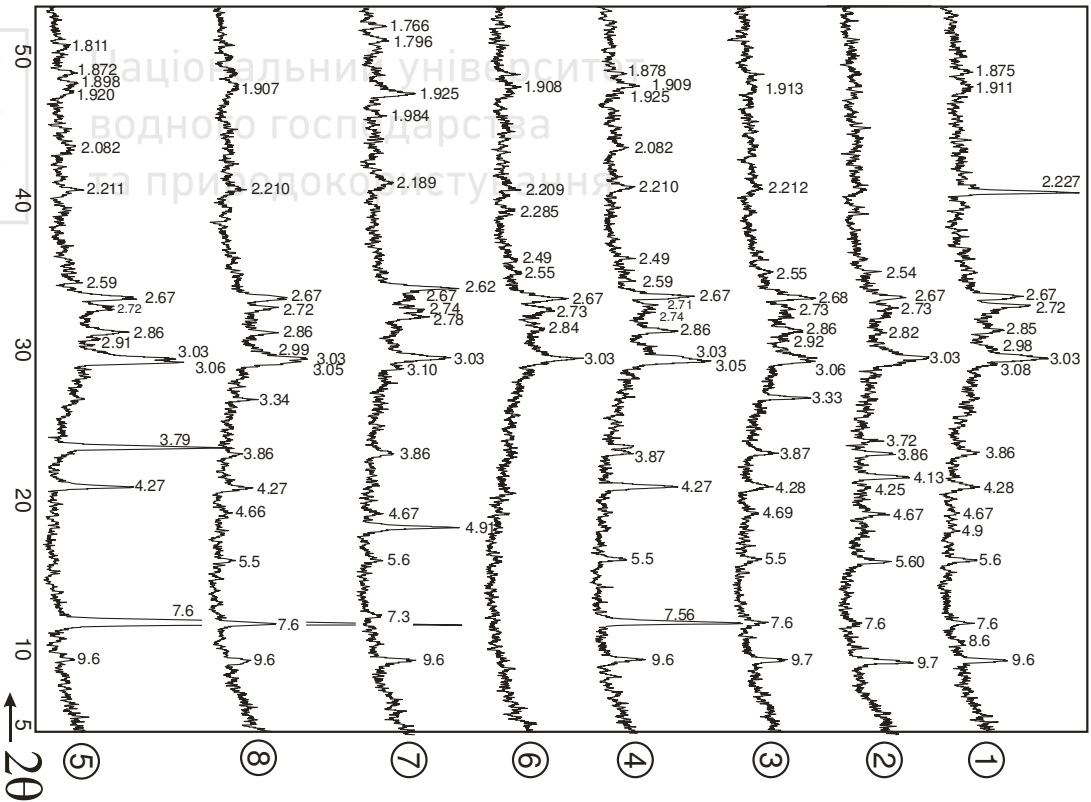


Рис. 2.4. Рентгенограми затверділого в'язучого:  
1..8 - склади і тривалість твердіння СНВ згідно табл. 2.10



Лінії, характерні для низькосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію (8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45; 2,41; 1,82 Å) більш чітко розрізняються на рентгенограмі №2, що свідчить про частковий розклад (перекристалізацію) високосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію (9,73; 5,61; 4,69; 3,88; 2,564; 2,209; 2,154 Å) у низькосульфатну форму в процесі тривалого зберігання зразків затверділого сульфатно-шлакового в'язучого, що, в цілому, збігається з існуючими даними [2, 5, 10, 15, 26].

Підвищення щільності затверділого сульфатно-шлакового в'язучого і певне змінення умов гідратації в'язучого (стиснені умови) за рахунок використання суперпластифікатора Melflux, а також інтенсифікація структуроутворення за рахунок використання прискорювача твердіння –  $\text{CaCl}_2$ -2%, призвело до суттєвого збільшення інтенсивності ліній тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію (3,07; 2,80; 1,83; 1,67 Å) і деякого зменшення інтенсивності ліній гідросульфоалюмінатів. Таким чином, різке зростання міцності сульфатно-шлакового в'язучого при використанні суперпластифікаторів, викликане не тільки зменшенням пористості затверділого каменя, але й зростанням долі тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію у продуктах твердіння в'язучого [2,5,10, 26].

Збільшення вмісту фосфогіпсу і гіпсового каменя з 10 до 20 % призвело до збільшення інтенсивності ліній вмісту хімічно незв'язаного двоводного гіпсу (7,56; 4,27; 3,79; 3,059 Å), що, як було показано раніше не сприяє зростанню міцності сульфатно-шлакового в'язучого.

Для порівняння на рентгенограмі 7 рис.2.4 представлені результати дослідження найбільш близького за складом до сульфатно-шлакового в'язучого цементу заводського виготовлення – ШПЦ III/A M300 по ДСТУ Б В.2.7-46-96 виробництва заводу "Кривбасцемент", що містить біля 30% клінкеру, тобто у 6 разів більше, ніж у сульфатно-шлаковому в'язучому. Суттєвою відмінністю цієї рентгенограми є присутність у камені в'язучого помітних кількостей портландиту (4,93; 2,63; 1,93; 1,79 Å), який за 7 діб твердіння ще не повністю зв'язався у гідросилікати. Крім того, на цій рентгенограмі присутні лінії еtringіту, гідросилікатів та двоводного гіпсу.



Електронно-мікроскопічні дослідження проводили методом реплік на електронному мікроскопі PEMMA-101-02 виробництва фірми SEMI з напиленням на сколоту поверхню зразків міді або графіту. Перелік зразків для досліджень представлений в табл. 2.11.

Порівняння електронно-мікроскопічних знімків (рис. 2.5) зразків затверділого сульфатно-шлакового в'язучого (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 10, портландцемент – 5,  $S_{\text{пит.}}=615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) у віці 7 і 180 діб твердіння свідчить про збільшення кількості голкоподібних та призматичних кристалів еtringіту та зменшення вмісту пластинчатих кристалів двоводного гіпсу (призми, видовжені пластинки, зростки) на сколах затверділого сульфатно-шлакового в'язучого при збільшенні тривалості твердіння в'язучого. Одночасно спостерігається зникнення ознак наявності портландиту, наприклад, гладкі поверхні і тонкі пластинки, які добре помітні у зразків, що тверділи 7 діб. Ознаки наявності моноссульфоалюмінату (дещо спотворені гексагональні пластинки) можна помітити на рис.2.5. Ці результати добре корегують з даними рентгенофазового аналізу (рис.2.4).

Використання суперпластифікатора Melflux-2651 F, а також прискорювача твердіння –  $\text{CaCl}_2$ -2% (рис.2.5) певним чином вплинуло на морфологію новоутворень затверділого каменя сульфатно-шлакового в'язучого у віці 7 діб. Добре помітні призматичні структури, що можуть бути віднесені до двоводного гіпсу, а також гідросульфалюмінату. Волокнисті структури, які добре помітні при збільшенні у 1000 разів ймовірно свідчать про наявність значних кількостей низько основних гідросилікатів кальцію, що, як було показано вище по результатам рентгенофазового аналізу, вказує на зростання долі тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію у продуктах твердіння сульфатно-шлакового в'язучого.

Збільшення вмісту фосфогіпсу з 10 до 15% призвело до збільшення ознак вмісту хімічно незв'язаного двоводного гіпсу (призми, видовжені пластинки, зростки), що відмічалось і вище на прикладі рентгенограм.

Заміна портландцементу (рис.2.5) в якості лужного активізатора сульфатно-шлакового в'язучого на вапно суттєво не змінило морфологію і склад основної маси новоутворень в'язучого у віці 7 діб. Можна помітити характерні гладкі поверхні і тонкі пластинки



портландиту, призми двоводного гіпсу і гідросульфоалюмінату кальцію, дрібні тонкокристалічні утворення тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію.

Таблиця 2.11

Склади сульфатно-шлакового в'язучого  
і тривалість твердіння

Склад СШВ, %				Тривалість твердіння, діб
ДГШ	Сульфатний компонент	Лужний компонент	Добавка	
85	Фосфогіпс-10	ПЦ –5	-	7
85	Фосфогіпс -10	ПЦ –5	-	180
85	Фосфогіпс -10	ПЦ –5	Melflux-0,4 %, CaCl <sub>2</sub> – 2%	7
80	Фосфогіпс -15	ПЦ –5	-	7
88	Фосфогіпс -10	СаО – 2	-	7
85	Гіпсовий камінь – 10	ПЦ –5	-	7
Шлакопортландцемент				7
100 + вода	0	0	-	180
85	Гіпсовий камінь – 10	ПЦ –5	-	180

Заміна фосфогіпсу на мелений гіпсовий камінь у тій же кількості – 10% (рис.2.5), зумовило склад продуктів твердіння сульфатно-шлакового в'язучого, практично такий самий як і при використанні фосфогіпсу, що свідчить про подібність процесів твердіння у обох випадках. Збільшення тривалості твердіння сульфатно-шлакового в'язучого такого складу до 180 діб мало, в цілому, ті ж наслідки, що і у випадку використання в якості сульфатного активізатора фосфогіпсу – збільшення кількості призматичних кристалів, які можна віднести до етрингіту та, одночасно, практичне зникнення ознак наявності ознак портландиту.

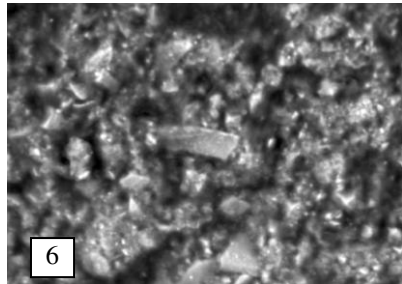
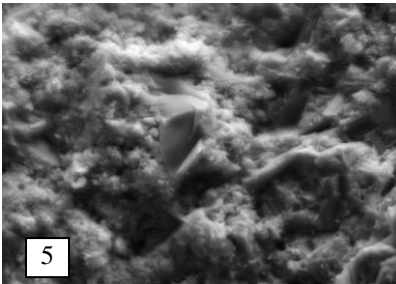
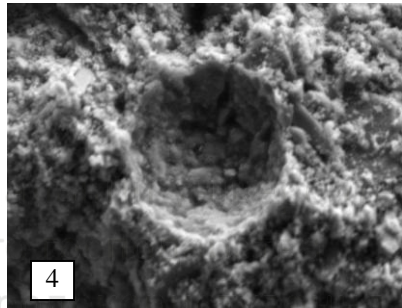
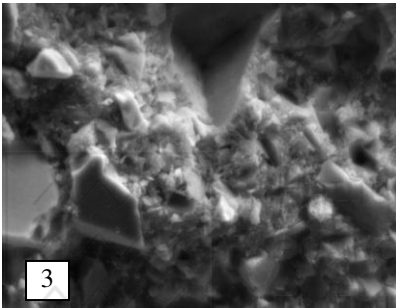
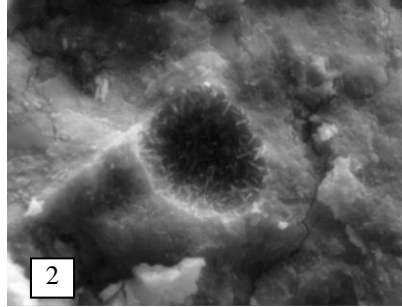
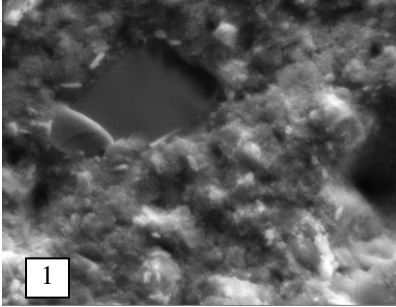


Рис. 2.5 Мікрофотографії різних ділянок затверділого  
каменю сульфатно-шлакового в'язучого ( $\times$ -1000):

- 1 – ДГШ(85%) + ФГ(10%) + ПЦ (5%); 2 – ДГШ(85%) + ФГ(10%) +ПЦ (5%);  
3 – ДГШ (82,6%) + ФГ(10%) + ПЦ (5%) + Melflux (0,4 %) +  $\text{CaCl}_2$  (2%);  
4 – ДГШ (88 %) + ФГ (10 %) +  $\text{CaO}$  (2%); 5 – шлакопортландцемент (100 %);  
6 – ДГШ(85%) + гіпсовий камінь (10%)+ПЦ (5%)



У випадку композиції доменний гранульований шлак – вода, навіть після тривалого зберігання на протязі 180 діб в нормальних умовах відсутні скільки-небудь помітні ознаки процесів гідратаційного твердіння. Можна розрізнити тільки аморфну масу шлакового скла зі включеннями кристалічних мінералів, загальний об'ємний вміст яких не перевищує 10%.

З метою порівняння виконані також електронно-мікроскопічні дослідження затверділого каменя шлакопортландцементу. Можна відмітити практично повну відсутність помітних ознак портландиту, мало помітними є також такі кристалічні новоутворення, як двоводний гіпс та гідросульфоалюмінати (рис.2.5), що свідчить про принципові відмінності процесів структуроутворення. Новоутворення шлакопортландцементу і сульфатно-шлакового в'язучого представлені майже виключно гелеподібними низькоосновними гідросилікатами кальцію.

За допомогою ультразвукового імпульсного методу визначено швидкість поширення через затверділий камінь сульфатно-шлакового в'язучого переднього фронту ультразвукової хвилі ( $V_{узх}$ , м/с). Для вимірювання часу поширення ультразвуку, використано наскрізне прозвучування, при цьому давачі встановлювались з протилежних сторін матеріалу.

Характер кривих зміни швидкості проходження ультразвуку дозволяє прослідкувати всі основні етапи формування структури затверділого каменя сульфатно-шлакового в'язучого: початковий індукційний період, період росту і зрощення гелеподібних (гідросилікати кальцію) та кристалічних новоутворень (гідросульфоалюмінати) та період кінцевого зміцнення структури з подальшою перекристалізацією новоутворень. Аналізуючи отримані криві (рис.2.6) слід відмітити, що добре помітне закінчення індукційного періоду (перехід горизонтальної ділянки у вертикальну), який практично співпадає з часом кінця тужавлення сульфатно-шлакового в'язучого по приладу Віка. Кінець тужавлення в'язучого пов'язаний з речовинним складом та наявністю добавок, що застосовують при замішуванні. При використанні комплексної добавки модифікатора (0,4% Melflux+ 2%  $\text{CaCl}_2$ ) строки тужавлення суттєво збільшуються. Точка кінця тужавлення є відправною – з неї відбувається стрімке наростання швидкості проходження ультразвуку, і, відповідно, міцності до

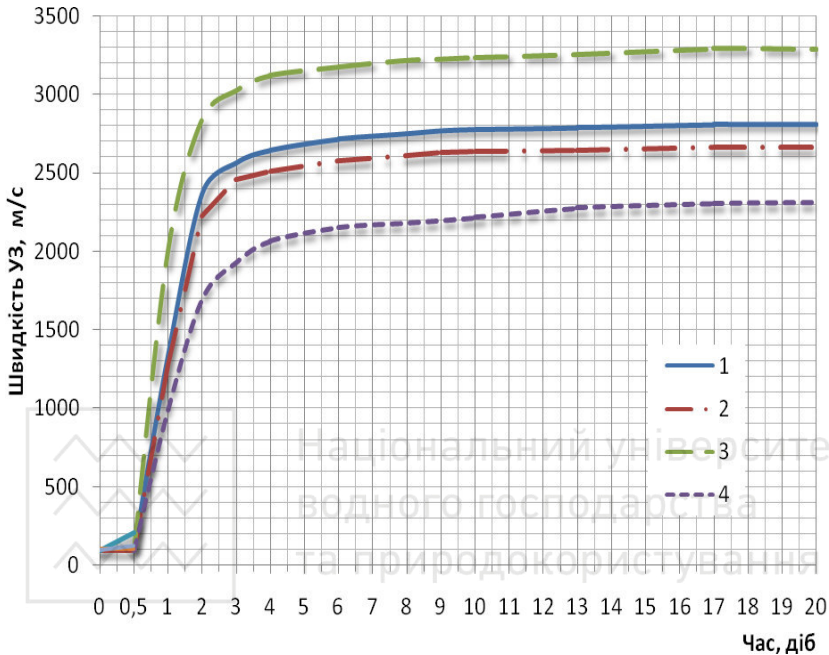


Рис. 2.6. Залежності швидкості проходження ультразвуку ( $V_{узх}$ , м/с) в тісті СШВ нормальної густоти від часу твердіння ( $t$ , хв):

- 1 – В/Вж=0,26 (СШВ з 10 % ФГ);
- 2 – В/Вж=0,28 (СШВ з 15 % ФГ);
- 3 – В/Вж=0,22 (СШВ з 10 % ФГ; добавки 0,4 % Melflux+2 %  $CaCl_2$ );
- 4 – В/Вж=0,26 (СШВ з 10 % гіпсового каменю)

Серед складів сульфатно-шлакового в'язучого із сульфатним активізатором – фосфогіпсом найбільш повільне структуроутворення відмічене для в'язучого з надлишковим вмістом фосфогіпсу – 15% (рис. 2.6), для якого характерним є найбільша величина водопотреби тіста (28%). Оптимізація вмісту фосфогіпсу (10%) призводить до суттєвої інтенсифікації твердіння, а зменшення водопотреби сульфатно-шлакового в'язучого за рахунок використання суперпластифікатора Melflux-2651 F і прискорювача твердіння  $CaCl_2$  сприяло досягненню найбільшої



швидкості ультразвуку, і, відповідно, міцності сульфатно-шлакового в'язучого.

Найменша міцність, і, відповідно, швидкість проходження ультразвуку крізь твердіоче в'язуче, характерні для сульфатно-шлакового в'язучого з використанням у якості сульфатного активізатора – гіпсового каменя, що цілком узгоджується з результатами досліджень міцності СШВ.

Графіки на рис. 2.6 наочно демонструють той факт, що за перші 3 доби твердіння більшість складів СШВ набирає понад 50% відсотків міцності, а через 7 діб твердіння – понад 65%, в подальшому міцність зразків зростає досить повільно.

Таким чином, на основі результатів фізико-хімічних досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Формування кристалічної структури сульфатно-шлакового в'язучого (гідросульфоалюмінатів) на основі низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків завершується, в основному, за перші 3...7 діб твердіння, а гелеподібних гідросилікатів кальцію – впродовж більш тривалого часу.

2. Склад гідратних новоутворень сульфатно-шлакового в'язучого представлений на першому етапі твердіння (до 7 діб) гідросульфоалюмінатами переважно високосульфатної форми і незначної кількості – низькосульфатної форми, а також гідросилікатами кальцію. Присутні також в невеликих кількостях двоводний гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кількість якого з часом зменшується. На пізніх етапах можна відмітити збільшення вмісту гідросульфоалюмінатів низькосульфатної форми за рахунок часткової перекристалізації еtringіту, а також розвиток гідросилікатної складової каменя сульфатно-шлакового в'язучого.

3. Заміна у складі сульфатно-шлакового в'язучого портландцементу на вапно, та фосфогіпсу на гіпсовий камінь відносно мало впливає на склад гідратних новоутворень. Перевищення вмісту сульфатного компоненту понад 10% призводить до появи значної кількості хімічно не зв'язаного двоводного гіпсу, що погіршує структуру і знижує міцність СШВ.

4. Використання хімічних добавок-суперпластифікатора Melflux-2651 F та прискорювача твердіння  $\text{CaCl}_2$  дозволяє значно інтенсифікувати твердіння сульфатно-шлакового в'язучого і скоротити строк досягнення розпалубочної міцності до 1-ї доби.



### 2.3.2. Водопотреба, строки тужавлення, збереження активності

Досліджували тонкомелені в'язучі сухого та мокрого помелу з використанням різних сульфатних та лужних активізаторів та добавок: Melflux-2561 і  $\text{CaCl}_2$ . Досліди виконували у відповідності з вимогами ГОСТ 310.3-84. Результати досліджень наведені в табл. 2.12.

Для сульфатно-шлакового в'язучого сухого помелу без використання добавок суперпластифікаторів величина нормальної густоти (НГ) становить близько 26%, не залежно від використаних сульфатних та лужних активізаторів, а при використанні суперпластифікатора Melflux-2561 суттєво зменшується. Введення добавки Melflux-2561 дещо подовжує початок тужавлення і, одночасно, скорочує строки кінця тужавлення за рахунок зменшення водопотреби сульфатно-шлакового в'язучого і зменшення пористості затверділого в'язучого, при чому, при збільшенні витрати добавки цей ефект посилюється. Добавка прискорювач  $\text{CaCl}_2$  скорочує терміни як початку так і кінця тужавлення.

Вміст води при мокрому помелі приймали з умови забезпечення максимально повного розвантаження (витікання суспензії в'язучого) з млина – на рівні  $V/V_{ж} = 0,35 \dots 0,4$ , а не для досягнення нормальної густоти тіста в'язучого. Але такий водовміст є цілком придатним для виготовлення бетонів і розчинів. Тому отримане тісто мало надлишкову пластичність у порівнянні з нормальною густиною, і строки тужавлення фактично являють собою терміни зберігання пластичності тіста, яке виготовлене шляхом мокрого помелу. Терміни зберігання пластичності тіста в'язучого залежать від наявності добавок-суперпластифікаторів і збільшуються при використанні суперпластифікатора Melflux-2561 і зменшуються – при застосуванні прискорювача  $\text{CaCl}_2$ .

Аналіз даних табл. 2.12 свідчить про те, що всі сульфатно-шлакові в'язучі випробуваних складів відповідають вимогам до цементних в'язучих, для яких нормальна густина знаходиться у межах 22 – 30% а строки тужавлення: початок не раніше 30 хв. і кінець не пізніше 10 год.



Нормальна густина і строки тужавлення  
сульфатно-шлакового в'язучого

Склад СШВ, %			Добавка, %	Нормальна густина, * %	Строки тужавлення, ** год-хв	
ДГШ	Сульфат. компонент	Лужний. компонент				
СШВ сухого помелу						
85	ФГ - 10	ПЦ - 5	-	26	3-10	7-40
85	ГК - 10	ПЦ - 5	-	26	3-30	7-50
88	ФГ - 10	Вапно-2	-	26	3-50	8-10
88	ГК - 10	Вапно-2	-	26	3-50	8-20
85	ФГ - 10	ПЦ - 5	Melflux - 0,2%	24	4-20	7-40
85	ФГ - 10	ПЦ - 5	Melflux - 0,4%	22	4-40	7-10
85	ФГ - 10	ПЦ - 5	Melflux - 0,4% + CaCl <sub>2</sub> - 2%	22	3-20	6-50
85	ГК - 10	ПЦ - 5	Melflux - 0,4%	22	4-50	8-20
СШВ мокрого помелу						
85	ФГ - 10	ПЦ - 5	-	0,40	5-30	10-10
85	ГК - 10	ПЦ - 5	-	0,39	5-50	10-30
85	ФГ - 10	ПЦ - 5	Melflux - 0,4%	0,35	7-20	11-20
88	ФГ - 10	Вапно - 2	Melflux - 0,4%	0,35	7-30	11-30
88	ФГ - 10	Вапно - 2	Melflux - 0,3% ЛСТ - 0,2%	0,35	7-50	11-40
88	ФГ - 10	Вапно - 2	Melflux - 0,3% ЛСТ - 0,2% CaCl <sub>2</sub> - 2%	0,35	5-00	9-40

\* Для СШВ мокрого помелу замість величини нормальної густини вказаний фактичний водовміст суспензії в'язучого. \*\* Для СШВ мокрого помелу замість величин строків тужавлення вказані терміни зберігання пластичності тіста в'язучого

Згідно з отриманими даними для розроблених нами тонкомелених сульфатно-шлакових в'язучих на основі низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаках можна

визначити ті ж марки за міцністю, що і для портландцементу (по ДСТУ БВ.2.7-46-96):

**M300** – для сульфатно-шлакового в'язучого без добавок прискорювачів, активізаторів та суперпластифікаторів ( $R_{ст}^{28д\text{іб}}=31,2-36,8$  МПа).

**M400** - для сульфатно-шлакового в'язучого з добавками суперпластифікатора С-3 (0,5%), або з добавкою NaF (1%), або  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (2%) (міцність на стиск у віці 28 діб 42,3-44,7 МПа).

**M500** – для сульфатно-шлакового в'язучого з добавками суперпластифікаторів С-3 (0,8%), або Melflux (0,4%) або Dynamon SP3 (0,4%) ( $R_{ст}^{28д\text{іб}}=51,5-54,8$  МПа).

**M550** – для сульфатно-шлакового в'язучого з комплексною добавкою Melflux (0,4%) +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , або добавкою  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (2%), або  $\text{MgF}_2$  (2%) ( $R_{ст}^{28д\text{іб}}=55,86-58,9$  МПа).

**M600** – для сульфатно-шлакового в'язучого з комплексною добавкою Melflux (0,4%) +  $\text{CaCl}_2$  (2%) ( $R_{ст}^{28д\text{іб}}=60,7-62,8$  МПа).

Можливі також і інші комбінації добавок для отримання необхідної міцності в'язучого. Марку сульфатно-шлакового в'язучого та його склад визначає виробник в залежності від сировинної бази, технічних можливостей а також вимог споживачів.

Важливим показником будівельно-технологічних властивостей сульфатно-шлакового в'язучого є збереження його активності при тривалому зберіганні. Відомо, що навіть при сприятливих умовах зберігання на звичайні (рядові) цементи впливає  $\text{CO}_2$  і водяна пара, що міститься у повітрі [2, 5, 10]. При цьому на поверхні часток цементу утворюються гідратні сполуки і  $\text{CaCO}_3$ , що призводить до суттєвого зниження міцності цементу. Особливо негативно впливає тривале зберігання на активність тонкомелених високоміцних цементів, що за 2...4 тижні переходять до розряду звичайних цементів.

В дослідженнях для дослідження цього явища на низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаках використовували сульфатно-шлакове в'язуче сухого помелу оптимального складу без добавок прискорювачів та пластифікаторів з активністю 35 МПа (склад,%: ДГШ – 85, ФГ – 10, ПЦ – 5,  $S_{шт.}=615$  м<sup>2</sup>/кг), а також в'язуче з добавками Melflux і  $\text{CaCl}_2$ , в якості заповнювача використовували пісок з  $M_k=1,95$ . Зразки розміром 40×40×160 мм складу в'язуче:пісок=1:3 виготовляли



шляхом формування на лабораторному вібромайданчику з частотою коливань 3000 кол./хв. і амплітудою 0,35 мм при тривалості вібрування 3 хвилини. Зразки виготовляли з в'язучого, що було отримано відразу після виготовлення (помелу) через 2...3 години, а також через 30, 90 і 180 діб. В'язуче зберігали у закритих мішках з крафт-паперу. Виготовлені зразки балочки зразки витримували в нормальних умовах до випробувань на міцність при стиску. Для порівняння були також випробувані зразки на основі портландцементу М500 і шлакопортландцементу М300. Результати досліджень представлені в табл. 2.13.

Згідно з отриманими даними швидкість зменшення активності при тривалому зберіганні для сульфатно-шлакового в'язучого без добавок дещо більша (на 3...5%), ніж для портландцементу та шлакопортландцементу. Але й при витримуванні протягом 180 діб таке сульфатно-шлакове в'язуче ще зберігає міцність біля 30 МПа.

Для сульфатно-шлакового в'язучого з добавкою Melflux і  $\text{CaCl}_2$  протягом перших 30 діб зберігання у мішках не відмічене помітне падіння активності, що можна пояснити тимчасовим пасивуючим впливом добавок, що покривають поверхню часток в'язучого. В подальшому спостерігається поступове зниження міцності сульфатно-шлакового в'язучого з добавками, приблизно в тому ж темпі, що і для промислових цементів. При цьому міцність в'язучого залишається високою навіть при тривалому зберіганні впродовж 180 діб, відповідно біля 40 МПа і 50 МПа (табл.2.13).

Порівняння отриманих результатів з відомими даними по збереженню активності сульфатно-шлакового в'язучого на основі високоглиноземистих доменних гранульованих шлаків [15] свідчать, про те, що запропоновані нами в'язучі без добавок втрачають міцність приблизно в такому ж темпі, а сульфатно-шлакові в'язучі з добавками Melflux-2561 і  $\text{CaCl}_2$  навіть мають певну перевагу, тому що протягом перших 30 діб зберігання ці в'язучі практично не втрачають міцність.

Таким чином, отримані дані про зниження активності сульфатно-шлакового в'язучого на основі низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків, свідчать про їх потенційну конкурентоспроможність за цим показником у порівнянні зі стандартними цементами промислового виробництва.



Зменшення активності сульфатно-шлакового в'язучого та близьких за міцністю у віці 28 діб промислових цементів в залежності від тривалості зберігання

Вид в'язучого	Добавка	Міцність при стиску у віці 28 діб при тривалості попереднього зберігання в'язучого			
		2...3 год	30 діб	90 діб	180 діб
СШВ	-	36,38	32,69	29,27	28,13
СШВ	Melflux- 2%	52,82	52,71	48,45	43,22
СШВ	Melflux-0,6% CaCl <sub>2</sub> -2%	62,39	62,56	54,36	49,19
ПЦ М500	-	-	51,8	48,77	43,16
ШПЦ М300	-	-	29,4	26,42	23,71

### 2.3.3. Корозійна стійкість

Корозійну стійкість вивчали шляхом тривалого витримування в розчинах солей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, розчині морської солі 5-ти і 10%-ї концентрації впродовж 3, 6 і 12 місяців. Отримані дані порівнювали з результатами випробувань зразків, що зберігались у питній воді. В цих досліджах використовували сульфатно-шлакове в'язуче оптимального складу без добавок прискорювачів та пластифікаторів з активністю 35 МПа (склад, %: ДГШ – 85, ФГ – 10, ПЦ – 5, S<sub>пит.</sub>=615 м<sup>2</sup>/кг) і пісок з M<sub>к</sub>=1,95. Зразки розміром 10×10×60 мм складу в'язуче:пісок=1:3 виготовляли шляхом формування на лабораторному вібромайданчику з частотою коливань 3000 кол./хв. і амплітудою 0,35 мм при тривалості вібрування 3 хвилини. Випробовували зразки, що тверділи в камері над водою протягом 28 діб при температурі 20±2°C. Після цього зразки занурювали у розчини агресивних солей та питну воду. Кількість зразків на кожний строк випробувань становила 12 штук, що дозволило статистично обґрунтовано визначати середні значення міцності зразків. По результатам випробувань визначали коефіцієнт стійкості:

$$KC = R_{aep}/R_0 \quad (2.3)$$

Результати досліджень представлені в табл. 2.14– 2.18.



Таблиця 2.14

Випробування зразків сульфатно-шлакового в'язучого і  
портландцементу в питній воді

В'язуче	Тривалість зберігання, діб	Середня міцність при згині, МПа
СШВ	90	16,70
СШВ	183	16,97
СШВ	365	17,65
ПЦ	90	18,61
ПЦ	183	18,18
ПЦ	365	18,76

Таблиця 2.15

Випробування зразків сульфатно-шлакового в'язучого і  
портландцементу в розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

В'язуче	Концентрація розчину	Тривалість зберігання, діб	Міцність при згині, МПа	Коефіцієнт стійкості КС
СШВ	5	90	16,61	0,99
СШВ	5	183	16,23	0,96
СШВ	5	365	16,11	0,91
СШВ	10	90	16,44	0,98
СШВ	10	183	15,98	0,94
СШВ	10	365	15,12	0,86
ПЦ	5	90	14,64	0,78
ПЦ	5	183	11,78	0,65
ПЦ	5	365	6,29	0,33
ПЦ	10	90	9,70	0,52
ПЦ	10	183	5,17	0,28
ПЦ	10	365	3,13	0,17



Таблиця 2.16

Випробування зразків сульфатно-шлакового в'язучого і  
портландцементу в розчині  $MgSO_4$

В'язуче	Концентрація розчину	Тривалість зберігання, діб	Середня міцність при згині, МПа	Коефіцієнт стійкості КС
СШВ	5	90	15,89	0,95
СШВ	5	183	13,57	0,80
СШВ	5	365	9,41	0,53
СШВ	10	90	12,97	0,78
СШВ	10	183	7,14	0,42
СШВ	10	365	4,67	0,26
ПЦ	5	90	16,68	0,90
ПЦ	5	183	13,79	0,76
ПЦ	5	365	9,77	0,52
ПЦ	10	90	12,88	0,69
ПЦ	10	183	6,28	0,35
ПЦ	10	365	5,13	0,27

Таблиця 2.17

Випробування зразків СШВ і ПЦ в розчині  $MgCl_2$

В'язуче	Концентрація розчину	Тривалість зберігання, діб	Середня міцність при згині, МПа	Коефіцієнт стійкості КС
СШВ	5	90	16,08	0,96
СШВ	5	183	15,54	0,92
СШВ	5	365	12,11	0,69
СШВ	10	90	13,49	0,81
СШВ	10	183	11,81	0,70
СШВ	10	365	10,18	0,58
ПЦ	5	90	17,05	0,92



ПЦ	5	183	15,47	0,85
ПЦ	5	365	12,58	0,67
ПЦ	10	90	12,90	0,69
ПЦ	10	183	10,43	0,57
ПЦ	10	365	8,79	0,47

Таблиця 2.18  
Випробування зразків сульфатно-шлакового в'язучого і  
портландцементу в розчині морської солі

В'язуче	Концентрація розчину	Тривалість зберігання, діб	Середня міцність при згині, МПа	Коефіцієнт стійкості КС
СШВ	5	90	16,38	0,98
СШВ	5	183	16,58	0,98
СШВ	5	365	16,11	0,91
СШВ	10	90	16,41	0,98
СШВ	10	183	15,97	0,94
СШВ	10	365	15,99	0,91
ПЦ	5	90	16,65	0,94
ПЦ	5	183	16,48	0,91
ПЦ	5	365	14,33	0,76
ПЦ	10	90	16,11	0,91
ПЦ	10	183	14,80	0,81
ПЦ	10	365	14,12	0,75

Згідно з отриманими даними (табл. 2.14– 2.18) сульфатно-шлакове в'язуче на основі низькоглиноземистого шлаку Криворізького металургійного комбінату характеризується високою водостійкістю – за рік випробувань міцність зразків не зменшилась, а навіть зросла.

Випробування сульфатно-шлакового в'язучого у розчинах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показало високий рівень сульфатостійкості, що суттєво переважає портландцемент. При цьому, незалежно від концентрації



агресивного розчину, величина коефіцієнта стійкості залишалась високою навіть після року випробувань. За цей же період міцність зразків на основі портландцементу знизилася в декілька разів, особливо в розчині з концентрацією 10%. Як відомо [27], в затверділому портландцементі вплив розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  викликає сульфатно-алюмінатну корозію з утворенням в затверділому камені в'язучого еtringіту, що викликає внутрішні напруження і руйнування по механізму корозії III-го виду. Причиною цього є значний вміст  $\text{C}_3\text{A}$  у клінкері – біля 6,9%.

В затверділому камені сульфатно-шлакового в'язучого на основі низькоглиноземистого шлаку практично відсутні вільні гідроалюмінати кальцію, що зв'язані у гідросульфоалюмінати, тому в даному випадку сульфоалюмінатна корозія з утворенням продуктів корозії у вигляді гідросульфоалюмінатів не відбувається. Навіть у камені сульфатно-шлакового в'язучого на високоглиноземистих шлаках вміст гідроалюмінатів незначний (за даними [15] – не більше 7...10%). В той же час відсутність у затверділому камені СШВ значних кількостей  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  уповільнює і гіпсову корозію каменю сульфатно-шлакового в'язучого. Таким чином, забезпечується висока стійкість в'язучого у розчинах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

В розчинах  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{MgCl}_2$  стійкість затверділих каменя сульфатно-шлакового в'язучого і портландцементу практично однакова, причому розчин  $\text{MgSO}_4$  є більш агресивним. В даному випадку агресивні розчини взаємодіють з низькоосновними гідросилікатами кальцію з утворенням гіпсу-дигідрату (у розчинах  $\text{MgSO}_4$ ) або аморфного гідроксиду магнію (у розчинах  $\text{MgCl}_2$ ). Але й і в даному випадку стійкість сульфатно-шлакового в'язучого є достатньо високою – навіть через рік випробувань у розчині  $\text{MgSO}_4$  5%-ї концентрації величина  $\text{KC} \geq 0,5$ , при випробуванні у 10%-му розчині такий рівень коефіцієнта стійкості зберігається протягом 6-ти місяців. У розчинах  $\text{MgCl}_2$  величини коефіцієнта стійкості для сульфатно-шлакового в'язучого ще вищі.

Морська сіль містить понад 90%  $\text{NaCl}$ , а також хлориди магнію, калію і сульфат магнію. В мікродозах присутні також солі інших лужних та лужноземельних металів, переважно сульфати та хлориди. В розчинах морської солі стійкість затверділого каменю сульфатно-шлакового в'язучого залишається достатньо високою

протягом цілого року випробувань, величина коефіцієнта стійкості перевищує 0,9. Міцність каменя портландцементу в цьому середовищі з часом відчутно знижується, і коефіцієнт стійкості через рік випробувань зменшується до 0,75.

Отже, сульфатно-шлакове в'язуче на основі низькоглиноземистого шлаку є надійним корозійностійким в'язучим, що може успішно використовуватись для виготовлення бетонів, які працюють в умовах дії прісної води і розчинів агресивних солей. Згідно з отриманими результатами бетони на основі сульфатно-шлакового в'язучого можна використовувати, зокрема, в умовах дії морської води і стічних водах – побутових та промислових підприємств, що містять переважно хлориди та сульфати лужних та лужноземельних металів [27].

## 2.4. Бетони і розчини на основі модифікованих сульфатно-шлакових в'язучих

### 2.4.1. Важкі бетони

**Крупнозернисті бетони.** На основі сульфатно-шлакового в'язучого можуть бути отримані важкі бетони з крупним заповнювачем з міцністю при стиску до 50 МПа. В наших дослідах використовували сульфатно-шлакове в'язуче сухого помелу з активністю 35 МПа (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 10, портландцемент – 5,  $S_{птг.} = 615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), пісок з  $M_k = 1,95$ , щебінь гранітний у вигляді суміші фракцій 5...40 мм, для зменшення водопотреби бетону і збільшення міцності – добавки суперпластифікатори С-3 і Melflux-2561. Для досліджень були запроєктовані склади важких бетонів класів В 7,5 (М100), В 15 (М200), В 22,5 (М300) і В 30 (М400), з осадкою конуса (ОК) бетонної суміші 4..6 см. Для розрахунку і коректування складу бетонної суміші на основі сульфатно-шлакового в'язучого за нашими даними може бути використаний класичний спосіб Болемея-Скрамтаєва, але при цьому необхідно враховувати більш низьку, у порівнянні з портландцементом, водопотребу сульфатно-шлакового в'язучого на основі низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків, витрату води необхідно зменшувати на

15...20 л/м<sup>3</sup> бетону, у порівнянні з рекомендованою. Враховуючи негативний вплив теплової обробки на твердіння сульфатно-шлакового в'язучого [2, 5, 10], твердіння бетонів відбувалось в нормальних умовах. Морозостійкість бетонів визначали згідно з вимогами ДСТУ БВ.2.7-47-96, ДСТУ БВ.2.7-48-96, ДСТУ БВ.2.7-49-96.

Результати досліджень важких крупнозернистих бетонів (без використання добавок) представлені в табл. 2.19.

Отримані результати свідчать про можливість отримання бетонів класів В7,5...В30 на сульфатно-шлаковому в'язучому навіть без використання добавок-суперпластифікаторів.

Матриця з каменя в'язучого у бетоні на сульфатно-шлаковому в'язучому складається, переважно, з двох силових фаз: пружної – еtringіту і пластичної – гідросилікатного гелю. При механічному навантаженні бетону, за рахунок пластичної течії гідросилікатного гелю забезпечується ефективна передача напруження на кристали еtringіту [28].

Таблиця 2.19

Дослідження крупнозернистих важких бетонів на основі сульфатно-шлакового в'язучого

Клас (марка) бетону	Витрата матеріалів, кг/м <sup>3</sup>				В/Вж	Міцність, МПа у віці, діб		Морозостійкість, циклів
	СШВ	Щебень	Пісок	Вода		7	28	
						В 7,5 (М 100)	200	
В 15 (М 200)	294	1197	705	160	0,54	12,0	19,8	46
В 22,5 (М 300)	429	1179	609	167	0,39	15,7	30,1	87
В 30 (М 400)	523	1156	525	183	0,35	21,8	39,4	112
В 22,5 (М 300)	438*	1219	570	175	0,39	12,1	29,7	89

\*Рухливість бетонних сумішей прийнята на рівні 0 – 2 см.

\*\*Бетон виготовлений на шлакопортландцементі М300.



В свою чергу пружність кристалів еtringіту – притаманна ним властивість, яка в свою чергу пов'язана з їх спрямованістю (пружною анізотропією) по відношенню до інших фаз і елементів матричної структури цементного каменю у бетоні. Характерна для структури каменю на сульфатно-шлаковому в'язучому здатність гідросилікатного гелю заповнювати "порожнини" в еtringітовій фазі дозволяє знімати локальні напруження, що виникають на границі розподілу (контакту) двох фаз з різними пружними характеристиками. Таким чином, еtringіт виступає в ролі мікроарматури каменю на сульфатно-шлаковому в'язучому.

Армуюча роль кристалів еtringіту стримує усадочні деформації бетону [15], які в цілому значно менші, ніж усадка бетону на портландцементі (відповідно  $3,1 \cdot 10^{-5}$  і  $46 \cdot 10^{-5}$  у віці 90 діб), при цьому усадка зменшується ще в 1,5 рази при використанні розігрітих бетонних сумішей.

Для важких бетонів на сульфатно-шлаковому в'язучому, що експлуатуються в холодний період року на Україні, де характерні багаторазові переходи через  $0^{\circ}\text{C}$  в осінньо-зимовий період і на початку весни, морозостійкість є однією з найважливіших властивостей, що визначає їх довговічність. За сучасними уявленнями, головними факторами, що визначають морозостійкість бетону, є параметри його порового простору, від яких залежить ступінь насичення цієї структури водою і кінетика утворення льоду у порах [29-32]. Сучасна теорія морозостійкості бетону базується на роботах В.М. Москвіна, Г.І. Горчакова, Ф.М. Іванова, Т. Пауерса та ін., згідно з якою морозостійкість забезпечується, в першу чергу, за рахунок створення системи умовно замкнених пор, що компенсують внутрішні деформації при заморожуванні і відтаванні.

Висока питома поверхня сульфатно-шлакового в'язучого ( $> 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) і відносно низька водопотреба цього в'язучого на низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаках сприяють зменшенню сумарної і капілярної пористості бетону. За даними [15] при такому збільшенні питомої поверхні суттєво збільшується вміст умовно замкнених пор розміром до 1000 мкм, в тому числі менше 300 мкм при одночасному зменшенні капілярної пористості. За даними табл. 2.19 морозостійкість бетону на запропонованому сульфатно-шлаковому в'язучому зростає по мірі зниження величини водо-в'язучого відношення і збільшення міцності бетону.



В цілому морозостійкість бетону з використанням сульфатно-шлакових в'язучих на низькоглиноземистих гранульованих шлаках практично та ж, що і у бетонів на шлакопортландцементі.

Міцність і морозостійкість бетонів на сульфатно-шлаковому в'язучому можна значно збільшити шляхом зменшення їх водопотреби і відповідного зменшення величини В/Вж за рахунок використання добавок-суперпластифікаторів. Для вибору технологічних параметрів використання добавки С-3, виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом В<sub>3</sub> [33]. Умови планування експерименту, матриця і результати досліджень наведені в табл. 2.20. та 2.21. На основі експериментальних даних отримано рівняння регресії міцності на стиск бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому у віці 28 діб і рухливості бетонної суміші (табл. 2.22).

Таблиця 2.20

Умови планування експерименту

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вигляд	Кодований вигляд	-1	0	+1	
Витрата води на 1 м <sup>3</sup> , л	$x_1$	150	160	170	10
Водо-в'язуче відношення (В/Вж)	$x_2$	0,5	0,6	0,7	1
Вміст добавки С-3, %	$x_3$	0	0,5	1,0	0,5

Склад бетону для кожної точки матриці знаходили наступним чином:

- витрата сульфатно-шлакового в'язучого на 1 м<sup>3</sup> бетону  $m_{\text{сшв}} = \text{Вода}/(\text{В}/\text{Вж})$ ;

- об'єм заповнювачів  $V_3 = 1000 - V_{\text{в}} - V_{\text{сшв}}$ , де  $V_{\text{в}}$  – об'єм води л/м<sup>3</sup> (чисельно дорівнює масі);  $V_{\text{сшв}}$  – об'єм сульфатно-шлакового в'язучого,  $V_{\text{сшв}} = m_{\text{сшв}}/\rho_{\text{сшв}}$ , де густину в'язучого можна для розрахунку прийняти  $\rho_{\text{сшв}} = 2,7$  кг/л;

- маса заповнювачів  $m_3 = V_3 \cdot \rho_3$ , де усереднену густину заповнювачів можна прийняти в середньому біля 2,65 кг/л;



- витрату піску знаходили з урахуванням раціональної доли піску у суміші заповнювачів  $\gamma = \Pi / (\Pi + \text{Щ})$ , у нашому випадку згідно з вищенаведеними експериментальними даними можна прийняти  $\gamma \approx 0,36$ , звідси  $\Pi = m_3 \cdot \gamma$ , а витрата щебеню  $\text{Щ} = m_3 - \Pi$ .

Таблиця 2.21

Матриця планування та результати експерименту

Кодовані значення факторів			Значення вихідних параметрів	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$R_{ct}$ , МПа	ОК, см
+1	+1	+1	25,90	13,70
+1	+1	-1	12,90	4,10
+1	-1	+1	50,90	6,30
+1	-1	-1	34,30	2,70
-1	+1	+1	35,90	7,70
-1	+1	-1	21,70	1,70
-1	-1	+1	52,10	2,30
-1	-1	-1	34,30	2,30
+1	0	0	32,50	7,90
-1	0	0	37,50	4,70
0	+1	0	25,40	8,20
0	-1	0	44,20	4,80
0	0	+1	42,60	8,50
0	0	-1	27,20	3,70
0	0	0	35,60	6,90
0	0	0	25,90	13,70
0	0	0	12,90	4,10

Таблиця 2.22

Рівняння регресії сульфатно-шлакового в'язучого з добавками прискорювача твердіння  $\text{CaCl}_2$  та активізатора  $\text{CaF}_2$

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	$R_{ct}^{28 \text{ діб}} = 35,6 - 2,5x_1 - 9,4x_2 + 7,7x_3 - 0,6x_1^2 - 0,7x_2^2 - 2,2x_3^2$ (2.4)
Осадка конуса, см	$OK = 35,6 - 2,5x_1 - 9,4x_2 + 7,7x_3 - 0,6x_1^2 - 0,7x_2^2 - 2,2x_3^2$ (2.5)



Отримані рівняння регресії (2.4-2.5) і графічні залежності (рис. 2.7-2.8) свідчать, що вплив технологічних факторів на міцність бетону збільшується у ряду:  $X_1 < X_3 < X_2$ , а вплив цих же факторів на осадку конуса бетонної суміші зменшується у ряду:  $X_1 < X_2 < X_3$ , що свідчить про переважний вплив величин водо-в'язучого відношення і вмісту добавки С-3 на обидва вихідні параметри. Максимальна досягнута міцність у цьому експерименті склала 52,3 МПа, мінімальна – 12,9 МПа, відповідно максимальна і мінімальна рухливість бетонної суміші склала 13,7 і 2,3 см.

В цілому вплив добавки С-3 на властивості сульфатно-шлакового в'язучого досить помірний – водопотреба в'язучого зменшувалась на 15...18%. Суттєво більший вплив на в'язуче мають сучасні полікарбоксилатні добавки, наприклад Melflux. За нашими даними при витраті суперпластифікатора Melflux у кількості 0,4% від маси осадка конусу зростала до 18...20 см, а міцність (при збереженні витрати в'язучого) можна було збільшити до 70 МПа. Але, з економічної точки зору слід використовувати суперпластифікатор С-3.

Важливими конструкційними характеристиками бетону, що визначають область його раціонального використання є опір бетону осьовому стиску (призмава міцність  $R_{b,n}$ ), опір бетону осьовому розтягу ( $R_{bt,n}$ ), і початковий модуль пружності бетону ( $E_{b,n}$  при  $\sigma=0,3R_{b,n}$ ). Величини цих характеристик, що були визначені за стандартними методиками у відповідності зі СНІП 2.03.01–84 представлені в табл. 2.23.

Таблиця 2.23

Механічні і деформативні характеристики бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому

Клас (марка) бетону	$R_{b,n}$ , МПа	$R_{bt,n}$ , МПа	$E_{b,n}$ , ГПа
В 15	12,7	1,22	24,7
В 22,5	17,7	1,48	28,9
В 30	24,8	5,82	33,8
В 15*	11,3	1,16	23,4
В 22,5*	16,3	1,49	27,8

\* Бетон виготовлений на шлакопортландцементі М300



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування

ОК, см

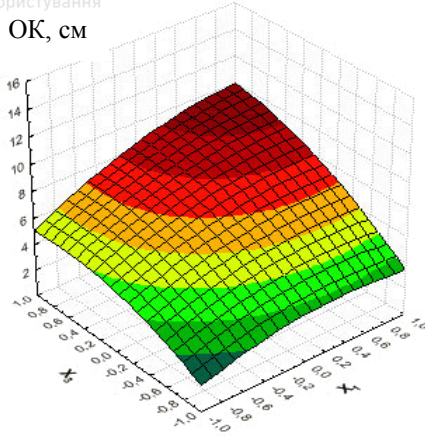


Рис. 2.7. Залежності рухливості бетонної суміші на основі сульфатно-шлакового в'язучого від витрати води на  $1\text{ м}^3$  бетону ( $x_1$ ) і вмісту С-3 ( $x_3$ ), водов'язуче відношення 0,6 ( $x_2=0$ )



$R_{ст}$ ,  
МПа

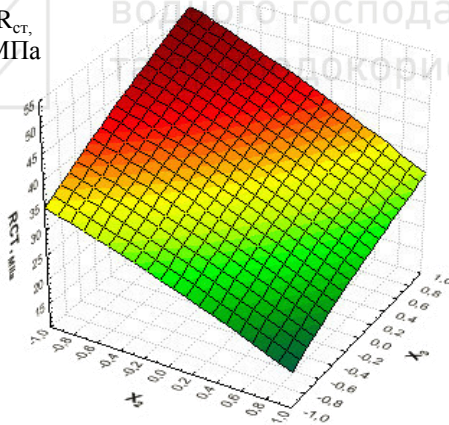


Рис. 2.8. Залежність міцності бетону на основі сульфатно-шлакового в'язучого від водов'язучого відношення ( $x_2$ ) і вмісту С-3 ( $x_3$ ), витрата води на  $1\text{ м}^3$  бетону прийнята  $160\text{ л/м}^3$  бетону ( $x_1=0$ )



За рахунок армуючої здатності еtringіту призмова міцність і модуль пружності бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому навіть дещо переважають ці показники для бетону на шлакопортландцементі, опір бетону при осьовому розтягу для обох видів в'язучих виявився приблизно однаковим.

Отже, отримані механічні і деформативні характеристики крупнозернистого бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому свідчать про можливість використання цього бетону практично для всього діапазону збірних бетонних і залізобетонних виробів, для виготовлення яких використовують шлакопортландцемент, але при необхідності, за рахунок використання добавок-суперпластифікаторів полікарбоксилатного складу можна виготовляти і більш міцні конструкції з бетонів на СШВ класів за міцністю до В 50.

**Дрібнозернисті бетони.** Одним з варіантів раціонального використання сульфатно-шлакового в'язучого є виготовлення дрібнозернистих бетонів. В дослідженнях використали вищевказані пісок і сульфатно-шлакове в'язуче, співвідношенням пісок:в'язуче варіювали в межах 1...5, рухливість отриманої дрібнозернистої бетонної суміші характеризувалась розпливом стандартного конусу по ГОСТ 310.1-76 в межах 106...115 мм. Результати досліджень представлені в табл. 2.24.

Отримані дані свідчать про чітку залежність міцності від співвідношення в'язуче:пісок, по мірі збільшення вмісту піску зростає величина водо-в'язучого відношення для забезпечення заданої рухливості і зменшується міцність дрібнозернистого бетону. Згідно з даними табл.2.24 дрібнозернисті бетони на сульфатно-шлаковому в'язучому не поступаються за міцністю бетонам на шлакопортландцементі. Отримані бетони на сульфатно-шлаковому в'язучому можуть бути використані для виготовлення ряду збірних бетонних і залізобетонних виробів, особливо густоармованих та армоцементу, для виготовлення яких доцільно використовувати суперпластифікатори.

Враховуючи особливості дрібнозернистого бетону – підвищена витрата в'язучого (для пластичних сумішей) та відносно низька рухливість, значний науковий і практичний інтерес являє собою використання жорстких сумішей для виготовлення вібропресованих виробів, зокрема, тротуарної плитки.



Міцність дрібнозернистих бетонів на основі  
сульфатно-шлакового в'язучого

в'язуче:пісок	В/Вж	Міцність при згині МПа у віці, діб		Міцність при стиску МПа у віці, діб	
		7	28	7	28
1:1	0,27	11,83	13,64	36,06	48,63
1:2	0,31	10,33	9,54	27,71	38,00
1:3	0,37	6,37	8,11	20,62	29,83
1:4	0,50	4,89	7,65	14,16	19,77
1:5	0,65	4,14	6,21	8,56	11,68
1:4*	0,58	4,15	7,21	12,15	17,49

\*Бетон виготовлений на шлакопортландцементі М300

Крім того, вібропресовані блоки є перспективним дрібноштучним стіновим матеріалом, як у малоповерховому, так і у висотному будівництві. Вібропресування поєднує досить інтенсивну механічну дію на бетонну суміш при помірних енерговитратах та високу продуктивність. При вібропресуванні створюється можливість достатнього ущільнення наджорстких сумішей з мінімальним водовмістом, що дозволить досягнути більш високих значень міцності і морозостійкості бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому.

При використанні сульфатно-шлакового в'язучого для дрібнозернистих вібропресованих бетонів в умовах обмеженого міжзернового простору вирішальне значення має усунення можливих деструктивних процесів, викликаних внаслідок порушення оптимального співвідношення лужного і сульфатного компонентів, що може призвести до збільшення об'ємної концентрації гідратної зв'язки понад граничне значення. Ця проблема вирішується шляхом використання оптимального співвідношення клінкерної складової (цементу) і сульфатного компоненту (фосфогіпсу).

Раціональне поєднання підвищення дисперсності в'язучого і приготування дрібнозернистої суміші на сульфатно-шлаковому в'язучому забезпечує спрямоване регулювання



структуруванням бетонів і дозволяє отримати дрібношугучні вібропресовані вироби підвищеної довговічності. Можливість використання дрібнозернистого бетону для отримання тротуарних плит методом вібропресування при умові підвищеної дисперсності в'язучого при виготовленні готових виробів [34, 35] оцінювалась комплексом властивостей, з яких найважливішими є міцність і морозостійкість.

Метою проведених досліджень було визначити вплив параметрів ущільнення на властивості вібропресованих бетонів.

Дослідження проводилися за наступною схемою: спочатку вивчали вплив параметрів ущільнення способом вібрування з динамічним навантаженням на бетонну суміш (привантаженням); далі досліджували ущільнення бетонної суміші статичним пресуванням.

На першому етапі було виконано експеримент по плану  $B_4$  [36]. Умови планування наведені в табл.2.25

Зразки-циліндри  $d=h=50$  мм формувались способом вібропресування на лабораторному вібромайданчику у спеціальній прес-формі з використанням необхідних привантажень.

Були вибрані параметри ущільнення характерні для більшості промислових вібропресів: частота – 50 Гц, амплітуда – 0,5 мм. В якості вихідного параметру дрібнозернистого вібропресованого бетону прийняли міцність при стиску у віці 28 діб ( $R_{ст}^{28}$ , МПа). Склади бетону, з якого виготовлялися зразки та результати експерименту наведені в табл.2.26.

Склад бетону для кожної точки матриці знаходили таким чином:

- об'єм бетонної суміші є сумою абсолютних об'ємів компонентів  $V_{сшв} + V_{п} + V_{в} = m_{сшв}/\rho_{сшв} + \Pi/\rho_{п} + V = 1000$  л;

- підставимо у це рівняння  $\Pi = m_{сшв} \cdot 3/V_{ж}$  і  $V = m_{сшв} \cdot V/V_{ж}$ , отримаємо вираз

$m_{сшв}/\rho_{сшв} + (3/V_{ж} \cdot m_{сшв})/\rho_{п} + m_{сшв} \cdot V/V_{ж} = m_{сшв}(1/\rho_{сшв} + 1/\rho_{п} + V/V_{ж}) = 1000$ , звідси

$m_{сшв} = 1000 / (1/\rho_{сшв} + 1/\rho_{п} + V/V_{ж})$ , де значення  $\rho_{сшв}$  і  $\rho_{п}$ , як показано було вище можна прийняти відповідно 2,7 і 2,65 кг/л, а величину  $V/V_{ж}$  приймаємо згідно її значення у даній точці матриці;

- витрату піску знайдемо з формули  $\Pi = m_{сшв} \cdot 3/V_{ж}$ , а води  $V = m_{сшв} \cdot V/V_{ж}$ , приймаючи значення  $3/V_{ж}$  і  $V/V_{ж}$  згідно з матрицею.



В результаті статистичної обробки результатів отримали рівняння регресії міцності вібропресованого бетону при стиску:

$$R_{cm}^{28} = 39,75 + 6,57x_1 - 7,47x_2 + 2,88x_3 + 4,92x_4 - 8,20x_1^2 + 3,15x_2^2 \quad (2.6)$$

Графічні залежності міцності вібропресованого бетону представлені на рис.2.9 – 2.10.

Таблиця 2.25

Умови планування експерименту

Фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вигляд	-1	0	+1	
Водо-в'язуче відношення (В/В <sub>ж</sub> )	$x_1$	0,30	0,40	0,50	0,10
Співвідношення заповнювача і в'язучого, (З/В <sub>ж</sub> )	$x_2$	5	6	7	1
Тривалість вібропресування, (τ, с)	$x_3$	5	15	25	10
Величина динамічного тиску (Р, МПа)	$x_4$	0,012	0,062	0,112	0,05

Міцність вібропресованих дрібнозернистих бетонів в обраних інтервалах варіювання технологічних параметрів коливається в межах 10...50 МПа (рис.2.9-2.10). Зростання масової долі піску в бетоні ( $x_2$ ) однозначно негативно впливає на міцність бетону, а стосовно впливу інших факторів, з отриманого рівняння і графічних залежностей, можна зробити висновок, що максимальна міцність досягається, коли значення цих факторів наближаються до середнього рівня ( $x_1 = x_3 = x_4 = 0$ ), про це свідчать, зокрема, досить великі і від'ємні за знаком значення коефіцієнтів при факторах

$x_1, x_3, x_4$ , що також вказує на існування деякої області оптимуму параметрів ущільнення в межах області варіювання, біля середнього рівня. В даному випадку зменшення В/В<sub>ж</sub> до рівня нижче 0,4 призводить, очевидно, до недоущільнення бетону, а суттєве збільшення – до надмірної вологості і погіршення формувальних



власностей суміші при віброущільненні, і, як наслідок, зростанні пористості бетону.

Таблиця 2.26

## Матриця планування та результати експериментів

Кодовані значення факторів				Склад			Міцність при стиску $R_{ст}^{28}$ , МПа
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	СШВ, кг/м <sup>3</sup>	Пісок, кг/м <sup>3</sup>	Вода, л/м <sup>3</sup>	
+1	+1	+1	+1	284	1988	141	30,5
+1	+1	+1	-1	284	1988	141	16,8
+1	+1	-1	+1	284	1988	141	22,3
+1	+1	-1	-1	284	1988	141	9,5
+1	-1	+1	+1	362	1812	181	52,5
+1	-1	+1	-1	362	1812	181	37,7
+1	-1	-1	+1	362	1812	181	41,2
+1	-1	-1	-1	362	1812	181	27,3
-1	+1	+1	+1	302	2114	91	14,8
-1	+1	+1	-1	302	2114	91	9,1
-1	+1	-1	+1	302	2114	91	13,7
-1	+1	-1	-1	302	2114	91	8,9
-1	-1	+1	+1	365	1825	110	26,9
-1	-1	+1	-1	365	1825	110	20,0
-1	-1	-1	+1	365	1825	110	22,7
-1	-1	-1	-1	365	1825	110	16,7
+1	0	0	0	319	1914	160	38,1
-1	0	0	0	341	2046	102	25,0
0	+1	0	0	286	2002	114	35,4
0	-1	0	0	376	1578	150	50,4
0	0	+1	0	321	1926	128	38,4
0	0	-1	0	321	1926	128	32,6
0	0	0	+1	321	1926	128	37,4
0	0	0	-1	321	1926	128	27,6

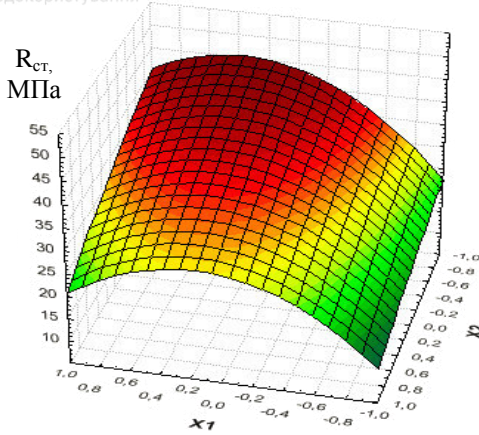


Рис.2.9. Залежність міцності вібропресованого бетону на основі СШВ від водо-в'язучого відношення ( $x_1$ ) і співвідношення мас заповнювача і в'язучого,  $З/В_{ж}$  ( $x_2$ ), значення  $\tau=15$  с і  $P=0,062$  МПа прийняті на середньому рівні ( $x_3=x_4=0$ )

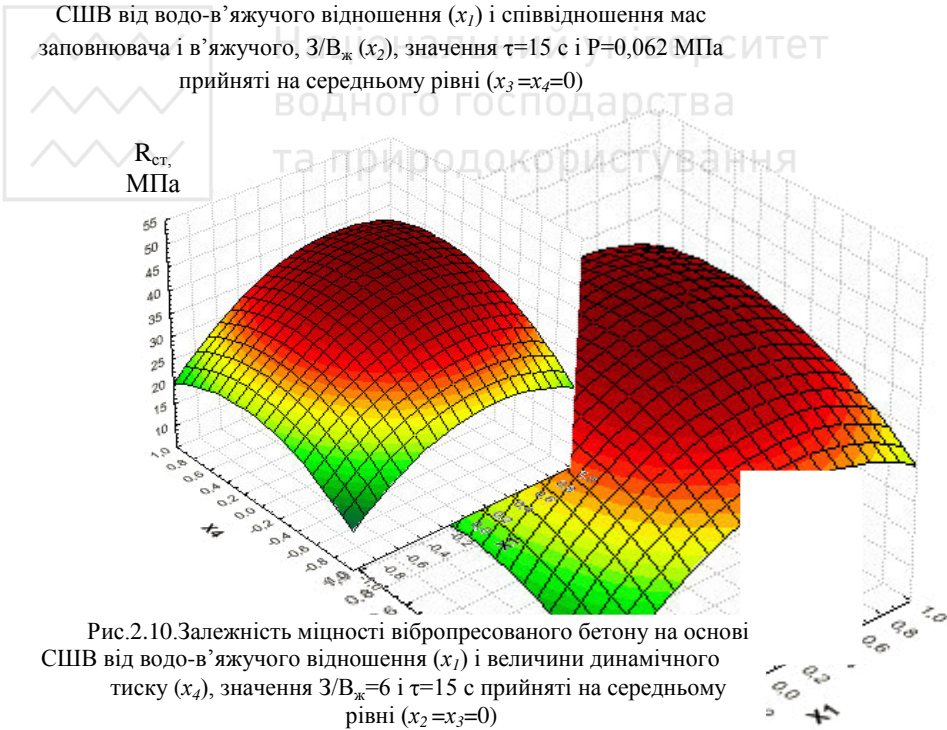


Рис.2.10. Залежність міцності вібропресованого бетону на основі СШВ від водо-в'язучого відношення ( $x_1$ ) і величини динамічного тиску ( $x_4$ ), значення  $З/В_{ж}=6$  і  $\tau=15$  с прийняті на середньому рівні ( $x_2=x_3=0$ )



Можна припустити, що збільшення тривалості віброущільнення понад 15 с і величини динамічного тиску понад 0,062 МПа призводить до перепресування бетону і пружної протидії заповнювача, в той час, як зменшення цих величин – до недоущільнення бетону.

Згідно з діючими стандартами на тротуарні плитки (ДСТУ БВ.2.7-145:2008) для їх виготовлення використовують бетони класів за міцністю В25; В30; В35 і морозостійкістю F100; F150; F200; F300. Згідно з отриманими даними виготовлення таких дрібнозернистих бетонів на СШВ цілком можливо (досягнута міцність понад 50 МПа). Випробування на морозостійкість підтвердили досягнення марок F100; F150; F200 для вібропресованих бетонів на СШВ, що задовольняє вимоги цього нормативного документа. Висока міцність і морозостійкість вібропресованих бетонів на СШВ пояснюється їх низькою водопотребою. Для виготовлення дрібноштучних стінових виробів, згідно з ДСТУ БВ.2.7-7-94 необхідні бетони класів В 3,5...В 25, що також знаходиться в межах досягнутих результатів.

Особливістю вібропресованих дрібнозернистих бетонів на СШВ є суттєвий вплив кількості заповнювача на процес ущільнення. Оптимальні параметри вібропресування дрібнозернистих бетонів є наступні: В/Вж=0,40...0,30; Т=15...20с; Р=0,06...0,09 МПа. Витрата СШВ для бетонів класів В25; В30; В35 складає біля 280...320 кг/м<sup>3</sup>.

Шляхом оптимізації зернового складу заповнювача витрата в'язучого може бути зменшена до 240...280 кг/м<sup>3</sup> [15]. Цього можна досягнути за рахунок збільшення модуля крупності піску, наприклад, шляхом використання укрупнючої добавки з відсіву подрібнення щебзаводів, піщано-гравійної суміші а також фракціонування самого піску. За тими ж даними оптимальними параметрами віброущільнення є тиск 0,05...0,8 МПа, частота коливань 1700...2500 кол./хв., амплітуда – 0,5...0,6 мм.

Використання способу вібропресування дрібнозернистих бетонних сумішей на основі сульфатно-шлакового в'язучого підвищеної жорсткості дає можливість отримати бетон, придатний для виготовлення тротуарних плиток, стінових та перегородочних конструкцій.

**Атмосферостійкість** бетонів на сульфатно-шлаковому в'язучому вивчали шляхом тривалого (2 роки) витримування

зразків дрібнозернистого бетону в умовах дії зовнішнього повітря. З цієї метою зразки дрібнозернистого бетону складів, що представлені в табл. 2.27 витримували в умовах дії клімату в м. Рівне на горизонтальній плоскій покрівлі 4-х поверхового будинку. Після закінчення витримування зразки випробовували на стиск. Отримані результати порівнювали з даними випробувань аналогічних зразків, що витримували 2 роки у нормальних умовах і визначали співвідношення цих величин, яке можна назвати коефіцієнтом збереження активності:

$$K = R_{атм} / R_{н\text{у}} \quad (2.7)$$

де  $R_{атм}$  – міцність зразків при стиску після тривалого витримування на зовнішньому повітрі,  $R_{н\text{у}}$  – міцність зразків після витримування у нормальних умовах. Результати випробувань представлені в табл. 2.27.

Згідно з отриманими даними, бетони на сульфатно-шлаковому в'язучому з використанням низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків в цілому показали задовільну атмосферостійкість.

Таблиця 2.27  
Атмосферостійкість дрібнозернистого бетону на основі сульфатно-шлакового в'язучого

Тривалість витримування в нормальних умовах і на зовнішньому повітрі, діб	Міцність зразків при стиску (МПа) після витримування в нормальних умовах	Міцність зразків при стиску, (МПа) після витримування на зовнішньому повітрі	Коефіцієнт збереження активності
730	49,63	52,31	1,05
730	40,12	41,63	1,04
730	32,22	31,65	0,98
730	21,47	20,67	0,96
730	12,29	10,71	0,87
730*	19,41	17,94	0,92

\*Бетон виготовлений на шлакопортландцементі М300



Можна відмітити тенденцію зменшення стійкості по мірі зменшення міцності бетону і збільшення співвідношення пісок:СШВ (при цьому також закономірно зростає і проникність бетону) – для складів 1...4, для яких це співвідношення зростає від 1:1 до 1:4 величина коефіцієнту збереження активності знаходиться в межах 1,0, при подальшому збільшенні співвідношення пісок:СШВ до 1:5 стає помітним вже досить суттєве зменшення міцності. Бетон на шлакопортландцементі, для якого співвідношення пісок:шлакопортландцемент=1:4, величина коефіцієнту збереження активності складає 0,92.

Таким чином, можна зробити висновок, що бетони на сульфатно-шлаковому в'язучому з використанням низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків не поступаються за атмосферостійкістю бетонам на шлакопортландцементі, що дозволяє їх рекомендувати для використання не тільки для виробів, що використовують у внутрішніх приміщеннях, але й і для стінових виробів для зовнішніх стін.

**Лінійні деформації бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому.** Лінійні деформації – це усадка або розширення бетону, яка характеризує деформації, що не пов'язані з дією зовнішнього навантаження – його власні деформації, котрі супроводжуються зміною об'єму. Найбільший вплив на роботу бетону в конструкціях на портландцементі створює гідралічна усадка, що проявляється при висиханні бетону. Вона обумовлена дією капілярних сил, що виникають в цементному камені при випаровуванні води із капілярів, видаленні міжкристалічної та адсорбційно-зв'язаної води із тоберморитового гелю [37]. Усадочні деформації викликають в бетоні внутрішні напруження, що можуть бути причиною тріщин в контактній зоні і сприяють зниженню морозостійкості та непроникності.

В роботі [38] показано, що найбільш важливим фактором, котрий визначає усадку цементного бетону, є витрата води. При постійній витраті води в суміші величина усадочних деформацій мало залежить від витрати цементу і водо-цементного відношення.

На величину  $\varepsilon_{yc}$  значно впливає пружність та властивості заповнювачів. Залежність  $\varepsilon_{yc}$  від кількості заповнювача знаходять із виразу [39]:

$$\varepsilon_{yc} = \varepsilon_{yc}^0 (1 - V_{зан})^n \quad (2.8)$$



де  $\varepsilon_{yc}^u$  – усадка цементного каменю,  $V_{зан}$  – об’ємна частка заповнювача.

Усадочні деформації цементного каменю з інертним мікронаповнювачем повинні залежати від кількості останнього аналогічно (табл. 2.28):

$$\varepsilon_{yc}^{un} = \varepsilon_{yc}^u (1 - V_n)^n \quad (2.9)$$

де  $V_n$  – об’ємна частка наповнювача.

Усадочні деформації бетонів на основі сульфатно-шлакового в’язучого мають значно нижчі значення  $\varepsilon_{yc}$ , ніж у звичайних тяжких бетонів на портландцементі внаслідок особливості складу сульфатно-шлакового в’язучого та продуктів його гідратації [4], серед яких чільне місце займають багатоводні гідросульфоалюмінати кальцію, що кристалізуються зі збільшенням об’єму, у порівнянні з вихідними речовинами. Згідно цих даних для бетонів на основі сульфатно-шлакового в’язучого на високглиноземистих шлаках усадка бетонів не значна, в 5...10 разів менша, ніж у бетонів на шлакокопортландцементі і розвивається тільки при зберіганні на повітрі внаслідок поступового зневоднення.

Таблиця 2.28

Деформативні властивості бетону на основі сульфатно-шлакового в’язучого

Співвідношення в’язуче:пісок	В/Вж	Деформації усадки ( $\varepsilon_{yc}$ , мм/м) у віці, діб			
		28	90	120	180
1:1	0,27	0,14	0,18	0,22	0,23
1:2	0,31	0,21	0,26	0,31	0,33
1:3	0,37	0,29	0,36	0,41	0,42
1:4	0,50	0,37	0,44	0,47	0,48
1:5	0,65	0,43	0,48	0,53	0,55
1:4*	0,58	0,57	0,66	0,73	0,77
1:0	0,26	0,15	0,20	0,22	0,23

\*Бетон виготовлений на шлакопортландцементі М300



Рис. 2.11. Установка для визначення усадки бетону

Результати досліджень лінійних деформацій бетону на основі розробленого нами сульфатно-шлакового в'язучого на низькоглиноземистому доменному гранульованому шлаку представлені в табл. 2.28, установка для випробувань – на рис.2.11. З цією метою зразки дрібнозернистого бетону та зразок сульфатно-шлакового в'язучого без заповнювачів, витримували на повітрі при температурі  $+20^{\circ}\text{C}$  впродовж 180 діб.

На величину усадки бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому діють протилежно спрямовані фактори: з одного боку при збільшенні вмісту заповнювача – кварцового піску усадка повинна зменшуватись, згідно із залежністю (2.8). Але, одночасно, при цьому зростає величина водо-в'язучого відношення, а як відомо [38], усадка бетонів збільшується пропорційно

квадрату водо-цементного відношення. Крім того, для каменя сульфатно-шлакового в'язучого, внаслідок вищевказаних причин, характерні низькі значення усадки, що підтверджується нашими даними (табл. 2.28), тому, зменшення, або зростання вмісту в'язучого неоднозначно впливає на величину усадки бетону.

В цілому, отримані дані свідчать про відносно низьку деформативність бетонів на сульфатно-шлаковому в'язучому з використанням низькоглиноземистого доменного гранульованого шлаку, зокрема, порівняння усадки бетону на цьому в'язучому з бетоном, що має такий же вміст шлакопортландцементу свідчить про суттєво меншу усадку бетону на сульфатно-шлаковому в'язучому. Порівнюючи ці результати з даними [15], можна відмітити, що для бетонів на сульфатно-шлаковому в'язучому з використанням низькоглиноземистого доменного шлаку, усадка є дещо більшою (на 30...50%), ніж у бетонів на цьому ж в'язучому з використанням високоглиноземистих шлаків. Цей факт можна пояснити особливостями речовинного складу запропонованого



нами в'язучого: низький вміст глинозему у доменному гранульованому шлаку (< 7%) та невисокий вміст фосфогіпсу (10%), звідси відносно і невеликий питомий об'єм новоутворень у вигляді гідросульфоалюмінатів, і значно більший – низькоосновних гідросилікатів кальцію. За даними [26] при вмісті глинозему у шлаку біля 20% і сульфатного компоненту 12% (безводна речовина), об'ємний вміст гідросульфоалюмінатів у загальному об'ємі гідратних новоутворень складає біля 50%, відповідно у СШВ на основі української техногенної сировини цей показник не перевищить 25...30%.

#### 2.4.2. Легкі бетони

Сульфатно-шлакове в'язуче може бути використане для отримання легких бетонів на основі пористих заповнювачів, зокрема, керамзитобетонів та арболіту. Ніздрюваті бетони – газо- і пінобетон виготовляти на сульфатно-шлаковому в'язучому недоцільно. Для газобетону середовище у тісті цього в'язучого недостатньо лужне в наслідок низького вмісту клінкеру і вапна, що утруднює газоутворення при взаємодії продуктів твердіння з найбільш поширеним газоутворювачем – алюмінієвою пудрою. З тих же самих причин, за нашими даними, різко уповільнюється твердіння пінобетону при використанні сучасних піноутворювачів – ТЕАС, ПО-6, Піностром, СДО, в результаті чого міцність отриманого пінобетону суттєво нижча за вимоги стандарту. Тому в подальшому дослідження зосередились на розробці керамзитобетону та арболіту.

В якості легкого крупного пористого заповнювача для керамзитобетону використовувався керамзит Яворівського заводу будівельних матеріалів (Львівська область). Його характеристики: фракція 5...20 мм, насипна густина  $500 \text{ кг/м}^3$  (КГ 500). Крім того, застосовували керамзитовий гравій фірми Масон (м. Кишинів, Молдова), фракції 5...10 мм із насипною густиною  $350 \text{ кг/м}^3$  (КГ 350).

Для виготовлення арболіту використали один з найбільш поширених деревних заповнювачів - стружку верстатну хвойних порід (СТЖ) з насипною густиною  $150 \text{ кг/м}^3$ . Для порівняння



використали також портландцемент М400 та шлакопортландцемент М300.

В якості дрібного заповнювача для легких бетонів використано кварцовий пісок Нетішинського кар'єру (Славутський район, обл. Хмельницька). Пісок характеризується модулем крупності 1,9...2,0 і кількістю пилюватих домішок в межах 1,7 %.

В якості в'язучого використано сульфатно-шлакове в'язуче з активністю 35 МПа (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фософгіпс – 10, портландцемент – 5,  $S_{\text{пнт.}}=615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ). З метою регулювання інтенсивності твердіння арболіту використовували технічний хлорид кальцію  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для зменшення водопотреби легкобетонних сумішей і збільшення міцності бетонів використовували суперпластифікатор Melflux у кількості 0,4% від маси в'язучого.

Висока питома поверхня сульфатно-шлакового в'язучого сприяє більш інтенсивній гідратації  $\text{CaO}$  зі шлакового скла і зв'язування його в новоутворення тіста цього в'язучого [4], що сприяє збільшенню міцності легких бетонів. Зменшення в'язкості суспензії на стадії приготування керамзитобетонної суміші внаслідок збільшення питомої поверхні в'язучого за даними [40] сприяє кращій кольматації пор крупного заповнювача. При таких умовах збільшується поверхня контактування розчину сульфатно-шлакового в'язучого із заповнювачем, що сприяє інтенсифікації процесів контактних взаємодій. Речовинний склад в'язучого зумовлює при твердінні вапняно-гіпсове середовище, що інтенсифікує реакційну здатність керамзитового заповнювача. В результаті цього форсується процес зв'язування вільного вапна і гіпсу алюмінатними фазами шлаку і заповнювача. При перемішуванні у змішувачах утворюється тонкодисперсна керамзитова фракція, яка сприяє зростанню кількості продуктів контактних реакцій.

Для порівняння використали також портландцемент М400 для виготовлення арболіту та шлакопортландцемент М300 для приготування керамзитобетону.

Склади керамзитобетонних сумішей для бетонів класів В5...В15 запроектували у відповідності з методикою [41]. Керамзитобетонну суміш виготовляли з рухливістю (осадкою конуса) 3...5 см.

Результати досліджень керамзитобетону представлені в табл. 2.29, а арболіту – у табл. 2.30

Міцність і середня густина отриманих керамзитобетонів залежить від насипної густини використаного керамзитового гравію. Більш легкий і дрібний керамзитовий гравій КГ 350 вимагає суттєво меншої кількості піску для утворення суцільного бетону. Використання добавки-суперпластифікатора Melflux дозволило суттєво зменшити водопотребу і збільшити міцність керамзитобетону на основі керамзитового гравію (КГ 500) понад 20 МПа. При використанні більш легкого керамзитового гравію (КГ 350) середня густина керамзитобетону може бути зменшена нижче 1000 кг/м<sup>3</sup>. За середньою густиною такі керамзитобетони можна віднести до конструкційно-теплоізоляційних. Вони можуть бути використані для виготовлення стінових блоків і панелей, а також дрібноштучних стінових виробів.

Керамзитобетони на сульфатно-шлаковому в'язучому за показниками міцності та середньої густини не поступаються бетонам на шлакопортландцементі.

Таблиця.2.29  
Середня густина і міцність керамзитобетонів

Витрата матеріалів, кг/м <sup>3</sup>							Середня густина (підсуш.), кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску, МПа
СШВ	ШПЦ	Вода	Пісок	Керамзитовий гравій		Melflux		
				КГ 350	КГ 500			
300	-	185	500	-	500	-	1355	10,8
400	-	200	500	-	500	-	1490	17,0
400	-	140	500	-	500	1,6	1480	21,5
300	-	150	200	400	-	-	965	7,1
300	-	120	200	400	-	1,6	962	11,6
400	-	190	200	400	-	-	1075	10,9
-	400	210	500	-	500	-	1505	15,3
-	400	200	200	400	-	-	1065	9,7



Середня густина і міцність арболіту

Витрата матеріалів, кг/м <sup>3</sup>				Хлорид кальцію, %	Середня густина (підсуш.) кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску, МПа
СШВ	ПЦ М400	Стружка верстатна хвойних порід	Вода			
225	-	260	300	-	411	0,34
450	-	250	310	-	688	1,86
225	-	260	310	2	420	0,66
450	-	250	330	2	699	2,31
490	-	250	340	2	798	4,34
-	450	250	310	-	710	3,11
-	480	250	330	-	720	4,68

При проектуванні складів арболіту були використані рекомендації [23]. Ущільнення арболітової суміші здійснювалось шляхом вібрування з привантаженням в 2,5 кПа.

Як свідчать дані табл. 2.30, на основі низькоглиноземистого сульфатно-шлакового в'язучого можна також виготовляти теплоізоляційний (середня густина до 500 кг/м<sup>3</sup>) та конструкційно-теплоізоляційний арболіт (середня густина понад 500 кг/м<sup>3</sup>).

При цьому позитивним фактором є низький рівень лужного середовища у СШВ, що позитивно впливає на взаємодію цього в'язучого з деревним заповнювачем, і не викликає суттєвого виділення екстрактивних речовин з деревини. Для збільшення міцності арболіту була використана добавка CaCl<sub>2</sub> – 2,0 % від маси СШВ. Зразки арболіту на СШВ і ПЦ без добавки хлориду кальцію не відповідають вимогам стандарту за міцністю, крім того арболіт на СШВ без добавки CaCl<sub>2</sub> повільно твердіє і розпалублення виробів можливе не раніше 3-х діб від початку формування, в той час як арболітові вироби з добавкою CaCl<sub>2</sub> можна розпалублювати через 1 добу твердіння на повітрі.



Для ще більшого підвищення міцності необхідно застосовувати стандартний заповнювач – „дробльонку“. В цілому арболіт на СШВ не поступається арболіту на портландцементі М400.

### 2.4.3. Корозія арматури в бетонах на сульфатно-шлаковому в'язучому

З метою визначення можливості застосування сульфатно-шлакового в'язучого на основі низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаків для виготовлення залізобетонних конструкцій була виконана серія дослідів, в яких зразки арматури з гладкого дроту діаметром  $\varnothing$  6 мм класу В-І (нелегована вуглецева сталь) були розташовані в середині зразків-балочок на основі сульфатно-шлакового в'язучого (балочки складу пісок:в'язуче = 1:3) різного складу – без добавок і з добавками Melflux та інгібітора корозії арматури – нітриту натрію (Рис.2.12-2.15).

В якості в'язучого для зразків дрібнозернистого бетону використали сульфатно-шлакове в'язуче сухого помелу з активністю 35 МПа (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 5-10, портландцемент –5,  $S_{\text{шт.}}=615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) та кварцовий пісок з  $M_k=1,95$ . Зразки бетону з арматурою зберігали у воді та на вологому повітрі при відносній вологості  $W \approx 80\%$  та температурі обох середовищ  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

В якості критерію корозії арматури оцінювали наявність та інтенсивність іржі на поверхні арматури. Тривалість зберігання зразків становила 3 місяці (90 діб).

Згідно з отриманими результатами при зберіганні зразків на вологому повітрі ( $W \approx 80\%$ ) була відмічена значна інтенсивність корозії в зразках арматури, що зберігались у бетоні з використанням сульфатно-шлакового в'язучого без добавок ( $В/Вж=0,4$ ), причому можна відмітити інтенсифікацію корозії при збільшенні вмісту фосфогіпсу у в'язучому. Встановлено, що після закінчення терміну витримування зразків на повітрі, з  $\frac{1}{2}$  довжини зразку був знятий шар бетону, а кінчик дроту, що не був прикритий бетоном, поржавів значно інтенсивніше прикритого бетоном металу.

Зменшення водо-в'язучого відношення сульфатно-шлакового в'язучого до 0,33 за рахунок використання суперпластифікатора Melflux у кількості 0,4% від маси в'язучого, і відповідне суттєве



збільшення щільності і зменшення пористості бетону дозволило значно знизити корозійне ураження арматури – суттєво поржавів



Рис. 2.12. Корозія арматури в зразках сульфатно-шлакового в'язучого (фосфогіпс – 5%), без добавок, що зберігались у воді



Рис. 2.13. Корозія арматури в зразках сульфатно-шлакового в'язучого (фосфогіпс – 10%), без добавок, що зберігались у воді



Рис. 2.14. Корозія арматури в зразках сульфатно-шлакового в'язучого (фосфогіпс – 5%), добавкою Melflux (0,4%), що зберігались у воді



тільки кінчик дроту, що не був прикритий бетоном. В даному випадку інтенсивність корозії прикритого бетоном металу була незначна – окремі невеликі плями іржі, кількість яких була приблизно однакова у зразків із різним вмістом фосфогіпсу у в'язучому.



Рис. 2.15. Корозія арматури в зразках сульфатно-шлакового в'язучого (фосфогіпс – 10%), з добавкою Melflux (0,4%), що зберігались у воді



Рис. 2.16. Корозія арматури в зразках сульфатно-шлакового в'язучого (фосфогіпс – 10%), з добавкою  $\text{NaNO}_2$  (3 %), що зберігались у воді

Інтенсивність корозії арматури в бетоні на сульфатно-шлаковому в'язучому при зберіганні у воді виявилась майже такою, як і при зберіганні на вологому повітрі (рис.2.12-2.15). Ймовірно, це можна пояснити умовами випробування: в обох випадках зразки арматури після формування опинились в умовах дії повітряно-водного середовища каменя в'язучого, причому при зберіганні на вологому повітрі в камені в'язучого за рахунок адсорбції підтримувався



достатньо високий рівень вологості, що сприяло корозії металу. Використання добавки Melflux також дозволило за рахунок збільшення щільності і зменшення пористості бетону значно знизити корозійне ураження арматури (рис. 2.14-2.15). Суттєвого впливу на процес корозії збільшення вмісту фосфогіпсу в цих дослідях не відмічено.

Окреме використання добавки інгібітору корозії сталі ( $\text{NaNO}_2$ ), без ущільнення структури бетону за рахунок суперпластифікатора, також дало певний ефект зменшення корозії (рис.2.16), у порівнянні із зразками арматури, що зберігалась у бетоні без добавок. Спільне введення до складу в'язучого суперпластифікатора Melflux при В/Вж = 0,33, та інгібітору корозії сталі -  $\text{NaNO}_2$  у кількості 3 % від маси сульфатно-шлакового в'язучого (рис.2.16), дозволило знизити ураження арматури до ледь помітних слідів корозії, але повністю припинити корозію арматури в бетоні на цьому в'язучому за допомогою добавок виявилось неможливим.

Згідно з відомими даними [2, 5, 10, 15, 26], сталева арматура в бетоні на сульфатно-шлаковому в'язучому здатна тривалий час чинити опір корозії при експлуатації такого бетону тільки у повітряно-сухому середовищі ( $W < 60\%$ ), у вологих умовах, а також у воді сталева арматура в цьому бетоні кородує. Основною причиною корозії арматури є низький рівень лужності середовища затверділого каменя сульфатно-шлакового в'язучого, в тому числі і на низькоглиноземистих доменних гранульованих шлаках.

Таким чином, можна зробити висновок про те, що сульфатно-шлакове в'язуче на низькоглиноземистому доменному гранульованому шлаку, навіть при суттєво меншому вмісті сульфатного компоненту, ніж для відомих в'язучих на високоглиноземистих доменних гранульованих шлаках [15] не забезпечує достатнього захисту сталевій арматури від корозії. Певний ефект зниження корозійного впливу зовнішнього середовища на сталеву арматуру може бути досягнутий шляхом зменшення пористості і проникності бетону за рахунок використання суперпластифікаторів, а також захисної дії інгібітору корозії, зокрема  $\text{NaNO}_2$ , але для надійного захисту арматури в бетонах на сульфатно-шлаковому в'язучому потрібний спеціальний захист арматури антикорозійними покриттями.



## 2.5. Будівельні розчини і сухі будівельні суміші

Міцнісні і технологічні властивості сульфатно-шлакового в'язучого дозволяють використати це в'язуче для виготовлення будівельних розчинів різних марок. В наших дослідженнях для виготовлення розчинів використовували сульфатно-шлакове в'язуче з активністю 35 МПа, складу, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 10, портландцемент – 5. В якості піску використали пісок з  $M_k=1,95$ . В дослідженнях варіювали вміст піску у розчинах та вид і вміст добавок-суперпластифікаторів. Рухливість розчинів визначали за стандартною методикою з використанням конусу "Строй ЦНИЛ", морозостійкість - згідно з вимогами ДСТУ БВ.2.7-47-96, ДСТУ БВ.2.7-48-96, ДСТУ БВ.2.7-49-96. Результати досліджень представлені в табл. 2.31.

Отримані розчини на основі сульфатно-шлакового в'язучого без добавок суперпластифікаторів за міцністю і морозостійкістю близькі до аналогічних за вмістом піску розчинів на основі шлакопортландцементу і дещо поступаються розчинам на основі портландцементу. Розчини з добавкою суперпластифікатора С-3 переважають за цими показниками розчини на шлакопортландцементі, а з добавкою Melflux навіть переважають розчини на портландцементі і шлакопортландцементі за показниками міцності та морозостійкості.

Розроблені розчини на основі сульфатно-шлакового в'язучого за складом можуть бути віднесені до простих розчинів (на одному в'язучому), за рухомістю – до марок П12 і П14, а за середньою густиною до важких ( $\rho_0 > 1500 \text{ кг/м}^3$ ). Марки за міцністю розчинів на основі цього в'язучого залежать від вмісту піску (зменшуються по мірі збільшення вмісту піску і, відповідному збільшенні водопотреби розчину) та знаходяться в межах М50...М100, а за морозостійкістю F35...F100 і також зменшуються при зростанні вмісту піску. Добавки С-3 і Melflux дозволяють, особливо остання, суттєво покращити ці показники за рахунок значного зниження водопотреби розчинів.

Запропоновані розчини можуть бути легко виготовлені в умовах будівельного майданчика і, відповідно, з отриманими показниками, використані для зовнішніх і внутрішніх кладочних і штукатурних



робіт, виготовлення декоративних розчинів, наливних самонівельованих підлог та інших будівельних конструкцій.

Сучасне виробництво, як українське, так і світове, орієнтується на виготовлення ефективних матеріалів за технологіями, які б передбачали мінімальні затрати сировини, енергії, застосування вторинних ресурсів та ін. [42, 43].

Перспективними будівельними матеріалами на основі композиційних в'язучих є сухі будівельні суміші модифіковані, які представляють собою однорідні сипучі композиції оптимального складу, що вміщують точно віддозовані та перемішані сухі компоненти.

Таблиця 2.31  
Дослідження будівельних розчинів на основі  
сульфатно-шлакового в'язучого

в'язуче: пісок	В/В <sub>ж</sub>	Суперпластифікатор		Рухомість розчину, см	Міцність при стиску у віці 28 діб, МПа	Морозо- стійкість, циклів
		Вид	Витрата, %			
1:3	0,60	-	-	12	8,88	64
1:3 <sup>*</sup>	0,50	C-3	0,5	13	10,45	85
1:3 <sup>*</sup>	0,42	Melflux	0,4	14	12,69	114
1:4	0,62	-	-	11	8,48	56
1:4 <sup>*</sup>	0,53	C-3	0,5	12	9,97	75
1:5	0,64	-	-	10	8,16	51
1:5 <sup>*</sup>	0,55	C-3	0,5	10	9,45	63
1:6	0,68	-	-	10	7,52	44
1:6 <sup>*</sup>	0,58	C-3	0,5	11	8,84	57
1:6 <sup>*</sup>	0,51	Melflux	0,4	11	9,93	65
1:7	0,71	-	-	9	7,41	37
1:7 <sup>*</sup>	0,61	C-3	0,5	12	8,46	49
1:6 <sup>**</sup>	0,70	-	-	9	9,09	69
1:5 <sup>**</sup>	0,64	-	-	10	7,92	53

\* Розчин виготовлений без зміни витрати в'язучого; \*\* розчин виготовлений на портландцементі М500; \*\*\* розчин виготовлений на шлакопортландцементі М300.



Першим нормативним документом в Україні на сухі будівельні суміші став ДБН В.2.6–22–2001 [44]. Проте додатки до ДБН та деякі інші аспекти викликали ряд суперечок, тому був створений ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 [45].

У відповідності з діючими нормами, сухі будівельні суміші класифікують на:

- клейові (у т.ч. мурувальні);
- штукатурні;
- шпаклівки;
- наливні підлоги;
- гідроізоляційні та ущільнювальні склади (у т.ч. монтажні);
- ґрунтувальні склади (праймери);
- водозахисні склади;
- герметики.

Враховуючи технологічні і технічні характеристики сульфатно-шлакового в'язучого найбільш доцільним є використання цього в'язучого сухого помелу для виготовлення наступних сухих будівельних сумішей: клейових, штукатурних і наливних підлог.

**Клейові сухі будівельні суміші на сульфатно-шлаковому в'язучому.** Згідно з вимогами ДБН В.2.6-22-2001 клейові суміші повинні забезпечувати високу міцність зчеплення облицювальних матеріалів з різними основами - бетонними, цегляними, цементно-піщаними, гіпсокартонними, пінобетонними та деревинностружковими плитами - не менш як 0,5 МПа і зберігати цей показник при впливі різних експлуатаційних факторів - негативних температур, водного середовища, статичних і динамічних навантажень, а також наступні властивості:

- тривалий термін придатності розчинової суміші – не менш як 60 хв;
- високу фіксувальну здатність (опір зміщенню плитки, покладеної на розчинну суміш) - не більш як 0,5 мм;
- високу липкість до приклеюваного облицювального матеріалу та основи;
- тривалість витримування не менше 10 хв. і тривалість коректування положення плиток не менше 10 хв.

Задачею цих досліджень була розробка рецептур сухих сумішей на основі сульфатно-шлакового в'язучого для плиткових робіт і нанесенні його на поверхню "методом тонкого шару". Такі клеї



призначені для облицювальних робіт з використанням керамічних плиток різних розмірів та плиток з природного каменю. В дослідженнях використовували сульфатно-шлакове в'язуче з активністю 35 МПа, відсіяний кварцовий пісок з розмірами зерен 0,1...0,5 мм, загусник (регулятор водоутримуючої здатності) - метилгідроксиетил "Tylose", редиспергований полімерний порошок – у вигляді вінілацетат-версататної дисперсії. В якості кам'яного борошна використовували висушений нейтралізований фосфогіпс Рівненського ПО „Азот” – дешевий місцевий матеріал, що легко забарвлюється в будь-який колір. Склади розроблених клейових сумішей представлені в табл. 2.32, технічні характеристики отриманих клейових сумішей – у табл. 2.33.

Таблиця 2.32

Склади клейових сумішей				
Витрати компонентів, %				
СШВ	Пісок	Фосфогіпс	Tylose	РПП
30,0	50,0	18,90	0,10	1,0
35,0	45,0	18,90	0,10	1,0
40	45,0	14,35	0,15	0,5
45	40,0	14,35	0,20	0,5
45	45,0	8,90	0,10	1,0

Таблиця 2.33

Технічні характеристики клейових сумішей та затверділого клею

Термін придатності (живучості), хв.	Слововзання свіжонаклясної плитки, мм	Адгезія до основи через 24 год., МПа	Адгезія до основи через 28 дб, МПа	Міцність при стиску у віці 28 дб, МПа	Міцність при згині у віці 28 дб, МПа	Водопоглинання за 24 год., кг/м <sup>2</sup>	Морозостійкість, циклів
120	0,10	0,63	1,30	25,8	7,23	1,34	77
130	0,10	0,70	1,45	26,3	8,67	1,12	81
110	0,05	0,75	1,50	34,2	8,80	1,09	87
115	0,05	0,75	1,55	37,8	9,13	1,02	96
95	0,03	0,90	1,85	39,6	9,34	0,94	110



Згідно з даними табл. 2.32 час придатності (живучості) клейових сумішей зменшується по мірі зменшення масової долі піску та фосфогіпсу в суміші. Міцнісні характеристики (адгезія, міцність при стиску і згині) зростають при збільшенні масової долі сульфатно-шлакового в'язучого та редиспергованого полімерного порошку. Експериментальні дослідження показали, що вміст Tylose у кількості 0,10% є достатнім для забезпечення водоутримання на рівні понад 90% протягом 1-ї години при нанесенні клейової суміші на пористу основу (цеглу).

Водопоглинання затверділого клею зменшується, а морозостійкість зростає по мірі збільшення вмісту в'язучого у суміші. Вміст добавки редиспергованого полімерного порошку в межах 0,5..1,0 % є достатнім для забезпечення достатнього рівня адгезії до основи а також міцності клею. Таким чином, отримані клейові суміші на сульфатно-шлаковому в'язучому за властивостями близькі до цементних, представлених в [43], що пояснюється певною подібністю технічних характеристик цих в'язучих і портландцементів М300...М400.

В цілому всі досліджені технічні характеристики клейових сумішей та затверділого клею знаходяться у межах вимог ДБН В.2.6–22–2001 та ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 до клейових сумішей груп К1, К2 і К3, що свідчить про можливість використання цих клейових сумішей на основі сульфатно-шлакового в'язучого на будівництві.

**Штукатурні сухі будівельні суміші на сульфатно-шлаковому в'язучому.** З урахуванням особливостей кольору затверділого сульфатно-шлакового в'язучого (темно-синій, через декілька діб твердіння з поступовим переходом у сірий), найбільш доцільним є використання цього в'язучого для виготовлення сухих будівельних сумішей групи Ш4 згідно з ДБН В.2.6–22–2001 – цементовміщуючі вирівнюючі штукатурні склади для внутрішніх і зовнішніх робіт (товщина шару 3...30 мм). Власне, в даному випадку, необхідні дві рецептури СБС: для нанесення основного шару (грунту) та накривного штукатурного шару. Штукатурна суміш для грунту може бути використана і для виконання оббризування – першого шару з двох-трьох і більшого числа шарів штукатурного покриття. Оббризування може бути замінено грунтувальними складами – праймерами, що дозволяє збільшити адгезію штукатурки до основи.



Основні вимоги до СШВ для штукатурних робіт наступні:

- залежно від фракції наповнювача, вони поділяються на дрібнодисперсні (0-0,315 мм), середньодисперсні (0,315-1,2 мм) та великодисперсні (1,2-2,5 мм і більше);
- розчинові суміші повинні мати зчеплення з основою не менш як 0,5 МПа;
- паропроникність розчинових сумішей – не менш як 0,1 мг/(м·год·Па);
- по закінченні процесу тверднення штукатурки на поверхні не повинні утворюватись тріщини.

В експериментальних дослідженнях використовували СШВ з вищевказаними характеристиками, відсіяний кварцовий пісок з розмірами зерен 0,1...1,2 мм, що відповідає вимогам до дрібно- та середньодисперсних СШВ, загусник (регулятор водоутримуючої здатності) – метилгідроксиетил «Tylose», в якості дисперсного наповнювача – нейтралізований вапном сухий фосфогіпс. Склади розроблених сумішей для нанесення основного шару (грунту) представлені в табл. 2.34, технічні характеристики отриманих сумішей – у табл. 2.35.

Таблиця 2.34  
Склади сумішей для нанесення основного шару (грунту)

Витрати компонентів, %			
СШВ	Пісок	ФГ	Tylose
20,0	70,0	9,90	0,10
25,0	60,0	14,90	0,10
25,0	65,0	9,85	0,15
30,0	50,0	19,80	0,20
30,0	55,0	14,90	0,10

Подібно з вищенаведеними результатами випробувань клейових сумішей, для розчинів по мірі збільшення витрати СШВ також характерними є зростання міцності, адгезії до основи та морозостійкості, вплив витрати ФГ має протилежну спрямованість, але сприяє пластичності розчину і дозволяє заощаджувати фракціонований пісок.

Добавка Tylose у кількості не менше 0,1 % від маси в'язучого забезпечує необхідний рівень водоутримання. В цілому отримані штукатурні суміші на СШВ за основними властивостями близькі до цементних, представлених в [45], що можна пояснити певною подібністю технічних характеристик цементів М300...М400 і СШВ.

Таблиця 2.35

Технічні характеристики сумішей для нанесення основного шару (грунту)

Термін придатності (живучості), хв	Адгезія до основи через 24 год, МПа	Міцність, при стиску у віці 28дб, МПа	Міцність, при згині у віці 28 дб, МПа	Коефіцієнт водопоглинання кг/м <sup>2</sup> -год	Морозостійкість, циклів
120	0,46	7,8	4,1	0,22	38
130	0,60	10,9	4,8	0,18	51
110	0,64	12,2	6,3	0,17	57
115	0,68	11,9	5,9	0,17	66
95	0,70	13,7	6,8	0,15	75

За даними табл. 2.35 досліджені технічні характеристики штукатурних сумішей та затверділого розчину знаходяться у межах вимог ДБН В.2.6–22–2001 та ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 до СБС групи Ш4, що свідчить про можливість використання цих штукатурних сумішей на основі СШВ на будівництві.

**СБС на СШВ для наливних підлог.** Для сучасного стану розвитку будівельної індустрії та будівництва на Україні характерне зростання інтересу та попиту на СБС для влаштування наливних підлог [46-53]. Особливістю таких підлог є швидкий набір міцності, що дозволяє експлуатувати їх відразу після вкладання на відміну від цементних композицій для підлог. Класифікація сумішей для влаштування підлог регламентується ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 „Суміші будівельні сухі модифіковані” та ДБН В.2.6-22-2001 „Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних



сумішей». Згідно цих діючих норм, до підлог ставляться високі вимоги щодо їх міцності – 15...35 МПа, при цьому розтічність розчину для підлог повинна бути не менше 17 см.

Для досліджень використано наступні матеріали: сульфатно-шлакове в'язуче сухого помелу з активністю 35 МПа (склад, %: доменний гранульований шлак – 85, фосфогіпс – 10, портландцемент – 5,  $S_{\text{пит.}}=615 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), відсіяний кварцовий пісок з розмірами зерен 0,2...0,8 мм, загусник (регулятор водоутримуючої здатності) – метилгідроксиетил Tylose, полікарбоксилатний суперпластифікатор Melflux, технічний хлорид кальцію  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Експерименти виконано згідно вимог ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006 та ДБН В.2.6-22-2001.

Для вибору технологічних параметрів виготовлення сухих сумішей для підлог, виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з типовим планом  $\text{Na}_5$  [36]. Умови планування експерименту представлені в табл. 2.36, результати експериментальних досліджень – табл. 2.37.

Таблиця 2.36  
Умови планування експерименту

Параметр	Фактор	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
Пісок:СШВ	$x_1$	2	3	4	1
Вміст хлориду кальцію від маси СШВ, %	$x_2$	2	3	4	1
Вміст Melflux від маси СШВ, %	$x_3$	0,2	0,4	0,6	0,2
Вміст Tylose від маси СШВ, %	$x_4$	0,10	0,15	0,20	0,05
Водов'язуче відношення	$x_5$	0,40	0,45	0,50	0,05

На основі експериментальних даних одержані рівняння регресії міцності на згин та стиск самонівельованих наливних підлог на основі сульфатно-шлакового в'язучого (табл. 2.38).



Результати експериментальних досліджень згідно матриці  $Na_5$

Розтігність, мм	Термін придатності, (живучість), хв	Границя міцності, МПа					
		1 доба	3 доби	28 діб	1 доба	3 доби	28 діб
		Згин			Стиск		
170	115	3,25	5,41	8,87	5,19	11,20	20,09
220	175	3,55	6,01	11,09	7,45	14,76	19,93
180	125	3,43	5,21	9,53	5,91	12,14	15,93
155	110	2,93	3,33	5,91	3,73	8,46	14,21
195	145	3,55	5,39	9,61	6,53	12,94	16,73
175	140	2,25	2,43	4,23	2,07	6,02	10,69
180	130	3,33	5,31	9,27	5,93	12,12	20,77
230	135	3,87	6,35	11,57	7,27	14,76	21,01
215	130	4,25	7,53	13,19	8,55	16,30	23,15
185	150	2,47	3,53	5,77	3,41	8,30	14,95
175	150	2,83	3,61	6,69	4,59	9,76	16,27
195	120	3,61	5,29	9,75	5,73	12,20	15,79
225	180	4,05	7,11	12,75	7,69	15,14	21,87
200	140	3,07	4,19	7,09	4,83	10,38	17,99
160	135	2,67	3,47	5,93	3,61	8,48	15,11
185	125	3,21	4,71	8,91	5,67	11,84	14,23
190	140	3,00	4,20	7,54	4,68	10,17	18,06
215	125	3,84	6,24	11,62	7,36	14,59	20,38
195	115	3,30	5,40	9,64	6,12	12,47	19,34
195	145	3,00	4,50	8,20	5,14	11,05	16,70
225	140	3,33	5,73	10,06	6,37	12,98	20,22
185	140	2,91	4,23	7,68	4,81	10,34	15,12
190	143	3,18	5,05	9,10	5,71	11,88	18,32
195	142	3,42	5,29	9,72	6,11	12,52	19,44
215	167	3,18	5,05	9,26	5,80	11,28	18,52
185	130	3,66	5,83	10,54	6,62	14,08	21,22
190	135	3,24	5,13	9,34	5,88	12,15	18,79
195	138	3,25	5,41	8,87	5,19	11,20	20,09
190	132	3,55	6,01	11,09	7,45	14,76	19,93



Склади сумішей розраховано на 1 л суміші на кожну точку, при цьому враховано, що  $\rho_{в'яз} \approx \rho_{п} \approx 2,80$  кг/л, де  $\rho_{в'яз}$  – дійсна густина суміші з сульфатно-шлаковим в'язучим, хлориду кальцію, Melflux і Tylose. Далі було складено систему рівнянь:

$$\begin{cases} \text{Вода} + (\text{Пісок} + (\text{в'язуче})) / 2,80 = 1\text{л} \\ \text{Пісок} / \text{СШВ} = x_1 \\ \text{Вода} / \text{СШВ} = x_5 \end{cases} \quad (2.16)$$

Таблиця 2.38

Рівняння регресії міцності розчинів на сульфатно-шлаковому в'язучому для самонівельованих наливних підлог

Вихідні параметри	Рівняння регресії
Міцність на згин у віці 1 доба, МПа	$R_{зг}^{1доба} = 3,24 - 0,42x_1 + 0,15x_2 + 0,21x_3 - 0,12x_4 - 0,24x_5 + 0,18x_1^2 - 0,09x_2^2 - 0,12x_3^2 + 0,06x_4^2 + 0,18x_5^2$ (2.10)
Міцність на згин у віці 3 доби, МПа	$R_{зг}^{3доби} = 5,13 - 1,02x_1 + 0,45x_2 + 0,75x_3 - 0,12x_4 - 0,39x_5 + 0,09x_1^2 - 0,18x_2^2 - 0,15x_3^2 + 0,04x_4^2 + 0,13x_5^2$ (2.11)
Міцність на згин у віці 28 діб, МПа	$R_{зг}^{28дiб} = 9,34 - 2,04x_1 + 0,72x_2 + 1,19x_3 - 0,31x_4 - 0,64x_5 + 0,24x_1^2 - 0,42x_2^2 - 0,47x_3^2 + 0,07x_4^2 + 0,56x_5^2$ (2.12)
Міцність на стиск у віці 1 доба, МПа	$R_{ст}^{1доба} = 5,88 - 1,34x_1 + 0,49x_2 + 0,78x_3 - 0,2x_4 - 0,41x_5 + 0,14x_1^2 - 0,25x_2^2 - 0,29x_3^2 + 0,03x_4^2 + 0,33x_5^2$ (2.13)
Міцність на стиск у віці 3 доби, МПа	$R_{ст}^{3доби} = 12,15 - 2,21x_1 + 0,78x_2 + 1,32x_3 - 0,32x_4 - 1,4x_5 + 0,23x_1^2 - 0,39x_2^2 - 0,49x_3^2 + 0,05x_4^2 + 0,53x_5^2$ (2.14)
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	$R_{ст}^{28дiб} = 18,79 - 4,16x_1 + 1,32x_2 + 2,55x_3 - 0,56x_4 - 1,35x_5 + 0,43x_1^2 - 0,77x_2^2 - 1,12x_3^2 - 0,09x_4^2 + 1,08x_5^2$ (2.15)

При складанні даної системи враховувався той факт, що сумарний об'єм хлориду кальцію, Melflux і Tylose відносно незначний, і тому зміни витрат цих компонентів по точкам матриці не вплине суттєво на величину  $\rho_{в'яз}$  і точність результатів



визначення витрат компонентів. Підставляючи в систему (2.16) співвідношення пісок:СШВ ( $x_1$ ) і Водов'язуче відношення ( $x_5$ ) з даних табл. 2.36 можна визначити величини витрат піску, води і сульфатно-шлакового в'язучого. Далі, враховуючи значення  $x_2$ ,  $x_3$  і  $x_4$  можливо розрахувати витрати всіх компонентів.

Графічні залежності міцності при стиску від технологічних факторів приведені на рис. 2.17-2.18. Із зростанням тривалості зберігання міцність при згині розчинів наливних підлог на основі сульфатно-шлакового в'язучого зростає від 4,5 до 14,3МПа, а міцність при стиску від 8,5 до 32 МПа; при цьому водов'язуче відношення становить біля 0,40, а розтічність розчину (при витіканні з конусу Віка), знаходиться в межах 215...230 мм.

Характерне для сульфатно-шлакових в'язучих сповільнене зростання міцності у перші 3 доби твердіння у нашому випадку може бути подолане за рахунок використання максимальної кількості прискорювача тужавлення - хлориду Кальцію при одночасному зниженні водопотреби розчину за рахунок застосування суперпластифікатора Melflux. Водоутримуюча здатність суміші для підлог забезпечується шляхом введення ефіру целюлози Tylose в кількості не менше 0,10 %, а необхідний термін придатності розчинів – не менше 30 хв забезпечується строками тужавлення сульфатно-шлакового в'язучого, для якого навіть у присутності значних кількостей хлориду кальцію початок тужавлення відбувається не раніше 60 хвилин.

Згідно отриманих даних, розчини на основі сухих сумішей для наливних підлог за основними технічними характеристиками (міцністю, терміном придатності, розтічністю та ін.) можна віднести до групи П1, П2 та П3 у відповідності з класифікацією сумішей для влаштування підлог за ДБН В.2.6-22-2001.

Запропонована рецептура самонівельованих наливних підлог на основі сульфатно-шлакового в'язучого задовільняє основним вимогам діючого стандарту. Використання такої сухої будівельної суміші для наливних підлог дозволяє отримувати розчин з міцністю при стиску до 32 МПа, що відповідає згідно ДБН В.2.6-22-2001 вимогам до сухих сумішей груп П1, П2 та П3. При замішуванні компонентів запропонованої СБС з водою утворюється пластичний розчин, водопотреба якого для забезпечення рекомендованої розтічності 180-200 мм по ДБН В.2.6-22-2001 становить 0,405...0,42.

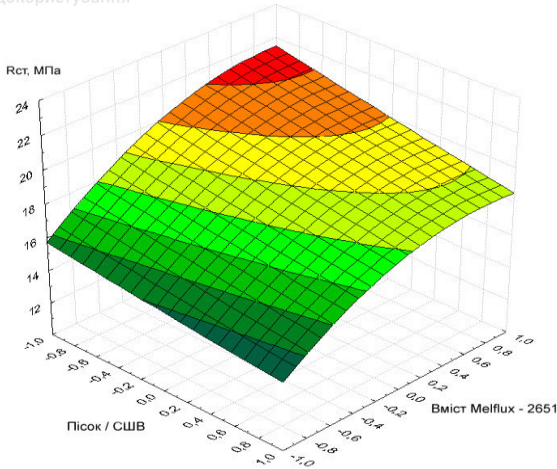


Рис.2.17. Залежність міцності при стиску розчину для самонівельованих наливних підлог на основі СШВ від співвідношення мас піску і СШВ ( $X_1$ ) і вмісту Melflux ( $X_3$ ),  $X_2 = X_4 = X_5 = 0$ .

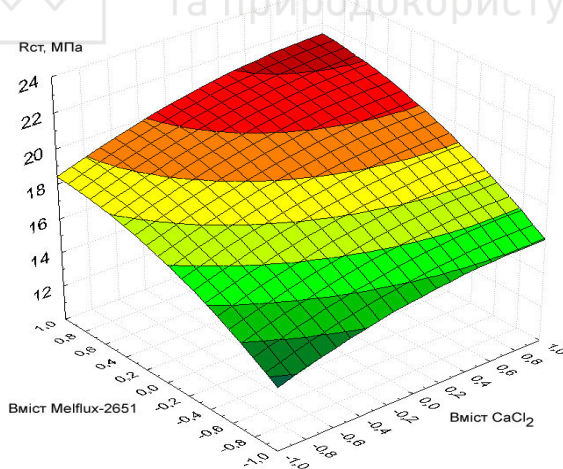


Рис.2.18. Залежність міцності при стиску розчину для самонівельованих наливних підлог на основі СШВ від вмісту Melflux ( $X_3$ ) і вмісту хлориду кальцію ( $X_2$ ),  $X_1 = X_4 = X_5 = 0$



## Література до розділу 2

1. Большаков В.И. Строительное материаловедение / В.И. Большаков, Л.И. Дворкин – Дн-ск:РВА «Дніпро-VAL», 2004. – 677 с
2. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества (Технология и свойства) / Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. – М.: Стройиздат, 1973. – 479с.
3. Говоров А.А. Процессы гидротермального твердения шлаковых дисперсий / Говоров А.А. – К.: Наукова думка, 1976 – 80 с.
4. Барнс Х. Л. Науки о Земле: Геохимия гидротермальных рудных месторождений / Барнс Х.Л. пер. с англ. – М.: "Мир", 1982. – 622 с.
5. Бутт Ю.М. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня на кварцевой подложке / Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев, Ю.И.Бенштейн, Б.С.Каверин // Труды ин-та МХТИ. – М., 1971. – вып. 68. – С.243-247.
6. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты / Глуховский В.Д. – К.: Госстройиздат, 1959. – 154 с.
7. Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д.Глуховский, В.А. Пахомов – К.: Будівельник, 1978. – 184 с.
8. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы / Кривенко П.В. – К.: Будівельник, 1992. – 192 с.
9. Кривенко П.В., Пушкарева К.К. Долговечность шлакощелочного бетона /П.В.Кривенко, К.К.Пушкарева.–К.:Будівельник,1993.–224с.
10. Пашенко О.О. В'язучі матеріали / Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. – Київ: Вища школа, 1995. – 416 с.
11. Blondiau L. Revue des Matériaux de Construction et des Travaux, №351, Paris, December 1938.
12. Цумура С. Реакционная способность доменных шлаков в сульфатно-шлаковом цементе // Цемент : Сборник переводов из иностранной литературы. Под ред. акад. АН УССР П.П.Будникова и к.т.н. А.М.Черепанова. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – С.119-151.
13. Будников П.П. Химия и технология силикатов / Будников П.П. – К.: Наукова думка, 1964. – 640 с.
14. Vudnikof.f. P.P. Zement, 25, 356, (1933).
15. Ямалтдинова Л.Ф. Сульфатно-шлаковые вяжущие и бетоны на их основе: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.23.05 "Будівельні матеріали і вироби" / Л.Ф. Ямалтдинова – Санкт-Петербург, 2000. – 34 с.



16. Стонис С.Н. Особенности получения строительного гипса из фосфогипса/ С.Н.Стонис, А.И.Кукляускас, М.М. Бачаускене // Строительные материалы. – 1980. – №2. – С. 14.
17. Сульфатно-шлаковый цемент [Электронный ресурс] – Режим доступа до статті: <http://betony.ru/specialnie-cementy/sulfatno-shlakovie-cement.php>.
18. Поліщук-Герасимчук Т.О. Ефективні сухі будівельні суміші на основі модифікованих гіпсових і фосфогіпсових в'язучих : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.05 "Будівельні матеріали і вироби" / Т.О. Поліщук-Герасимчук – Львів, 2009. – 19 с.
19. Використання техногенних продуктів у будівництві : навч. посіб. / [Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, К.К. Пушкарьова та ін.]. – Рівне: НУВГП, 2009. – 340с.
20. Сватовская Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1983. – 160 с.
21. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин – [2-е изд., испр. и доп.] – М.: Химия, 1978 – 392 с.
22. Ботвинкин О.К. О многообразии структур стекол / О.К. Ботвинкин // Стеклообразное состояние. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1965. – С. 54-57.
23. Дворкін Л.Й. Основи бетонознавства / Л.Й.Дворкін, О.Л. Дворкін – К.: Основа, 2007. – 616 с.
24. Сатарин В.И. Шлакопортландцемент / В.И. Сатарин // Материалы шестого Международной конгресса по хими цемента.– М., 1976 – Т.Ш. – С.176-184.
25. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Касторных Л.И. – [2-е изд.] – Ростов н/Д.: Феникс, 2007.– 221с.
26. Рояк С.М. Специальные цементы: учеб. пособие для вузов / С.М. Рояк, Г.С. Рояк — М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
27. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / [Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гусев Е.А.] Под общ. ред. В.М.Москвина. – М.: Стройиздат, 1980 – 536 с.
28. Ямалтдинова Л.Ф. Система пор и фазовый состав новообразований при твердении сульфатно-шлаковых вяжущих на



основы отходов производства / Л.Ф. Ямалдинова, П.Г. Комохов // Цемент. – 2000. – №5/6. – С. 24-31, 38-42.

29. Горчаков Г.И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Горчаков Г.И., Капкин М.М., Скрамтаев Б.Г. – М.: Стройиздат, 1965. – 195 с.

30. Горчаков Г.И. Определение групповой пористости бетона нормального твердения с добавкой золы ТЭС / Г.И. Горчаков, Э.Г.Мурадов, Н.А.Сканави // Промышленность сборного железобетона: Реф.информ.–М.:ВНИИЭСМ,1977.–Вып.6– С.16-20.

31. Комохов П.Г. Применение электроразогрева бетонной смеси при зимнем бетонировании. / П.Г. Комохов // Бетон и железобетон. – 1975. - №9. – С. 12-15.

32. Кунцевич О.В. Бетоны высокой морозостойкости для сооружений Крайнего Севера / Кунцевич О.В. – Л.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1983. – 130 с.

33. Гасан Ю. Г. Оптимізація технології нідздрюватих бетонів на золі і цементному в'язучому / Ю.Г.Гасан, В.І.Тарасевич, С.В.Бондаренко // Моделирование и оптимизация в строительстве.– 2001. – С. 108.

34. Меренцова Г.С. Прогрессивная технология производства тротуарной плитки: Информ. листок № 287-92 / Меренцова Г.С. // Алт. межотрасл. центр научн. техн. информ. – Барнаул, 1992. – 4 с.

35. Меренцова Г.С. Физико-химические и технологические основы регулируемого структурообразования золобетонов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.23.05 "Будівельні матеріали і вироби" / Г.С.Меренцова – С-Петербург, 1977. – 35 с.

36. Рекомендация по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. - М.: НИИЖБ, 1982. – 27 с.

37. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. – М.: Стройиздат, 1979 – 344 с.

38. Совершенствование технологии производства изделий из вибропресованных бетонов / [Г. Н. Маткеев, Н.С. Ермошкина и др.] – М.: Стройиздат, 1989. – 288 с.

39. Невилль А.М. Свойства бетона / Невилль А.М.–



М.: Стройиздат, 1972.–353с.

40. Орендлихер Л.П. Бетоны на пористых заполнителях в сборных железобетонных конструкциях / Орендлихер Л.П. – М.: Стройиздат, 1983. – 143 с.
41. Орендлихер Л.П. Бетоны на пористых заполнителях в сборных железобетонных конструкциях / Орендлихер Л.П. – М.: Стройиздат, 1983. – 143 с.
42. Рунова Р. Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів / Р.Ф.Рунова, Ю. Л. Носовський. – Київ. – 2007. – 255 с.
43. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали: підруч. / [Захарченко П.В., Долгий Е.М., Галаган Ю.О. та ін.]. – К.: КНУБіА, 2005. – 512 с.
44. Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей. ДБН В.2.6–22–2001. [Чинний від 2002-14-09]. – К.: Управління архітектурно-будівельних систем та інженерного обладнання будинків і споруд Держбуду України.
45. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови: ДСТУ-П Б В.2.7-126:2006. – [Чинний від 2006-27-04]. – К.: Міністерство будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства України.
46. Попов К. Н. Современные материалы для устройства полов / К.Н. Попов, М.Б. Каддо // Строительные материалы. – 2000. – №9. – С 2-4.
47. Волков А. Н. Новые технологии настилки пола / А. Н. Волков // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С.8-9.
48. Сергеев А. М. Полимерные композиции для наливных полов / А.М.Сергеев // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С.18-19.
49. Казарян Ж. А. Заливные полы / Ж. А. Казарян // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С 32-33.
50. Попов К.Н. Самовыравнивающиеся безусадочные полимерцементные композиции для покрытия полов / К. Н. Попов, М. Б. Каддо // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С.42-43.
51. Королев И. А. Эпоксидно-сланцевые полы «Эспол» / И.А. Королев // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С. 20-21.
52. Сергеев А. М. Полимерные композиции для наливных полов / А.М.Сергеев // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С.18-19.
53. Магнезиальный суперпол «Maglit» // Строительные материалы. – 2000. – №3. – С. 30-31.



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування



Національний університет  
водного господарства  
та природокористування