

УДК 666.941

**ДРІБНОЗЕРНИСТИЙ БЕТОН НА МОДИФІКОВАНОМУ ГІПСОЦЕМЕНТНОМУ В'ЯЖУЧОМУ**

**МЕЛКОЗЕРНИСТИЙ БЕТОН НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ГИПСОЦЕМЕНТНОМ ВЯЖУЩЕМ**

**FINE GRAINED CONCRETE ON A MODIFIED GYPSUM CEMENT BINDING MATERIALS**

**Шишкін О.О., д.т.н., Щерба В.В., Шишкіна О.О., к.т.н.** (Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг)

**Шишкин А. А., д.т.н., Щерба В. В., Шишкина А. А., к.т.н.** (Криворожский национальный университет, г. Кривой Рог)

**A. A. Shishkin, doctor of technical sciences Scharba V. V., Shishkin A. A., candidate of technical sciences.** (National University of Krivoy Rog)

**Досліджено дрібнозернистий бетон модифікованому гіпсоцементному в'язучому, що містять у своєму складі відходи збагачення залізних руд та активоване залізом техногенне скло.**

**Исследован мелкозернистый бетон на модифицированном гипсоцементном вяжущем, содержащий отходы обогащения железной руды и активированное железом техногенное стекло.**

**Studied fine concrete on a modified gypsum cement binder containing waste beneficiation of iron ore and iron activation of man-made glass.**

**Ключові слова:**

Дрібнозернистий бетон, гіпсоцементне в'язуче, техногенне скло.

Мелкозернистый бетон, гипсоцементное вяжущее, техногенное стекло

Fine-grained concrete, gypsum cement binder, technogenic glass.

**Одним з найважливіших чинників, що визначають вартість робіт з ремонту й виготовленню будівельних виробів і конструкцій є їх тривалість. Скорочення термінів виробництва означених робіт може бути досягнуто застосуванням матеріалів, які мають високу швидкість формування властивостей. Одним з таких матеріалів є гіпс. Практично невичерпні запаси гіпсової сировини — двоводного гіпсу, відносна простота виробництва гіпсу, при значно менших енергетичних витратах на його отримання у порівнянні з портландцементом, і його високі будівельні властивості дозволяють**

розглядати останній як достатньо ефективний і якісний будівельний матеріал. При цьому основною перевагою гіпсу є досить висока швидкість тужавіння і твердіння, що обумовлює, зокрема, високу швидкість виробництва робіт, пов'язаних з ремонтом і виготовленням будівельних конструкцій і виробів.

Проте широке використання гіпсу в будівництві стримується через його недостатню водостійкість, завдяки чому має місце значна втрата ним міцності при зволоженні унаслідок чого не рекомендується застосовувати гіпсові матеріали в конструкціях, що піддаються значній і тривалій дії води. Крім того, міцність гіпсового каменя досить невисока, що також обмежує сферу його застосування.

**Наявні в даний час методи підвищення водостійкості та інших властивостей гіпсових в'язучих та бетонів на їх основі не повною мірою усувають означені недоліки, що знижує їх ефективність і заважає широкому застосуванню в будівництві.**

Використання пуцоланових добавок, здебільшого природного походження, для підвищення водостійкості гіпсових в'язучих речовин у сполуці з портландцементом обмежується наявністю покладів названих добавок. У той же час кількість техногенних відходів, зокрема скляного бою, які достатньо близькі за властивостями та хімічним складом до природних мінеральних активних добавок, постійно зростає не маючи достатньої галузі використання.

Тому питання підвищення водостійкості і міцності виробів з гіпсу за рахунок застосування техногенного скла, зокрема, скляного бою при збереженні високої швидкості набору міцності представляє великий науковий і практичний інтерес і є достатньо актуальним.

На цей час відомо багато способів підвищення водостійкості гіпсових виробів. Відповідно класифікуючи їх, приходимо до висновку, що підвищення водостійкості гіпсу досягається при роздільному або спільному вживанні заходів, що передбачають:

1) зменшення розчинності у воді сульфату кальцію; 2) ущільнення гіпсової маси; 3) просочення виробу речовинами, що перешкоджають проникненню в нього вологи; 4) зовнішня захисна обмазка виробу.

Спосіб просочування або обмазки гіпсових виробів трудомісткий, ускладнює технологічний процес виготовлення виробів і, крім того, вживання його часто наводить до зміни основних властивостей гіпсу.

Ущільнення гіпсової маси за допомогою механічної дії на неї декілька покращує водостійкість виробів, але все таки, надійного захисту від дії вологи не створює. Що ж до зниження розчинності гіпсу, то такого результату можна досягти, застосовуючи добавки, що мають загальний іон з сульфатом кальцію. Найбільш поширеною добавкою такого типу є вапно. Зменшення розчинності двогідрату може бути також досягнуто шляхом спільного введення вапна і гідравлічних добавок в різних співвідношеннях.

Першим до думки про вплив умов утворення гідрсульфоалюмінату кальцію на стійкість затверділого цементу, мабуть, прийшов Ляфюма. Він висунув важливе положення про те, що небезпечні деформації в затверділому цементі виникають лише у тому випадку, коли речовини, що знаходяться у водному розчині, реагують безпосередньо з компонентами цементу, що містяться в твердій фазі. Такий же висновок був надалі зроблений і іншими дослідниками, зокрема С.М. Юнгом, П. П. Будниковим, В. М. Москвіним і ін.

Наявність трикальцієвого гідроалюмінату, який, з'єднуючись з гіпсом, входить без розкладання до складу сульфоалюмінату, забезпечує найбільшу швидкість утворення останнього. Двохкальцієвий же гідроалюмінат, утворюючи гідрсульфоалюмінат при невисокій концентрації СаО, виділяє в розчин гідроокис алюмінію, що, у свою чергу, знижує концентрацію СаО в розчині і декілька перешкоджає розвитку реакції гідроалюмінату з гіпсом.

В присутності чотирьохкальцієвого гідроалюмінату швидкість утворення сульфоалюмінату також зменшується, оскільки при майже повній відсутності глинозему у високолужному середовищі його утворення гальмується. Якщо концентрація СаО не перевищує рівноважну концентрацію для  $C_3A_{ag}$ , то реакція утворення сульфоалюмінату зростає у декілька разів в порівнянні з тим, що має місце, коли в системі присутній чотирьохкальцієвий гідроалюмінат.

Таким чином, і самі умови, і самі умови, і швидкість утворення гідрсульфоалюмінату в затверділому цементному камені великою мірою залежать від вмісту глинозему у водному розчині. Можна вважати встановленим, що при твердненні портландцементу рідка фаза, незалежно від мінералогічного складу останнього, є пересиченим розчином гідрату окислу кальцію, що і приводить, в разі утворення гідрсульфоалюмінату, до порушення структури цементного каменя.

Тому введення цементу в гіпс може бути визнане доцільним лише тоді, коли є умови, що сприяють утворенню гідрсульфоалюмінату кальцію у водному середовищі. А як вже наголошувалося, для цього необхідна знижена концентрація окислу кальцію в рідкій фазі, чого можна досягти, зокрема, введенням в гіпсоцементні суміші кислих гідралічних добавок, що містять активний кремнезем і глинозем, які відносно швидко вступають у взаємодію з гідратом окислу кальцію, утворюючи малорозчинні водні силікати і алюмінати кальцію. Кількість поглиненого гідрату окислу кальцію залежать від хімічного і мінералогічного складу компонентів суміші, від характеру пористості і від величини питомої поверхні кислої добавки.

На думку В. М. Юнга [1] і деяких інших авторів, при взаємодії активного кремнезему з гідратом окислу кальцію спостерігається утворення малорозчинних гідросилікатів і алюмініатів кальцію. Це хоча і не запобігає виникненню гідрсульфоалюмінату кальцію, але усуває його негативний вплив на структуру цементного каменя. Інші дослідники вважають, що гідралічні добавки лише сильно ослабляють шкідливу дію сульфатів на затверділі цементи, але повністю її не усувають, особливо при використанні

цементів з підвищеним вмістом трикальцієвого алюмінату. Слід, проте, відзначити, що автори, які дотримуються цієї точки зору, оперують даними, отриманими в ході дослідження впливу на цементі не лише сульфату кальцію, але сульфатів магнію і натрію, тобто в умовах, коли процеси утворення і дії гідросульфоалюмінату кальцію на цементі були ускладнені. Крім того, у ряді випадків при визначенні кількості гідралічних добавок, що вводяться в цементі, не враховували мінералогічний склад останніх. Все це, звичайно, не могло не позначитися на результатах дослідження, а значить, і на справедливості оцінки поведінки систем, що складаються з гіпсу і цементу.

За даними Шишкіна О.О. і Кирильчук М. Ю. [2] солі лужних металів вищої жирної кислоти (наприклад олеїнової) в гіпсоцементному в'язучому виконують роль гідралічної добавки, яка зв'язує в малорозчинні з'єднання гідрат окислу кальцію, що також призводить до підвищення водостійкості гіпсоцементного каменя.

У теж час, згідно [3], поліспирти здатні розчиняти в значній кількості їдкі луги, окислу кальцію, стронцію і барію, сірчаноокисле калі і багато інших солей. На основі поліспиртів і їх похідних і оксидів деяких металів (свинцю, кальцію і ін.) можна отримувати цементі.

За даними Шишкіної О.О. [4] введення до складу цементу комплексної добавки, яка складається з поліспирту та речовини, що містить залізо, призводить до значного підвищення міцності ніздрюватих бетонів. О.Б. Бичков встановив [5], що введення означеної комплексної добавки до складу гіпсоцементу також призводить до значного підвищення його міцності. Коровяковим В.Ф. [6] розроблено теоретичні положення підвищення ефективності гіпсових в'язучих і бетонів на їх основі утворенням гідралічних композиційних гіпсових в'язучих змішуванням в оптимальних співвідношеннях гіпсу з органо-мінеральним модифікатором, який отримують спільною механо-хімічною активацією портландцементу, кремнеземистих і хімічних добавок.

Розглядаючи питання про значення фізико-хімічних умов утворення гідросульфоалюмінату кальцію, треба мати на увазі і ту обставину, що в композиціях, що включають портландцемент, активні гідралічні добавки, сульфат кальцію і воду, разом з гідросульфоалюмінатом кальцію можуть утворюватися: гідрогранати, гідроалюмосилікат кальцію та інші. Подібного роду з'єднання, при їх виникненні в гіпсоцементній композиції, можуть обумовлювати зміцнення структури каменя, що утворюється.

Необхідно також враховувати, що реакції алюмініатів кальцію з сульфатом кальцію ускладнюються взаємодією останнього з феритами кальцію, що призводить до утворення гідросульфферитів кальцію, а також залізистих гідрогранатів [7]. Ці з'єднання у свою чергу схильні до взаємодії з глиноземистими новоутвореннями, що призводить до виникнення складних «твердих розчинів» [7].

Сульфферит кальцію вперше знайшли Макінтаїр і Шау. Подібне з'єднання отримали також Богг і Лерч. У затверділих же цементах і бетонах сульфферит кальцію не знаходили. Він не був виявлений У. А. Аяповим [13] в звичайних умовах і в системі  $C_4AF - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O - H_2O$ . Але факт виникнення твердих розчинів сульффериту і сульфоалюмінату кальцію при обробці розчином  $CaSO_4$  продуктів гідратації  $C_4AF$  підтверджує можливість утворення їх в гіпсоцементних в'язучих, де всі вихідні речовини для утворення сульффериту кальцію завжди є. І можна вважати, що за аналогією з дією сульфоалюмінату кальцію сульфферити кальцію, а також сульфосилікоалюмінати також повинні здійснювати на властивості гіпсу позитивний вплив.

Відомостей же, які в цьому сенсі характеризували б системи, що складаються з переважаючої кількості гіпсу (напівводного, естрих-гіпсу і ін.), портландцементу або доменного гранульованого шлаку і гідравлічних добавок, в літературі немає. Тим часом, гіпотеза, висунута Ляфюма, про можливість регулювання процесів утворення гідросульфоалюмінату кальцію шляхом зміни концентрації гідроокису кальцію у водному розчині за допомогою, наприклад, гідравлічних добавок, говорила про можливість отримання стійких комбінованих (гіпсоцементно-пуцоланових і гіпсошлако-пуцоланових) в'язучих речовин.

В зв'язку з цим слід зазначити, що припущення про скріплення сульфатів кальцію в сульфоалюмінати, сульфферити і т. п., підтверджується різкою зміною характеру тверднення гіпсоцементних композицій; останні набувають здібності до гідравлічного тверднення навіть при вмісті в них до 15—20% цементу і 10—20% гідравлічної добавки (при 60—75% гіпсу). Про це ж свідчить підвищення не лише міцності, але і водостійкості даних композицій у міру збільшення (до відомої межі) вмісту гідравлічних добавок у складі в'язучих. Судячи по зменшенню розчинності цих сумішей у воді і підвищенню коефіцієнта їх розм'якшення є всі підстави вважати, що в цьому випадку сульфат і алюмінат кальцію зв'язуються в комплекси, що включають активний кремнезем.

Таким чином, очевидним є, що особливості вказаних вище систем, а, отже, і можливості отримання нових змішаних в'язучих речовин виявилися до теперішнього часу недостатньо дослідженими. З цього приводу достатньо цікавим є питання використання у якості гідравлічної добавки техногенного скла, кількість його у вигляді скляного бою зростає з кожним роком не находячи застосування. Відомі дослідження у сфері застосування битого скла у якості добавки до цементу довели, що його застосування збільшують міцність портландцементного каменя, а В.Г. Клименко та А.Н. Володченко виказали припущення, що розмелене бите скло буде здійснювати відповідну дію і на гіпс.

На поверхні часток дисперсної фази, в місцях наявності  $C_3S$  і  $C_2S$ , утворюються первинні гідросилікати кальцію з переходом розчин вільного вапна. На поверхні часток дисперсної фази, в місцях вмісту  $C_3A$ , в

присутності в розчині  $Fe \cdot CO_3$  і  $Fe \cdot SiO_2$ , утворюються кальцієві гідроалюоміферокарбонати і (або) силікати, що мають голчасту структуру. Присутність оксидів тривалентного заліза спільно з вказаними вище залізистими компонентами, вступаючи в реакцію з вапном, що виділяється в рідку фазу при гідратації трикальцієвого силікату, сприяють утворенню моногідрофероферокарбонатів або силікатів кальцію, які мають вищу сульфатостійкість в порівнянні з гідроалюомосульфатами кальцію і навіть гідроалюомоферокарбонатами (силікатами) кальцію. Отже, в даному випадку, введення в систему «портландцемент – гіпс» залізовмісних речовин приведе до скріплення вільних гідрооксидів кальцію в малорозчинні з'єднання, стимулюючи, при цьому, утворення мінералів з високим вмістом води і підвищення водостійкості системи. Утворення в даній системі значної кількості стійких мінералів типу гідроферокарбонатів кальцію або його гідроферосилікатів, які мають голчасту структуру, забезпечує стійкість властивостей системи, що твердіє, оскільки наявність їх перекристалізації як у первинного еtringіту практично відсутня.

Визначена у відомих дослідженнях [2,5,7] перевага відходів збагачення залізних руд перед оксидами заліза у процесах підвищення якості цементних та гіпсоцементних композицій пояснюється одночасною наявністю у відходах не тільки оксидів заліза, а й силікатів, карбонатів заліза та інших його сполук, які, вочевидь, у даному випадку більш реакційно здатні у порівнянні із оксидами заліза.

У той же час відомо, що іони заліза при сумісному помелі залізовмісуючих мінеральних комплексів з кварцом закріплюються на поверхні останнього, утворюючи силікатне залізо. Тобто таким чином отримати аналог одного з компонентів відходів збагачення залізних руд. Останні ж мають достатньо значне коливання мінералогічного складу в залежності від місця зберігання, що зменшує ефективність їхнього застосування. Таким чином, сумісним помелом техногенного (зокрема бою віконного або посудного) скла, із оксидами заліза, можливо отримати силікатне залізо програмованого складу. Збагачення отриманим матеріалом відходів збагачення залізних руд дозволить отримати матеріал із техногенних відходів, який буде сприяти підвищенню якості гіпсоцементні композиції з підвищеною стабільністю властивостей.

**Метою даної роботи** є дослідження міцнісних властивостей дрібнозернистих бетонів на основі гіпсоцементного в'язучого, яке містить штучну мінеральну добавку, отриману сумісним помелом техногенного скла з оксидом заліза.

Вплив залізовмісного компонента на міцність дрібнозернистого бетону при стиску визначався методом однофакторного експерименту другого рівня.

За змінні чинники були прийняті:  $X_1$  – відношення маси залізовмісного компоненту (ЗВК) до маси портландцементного клінкеру. Як параметр оптимізації, при проведенні досліджень, була прийнята міцність бетону –  $Y_1$

при різних видах ЗВК. В процесі обробки результатів експериментів визначалося оптимальні: відношення маси ЗВК до маси портландцементу в в'язучому –  $X_{1\text{opt}}$ .

Склад гіпсоцементного дрібнозернистого бетону був прийнятий 1:0,5:3 = в'язуче:вода:дрібний заповнювач. При вмісті портландцементу в складі гіпсоцементного в'язучого 25%.

В умовах експерименту введення ЗВК - оксиду заліза, до складу гіпсоцементного в'язучого приводить до збільшення міцності дрібнозернистого бетону. При використанні в якості ЗВК відходів збагачення залізних руд і техногенного скла, активованого оксидами заліза, спостерігається те ж явище – підвищення міцності каменя затверділого бетону на гіпсоцементному в'язучому.

Проте оптимальний вміст відходів збагачення залізних руд в в'язучому вищий, ніж оксиду і техногенного скла, активованого оксидами заліза.

Відмінність оптимальних величин вмісту оксиду заліза і відходів гірничо-збагачувальних комбінатів можна пояснити тим, що до складу цих відходів входить не лише оксид заліза, але і інші мінерали, у тому числі і залізовмісні.

Найбільшу міцність мали зразки дрібнозернистого бетону, до складу якого вводилася активна мінеральна добавка, у якості якої використовували активоване залізом техногенне скло.

Обробка результатів досліджень дозволила встановити математичну залежність міцності дрібнозернистого бетону на основі гіпсоцементного в'язучого від вмісту в ньому ЗВК - активованого залізом техногенного скла в безрозмірних одиницях

$$R_{\text{гид}} = 1,32R_{\text{гид}}[1 + 0,009(X_1 - 0,02 \cdot X_1^2)],$$

де  $R_{\text{гид}}$  – міцність дрібнозернистого бетону на основі гіпсоцементного в'язучого без добавок;  $X_1$  – вміст ЗВК у в'язучому, % від маси в'язучого.

Аналіз результатів досліджень показав, що ЗВК здійснюють вплив на формування міцності гіпсу. При цьому більший вплив роблять відходи збагачення залізних руд та активоване залізом техногенне скло.

Порівняльний аналіз показав, що ЗВК робить більший вплив на міцність гіпсоцементного в'язучого в порівнянні з відомою гідравлічною добавкою – трепелом.

Це пояснюється тим, що в трепелі активним компонентом є лише оксид кремнію, який знаходиться в аморфному стані, а в ЗВК активним компонентом є з'єднання заліза, які зв'язують не лише оксид, але і сульфат кальцію в малорозчинні, міцні з'єднання.

Таким чином, введення до складу гіпсоцементного в'язучого залізновміщуючого компонента приводить до підвищення міцності в'язучого за рахунок утворення гідросульффериту кальцію, який ідентифікований на рентгенограмі по лініях  $d = 8,9; 4,7; 3,7$  нм.

Другим етапом досліджень було визначення оптимального вмісту активованого залізом техногенного скла в комплексній добавці, яка

представляє собою суміш відходів збагачення залізних руд та активованого залізом техногенного скла.

Як змінні чинники були прийняті:  $X_1$  – вміст комплексної добавки у складі в'язучого і  $X_2$  – вміст активованого залізом техногенного скла в комплексній добавці. Як параметр оптимізації, при проведенні досліджень, була прийнята міцність каменю затверділого в'язучого –  $Y$  при різному вмісті в в'язучому портландцементу. В результаті обробки результатів експериментів визначалося оптимальний вміст добавки в в'язучому –  $X_{1opt}$ .

В умовах експерименту введення комплексної мінеральної добавки до складу гіпсоцементного в'язучого приводить до збільшення його міцності. Найбільша міцність спостерігається у в'язучого, що містить 20...25% добавки від маси портландцементу при співвідношенні її компонентів  $X_{2opt} = 0,32$ . Отже, ці співвідношення і є оптимальними у даному випадку.

**Висновок:** в результаті проведених планових експериментів на основі математично-статистичної обробки їх результатів встановлено:

1. Активація техногенного скла залізом призводить до підвищення його реакційної здатності відносно гіпсу та портландцементу, що виражається в підвищенні міцності каменю затверділого в'язучого.

2. Активоване залізом техногенне скло сприяє підвищенню міцності дрібнозернистого бетону на гіпсоцементному в'язучому більше ніж інші досліджені залізовміщуючі речовини.

3. Комплексна мінеральна добавка, яка складається з відходів збагачення залізних руд та активованого залізом техногенного скла сприяє підвищенню міцності дрібнозернистого бетону на гіпсоцементному в'язучому більше ніж кожна із складових цієї добавки, а ефект від її застосування перевищує сумарний ефект від використання кожної її складової окремо.

1. Юнг В. Н. Основы технологии вяжущих веществ / В. Н. Юнг. – М.: Промстройиздат, 1951. – 342 с. 2. Шишкин А. А. Сравнение влияния добавок на свойства гипсоцементных бетонов / А. А. Шишкин, М. Ю. Кирильчук // «Сучасні проблеми бетону та його технологій». – Київ: НДІБК, 2002, С. 209-212. 3. Артеменко А. И. Органическая химия / Артеменко А. И. - М.: «Высшая школа», 1987. – 430 с. 4. Шишкина А. А. Пенобетоны с повышенными физико-механическими свойствами / А. А. Шишкина // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. Вип. 2008-1(69) «Сучасні будівельні матеріали. Композиційні матеріали для будівництва» - Макіївка: ДонДАБА, 2008. - С. 48-57. 5. Бичков О. Б. Влияние речовин, що містять залізо, на міцність гіпсоцементного в'язучого / О. Б. Бичков // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. Вип. 2010-5(85) «Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд» том I - Макіївка: ДонНАБА., - С. 155-159. 6. Коровяков В.Ф. Повышение эффективности гипсовых вяжущих и бетонов на их основе: Дис... докт. техн. наук: 05.23.05. / Коровяков Василий Федорович. – Москва: МГСУ, 2002. – 367 с. 7. Шишкин А. А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред: Дис... докт. техн. наук: 05.23.05. / Шишкин Александр Алексеевич – Кривой Рог: КТУ, 2003. – 336 с.