

УДК 691.57+667

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.161758

Вплив СаО-вміщуючих модифікаторів на властивості лужних алюмосилікатних зв'язуючих

В. І. Киричок, П. В. Кривенко, С. Г. Гузій

Основою для забезпечення стійкості штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих до змінних умов зовнішнього середовища є формування в його фазовому складі цеоліто- та слюдopodobних гідратних новоутворень.

Управління процесами структуроутворення та, як наслідок, експлуатаційними властивостями лужних гідроалюмосилікатів, можливе за допомогою варіації співвідношення основних оксидів зв'язуючого, дисперсністю частинок та умовами тверднення. Зазначено, що для отримання високих експлуатаційних характеристик каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих існує необхідність у підвищених температурах їх тверднення. В роботі запропоновано забезпечення водостійкості штучного каменю при його твердненні в нормальних умовах за рахунок модифікації зв'язуючого Са-вміщуючими добавками.

Досліджено вплив СаО-вміщуючих модифікаторів різного морфологічного типу на фізико-механічні характеристики штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих. Встановлено, що на 28 добу тверднення при температурі зовнішнього середовища 20 ± 2 °С і незалежно від типу введення Са-вміщуючих модифікаторів, штучний камінь характеризується міцністю при стиску від 14,2 до 42,8 МПа з коефіцієнтом водостійкості від 0,81 до 1,05 за рахунок утворення в продуктах гідратації суміші високо- та низькоосновних гідросилікатів кальцію та цеолітоподобних новоутворень гібридного типу \square кальцій-натрієвих гідроалюмосилікатів із незначним вмістом $\text{Na}\square$ і $\text{K}\square$ гейландитів. Показано, що водостійкість штучного каменю в ранні терміни твердіння при температурі середовища 20 ± 2 °С забезпечується за рахунок утворення в продуктах гідратації зв'язуючих високо- та низькоосновних гідросилікатів кальцію, що утворюються внаслідок гідратації портландцементу, меленого шлаку і гашеного вапна.

Прискорити кінетику набору міцності з забезпеченням водостійкості штучного каменю можливо при використанні в якості лужного компоненту рідинного скла з силікатним модулем 2,0–2,6 і вмістом вапна пушонки 2,0–3,0 % від маси лужного алюмосилікатного зв'язуючого. Відмічено, що гідравлічна активність Са-вміщуючих модифікаторів зменшується в ряді Шлак \square Са(ОН)₂ \square СаСО₃ \square Портландцемент \square Глиноземистий цемент

Ключові слова: лужний алюмосилікат, СаО-вміщуючий модифікатор, штучний камінь, фазовий склад, структуроутворення

1. Вступ

На сьогоднішній день лужні алюмосилікатні зв'язуючі є альтернативною заміною портландцементу і відрізняються від останнього унікальним фазовим складом, що забезпечує формування штучного каменю високої міцності, корозійної стійкості, термостійкості та інших за рахунок утворення аналогів природних і довговічних цеоліто-, слюдоподібних і фельдшпатоїдних мінералів [1–5].

Зазначені властивості штучного каменю, в тому числі і водостійкість, забезпечуються за рахунок переходу гелевидної фази в кристалічну в діапазоні температур від 60 до 100 °С [8–10]. Потреба в низькотемпературній обробці матеріалів на основі алюмосилікатних зв'язуючих суттєво стримує їх застосування в будівельній галузі.

При температурі зовнішнього середовища від 20 °С і нижче в лужному алюмосилікатному зв'язуючому процесі гідратації уповільнюються, гелевидна складова не переходить в кристалічну і таким чином не забезпечується відповідна водостійкість штучного каменю. За таких умов водостійкість штучного каменю ($K_{ст}=0,8$ і вище) може сформуватись приблизно за 9–12 місяців твердіння. Тому проведення досліджень в напрямку утворення водостійких фаз з прискоренням процесів структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих при температурі зовнішнього середовища від 20 °С і нижче є актуальним питанням, вирішення якого дозволить значно розширити область застосування матеріалів на їх основі.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В роботах [6, 8, 9] наведені результати досліджень формування водостійкого штучного каменю за рахунок варіації співвідношень основних оксидів при підвищених температурах. Показано, що при співвідношенні Al_2O_3/SiO_2 від 2 до 6 і температури тверднення до 65 °С забезпечується водостійкість штучного каменю. При затвердінні при 25 °С, з найвищим молярним відношенням SiO_2/Na_2O , міцність штучного каменю на стиск досягає значень до 50,8 МПа за 180 днів, а при термообробці при 65 °С досягає аналогічних міцностей при стиску через 14 днів затвердіння [12], щодо показників водостійкості, то інформація відсутня.

Невирішеним є питання щодо забезпечення водостійкості, відповідно, і міцності штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих при температурі зовнішнього середовища від 20 °С і нижче.

Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, які пов'язані з тим, що за нормальних умов тверднення штучний камінь на основі мінералів глини і лужних сполук у водному середовищі розм'якшується. Варіантом подолання цієї проблеми може бути тривала температурна обробка. Саме такий підхід було реалізовано в роботах [6, 8, 9], однак повної реалізації утворення водостійкого гелю складу $N(K)-A-S-H$ не було досягнуто.

Уведення до складу алюмосилікатного зв'язуючого портландцементу в кількості до 15 % сприяє скороченню часу тужавлення та більш швидкому набору міцності за рахунок утворення водостійких високоосновних силікатів кальцію. Результати показують, що міцність на стиск такого цементу становила від 33,25 до 51,38 МПа. Вона збільшується при зростанні кількості введення портландцементу [8–15].

Додавання до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого меленого доменного шлаку до 10 % сприяє покращенню міцнісних характеристик, але за нормальних температур твердіння, водостійкість штучний камінь набирає тільки після 90 діб твердіння [16].

При введенні до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого до 20 % алюмінатного цементу з концентрацією гідроксиду натрію 10, 12 і 14М, зростає міцність при стиску, а водостійкість забезпечується лише на 28 добу тверднення. Це пов'язано з тим, що продукт дегідратації алюмінатного цементу – гідроксид алюмінію, зв'язуючись з лугом, утворює водостійкі фази в більш пізні терміни тверднення [17].

Результати роботи [16] показують, що модифікація лужного алюмосилікатного зв'язуючого добавкою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підсилює його стійкість до карбонізації за рахунок утворення цеолітоподібних фаз. Вплив добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на міцнісні характеристики не приведено.

В роботі [18, 19] зазначено, що введення до складу алюмосилікатного зв'язуючого 50 % термоактивованого вапняку, що твердів при температурі навколишнього середовища, міцність на стиск протягом 28 днів склала 39,2 МПа, але не відмічено його вплив на показник водостійкості в рінні терміни твердіння.

Все це дозволяє стверджувати, що перспективним є проведення дослідження, що присвячене формуванню гідроалюмосилікатів типу $\text{N}(\text{K})\text{AS}_x\text{H}_y$ за нормальних температур тверднення за рахунок введення до їх складу прискорювачів тверднення, а саме Са-вміщуючих модифікаторів. При цьому основою для забезпечення водостійкості штучного каменю на ранніх термінах твердіння при температурі зовнішнього середовища $20 \pm ^\circ\text{C}$ може бути вивчення впливу Са-вміщуючих модифікаторів лужного алюмосилікатного зв'язуючого на процеси структуроутворення та міцність, з визначенням механізму утворення водостійких гідроалюмосилікатів типу $\text{N}(\text{K})\text{AS}_x\text{H}_y$.

3. Мета і задачі досліджень

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між процесами структуроутворення та властивостями штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, модифікованого Са-вміщуючими добавками.

Для досягнення мети вирішувались наступні задачі:

– дослідження впливу СаО-вміщуючих модифікаторів різного морфологічного типу на процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих;

– дослідження впливу СаО-вміщуючих модифікаторів на кінетику набору міцності та забезпечення водостійкості штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих;

– визначення оптимального модуля рідинного скла та кількості вапна пушонки на формування міцності та водостійкості штучного каменю при твердінні в умовах зовнішнього середовища при температурі 20 °С.

4. Матеріали та методи досліджень модифікованого зв'язуючого

Для отримання лужного алюмосилікатного зв'язуючого складу $(0,8\text{Na}_2\text{O}+0,2\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4,5\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ використовували: метакаолін, мікрокремнезем та натрієве рідинне скло. Розрахунок оптимального співвідношення оксидів здійснювали з урахуванням рекомендацій [18]. Коригування складу зв'язуючого по лужним оксидам виконували за допомогою їх водних розчинів.

У якості СаО-вміщуючих модифікаторів використовували: ПЦ – портландцемент ПЦ І-500 (Україна) із вмістом $\text{C}_3\text{S}>50\%$, Ш – мелений доменний гранульований шлак Дніпродзержинського металургійного комбінату (Україна), який відноситься до основних $\text{M}_0=1,21>1$, з вмістом склофазу біля 75 %, насиченої сполуки мелітового – C_2MS_2 , C_2AS , CAS_2 та ортосилікатного складу – C_2S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3S_2 , ГЦ – глиноземистий цемент Istra 40 (Хорватія), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашене вапно пушонка (Україна) і CaCO_3 – карбонат кальцію (Туреччина). Модифікатори додавали у кількості 5 % від маси лужного алюмосилікатного зв'язуючого шляхом ретельного перемішування з сухими компонентами.

Тверднення зразків штучного каменю розмірами 20×20×20 мм та 10×10×60 мм відбувалось протягом 28 діб при температурі $T=20\pm 2$ °С та вологості середовища $W=65\pm 5\%$. Випробування зразків на міцність при стиску та водостійкість проводились на 2, 7 і 28 добу тверднення. Водостійкість каменю визначали за зміною міцності при стиску зразків після повного водонасичення та оцінювали за коефіцієнтом водостійкості $(K_{\text{ст}}=F_{\text{волог}}/F_{\text{сух}})$. Необхідна кількість зразків для оцінки вище наведених показників кожного складу зв'язуючого була не менше 3.

Визначення фазового складу штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з мідною трубкою за напруги 30 кВ, струму 10...20 мА та діапазону кутів $2\theta=10\text{...}60$ °. Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних [20, 21], а також з використанням бази даних PDF-2 DataBase з програмним модулем JCPDFWIN.

В якості критеріїв оцінки властивостей штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих було обрано його міцність при стиску (R_c) та водостійкість (коефіцієнт розм'якшення, K_p). Коефіцієнт розм'якшення описує співвідношення міцності при стиску штучного каменю, витриманого у воді (повне водонасичення), до міцності каменю у сухих умовах.

В якості критеріїв оцінки властивостей штучного каменю на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих було обрано його міцність при стиску (R_c) та водостійкість (коефіцієнт розм'якшення, $K_p \leq 0,8$).

5. Результати експерименту по модифікації зв'язуючого Са-вміщуючими добавками

5.1. Особливості процесів структуроутворення

На рис. 1 наведені результати рентгенофазового аналізу процесу структуроутворення штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого після 28 днів тверднення в залежності від виду СаО-вміщуючих модифікаторів і умов твердіння – навколишнє середовище, температура 20 °С з перемінною вологістю на протязі часу твердіння.

Згідно даних РФА, у складі продуктів гідратації, після введення 5 % портландцементу до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого, фіксуються дифракційні сплески новоутворень таких, як кварц SiO_2 , (PDF2 #046-1045), $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (PDF2 #079-1084), С-Н-А-С-Н, С-К-А-С-Н [1–4, 8] і цеолітоподібні типу анальциму ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; #PDF2 2-417), жисмондіну ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PDF2 #020-452), цеоліту К-М ($\text{K}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PDF2 #030-902) (рис. 1).

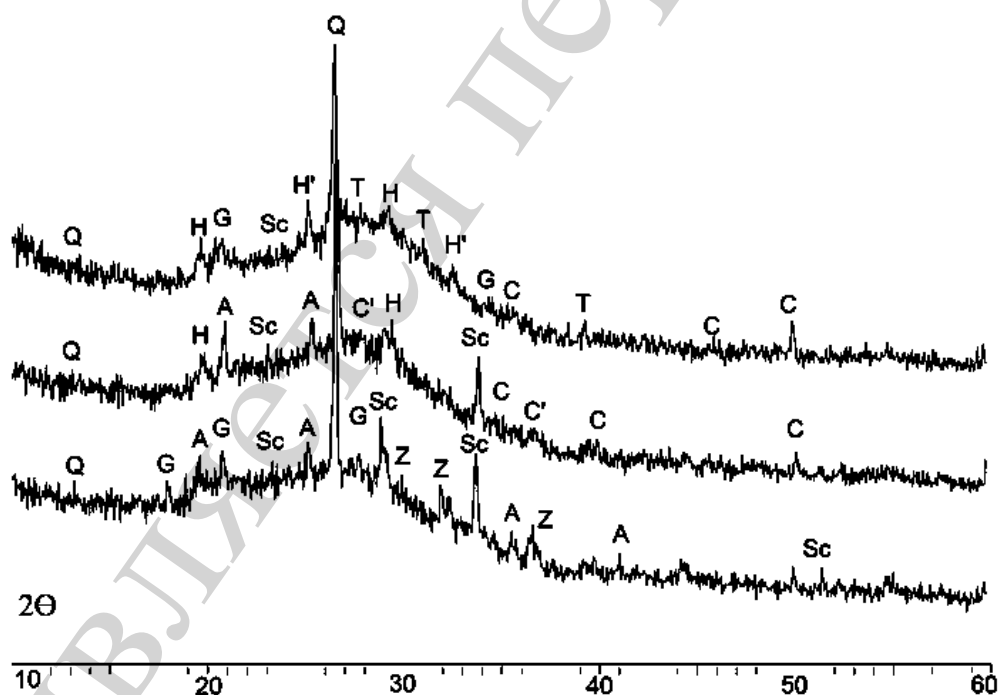


Рис. 1. Рентгенограми штучного каменю складу $(0,8\text{Na}_2\text{O}+0,2\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ після тверднення 28днів за умов $T=20 \pm 2$ °С, $W=65 \pm 5$ % (вапно, шлак, ПЦ I-500 зверху вниз, відповідно).

Позначення: Q – кварц; C – $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$; C' – $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sc – $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Z – цеоліт К-М; Т – томпсоніт; G – жисмондин; Н – гейландит; Н' – К гейландит

У складі продуктів гідратації, після введення 5 % меленого шлаку до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого, фіксуються дифракційні сплески новоутворень таких, як кварц SiO_2 (PDF2 #046-1045), C-N(K)-A-S-H, $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF2 #003-735), $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF2 #015-313), $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, (PDF2 #079-1084) та цеолітоподібних – цеоліт Na-A ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$; #PDF2 2-417) і натрієвий гейландит ($\text{Na}_6\text{Si}_{27}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, PDF2 #022-1563) (рис. 1).

У складі продуктів гідратації, після введення 5 % вапна пушонки до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого, фіксуються дифракційні сплески новоутворень таких, як кварц, томпсоніт $\text{NaSi}_5\text{Al}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF2 #009-490), $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF2 #015-313) і цеолітоподібні – натрієвий гейландит ($\text{Na}_6\text{Si}_{27}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, PDF2 #022-1563), калієвий гейландит ($\text{K}_6\text{Si}_{27}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, PDF2 #022-1721) (рис. 1).

У складі продуктів гідратації, після введення 5 % CaCO_3 і глиноземистого цементу (криві РФА не наведені) до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого згідно даних роботи [19], фіксуються дифракційні сплески закриталізованих гідроалюмінатів типу - CAH_x , гідрогранатів типу - C_3SAH_4 і кальцієвих гідроалюмінатів, що вміщують CaCO_3 .

5. 2. Вплив добавок фізико-механічні властивості

На рис. 2 і рис. 3 наведені графічні залежності по впливу Ca-вміщуючих модифікаторів на кінетику набору міцності при стиску та водостійкість штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого в залежності від терміну тверднення.

В цілому, кінетика набору міцності позитивна, Ca-вміщуючі модифікатори сприяють набору міцності лужного алюмосилікатного зв'язуючого як у ранні терміни (2 і 7 доба), так і на 28 добу тверднення зразків при температурі зовнішнього середовища 20 ± 2 °C.

Найбільш активно проявляють себе добавки меленого шлаку, вапна пушонки та карбонату кальцію, що забезпечують отримання штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого з міцністю при стиску, відповідно, 42,8, 41,6 і 32,7 МПа.

Дещо неоднозначна дія добавок на водостійкість штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого.

Так, на ранніх термінах тверднення 2 і 7 доба (зразки знаходились у водному середовищі), водостійкість штучного каменю ($K_{ст}>0,8$) забезпечують добавки вапна пушонки, меленого шлаку та портландцементу (рис. 3).

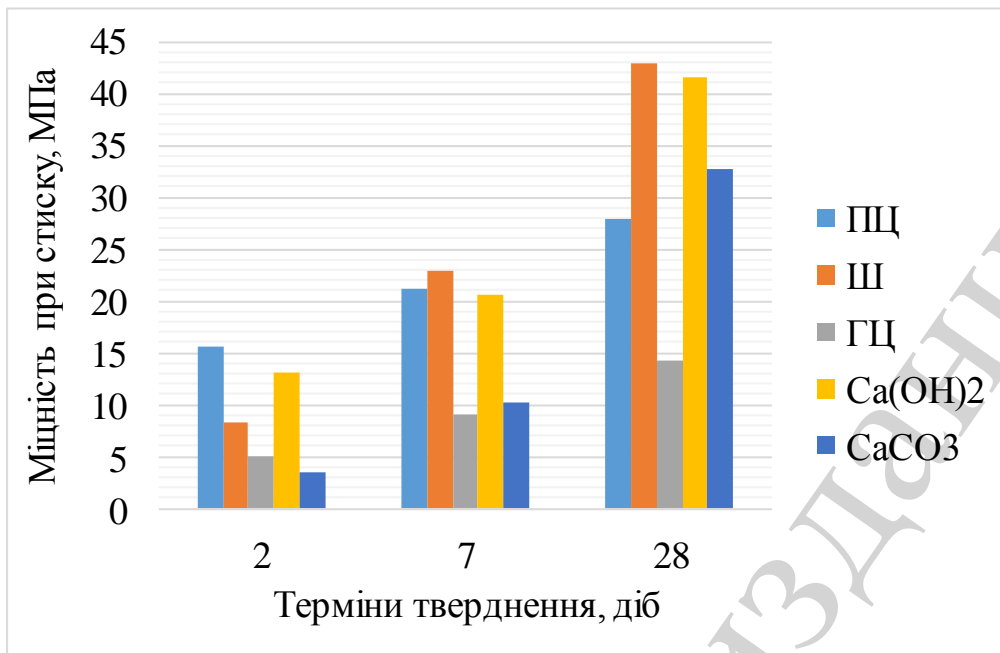


Рис. 2. Вплив Са-вміщуючих модифікаторів на зміну міцності штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого в залежності термінів тверднення (зразки витримувались в умовах зовнішнього середовища при температурі 20 ± 2 °С)

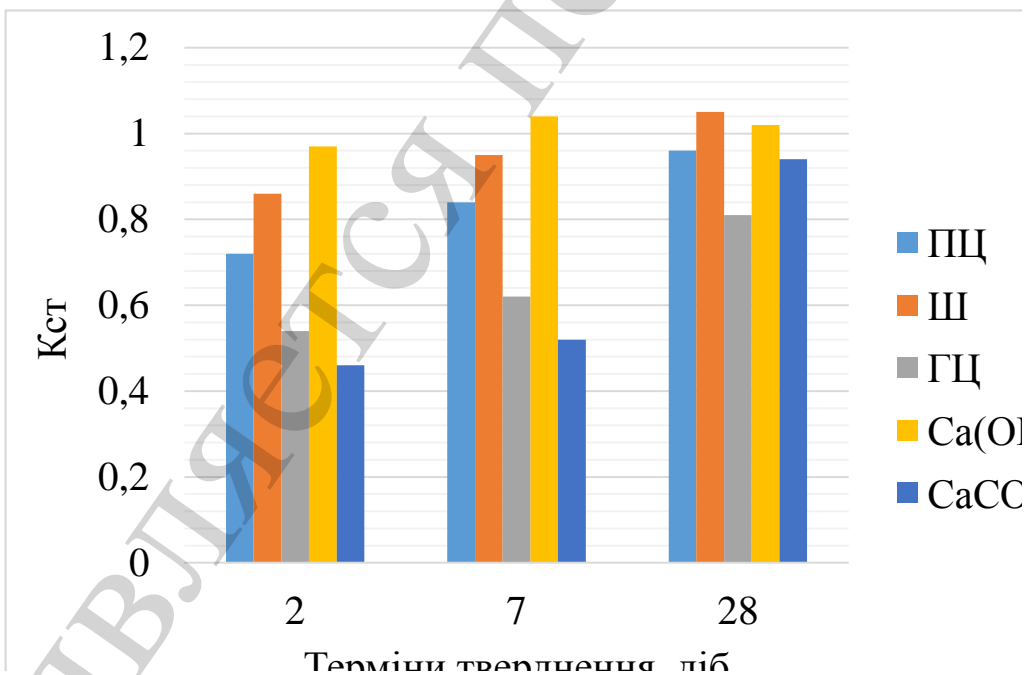


Рис. 3. Вплив модифікаторів на зміну коефіцієнта водостійкості штучного каменю на основі модифікованого лужного алюмосилікатного зв'язуючого в залежності термінів тверднення (зразки витримувались в умовах зовнішнього середовища при температурі 20 ± 2 °С)

Коливання коефіцієнту водостійкості на ранніх термінах твердіння пов'язано з особливостями проходження процесу гідратації в в'язучих композиціях, що досліджувались.

На 28 добу тверднення в умовах водного середовища, штучний камінь на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, модифікований Са-вміщуючими добавками, є водостійким.

Нормативному значенню $K_{ст}=0,81$ відповідає композиція, що вміщує 5 % глиноземистого цементу, інші розглянуті композиції мають коефіцієнт стійкості від 0,94 до 1,05, що більше нормативного значення в 1,2–1,3 рази.

По впливу на зміну міцності при стиску та водостійкості, розглянуті Са-вміщуючі добавки можливо розташувати в наступному ряді $Ш > Ca(OH)_2 > CaCO_3 > ПЦ > ГЦ$.

5. 3. Оптимізація складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого

Для управління структуроутворенням та забезпечення високих показників фізико-механічних властивостей штучного каменю була необхідність визначення оптимального складу модифікованого лужного алюмосилікатного зв'язуючого.

З метою прискорення процесів структуроутворення, в якості СаО-вміщуючого модифікатора використовували гашене вапно пушонку, в якості лужних водних розчинів силікатів використовували: рідке скло з різним силікатним модулем (2,0; 2,5; 3,0). Введення гашеного вапна пушонки було виконано шляхом ретельного перемішування з сухими компонентами, у кількості – 1,0; 2,0; 3,0 % в перерахунку на СаО від маси зв'язуючого.

У таблиці 1 наведено матрицю планування експерименту в кодованих і натуральних величинах та результати досліджень.

У якості вихідних параметрів були прийняті міцність при згині/стиску та коефіцієнт розм'якшення (водостійкості), величина якого повинна бути не менше 0,8.

У результаті проведеного моделювання отримані рівняння регресії (в статті не приводяться), які описують математичні моделі впливу складу модифікованого лужного алюмосилікатного зв'язуючого на його властивості.

Аналіз рівнянь регресії показав, що варійовані фактори X_1 і X_2 значимі, основним фактором впливу на властивості штучного каменю фактор X_1 , а фактор X_2 має значний вплив на ранніх термінах тверднення лужного алюмосилікатного зв'язуючого. Сумісна дія факторів $X_1 X_2$ є досить низькою і не вносить вагомий вклад на покращання властивостей штучного каменю.

Показано, що на 7 добу тверднення максимальними значеннями міцності при згині/стиску – 8,4/39,2 МПа характеризується штучний камінь, отриманий при застосуванні рідинного скла з силікатним модулем $M_s=2,0$ (фактор X_2) і вмісту вапна пушонки в кількості 3 % від маси зв'язуючого (рис. 4, поз. а, в, д). Відзначені параметри забезпечують водостійкість на рівні 1,21. Зростання вище зазначених показників відбувається при одночасному збільшенні фактору X_1 від 1,5 до 3 % та силікатного модуля рідинного скла від 2 до 3 (фактор X_2).

Таблиця 1

Матриця планування експерименту та результати її реалізації

№	Кодовані величини		Натуральні величини		Фізико-механічні характеристики					
	X_1	X_2	Ca(OH) ₂ , %	Ms	$R_{зг}$, МПа	$R_{ст}$, МПа	$K_{ст}$	$R_{зг}$, МПа	$R_{ст}$, МПа	$K_{ст}$
					7 доба			28 доба		
1	1	0	3,0	2,5	8,10	37,50	1,15	13,80	52,50	1,09
2	0	-1	2,0	2,0	7,70	35,50	1,13	13,10	52,10	1,08
3	-1	0	1,0	2,5	5,50	21,40	0,96	9,40	31,20	0,95
4	0	0	2,0	2,5	7,30	32,10	1,09	12,40	48,50	1,05
5	-1	-1	1,0	2,0	6,20	23,10	0,98	10,50	34,10	0,99
6	-1	1	1,0	3,0	4,50	18,90	0,92	7,70	30,10	0,94
7	1	-1	3,0	2,0	8,40	39,80	1,21	14,30	55,70	1,12
8	1	1	3,0	3,0	7,40	31,20	1,10	12,60	49,10	1,07
9	0	1	2,0	3,0	6,80	30,30	1,07	11,60	44,30	1,02

Примітка: Ms – силікатний модуль рідинного скла, розраховується за формулою $Ms = n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$, де $n(\text{SiO}_2)$ і $n(\text{Na}_2\text{O})$ кількість речовини оксидів SiO_2 і Na_2O в рідинному склі, моль; $R_{зг}$, $R_{ст}$ – міцність при згині та стиску; $K_{ст}$ – коефіцієнт розм'якшення (водостійкості)

Після 28 діб тверднення максимальними значеннями міцності при згині/стиску – 14,3/55,7 МПа характеризується штучний камінь, отриманий при застосуванні рідинного скла з силікатним модулем $Ms=2,0$ (фактор X_2) і вмісту вапна пушонки в кількості 3 % від маси зв'язуючого (рис. 4, поз. б, г, е). Відзначені параметри забезпечують водостійкість на рівні 1,12. Зростання вище зазначених показників відбувається при одночасному збільшенні фактору X_1 від 1,2 до 3 % та силікатного модуля рідинного скла від 2 до 3 (фактор X_2).

Значний вплив на покращання властивостей штучного каменю від 10 до 40 % має низький вміст уведення до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого вапна пушонки в кількості 1÷2 %.

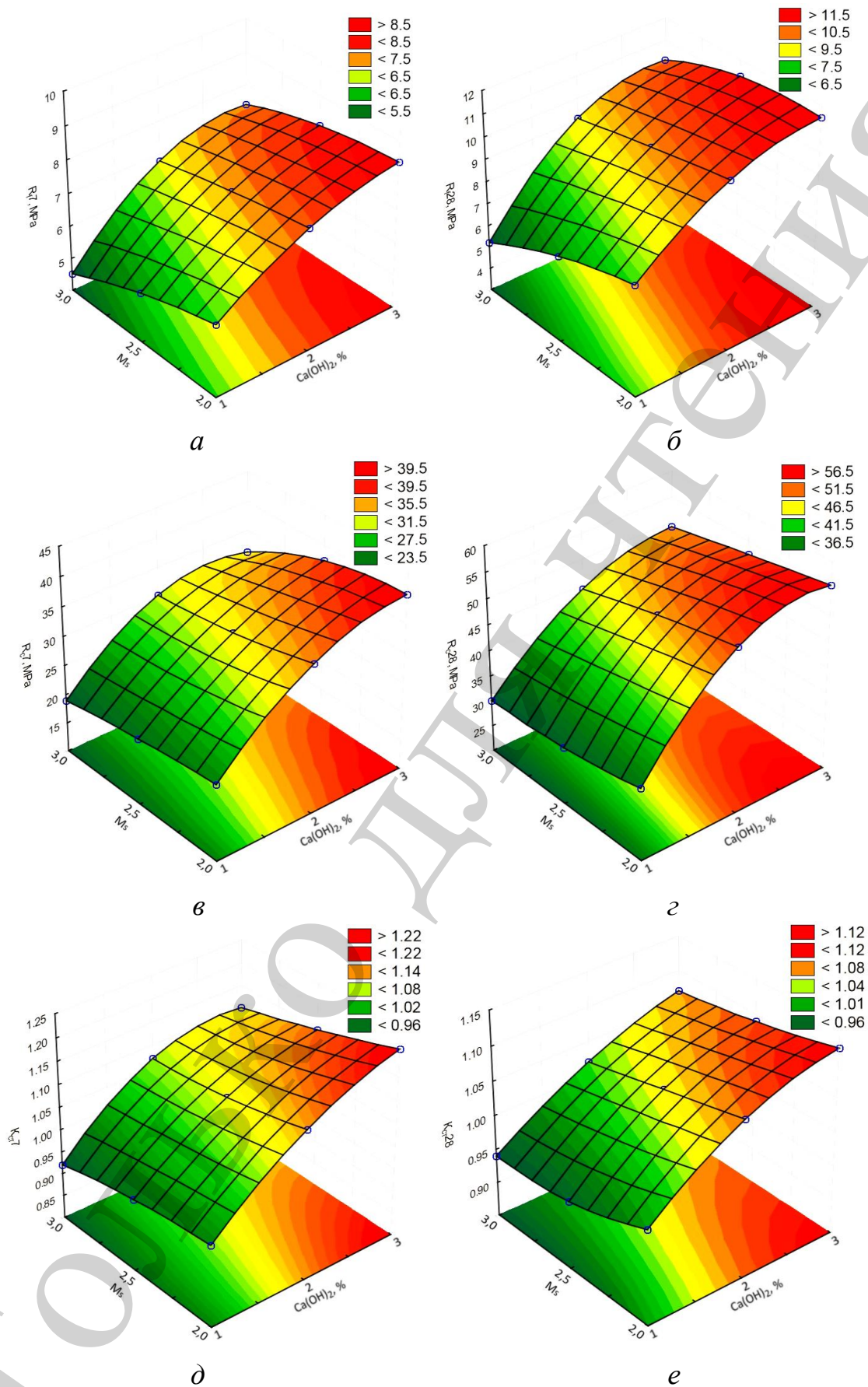


Рис. 4. Діаграми відгуку впливу складу зв'язуючого на: *a, б* – міцність при згині, *в, г* – міцність при стиску і *д, e* – водостійкість штучного каменю, після тверднення протягом: *a, в, д* – 7 діб та *б, г, e* – 28 діб

6. Обговорення результатів експерименту по модифікації зв'язуючого Са-вміщуючими добавками

Швидкий набір міцності штучного каменю при додаванні 5 % ПЦ I-500 в ранні строки на 2 і 7 добу тверднення від 15,6 до 21,1 МПа обумовлений високою реакційною здатністю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внаслідок гідратації трикальцієвого силікату C_3S у лужному середовищі (рис. 2). Взаємодія $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з лужними компонентами композиції призводить до раннього утворення і підвищення ступеню кристалічності гелю С–S–Н із невисокими показниками коефіцієнта водостійкості K_p від 0,54 до 0,84 (рис. 3). При взаємодії С–S–Н і $\text{N}(\text{K})$ –А–S–Н гелів та в присутності активних груп $[\text{AlO}_4]^{5-}$ і $[\text{SiO}_4]^{4-}$ утворюються суміжні новоутворення типу С–N–А–S–Н та С–К–А–S–Н [1–4, 8], які значно підвищують коефіцієнт водостійкості K_p до 0,96. Швидке тужавлення суміші обумовлює швидкий набір міцності і розвитку неоднорідної структури каменю, за рахунок утворення цеолітоподібних фаз типу анальциму, жисмондіну, цеоліту К–М і натрієвого силікату кальцію (рис. 1), що пояснює невисокі показники міцності – 27,9 МПа на 28 добу (рис. 2).

Повільний набір міцності штучного каменю при додаванні 5 % ГЦ в ранні строки на 2 і 7 добу тверднення від 5,1 до 9,1 МПа обумовлений невисокою гідролітичною активністю продукту гідратації $\text{Al}(\text{OH})_3$ внаслідок дегідратації СА і C_{12}A_7 в лужному середовищі (рис. 2). Взаємодія $\text{Al}(\text{OH})_3$ з лужними сполуками в присутності аморфного кремнезему утворюють слабо закристалізовані гідроалюмінати типу - CAH_x та гідрогранати – C_3SAH_4 , які характеризуються невисокими показниками коефіцієнта водостійкості K_p від 0,54 до 0,62 (рис. 3). При подальшій взаємодії гелю $\text{N}(\text{K})$ –А–S–Н з групами $[\text{AlO}_4]^{5-}$ і $[\text{SiO}_4]^{4-}$ при $T=20\pm 2^\circ\text{C}$ утворюється С–N(K)–А–S–Н, яка призводить на 28 добу тверднення утворення водостійкого штучного каменю міцністю 14,2 МПа з коефіцієнтом водостійкості $K_p=0,84$ (рис. 2).

Набір міцності штучного каменю при додаванні 5 % меленого шлаку в ранні строки на 2 і 7 добу тверднення від 8,2 до 22,8 МПа обумовлений високою реакційною здатністю склофази шлаку (рис. 2) [1, 2, 4, 9]. Взаємодія складових склофази меленого шлаку з лужними компонентами композиції призводить до швидкого утворення гелю С–S–Н із високими показниками коефіцієнта водостійкості K_p від 0,86 до 0,92 (рис. 3). При меншій основності силікатів і присутності активних груп $[\text{AlO}_4]^{5-}$ і $[\text{SiO}_4]^{4-}$ у лужному середовищі підвищується кількість утворення суміжних гідратних фаз типу С–N–А–S–Н і С–К–А–S–Н [1–4, 8, 9]. Високі міцнісні характеристики – 42,8 МПа з $K_p=1,05$ (рис. 2, 3) можна пояснити присутністю в складі штучного каменю гідратних фаз – С–N(K)–А–S–Н, кальцієвих гідросилікатів різної основності, натрієво-кальцієвого гідросилікату, а також цеолітоподібних фаз, а саме: цеоліту Na-A та натрієвого гейландиту (рис. 1).

Швидкий набір міцності штучного каменю при додаванні 5 % вапна в ранні строки на 2 і 7 добу твердіння від 13,1 до 20,5 МПа з коефіцієнтом водостійкості K_p від 0,97 до 1,04 обумовлений високою реакційною здатністю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у лужному середовищі (рис. 2, 3) з утворенням меншої кількості

гідросилікатів кальцію в порівнянні з введенням до складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого портландцементу. Високі середньостатичні міцнісні характеристики – 41,6 МПа з $K_p=1,02$ (рис. 2, 3) на 28 добу тверднення можна пояснити присутністю в складі штучного каменю гідратних цеолітоподібних новоутворень типу жисмондіну, томсоніту, натрієвого гейландиту та калієвого гейландиту (рис. 1).

Повільний набір міцності штучного каменю при додаванні 5 % $CaCO_3$ в ранні строки на 2 і 7 добу тверднення від 3,5 до 10,2 МПа обумовлений невисокою гідролітичною активністю кальциту внаслідок його низької розчинності в лужному середовищі (рис. 2). Взаємодія продуктів дисоціації $CaCO_3$ з лужними компонентами композиції досить повільна, що зазначається на коефіцієнті водостійкості штучного каменю K_p на водостійкості штучного каменю від 0,46 до 0,52 (рис. 3). На 28 добу тверднення міцність штучного каменю зростає до 32,7 МПа, водостійкість до 0,94 (рис. 2, 3) за рахунок утворення Na-Ca цеолітоподібних фаз, що вміщують $CaCO_3$ [19].

Узагальнення результатів математичного планування свідчить про те, що оптимальними є введення вапна пушонки в кількості 2,0÷3,0 % від маси лужного алюмосилікатного зв'язуючого, при використанні рідинного скла з силікатним модулем 2,0–2,6. При зазначених кількісних і якісних характеристиках забезпечується висока міцність та водостійкість штучного каменю при його твердненні в умовах зовнішнього середовища при температурі 20 ± 2 °C.

Проведені дослідження, можливо, не дають повної уяви щодо впливу CaO-вміщуючих модифікаторів на деформативні процеси, які проходять під час твердіння зразків в умовах зовнішнього середовища, особливо при коливаннях температурно-вологісних полів. Тому подальші дослідження будуть направлені на вивчення впливу зазначених модифікаторів на розвиток деформативних процесів у часі в залежності від фазового складу лужних алюмосилікатних зв'язуючих.

6. Висновки

1. Незалежно від типу Ca-вміщуючих модифікаторів фазовий склад продуктів гідратації лужного алюмосилікатного зв'язуючого представлений сумішшю високо- та низькоосновних гідросилікатів кальцію та цеолітоподібних новоутворень гібридного типу, а саме: кальцій-натрієвих гідроалюмосилікатів із незначним вмістом Na- і K-гейландитів; гідролітична активність Ca-вміщуючих модифікаторів зменшується в ряді Ш>Ca(OH)₂>CaCO₃>ПЦ>ГЦ.

2. Незалежно від типу Ca-вміщуючих модифікаторів зазначений вище склад продуктів гідратації забезпечує високі показники міцності від 14,2 до 42,8 МПа та водостійкості від 0,81 до 1,05 на 28 добу тверднення. На ранніх термінах тверднення при температурі середовища 20 ± 2 °C дані показники забезпечується тільки за рахунок введення 5 % портландцементу, меленого шлаку та гашеного вапна пушонки.

3. За нормальних температур тверднення (20 ± 2 °C) прискорити кінетику набору міцності та водостійкості штучного каменю можливо при використанні в якості лужного компоненту рідинного скла силікатним модулем 2,0–2,6 з вмістом вапна пушонки $2,0 \div 3,0$ % від маси лужного алюмосилікатного зв'язуючого.

Подяки

Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку роботи, яка виконувалась в рамках бюджетного фінансування № 2ДБ-2017, а також за розвиток теми досліджень у програмі наукового співробітництва COST Action CA15202 “Self Healing concrete: the path to sustainable construction” рамкової програми Європейського Союзу HORIZON2020.

Література

1. Shi C., Mo Y. High-performance construction materials: science and applications. World Scientific, 2008. 448 p. doi: <https://doi.org/10.1142/6793>
2. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications / J. Provis, J. Van Deventer (Eds.). Elsevier, 2009. 464 p.
3. Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes / F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasit (Eds.). Elsevier, 2014. 852 p.
4. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers / Mo B., Zhu H., Cui X., He Y., Gong S. // Applied Clay Science. 2014. Vol. 99. P. 144–148. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>
5. Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios / Mejía de Gutiérrez R., Trochez J. J., Rivera J., Bernal S. A. // Materiales de Construcción. 2015. Vol. 65, Issue 317. P. e046. doi: <https://doi.org/10.3989/mc.2015.00814>
6. Kryvenko P., Volodymyr K., Guzii S. Influence of the ratio of oxides and temperature on the structure formation of alkaline hydro-aluminosilicates // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 5, Issue 5 (83). P. 40–48. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79605>
7. Rovnaník P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24, Issue 7. P. 1176–1183. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>
8. Kovalchuk G., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II // Fuel. 2007. Vol. 86, Issue 3. P. 315–322. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.010>
9. Kyrychok V., Drochytka R., Krivenko P. Influence of Temperature on Structure Formation Processes Geocements for Rehabilitation of Concrete // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1122. P. 111–114. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1122.111>

10. Improving insulation in metakaolin based geopolymer: Effects of metabauxite and metatalc / Zenabou N. N. M., Benoit-Ali N., Zekeng S., Rossignol S., Melo U. C., Tchamba A. B. et. al. // *Journal of Building Engineering*. 2019. Vol. 23. P. 403–415. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.012>
11. Effect of sewage sludge ash on mechanical and microstructural properties of geopolymers based on metakaolin / Istuque D. B., Soriano L., Akasaki J. L., Melges J. L. P., Borrachero M. V., Monzó J. et. al. // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 203. P. 95–103. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.093>
12. Elyamany H. E., Abd Elmoaty A. E. M., Elshaboury A. M. Setting time and 7-day strength of geopolymer mortar with various binders // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 187. P. 974–983. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.025>
13. Comparison of the effect of mix proportion parameters on behaviour of geopolymer and Portland cement mortars / Kwasny J., Soutsos M. N., McIntosh J. A., Cleland D. J. // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 187. P. 635–651. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.165>
14. Ahdaya M., Imqam A. Investigating geopolymer cement performance in presence of water based drilling fluid // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. Vol. 176. P. 934–942. doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.010>
15. Kaja A. M., Lazaro A., Yu Q. L. Effects of Portland cement on activation mechanism of class F fly ash geopolymer cured under ambient conditions // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189. P. 1113–1123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.065>
16. Use of slaked lime and Portland cement to improve the resistance of MSWI bottom ash-GBFS geopolymer concrete against carbonation / Huang G., Ji Y., Li J., Hou Z., Jin C. // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 166. P. 290–300. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.089>
17. Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature / Cao Y.-F., Tao Z., Pan Z., Wuhler R. // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 191. P. 242–252. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>
18. Marl-based geopolymers incorporated with limestone: A feasibility study / Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Morozov V. P., Gaifullin A. R., Potapova L. I., Gubaidullina A. M., Osin Y. N. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 492. P. 1–10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.015>
19. Nano-Structured Alkaline Aluminosilicate Binder by Carbonate Mineral Addition / Bodnarova L., Guzii S., Hela R., Krivenko P., Vozniuk G. // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. P. 192–197. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.276.192>
20. Barrer R. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. London: Academic Press, 1982. 360 p.
21. Zhdanov S. P. *Synthetic Zeolites*. Vol. 1-2. UK: Published by Routledge, 1990.