

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ГІДРАТАЦІЇ ПРЕСОВАНОГО ГІПСОВОГО КАМЕНЮ

Гвоздь В.С., Ткаченко В.Б.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Підвищення ефективності гіпсових матеріалів пов'язане з пошуком шляхів покращення їх експлуатаційних властивостей. Одним із можливих напрямків вирішення цієї задачі являється розробка нових ефективних способів отримання високоміцних матеріалів та виробів на основі низькомарочних гіпсових зв'язних. Вельми перспективним в цьому плані є використання у виробництві гіпсових матеріалів тиску пресування.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. По своїм економічним показникам гіпсові вироби в багатьох випадках перевершують вироби на основі цегли. Подальше підвищення ефективності гіпсових матеріалів пов'язане із збільшенням їх фізико-механічних показників, шляхом удосконалення технології їх виготовлення. Найбільш раціональним є використання тиску пресування, який дозволяє не тільки отримати матеріали з високою міцністю, але й значно скоротити термін їх виготовлення та знизити енергоємність за рахунок виключення процесу сушки відформованих виробів.

Питанням використання тиску пресування присвячено ряд робіт українських та зарубіжних дослідників [1-3]. Є також деякий промисловий досвід у використанні технології пресування для виробництва гіпсових мраморовидних плит.

Формулювання цілей статті. Провести дослідження особливостей кінетики гідратації пресованого гіпсового каменю. Вивчити процес структуроутворення гіпсового каменю та вплив його на фізико-механічні характеристики гіпсових пресованих матеріалів.

Виклад основного матеріалу. Швидкість гідратації в самі ранні строки твердіння визначалася по температурних змінах у зразках, у більш пізні - по кількості хімічно зв'язаної води методом прожарювання й по даним рентгенофазового й диференційно-термічного аналізів. Дослідження процесу гідратації по температурних змінах (за рахунок внутрішніх тепловиділень) у зразках стандартного твердіння й пресованих (без добавок), що перебувають в ідентичних відносно тепловтрат умовах, показали, що в перші хвилини твердіння гідратація в пресованих зразках трохи випереджає цей процес у зразках стандартного твердіння. Надалі, починаючи з 20-ї хвилини, швидкість гідратації в зразках стандартного твердіння перевищує швидкість цього процесу у пресованих зразках. Судячи з максимальних значень температур у зразках і часі їхнього досягнення, реакція гідратації найбільше повно й у більш короткий термін пройшла у зразках стандартного твердіння.

Ступінь гідратації, яка визначена по кількості хімічно зв'язаної води методом прожарювання, у віці 1,5 год. виявилася у зразках стандартного твердіння рівною 95%, а у пресованих - 87%.

Результати термогравіметричного аналізу гіпсових зразків у віці від 0,5 до 30,0 доби представлені в табл.1. З таблиці видно, що в зразках стандартного твердіння до добового віку досягається 100%-на гідратація, у той час як у пресованих повної гідратації не відбувається навіть до 30-добового віку.

По даним рентгенофазового аналізу, напівводний гіпс виявляється в пресованих зразках у всіх вікових стадіях аж до 6-місячного віку. Однак незначний його зміст (5-7%) у свіжовідформованих зразках гарантує неможливість їх саморуїнування після формування.

Одночасно з гіпсовим пресованим каменем без добавок досліджувався кількісний зміст двогідрата сульфату кальцію у пресованих системах з добавками поверхнево-активних речовин, з волокнистими та зернистими заповнювачами (див. табл. 1).

Таблиця 1

Вміст двогідрата гіпсу у пресованих гіпсових композиціях

Вік зразків	Камінь стандартного виготовлення	Пресований гіпсовий камінь			
		без добавок	з 5% портландцементу і 5% ГКЖ-94	з 20% целюлозного волокна	з 25% фракціонованого кварцевого піску
1	2	3	4	5	6
1 год	93,7	85,9	48,69	89,94	81,36
0,5 доби	99,1	93,10	-	94,89	-
1 доба	100,0	94,4	60,38	100	91
2 доби		95,6	66,51		96,41
3 доби		96,4	70,38		-
7 діб		97,8	79,65		97,88
14 діб		98,4	84,01		100
21 доба		98,7	85,53		
30 діб		98,8	86,67		
90 діб		99,3	95,22		

Структурутворення пресованого гіпсового каменю

Про хід структурутворення можна судити за абсолютним значенням межі міцності при стисканні у процесі твердіння. Результати досліджень пресованих систем, виконаних на п'ятьох гіпсових композиціях, у зіставленні з контрольними зразками стандартного виготовлення на гіпсовому зв'язному марки Г-5БП наведені на мал.1. Як видно із графіка, всі композиційні пресовані матеріали мають розпалубочну міцність (після розпресовки), рівну або перевищуючу марочну міцність каменю стандартного твердіння. У віці 1,5 год. міцність пресованих гіпсових матеріалів перевищує 15 МПа, гіпсоволокнистих - 9 МПа, що набагато вище марочної міцності зв'язного. Надалі аж до 3-добового віку у зразках стандартного твердіння й 8-годинного - у пресованих спостерігається гальмування набору міцності й навіть деякий спад її, що можна пояснити термодинамічною неминучістю процесу перекристалізації дрібних кристалів, і в першу чергу кристалізаційних контактів, у більш крупні. Процес перекристалізації приводить до зниження міцності структури й супроводжується частковою втратою контактів зрощення. У гіпсовому камені стандартного твердіння процес перекристалізації протікає більш інтенсивно й протягом тривалого часу, втрати міцності при цьому досягають 17%. У пресованому гіпсовому камені спостерігається лише гальмування набору міцності. У міру зменшення кількості вільної води в зразках процес перекристалізації згасає і превалюють процеси, що ведуть до зміцнення структури. Міцність гіпсового каменю стандартного твердіння росте до 7-добового віку й обумовлюється тільки лише сушінням; пресований гіпсовий камінь набирає міцність протягом значно більш тривалого проміжку часу й у місячному віці досягає міцності 35-60 МПа (для гіпсоволокнистих систем -25 МПа), а у віці шести місяців - 50-80 МПа.

U, %

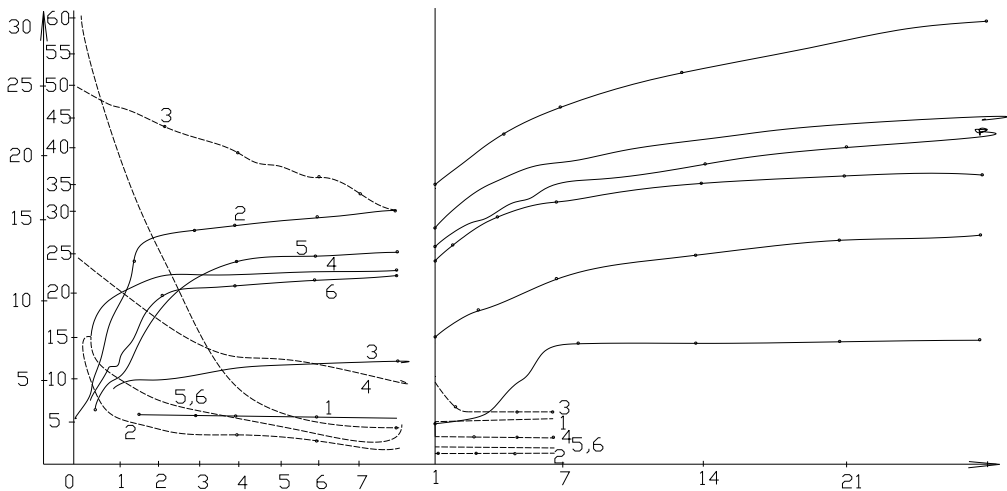
R_{сж}, МПа

Рис.1 Кінетика структуроутворення та зміни вологовмісту гіпсового каменю з часом: (t, сут.)

$$R_{сж} = f(\tau), U = f(\tau) - -$$

- 1- камінь стандартного виготовлення; пресований гіпсовий камінь; 2 – без добавок; 3 – з 20 % целюлозного волокна; 4 – з 30 % шлакопортландцементу; 5 – з 5 % портландцементу і 0,5 % ГКЖ-94; 6 – з 3 % гашеного вапна і 0,5% ГКЖ-94.

Найвищу швидкість структуроутворення має пресована гіпсова система без добавок. Ця система зберігає тенденцію до значного підвищення міцності й більш пізній термін твердіння (один - шість місяців), що істотно відрізняє її від інших пресованих систем, які характеризуються стабільністю показників у віці 28 доби.

Структурні й фізико-механічні характеристики гіпсових матеріалів.

Дослідження показали, що по всіх фізико-механічних показниках пресований гіпсовий камінь набагато перевершує камінь стандартного виготовлення (табл. 2). Так, наприклад, відпресований в оптимальному режимі камінь на зв'язному Г-5БП характеризується середньою щільністю $\rho_0 = 1960 \text{ кг/м}^3$, у той час як литі зразки мали $\rho_f = 1270 \text{ кг/м}^3$. Початковий вміст води пресованих зразків $\mu_0 = 9,0$, у віці одна доба $\mu_1 = 3,8\%$, у контрольних $\mu_0 = 33,0\%$, $\mu_1 = 22,3\%$; пористість - відповідно 18,3 і 44,8%.

Відомо, що широкому використанню виробів з гіпсових зв'язних перешкоджає їхня низька водостійкість, особливо в умовах підвищеної вологості повітря або контакту з водою. Крім високої розчинності гіпсу на цей показник впливають особливості капілярно-пористої структури затверділого матеріалу, зокрема висока інтегральна пористість із перевагою пор, проникних для води. Водяні пари, проникаючи в матеріал через пори й мікротріщини, адсорбуються на його внутрішній поверхні й роблять розклинувальний тиск на структуру. Зниження міцності гіпсового каменю у вологому середовищі зв'язано також з утворенням у порах конденсату. В умовах доступу води до поверхні твердої фази йде процес розчинення кристалів і в першу чергу кристалізаційних контактів. Крім того, при наявності вільної води в системі термодинамічно неминучий процес перекристалізації дрібних кристалів у більші, також ведучий до зниження міцності.

Фізико-механічні характеристики пресованих гіпсових матеріалів

Показник	Гіпсові матеріали стандарт-ного виготов-лення (для порівняння)	Високоміцні гіпсові композиції				
		без добавок	з гідраліч-ними добавками	зі спеціаль-ними хімічними добавками	з волок-нистими наповню-вачами	з заповню-вачем зі щільних порід
Тиск пресування, МПа	-	5-10	10-12	7-10	3-5	15-20
Тривалість пресування, хв	-	2-3	2-3	1,5-2,5	3-4	2,5-3,5
Середня щільність, кг/м ³	1250-1350	1900-2050	1800-1950	1700-1800	1200-1400	2050-2250
Міцність, МПа						
при стиску	4-7	50-70	40-60	35-60	30-60	45-55
при згині	2,0-3,5	12-15	10-15	9-12	15-25	9-10
Коефіцієнт розм'якшення	0,32	0,45	0,7-0,85	0,6-0,75	0,35-0,45	0,65-0,75
Морозистій-кість, цикл	-	25-50	75-100	50-75	35-50	50-75
Твердість, од. по Моосу	1,5-2,0	2,5	3,0	2,5	2,5	3,5-4,5
Зношуваність, г/см ²	1,4-2,5	0,7-1,0	0,65-0,9	0,7-1,0	0,7-0,9	0,3-0,5

$$K_p = \frac{R_{cm}^e}{R_{cm}}$$

Найпоширеніший критерій водостійкості - коефіцієнт розм'якшення, де R_{cm}^e - міцність водонасичених зразків. Крім K_p водостійкість характеризують величина водопоглинання й швидкість насичення матеріалу водою. Експериментами доведено, що швидкість усмоктування води зразками стандартного твердіння набагато вище швидкості усмоктування зразками, сформованими під тиском. Якщо в контрольних зразках половина всієї поглиненої води всмоктується протягом першої хвилини після зіткнення з водою, то в пресованих - протягом 60 хв. Значення водопоглинання по масі до моменту повного насичення водою склали в контрольному матеріалі 26,0%, у пресованому - 6,7%. Однак, незважаючи на те, що водопоглинання пресованих зразків набагато нижче, ніж зразків стандартного твердіння, коефіцієнт розм'якшення їх усього лише в 1,5 рази вище, а міцність при водонасиченні падає більш ніж на 50%. Зв'язано це із природою самого гіпсу, для якого характерна висока розчинність у воді, що веде до часткової втрати кристалізаційних й ослабленню коагуляційних контактів. З огляду на те, що міцність пресованих зразків у водонасиченому стані залишається досить високої й приблизно в 5 разів перевищує міцність зразків стандартного виготовлення, можна рекомендувати пресований гіпсовий камінь до застосування у вологому середовищі з ф до 80%.

Для підвищення водостійкості в пластичну суміш вводили гідралічні і поверхнево-активні добавки (цемент, вапно, шлаки, золу й ін.), що дозволило одержати матеріали з підвищеною водостійкістю або навіть водостійкі (із $K_p > 0,75$). Ці матеріали можна експлуатувати при $\phi = 100\%$ і навіть у незахищених від атмосферних опадів конструкціях.

Дослідження фізико-механічних властивостей пресованого матеріалу показали, що $R_{ст}$ в 4,00 рази, $R_{зг}$ - в 2,84, $R_{рост}$ - в 3,33, модуль пружності - в 2,50 й ударна міцність - в 1,86 рази перевершують показники литих гіпсових зразків.

Цікаві результати дали випробування на морозостійкість. Так, зразки пресованого гіпсового каменю показали після 25 циклів випробувань втрати міцності рівні 8,7%, після 35 циклів - 19,1%. Подібних результатів при випробуванні гіпсових матеріалів на морозостійкість раніше не одержували. Це відкриває нові можливості й розширює області використання гіпсового каменю, тим більше що ГОСТ 4001-84 "Каміні стінові з гірських порід" передбачає 15 циклів заморожування й відтавання, ГОСТ 7484-78 "Цегла й каміні керамічні лицьові" - 25 із втратою міцності не більше 20%, а стандарти на бетонні вироби допускають втрати міцності після передбаченої кількості циклів випробувань, як правило, 25%. Застосування гідралічних і спеціальних хімічних добавок дозволило підвищити морозостійкість гіпсового матеріалу до 75 і навіть 100 циклів.

Випробування гіпсового каменю на довговічність, виконані за прискороною методикою з імітацією експлуатаційних впливів атмосферного середовища, показали, що пресований матеріал стійкий до умов комплексного випробування на довговічність.

Експериментальним дослідженням структури парового простору встановлено, що загальний обсяг пор у пресованому камені приблизно в 2,5-3,0 рази менше, ніж у контрольних зразків. В останніх переважають пори з радіусами більше 0,5 мкм, обсяг цих пор в 3 рази перевищує обсяг пор з радіусами менше 0,5 мкм, у той час як у пресованому камені пори з радіусами більше 0,5 мкм практично відсутні.

У гіпсовому камені стандартного твердіння еволюція структури в кількісному відношенні завершується до 3-добового віку, далі загальний обсяг порового простору стандартних зразків практично не міняється. Однак до 7-добового віку спостерігається перерозподіл обсягу пор по радіусах у бік збільшення обсягу проміжних пор (з радіусами менш 0,1 мкм). Слід зазначити, що до цього віку припиняється утрата вологи із зразків стандартного твердіння (у процесі природного підсушування) при одночасному припиненні приросту їхньої міцності. У пресованому гіпсовому камені еволюція порової структури відбувається протягом усього дослідженого періоду процесу твердіння й добре узгоджується з наростанням у часі міцності й збільшенням ступеня гідратації.

Висновки.

У результаті проведення досліджень процесу структуроутворення пресованого гіпсового каменю встановлено, що міцність пресованих зразків перевершує міцність зразків стандартного твердіння. Щільність пресованого гіпсового каменю на 35% більша ніж у зразків литьової технології. Кінцева міцність $R_{ст}$ у 4 рази перевершує міцність литих гіпсових матеріалів, $R_{зг}$ у 2,8 рази, $R_{рост}$ у 3,3 рази.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ляшкевич И.М. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе дигидрата сульфата кальция / И.М. Ляшкевич, Г.Г. Раптунович, А.Ф. Полак. - Изд. Вузов СССР, 1985. - 101 с. - (Строительство и архитектура; № 12).
2. Гвоздь В.С. Технология изготовления гипсовых декоративных плит. Рекомендации по освоению новых технологий стройматериалов и изделий / В.С. Гвоздь, Ю.А. Сартаков. - К.:1989. - 267 с.
3. Гвоздь В.С. Високоміцні пресовані матеріали з обводнених сумішей активованого фосфогіпса / В.С. Гвоздь, М.Є. Ісаєва // Вісник СНАУ. - 2009. - вип.9(13). - С.35-38.

РОЗРОБКИ ЗАСОБІВ ПРОДОВЖЕННЯ ТЕРМІНІВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ДОРОЖНІХ ПОКРИТТІВ ТА ШТУЧНИХ СПОРУД ПРИ ЗИМОВОМУ УТРИМАННІ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ

Кожушко В.В., Кожушко В.П.

Постановка проблеми у загальному вигляді. При зимовому утриманні автомобільних доріг в якості протижеледних матеріалів використовується хлорид натрію і хлорид кальцію, каїніт, бішофіт тощо, які визивають корозію металевих, бетонних, залізобетонних і асфальтобетонних матеріалів та конструкцій інженерних споруд, виготовлених з них.

Корозія у бетоні (і розчині) цементного каменю під дією агресивного середовища, незважаючи на свою різновидність за проходженням в ньому фізико – хімічним процесам, може бути зведена до трьох специфічних видів [1]:

корозія I виду виникає в бетоні при дії води з малою тимчасовою жорсткістю, що визиває розчинення складових частин цементного каменю (гідратованих мінералів цементу) та їх винос проточною водою;

корозія II виду виникає в бетоні при дії розчинів солей, здатних утворювати з гідратованими з'єднаннями мінералів цементу нові з'єднання, які не володіють в'язучими властивостями;

корозія III виду виникає в бетоні при дії вод – розчинів солей, здатних утворювати з гідратованими з'єднаннями цементу нові поєднання (здебільшого сульфатні), ріст кристалів яких і спотворює руйнування бетону.

При наявності в цементі бетонних та залізобетонних виробів навіть в незначній кількості Na_2O і K_2O (<6%) необхідно враховувати можливість наступного катастрофічного руйнування бетону, якщо в кам'яному матеріалі буде знаходитись активний кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Для ряду частин споруд або елементів дорожнього одягу, які піддавались за час багатолітньої експлуатації систематичному та багаторазовому насиченню водою і заморожуванню при різних температурах, необхідно проектувати особливі склади морозостійких бетонів. Різна ступінь морозостійкості бетону пов'язана з рядом умов, в тому числі: хімічним складом цементу, включаючи і наявність в ньому гідратованих зерен; якістю помолу цементу, включаючи сюди і його зерновий склад; наявністю в цементі різноманітних тонкопомелених мінеральних домішок, а також пластифікуючих та гідрофобних домішок; терміном безперервного твердіння бетону або розчину в вологих умовах.

Безумовно морозостійкість бетону залежить від температури навколишнього середовища – повітря, наявністю розмірів капілярів і пор в його структурі та текстурі, наявністю або відсутністю в них повітря. Отже, окрім клімату, важливе значення для монолітності дорожньої або аеродромної бетонної плити, має фізичний та хімічний агресивний вплив оточуючого середовища.

Формулювання цілей статті. Розробка засобів продовження термінів експлуатації дорожніх покриттів та штучних споруд при зимовому утриманні автомобільних доріг є актуальною.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Планами науково – дослідних робіт Державної служби автомобільних доріг України (Укравтодор) передбачається вирішення цих проблем. Значний вклад в розробці засобів захисту конструктивів автомобільних доріг вносять науковці Харківського національного автодорожнього університету (ХНАДУ), науково – виробничого підприємства «Крок», виробничники.