cement wapno beton

Wytrzymałość mechaniczna i wodoszczelność kompozytu z karbonatyzowanego gipsu półwodnego i wapna gaszonego

Mechanical performance and water resistance of a carbonated hemihydrate gypsum and slaked lime composite

Yanchao Tian¹, Yuli Wang¹, Haibo Zhang¹, Shuqiong Luo^{1,*}

¹Henan Key Laboratory of Materials on Deep-Earth Engineering, School of Materials Science and Engineering Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454003, China

*Corresponding author: S. Luo, e-mail: luoshuqiong@hpu.edu.cn

Streszczenie

W celu poprawy wytrzymałości i odporności na wodę zaczynów z gipsu półwodnego, dodano wapno gaszone i zastosowano technikę utwardzania dwutlenkiem węgla. W pierwszej kolejności wymieszano gips półwodny, wapno gaszone i wodę w różnych proporcjach. Mieszanina została sprasowana pod ciśnieniem 3 MPa w bloki i umieszczona w komorze wypełnionej dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem 0,3 MPa. Wyniki testów wytrzymałości mechanicznej pokazują, że gdy stosunek gipsu do wapna wynosi 7 do 3, a stosunek wody do substancji stałej wynosi 0,2, wytrzymałość na ściskanie próbki utwardzonej pod działaniem CO₂ może osiągnąć 29,1 MPa, a współczynnik rozmiękania wynosi 1,05. Wyniki badań mikrostruktury pokazują, że głównymi składnikami są gips dwuwodny i węglan wapnia. Te wyniki będą stanowiły wytyczne dla zastosowania karbonatyzowanego kompozytu gipsu półwodnego z wapnem gaszonym.

Słowa kluczowe: półwodny siarczan wapnia, wapno gaszone, pielęgnacja z użyciem CO₂, wodoodporność, wytrzymałość na ściskanie

Summary

In order to improve the strength and water resistance of hemihydrate gypsum, slaked lime was incorporated and a carbon dioxide curing technique was used. First, hemihydrate gypsum, slaked lime, and water were mixed at different proportions. The mixture was pressed into block samples by a compression machine at a pressure of 3 MPa and placed a curing kettle full of CO_2 at a pressure of 0.3 MPa. The results of mechanical performance tests show that when the ratio of gypsum to lime is 7 to 3 and the water to solid ratio is 0.2, the compressive strength of the sample cured under CO_2 can reach 29.1 MPa and the softening coefficient is 1.05. The results of microscopic characterization show that the main constituents are dihydrate gypsum and calcium carbonate. These observations will provide guidance to the application of carbonated hemihydrate gypsum and slaked lime composite.

Keywords: hemihydrate gypsum; slaked lime; CO₂ curing; water resistance; compressive strength

1. Wprowadzenie

Materiały z gipsu mają wiele zalet, takich jak mała gęstość, mała rozszerzalność, dobra odporność ogniowa i niski koszt (1-3). Płyty gipsowe wykazują dobre właściwości i efektywność w izolacji cieplnej, co jest zgodne z normami bezpieczeństwa przeciwpożarowego i mogą zapewnić przyjemny klimat wewnątrz pomieszczeń (4,5). Zużycie energii potrzebne do produkcji materiałów z gipsu jest znacznie mniejsze niż dla cementu portlandzkiego. Jednak wykwity gipsu na murach z cegły glinianej to rosnący problem. Gips ma mniejszą odporność na wodę i wytrzymałość na ściskanie niż cement, co znacznie ogranicza jego zastosowanie.

1. Introduction

Gypsum-based building materials have many advantages, such as light weight, low expansion, good fire resistance and low cost (1-3). Gypsum boards have good performance in heat insulation, which is line with the fire safety standards and can provide a pleasant indoor climate (4,5). The energy consumption required for the production of gypsum-based materials is much less than that for Portland cement. However, gypsum efflorescence on clay brick masonry is a growing problem (6). Gypsum has lower water resistance and compressive strength than cement, which greatly limits its application. In order to improve these properties, some researchers W celu poprawy tych właściwości niektórzy badacze dodali pył krzemionkowy, żel krzemionkowy, łuski ryżowe lub żużel do gipsu, tworząc materiały kompozytowe, a ich wytrzymałość na ściskanie osiagneła 15,9 MPa, a współczynnik rozmiekania wynosił 1,09 (7). Podobnie, pył stalowniczy i wielowarstwowe nanorurki węglowe były dodawane do tynku gipsowego, aby podnieść jego wytrzymałość na ściskanie i współczynnik zmiękczania odpowiednio do 12,4 MPa i 0,85. Wynika to z gęstszej mikrostruktury tynku gipsowego (8). Właściwości mechaniczne gipsu, tj. twardość, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości, są bardzo słabe w środowiskach wilgotnych. Gips może ulegać pełzaniu pod wpływem obciążeń statycznych w środowiskach wilgotnych (9-12), co prowadzi do deformacji materiałów budowlanych z gipsu. Niektórzy badacze użyli jako środka hydroizolacyjnego emulsji kompozytowej z olejem silikonowym i parafiną do poprawy współczynnika rozmiękania bloku testowego z gipsu (13). Badanie wskazało, że gdy zawartość emulsji z oleju silikonowego i parafiny wynosiła 1%, współczynnik rozmiękania osiągnął wartość 0,89, co oznacza jego zwiększenie o 60%. Ponadto niektóre badania wykorzystały środki powierzchniowo czynne do zwiększenia szybkości filtracji fosfogipsu (14,15). Morsy polepszył właściwości fizyko-mechaniczne zaczynów z wapna gaszonego i popiołu lotnego [FA] - proszku odpadowego z ceramiki [CWP] poprzez dodanie anhydrytu [G] poddanego obróbce cieplnej (16). Powyższe metody poprawiły wytrzymałość na ściskanie i współczynnik rozmiękania materiałów budowlanych z gipsu w pewnym stopniu, ale wciąż istnieje możliwość dalszego ich ulepszania pod względem tych dwóch aspektów. Dlatego w tej pracy zaproponowano zastosowanie wapna i szybkiej techniki karbonatyzacji w celu poprawy właściwości mechanicznych tworzyw gipsowych. Oczekuje się, że wyniki te będą stanowiły wytyczne dla zastosowania karbonatyzowanego kompozytu gipsu półwodnego z wapnem gaszonym.

Oprócz powyższego powodu, w celu zmniejszenia emisji CO₂, wielu badaczy stosowało technike utwardzania z użyciem CO₂ do przygotowania kompozytów cementowych lub poprawy ich właściwości (17), takich jak beton utwardzany CO₂ (18-23). Stwierdzono, że utwardzanie CO2 powoduje, że w żelu C-S-H powstającym w hydratyzujących zaczynach pojawia się więcej tetraedrów Q² niż w przypadku naturalnego dojrzewania (24,25). Technika utwardzania CO₂ może także zwiększyć wydajność kruszywa z recyklingu (26-28), pokazując, że wytrzymałość na ściskanie betonu zawierajacego kruszywa z recyklingu utwardzonego CO₂ przez 2 godziny była równoważna wytrzymałości na ściskanie betonu z kruszywa z recyklingu poddanego naturalnemu utwardzaniu przez 28 dni, ale odporność na ogień tego pierwszego była lepsza. Wynika to z faktu, że po obróbce z użyciem CO₂ kruszywa z recyklingu mogą reagować z Ca(OH)₂ powstałym w wyniku hydratacji cementu, tworząc CaCO₃. Utworzone CaCO₃ może pełnić dwie funkcje. Z jednej strony może wzmocnić mikrostrukturę betonu (29,30). Z drugiej strony może być używany jako dodatek do cementu portlandzkiego do regulacji czasu wiązania i twardnienia. Seo zastosował gips z odsiarczania do pochłaniania CO₂, a badania wykazały, że suchy gips z odsiarczania pochłaniał około 16% CO₂ na jednostkę added silica powder, silica gel, rice husk or slag into gypsum to form composite materials, and their compressive strength reached 15.9 MPa and the softening coefficient was 1.09 (7). Similarly, metallurgical dust and multi-walled carbon nanotubes were also added into gypsum plaster to raise its compressive strength and softening coefficient up to 12.4 MPa and 0.85 respectively. This is ascribed to a denser microstructure of gypsum plaster formed (8). The mechanical properties of gypsum, namely, hardness, compressive strength, flexural strength and modulus of elasticity, are very poor when exposed to wet environments. Gypsum can creep under static loads in humid environments (9-12), resulting in deformation of gypsum-based building materials. Some scholars used silicone oil paraffin composite emulsion-based waterproofing agent to improve the softening coefficient of the gypsum test block (13). The study indicated that when the content of silicone oil-paraffin composite emulsion waterproofing agent was 1%, the softening coefficient reached 0.89, representing a 60% increase in the softening coefficient. In addition, some studies used surfactants to increase the filtration rate of phosphogypsum (14,15). Morsy improved the physico-mechancal properties of slaked lime - fly ash [FA] - ceramic waste powder [CWP] pastes through incorporating anhydrous gypsum [G] processed by thermal curing (16). The above methods employed have improved the compressive strength and softening coefficient of gypsum-based building materials to some extent, but there is still room for further improvement in the two aspects. Therefore, in this study, it is proposed to use lime and rapid carbonization technique to improve the mechanical properties of building gypsum. It is expected that the results will provide a guidance to the application of carbonated hemihydrate gypsum and slaked lime composite.

In addition to the above reason, in order to reduce the pressure of CO₂ emission, many researchers have used CO₂ curing technique to prepare inorganic cementitious materials or enhanced their properties (17), such as CO₂ curing concrete (18-23). It was found that the CO₂ curing led to more Q² species appeared in the C-S-H gel formed in the hydrated pastes than standard curing (24,25). The technique of CO₂ curing can also increase the performance of recycled aggregate (26-28), showing that the compressive strength of concrete consisting of recycled aggregates cured by CO₂ for 2 hours was equivalent to that of recycled aggregate concrete subjected to standard curing for 28 days, but the fire resistance of the former was better. This was because the CO₂ cured recycled aggregates can react with Ca(OH)₂ resulted from cement hydration to form CaCO₃. The formed CaCO₃ can play two roles. On one hand, it can strengthen the microporous microstructure of concrete (29,30). On the other hand, it can be taken as a cement additive (31) to adjust the setting and hardening time of Portland cement. Seo adopted desulfurization gypsum to absorb CO₂, and the research found that dry desulfurization gypsum absorbed approximately 16% of CO₂ per unit of mass (32). In summary, the main mechanism of CO_2 curing acting in cement-based materials is as follows: CO2 reacts with $Ca(OH)_2$ to form $CaCO_3$ (33-36), which means that $Ca(OH)_2$ with weak and unstable performance is transformed into CaCO₃ masy (32). Podsumowując, główny mechanizm działania obróbki z zużyciem CO_2 w materiałach cementowych jest następujący: CO_2 reaguje z $Ca(OH)_2$, tworząc $CaCO_3$, co oznacza, że $Ca(OH)_2$ o słabych i niestabilnych właściwości użytkowych przekształca się w $CaCO_3$ o lepszych i bardziej stabilnych właściwościach użytkowych, poprawiając tym samym właściwości materiałów cementowych. Dlatego teoretycznie możliwe jest zastosowanie techniki utwardzania CO_2 do poprawy właściwości mieszaniny gipsu półwodnego i wapna gaszonego.

W niniejszym badaniu spoiwo gipsowe, wapno gaszone i woda zostały wymieszane w różnych proporcjach masowych, a następnie sprasowane w bloki za pomocą prasy. Następnie próbki umieszczano w komorze do utwardzania wypełnionej CO₂ na różne okresy utwardzania. Następnie określono wytrzymałość na ściskanie i współczynnik rozmiękania, a próbki zbadano za pomocą technik XRD, DTA-TG i SEM-EDS.

2. Badania doświadczalne

2.1. Materiały

Użyte spoiwo gipsowe zawierało 81,6% półhydratu [CaSO₄·0,5H₂O], 10,2% anhydrytu [CaSO₄], 4,5% gipsu dwuwodnego [CaSO₄·2H₂O], a pozostała część składa się z zanieczyszczeń. Zawartość gipsu została zmierzona metodą miareczkowania. Powierzchnia właściwa gipsu wynosiła 368,2 m²/kg. Jego gęstość wynosiła 2,65 g/cm3, a skład chemiczny przedstawiono w tablicy 1. Użyto wapna gaszonego o czystości analitycznej, o zawartości Ca(OH), większej niż 95%. Powierzchnia właściwa wapna gaszonego wynosiła 256,5 m²/kg, a gęstość 2,37 g/cm3. Dyfraktogramy gipsu i wapna gaszonego pokazano na rys. 1. Do mieszanek użyto wody dejonizowanej. Powierzchnia właściwa materiałów została zmierzona metodą adsorpcji azotu.

Metoda określania zawartości CaSO₄ przebiega w następujący sposób: próbkę o masie około 0,2 grama należy dokładnie zważyć, dodać 10 mililitrów rozcieńczonego kwasu solnego i 100 mililitrów wody, aby go rozpuścić. W warunkach mieszania dodać 20 mililitrów 0,05 molowego roztworu dwusodowego etylenodiaminotetraoctanu, następnie dodać 15 mililitrów 20% roztworu wodorotlenku sodu i dodać 0,2-0,3 grama wskaźnika oksalatu amonu [przygotowanego przez zmieszanie 0,1 grama oksalatu amonu z chlorkiem sodu w celu uzyskania 20 gramów]. Kontynuować miareczkowanie 0,05 molowym roztworem dwusodowego etylenodiaminotetraoctanu, aż roztwór zmieni kolor z różowego na fioletowy. Każdy 1 mililitr 0,05 molowego roztworu dwusodowego etylenowith better and more stable performance, thereby increasing the properties of cementitious materials. Therefore, it is theoretically viable to use CO_2 curing technique to improve the performance of hemihydrate gypsum and slaked lime composite.

In this study, gypsum plaster, slaked lime and water were mixed at different mass ratios, followed by being pressed into block samples by a compression machine. After this, the block samples were placed in a curing kettle full of CO_2 for curing variable periods. Afterwards, the compressive strength and softening coefficient were determined, and the samples were characterized by XRD, DTA-TG and SEM-EDS techniques.

2. Experimental

2.1 Materials

The gypsum binder used in experiments contained 81.6% hemihydrate [CaSO₄·0.5H₂O], 10.2% anhydrite [CaSO₄], 4.5% dihydrate gypsum [CaSO₄·2H₂O], and the remaining small portion consists of impurities such as CaSiO₃ and Al₂O₃. The gypsum content was measured using the titration method. The specific surface area

Tablica 1 / Table 1

Skład chemiczny użytego gipsu budowlanego, % masowe

Chemical compositions of gypsum, % by mass

	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	IL
Gips / Gypsum	35.51	44.83	8.52	1.83	0.62	0.32	0.31	0.36	7.70



Rys. 1. Dyfraktogramy gipsu budowlanego i wapna gaszonego użytych w badaniu Fig. 1 XRD patterns of hemihydrate gypsum and slaked

diaminotetraoctanu jest równoważny 6,307 miligramom siarczanu wapnia, co można wykorzystać do obliczenia czystości.

2.2. Metody badawcze

Jak pokazano w tablicy 2, w 12 różnych zaczynach gipsowych, wapno gaszone zostało użyte do zastąpienia 0%, 10%, 30% i 50% gipsu w celu zbadania wpływu wapna gaszonego na właściwości zmieszanego tynku gipsowego, a 3 stosunki wody do ciała stałego wynosiły: 0,1, 0,2 i 0,3, aby zbadać wpływ stosunku wody do ciała stałego na właściwości zmieszanego tynku gipsowego. Oznaczenia 2 h i 24 h odnoszą się do próbek poddanych obróbce za pomocą CO_2 odpowiednio przez 2 i 24 godziny, a 24+ oznacza próbki poddane utwardzaniu CO_2 przez 24 godziny, a następnie zanurzone w wodzie przez 24 godziny.

 $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [2-1]

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$
 [2-2]

Z równania [2-1], jasno wynika, że przejście CaSO₄·0,5H₂O w CaSO₄·2H₂O, wymaga to 18,6% wody względem własnej masy. Tymczasem, równanie [2-2] pokazuje, że gdy Ca(OH)₂ reaguje z CO₂, powstaje pewna ilość wody i CaCO₃. Dlatego w planie badań stosunek wody do spoiwa W/S został ustalony na 0,20. Całkowita ilość proszku wynosiła 100%, co oznacza, że 100%, 90%, 70% i 50% gipsu zostało zmieszane z odpowiednio 0%, 10%, 30% i 50% wapna gaszonego. Najpierw każda mieszanka była wolno mieszana w mieszarce do zapraw przez jedną minutę, a następnie dodano odpowiednią ilość wody, po czym mieszano powoli przez trzy minuty. Gdy próbki stały się jednorodne, mieszanki były prasowane w formie o średnicy 30 mm i wysokości 30 mm pod ciśnieniem 3 MPa przez 1 minutę. Następnie część próbek umieszczono w komorze do utwardzania wypełnionej CO2, a część próbek dojrzewało w temperaturze 25°C i wilgotności względnej 70%. Temperatura w komorze do pielęgnacji CO₂ wynosiła 25±2°C, a wilgotność względna 70%. Stężenie CO2 wynosiło 99,9%, a ci-

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY MIESZANEK

MIX DESIGN

Mieszanka		Gips / Gypsum,	Wapno gaszone		
Mix	w/s	%	Slaked lime, %		
1	0.1	100	0		
2	0.1	90	10		
3	0.1	70	30		
4	0.1	50	50		
5	0.2	100	0		
6	0.2	90	10		
7	0.2	70	30		
8	0.2	50	50		
9	0.3	100	0		
10	0.3	90	10		
11	0.3	70	30		
12	0.3	50	50		

of gypsum was 368.2 m²/kg. Its specific gravity is 2.65 and its chemical compositions are shown in Table 1. Slaked lime used is analytically pure, with a purity of Ca(OH)₂ greater than 95 wt.%. The specific surface area of slaked lime is 256.5 m²/kg and its specific gravity is 2.37. The XRD patterns of the gypsum and slaked lime are shown in Fig. 1. The mixing water used was deionized water. The specific surface area of the materials was measured using the nitrogen adsorption method.

The method of determination of the content of CaSO₄ is as follows: Take a sample of approximately 0.2 grams, weigh accurately, add 10 milliliters of dilute hydrochloric acid and 100 milliliters of water to dissolve it. Under stirring conditions, add 20 milliliters of a 0.05 molar solution of disodium ethylenediaminetetraacetate, then add 15 milliliters of a 20% sodium hydroxide solution, and add 0.2-0.3 grams of ammonium oxalate indicator [prepared by mixing 0.1 gram of ammonium oxalate with sodium chloride to obtain 20 grams]. Continue to titrate with the 0.05 molar solution of disodium ethylenediaminetetraacetate until the solution changes from pink to purple. Each 1 milliliter of the 0.05 molar solution of disodium ethylenediaminetetraacetate is equivalent to 6.307 milligrams of calcium sulfate, which can be used to calculate purity.

2.2 Test methods

As shown in Table 2, in the 12 different mixes of blended gypsum pastes, the slaked lime was used to replace 0%, 10%, 30% and 50% of the gypsum to study the effect of slaked lime on the properties of the blended gypsum plaster, and 3 water-to-solid ratios: 0.1, 0.2 and 0.3 were used to investigate the effect of water-to-solid ratio on the properties of blended gypsum plaster. Denotations: 2 h and 24 h refer to the samples subjected to CO_2 curing for 2 and 24 hours respectively, and 24+ represents the samples subjected to CO_2 curing for 24 hours.

From Eq. [2-1], it is clearly seen that when CaSO₄·0.5H₂O transforms into CaSO₄·2H₂O, it requires 18.6% of water by its own mass. Meanwhile, Eq. [2-2] shows that when Ca(OH)₂ reacts with CO₂, a certain amount of water and CaCO₃ are generated. Therefore, in this experimental design, water-to-solid W/S ratio was preset as 0.20. The total amount of powder was controlled at 100%, which indicates that 100%, 90%, 70%, and 50% of gypsum was mixed with 0%, 10%, 30% and 50% of slaked lime correspondingly. First, each powder mixture was slowly stirred in a mortar mixer for one minute, and then corresponding water was added, followed by a slow stirring for three minutes. When the test specimens became homogeneous, the mixtures were pressed into block samples that are Φ30×30mm at a pressure of 3 MPa by a compression machine for 1 minute. Afterwards, some of the block samples were placed into a curing kettle full of CO₂, and some of the block samples were subjected to standard curing at 25°C and relative humidity 70%. For the CO₂ curing, the temperature in the kettle was controlled at 25±2°C and the relative humidity was 70%. The CO₂ concentration was 99.9% and the inside pressure was 0.3 MPa. After carbonating for 2 hours and 24 hours, the specimens were dried to a constant mass, and then their compressive strength was tested according to

śnienie wynosiło 0,3 MPa. Po upływie 2 godzin i 24 godzin karbonatyzacji próbki wysuszono do stałej masy, a następnie zbadano ich wytrzymałość na ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach dojrzewania w dwutlenku węgla została nazwana f₂. Wytrzymałość próbek dojrzewających w warunkach naturalnych była ledwo mierzalna, dlatego nie zostały uwzględnione w następującym badaniu.

Po wyjęciu trzech próbek poddanych utwardzaniu w CO_2 a następnie w wodzie o temperaturze 20°C przez kolejne 24 godziny, z ich powierzchni zebrano nadmiar wody za pomocą wilgotnego ręcznika, z którego wyciśnięto wodę. Mierzono wytrzymałość na ściskanie próbek i oznaczono ją jako f₁. Współczynnik rozmiękania był badany zgodnie z normą JC/T 698-2010 "Bloki gipsowe" i obliczany zgodnie ze wzorem [2-3].

$$K_p = f_1/f_2$$
 [2-3]

 f_1 – wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych utwardzaniu CO_2 przez 24 godziny, a następnie zanurzonych w wodzie przez kolejne 24 godziny, MPa;

 f_2 – wytrzymałość na ściskanie próbek poddanych utwardzaniu CO_2 przez 24 godziny, MPa.

Na podstawie uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie i współczynnika rozmiękania ustalono optymalne proporcje gipsu i wapna; zbadano wpływ różnych stosunków W/S: 0,1, 0,2 i 0,3 na właściwości próbek.

Po oznaczeniu wytrzymałości na ściskanie, odłamki znajdujące się około 10 mm od powierzchni zostały zebrane do dalszych badań. Odłamki każdej próbki wysuszono w komorze próżniowej pod ciśnieniem 0,08 MPa w temperaturze 35°C. Pewna ilość została zmielona na proszek o ziarnach mniejszych niż 75 µm do badań skłądu fazowego i analizy termicznej. Niemielone suche próbki zostały zachowane do badań mikrostruktury z użyciem SEM-EDS. W badaniu DTA-TG próbki były ogrzewane od 25 do 1000°C w atmosferze azotu z szybkością przyrostu temperatury wynoszącym 5°C/min. Dyfraktogramy próbek zebrano z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego Smart Lab [40 kV, 150 mV] z promieniowaniem Cu K α i λ = 1,5418 Å z szybkością 10°/min⁻¹ dla 20 w zakresie od 5 do 80°.

Do badania SEM suche próbki były pokrywane warstwą złota w komorze próżniowej, a następnie mikrostrukturę próbek obserwowano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową Quanta250FEG. Napięcie SEM wynosiło 15 kV.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik zmiękczania

Wpływ wapna gaszonego na wytrzymałość na ściskanie i współczynnik rozmiękania badanych mieszanek przedstawiono na rys. 2. Widać, że dla tego samego czasu pielęgnacji, w miarę zwiększania the standard. the compressive strength after 24 hours of CO_2 curing was named f_2 . For the standard curing conditions, the strength of the samples after curing was barely measurable, so they were not included in the following test.

After three samples that had been subjected to CO_2 curing for 24 hours were immersed in water at 20°C for another 24 hours, their surface moisture was removed using a wrung wet towel. The compressive strength of the samples was measured and they were denoted as f_1 . The softening coefficient is tested according to the standard JC/T 698-2010 "Gypsum Blocks" and calculated as shown in Eq. (2-3).

$$K_p = f_1/f_2$$
 [2-3]

 f_1- compressive strength of samples subjected to CO_2 curing for 24 hours and then being immersed in water for another 24 hours, MPa; f_2- compressive strength of samples subjected to CO_2 curing for 24 hours, MPa.

Based on the results of compressive strength and softening coefficient obtained, the optimum proportions of gypsum and lime was determined, and influence of different w/s ratios 0.1, 0.2 and 0.3 on the properties of the samples were investigated.

After the compressive strength was measured, debrised pieces located at around 10 mm from the surface were taken for further characterization. The debrised pieces of each sample were dried in a vacuum chamber at a pressure of 0.08 MPa at 35°C. A certain amount of the sample was ground into powder less than 75 μ m sieve for characterizations of DTA-TG and XRD. The unground dry samples were saved for SEM-EDS characterization. For DTA-TG test, samples in nitrogen atmosphere were heated from 25 to 1000°C at a heating rate of 5°C / min. For XRD test, the XRD patterns were collected by Smart Lab X-ray diffractometer [40 kV, 150 mV] with Cu K α radiation and λ = 1.5418 Å with a scanning rate of 10°·min⁻¹ for 2 θ in the range from 5 to 80°.

For SEM examination, the dry samples were coated with Au layer in a vacuum chamber, and then the microstructure of samples was observed using a Quanta250FEG ultra-high resolution field emission scanning electron microscopy. The voltage of SEM was 15kV.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength and softening coefficient

The effects of slaked lime on the compressive strength and softening coefficient of the mixes analyzed are shown in Fig.2. It can be seen that for the same curing period, as the amount of slaked lime increased, the compressive strength of the samples showed a trend to increase firstly and then decrease. Regardless of the curing time, when the content of slaked lime was 30% by mass, the compressive strength of samples reached the highest values and the value of softening coefficient was 1.05. However, for the other samples with 0%, 10% and 50% of slaked lime, the values of compressive strength were less than 15 MPa. When the slaked ilości wapna gaszonego, wytrzymałość na ściskanie próbek wykazywała tendencję rosnącą, a następnie malejącą. Bez względu na czas utwardzania, gdy zawartość wapna gaszonego wynosiła 30% masowo, wytrzymałość na ściskanie próbek osiągnęła najwyższe wartości, a wartość współczynnika rozmiękania wynosiła 1,05. Jednak dla innych próbek z 0%, 10% i 50% zawartością wapna gaszonego, wytrzymałości na ściskanie były mniejsze niż 15 MPa. Gdy zawartość wapna gaszonego wynosiła 0%, co oznacza, że zawartość gipsu wynosiła 100%, wytrzymałość na ściskanie próbki poddanej utwardzaniu CO₂ przez 2 godziny wynosiła 6,63 MPa, a jej współczynnik zmiękczania wynosił tylko 0,25. Jak widać na rysunku 2(b), gdy ilość wapna gaszonego wzrosła z 0% do 10%, współczynnik rozmiękania zwiększył się z 0,25 do 1,3, co stanowi istotną zmianę. Wprowadzenie wapna gaszonego podniosło współczynnik rozmiękania wszystkich próbek do 1,0, chociaż były pewne wahania. Możliwe przyczyny są następujące: w środowisku utwardzania CO2 dwutlenek węgla zainicjował reakcję z wapnem gaszonym, tworząc CaCO₃ blisko powierzchni próbek. Wraz z upływem czasu utwardzania powstało znacznie więcej CaCO₃, co spowodowało zagęszczenie mikrostruktury w pobliżu powierzchni. Jest to zgodne z tym, że, jak widać w równaniu [2-2], gdy wapno lime content was 0%, meaning the content of gypsum was 100%, the compressive strength of the sample subjected to CO₂ curing for 2 hours was 6.63 MPa and its softening coefficient was only 0.25. It can be seen in Fig. 2(b) that when the amount of slaked lime increased from 0% to 10%, the softening coefficient increased from 0.25 to 1.3, which is a significant increase. The incorporation of slaked lime raised the softening coefficient of all samples up to1.0, although there was a little fluctuation. The possible reasons are as follows: in the environment of CO₂ curing, CO₂ initiated to react with slaked lime to form CaCO₃ near the surface of the samples. As the curing time increased, much more CaCO₃ formed, resulting in much denser microstructure close to the surface. This is in line with the facts that as seen in Eq. [2-2], when the slaked lime transforms into calcite CaCO₃ under CO₂ curing, the solid volume increase, which can fill some pores inside the sample and reduce the pore volume [37, 38]. In addition, a certain amount of water was generated along with the formation of CaCO₃, which can facilitate further hydration of hemihydrate [CaSO₄ \cdot 0.5H₂O]. It can be clearly seen that when CaSO₄·0.5H₂O transforms into Ca-SO₄·2H₂O, the solid volume increase. As a result, a much denser hardened microstructure could be formed.

gaszone przekształca się w kalcyt CaCO₃ w trakcie utwardzania CO₂, wzrasta objętość faz stałych, co może powodować wypełnianie niektóre porów wewnątrz próbki i zmniejszyć ich objętość [37, 38]. Ponadto, wraz z powstawaniem CaCO₃ powstaje pewna ilość wody, która może ułatwić dalszą hydratację półhydratu [CaSO₄·0,5H₂O]. Jasno widać, że gdy CaSO₄·0,5H₂O przekształca się w CaSO₄·2H₂O, objętość stała wzrasta. W wyniku tego mogła się wytworzyć znacznie bardziej zagęszczona mikrostruktura.

Dodatkowo, przy 20°C rozpuszczalność CaCO₃ wynosi $1,5 \times 10^{-2}$ g/l, co jest znacznie niższą wartością niż rozpuszczalność CaSO₄·2H₂O, mianowicie 2,08 g/l, dlatego nierozpuszczalny w wodzie CaCO₃ może tworzyć gęstą warstwę ochronną na powierzchni próbek. Warstwa ochronna spowalnia szybkość penetracji wody, tym samym opóźniając rozpuszczanie się CaSO₄·2H₂O (39).

Na rys. 3 przedstawiono wpływ stosunku wody do spoiwa [w/s] na wytrzymałość na ściskanie i współczynnik rozmiękania pró-



Rys. 2. Wpływ dodatku gaszonego wapna na wytrzymałość na ściskanie i współczynnik rozmiękania Fig. 2. Effects of slaked lime on the compressive strength and softening coefficient



Rys. 3. Wpływ stosunku w/s na wytrzymałość na ściskanie i współczynnik rozmiękania

Fig. 3. Effects of w/s ratio on the compressive strength and softening coefficient

bek zawierających 30% wapna. Na rys. 3(a) można zauważyć, że w miarę wzrostu stosunku w/s wytrzymałość na ściskanie najpierw wzrasta, a następnie maleje. Gdy stosunek w/s wynosił 0,3, wraz z wydłużającym się czasem utwardzania, wytrzymałość na ściskanie próbek wykazywała tendencję do lekkiego zmniejszania się. Przy tym samym czasie utwardzania wartość wytrzymałości na ściskanie była najwyższa, gdy stosunek w/s wynosił 0,2. Oznacza to, że przy stosunku w/s wynoszącym 0,1 ilość wody może być niewystarczająca do hydratacji CaSO₄·0,5H₂O.

Jak widać na rys. 3(a), w miarę wzrostu stosunku w/s od 0,1 do 0,3, współczynnik rozmiękania również najpierw wzrastał, a następnie spadał. Gdy stosunek w/s wynosił 0,2, wartość współczynnika rozmiękania osiągnęła najwyższą wartość, wynoszącą 1,05.

Z badań wynika, że stosunek W/S może wpływać na efektywność karbonatyzacji (40). Łącząc uzyskane wyniki, można stwierdzić, że zbyt mała lub zbyt duża ilość wody może prowadzić do mniej zagęszczonej mikrostruktury. Odpowiednia zawartość wapna gaszonego i stosunek w/s wyznaczono odpowiednio na poziomie 30% i 0,2.

3.2. Analiza termiczna

W celu poznania podstawowego mechanizmu hydratacji i twardnienia gipsowych materiałów budowlanych poddanych utwardzaniu CO₂ przeprowadzono serię badań, a wyniki przedstawiono poniżej.

Wyniki DTA-TG wpływu różnych zawartości wapna gaszonego na produkty reakcji, gdy stosunek W/S wynosi 0,2, przedstawiono na rys. 4. Widać wyraźnie, że występują dwa efekty endotermiczne, gdy zawartość wapna gaszonego wynosi 0%, 10%, 30% i 50%. Efekt z maksimum w okolicach 150°C można przypisać dehydratacji CaSO₄·2H₂O (41). Przy tej temperaturze CaSO₄·2H₂O ulega dehydratacji do CaSO₄·0,5H₂O. Efekt w okolicach 780°C pochodzi od rozkładu CaCO₃ na CaO i CO₂ [35, 42]. Dodatkowo, gdy zawartość wapna gaszonego wynosi 50%, jak pokazano na rys. 4(d), efekt endotermiczny pojawia się w okolicach 480°C, co można przypisać rozkładowi Ca(OH)₂ na CaO i H₂O (43). Aby dalej porównać różne wyniki, obliczono straty masy dla każdej próbki, które przedstawiono w tablicy 3. Współczynnik utraty masy odnosi się do procentowej utraty masy w stosunku do masy pierwotnej próbki poddanej badaniu DTA-TG.

Jak pokazano w tablicy 3 suma straty masy produktów dojrzewających w wodzie po wszystkich czasach utwardzania wynosi około 30%, co odpowiada ilości wody i dwutlenku węgla wydzielonych z próbek. Ogólnie rzecz biorąc, w miarę wzrostu zawartości Ca-(OH)₂, strata masy od rozkładu CaSO₄·2H₂O stopniowo maleje. Przy tej samej zawartości Ca(OH)₂ z wyjątkiem 0%, utrata masy CaSO₄·2H₂O zmniejszała się wraz z postępem czasu utwardzania. W miarę wzrostu zawartości Ca(OH)₂, utrata masy CaCO₃ najpierw wzrastała, a następnie malała. Gdy zawartość Ca(OH)₂ wynosiła 30%, utrata masy CaCO₃ była największa. Wraz ze wzrostem stosunku W/S strata masy CaSO₄·2H₂O i CaCO₃ wykazywała tendencję do nieznacznego wzrostu. Dodatkowo, gdy zawartość In addition, at 20°C the solubility of CaCO₃ is 1.5×10^{-2} g/l that is much lower than that of CaSO₄·2H₂O at 2.08 g/l, so the low-soluble CaCO₃ can form a dense protective layer on the surface of the samples. The protective layer slow down the penetration rate of water, thereby delaying the dissolution of CaSO₄·2H₂O (39).

When the amount of slaked lime was 30%, the effects of W/S ratio on the compressive strength and softening coefficient are shown in Fig. 3. In Fig. 3(a), we can see that as the w/s ratio increases, the compressive strength first increases and then decreases. When the w/s ratio was 0.3, as the curing time increased, the compressive strength of samples showed a trend of slight reduction. At the same curing time, the value of compressive strength reached the highest when the w/s ratio was 0.2. This indicated that with a w/s ratio of 0.1, the amount of water may not be sufficient for the hydration of CaSO₄·0.5H₂O.

It can be seen in Fig. 3(a) that as the w/s ratio was increased from 0.1 to 0.3, the softening coefficient also first increased and then decreased. When the w/s ratio was 0.2, the value of softening coefficient reached the highest, which was 1.05.

It was reported that w/s ratio may affect the carbonation efficiency (40). Combined with the results obtained, it can be summarized that it is not easy for the hardened samples to form dense microstructure when water is too little or too much. Therefore, the appropriate content of slaked lime and w/s ratio can be determined at 30% and 0.2 respectively.

3.2. Thermal analysis

In order to reveal the underlying mechanism of hydration and hardening of gypsum-based building materials subjected to CO_2 curing, the series of tests were performed and the results are presented as follows.

The DTA-TG results of effect of different contents of slaked lime on the reaction products when the W/S ratio is 0.2 are plotted in Fig. 4. It can be clearly seen that there are two endothermic peaks when the content of slaked lime is 0%, 10%, 30% and 50%. The peak at around 150°C can be attributed to the dehydration of Ca-SO₄·2H₂O (41). At this temperature, CaSO₄·2H₂O is dehydrated into CaSO₄·0.5H₂O. The peak at 780°C should be assigned to the decomposition of CaCO₃ [35, 42], namely, at this temperature, CaCO₃ is decomposed into CaO and CO₂. In addition, when the content of slaked lime is 50%, as shown in Fig. 4(d), an endothermic peak appears at round 480°C, which can be attributed to the decomposition of Ca(OH)₂ into CaO and H₂O (43). In order to further directly compare different outcomes, the mass loss rates of each sample were calculated in Table 3. The mass loss rate is referred to the percentage of mass loss to original mass during the process of DTA-TG.

It can be seen that in Table 3, the sum of the mass loss of watercured products at each curing age is approximately 30%, which represents the proportion of water and carbon dioxide lost in the samples. Generally, as the content of $Ca(OH)_2$ was increased, the Straty masy badanych próbek

Mass loss rate of the samples

		CaSO₄·2H₂O, %			Ca(OH) ₂ , %			CaCO ₃ , %			
	Ca(OH) ₂ ,%	w/s	2h	24h	24h+	2h	24h	24h+	2h	24h	24h+
1	0	0.20	6.34	7.73	7.32	/	1	1	21.75	21.74	21.64
2	10		7.25	7.00	6.74	1	/	1	23.96	23.86	24.02
3	30]	5.52	4.95	4.83	1	/	1	26.72	25.98	26.44
4	50		3.72	3.34	3.10	5.82	4.27	1.47	19.43	20.09	26.20
5	30	0.10	4.29	4.03	4.99	1	/	1	25.39	26.36	25.70
6	0.30	5.22	5.00	5.06	1	1	/	27.42	26.89	27.00	

Ca(OH)₂ wynosiła 50%, strata masy Ca(OH)₂ wykazywała tendencję do zmniejszenia się wraz z wydłużaniem się okresu pielęgnacji.

 $CaCO_3$ jest najprawdopodobniej wynikiem reakcji $Ca(OH)_2 z CO_2$, jak pokazano w równaniu [2-2]. Jednakże, w próbkach w których nie dodano $Ca(OH)_2$ obecność $CaCO_3$ może być wynikiem reakcji $CaSO_4 \cdot 2H_2O z CO_2$ (32,44), jak pokazano w równaniu [3-1]. Oznacza to, że podczas utwardzania CO_2 , mimo że powstaje $CaCO_3$, powstający równocześnie $Ca(HSO_4)_2$ jest niestabilny, co prowadzi do słabej wodoodporności próbek, co tłumaczy niski współczynnik zmiękczania, gdy zawartość $Ca(OH)_2$ wynosi 0%.

$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + Ca(HSO_4)_2 + 3H_2O$$
 [3-1]

W tej pracy stwierdzono, że wartość pH mieszanki gipsowo-wapniowej wynosiła 12,1. Gips rozkłada się na Ca²⁺ w wysokim pH zawiesiny, a następnie przekształca się w CaCO₃ przez karbonatyzację. Aby zweryfikować nasze spekulacje dotyczące mechanizmu reakcji, obliczono entalpię reakcji dla równania [3-1]. Entalpie wszystkich reagentów i produktów obliczono za pomocą obliczeń *ab initio* energii całkowitej pseudopotencjału zaimplementowanych w pakiecie do symulacji *ab initio* Vienna [VASP](45). Entalpia reakcji dla równania [3-2] jest zdefiniowana jako:

$$E_{\text{formation}} = (E_{\text{CaCO}_3} \cdot 5 + E_{\text{Ca(HSO}_4)_2} \cdot 13 + E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 9 - E_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 24 - E_{\text{CO}_2} \cdot 3)/27$$
[3-2]

gdzie E_{CaCO_3} , $E_{CaSO_4:2H2O}$, $E_{Ca(HSO_4)_2}$, E_{CO_2} , E_{H_2O} reprezentują odpowiednio entalpie objętościowych CaCO_3, CaSO_4:2H_2O, Ca(HSO_4)_2, CO_2, cząsteczki H_2O w jednostce eV/atom. Obliczona entalpia reakcji dla równania [3-2] daje wartość ujemną -0,002 eV/atom, co oznacza, że reakcja z równania [3-2] jest może przebiegać samorzutnie.

3.3. Skład fazowy

Dyfraktogramy pokazujące wpływ wapna gaszonego na produkty hydratacji dla stosunku W/S wynoszącego 0,2 pokazano na rys. 5. Widać, że we wszystkich próbkach można znaleźć refleksy od gipsy i kalcytu. Gdy wapno gaszone stanowiło 50%, pojawiły się szczytowe wartości dyfrakcji Ca(OH)₂, co potwierdza wyniki DTA-TG. Gdy zawartość wapna gaszonego wynosiła 30%, refleks kalcytu osiągnął najwyższą intensywność, co wskazuje, że mass loss rate of CaSO₄·2H₂O was decreased gradually. At the same content of Ca(OH)₂ except 0%, the mass loss of CaSO₄·2H₂O was decreased with the increase of curing time. As the content of Ca(OH)₂ was increased, the mass loss of CaCO₃ was increased first and then decreased. When Ca(OH)₂ content was 30%, the mass loss of CaCO₃ was the greatest. With the increase of W/S ratio, the mass loss of CaSO₄·2H₂O and CaCO₃ tended to increase slightly. In addition, when the content of Ca(OH)₂ was 50%, the mass loss of Ca(OH)₂ tended to decrease with the increase of curing period.

Obviously, the presence of CaCO₃ may be due to the reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ when Ca(OH)₂ was incorporated, as shown in Eq. [2-2]. However, when the content of Ca(OH)₂ was 0%, the presence of CaCO₃ may result from the reaction of CaSO₄·2H₂O with CO₂ (32,44) as shown in Eq. [3-1]. This suggests that under CO₂ curing, although there is CaCO₃ generated, Ca(HSO₄)₂ generated at the same time is unstable, thus leading to poor water resistance of samples, which explains why the softening coefficient is low when the content of Ca(OH)₂ is 0%.

In this study, the pH value of gypsum-lime mixed slurry was found to be 12.1. Gypsum decomposes into Ca^{2+} in the high pH mixed slurry, and further converts to $CaCO_3$ through carbonation. In order to validate our speculations for the reaction mechanism, the enthalpy of formation for Eq. [3-1] was calculated. The enthalpies of all the reactants and products were calculated by the first-principles total energy pseudopotential calculations implemented in the Vienna ab initio simulation package [VASP](45). The enthalpy of formation for Eq. [3-2] is defined as:

$$E_{\text{formation}} = (E_{\text{CaCO}_3} \cdot 5 + E_{\text{Ca(HSO}_4)_2} \cdot 13 + E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 9 - E_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 24 - E_{\text{CO}_2} \cdot 3)/27$$
[3-2]

where E_{CaCO_3} , $E_{CaSO_4:2H2O}$, $E_{Ca(HSO_4)_2}$, E_{CO_2} , E_{H_2O} present the enthalpies of bulk CaCO₃, CaSO₄:2H₂O, Ca(HSO₄)₂, CO₂, H₂O molecule in unit of eV/atom, respectively. The calculated enthalpy of formation for Eq. (3-2) gives a negative value -0.002 eV/atom, which means that the reaction of Eq. (3-2) can proceed spontaneously in thermodynamics.



Rys. 4. Krzywe DTA i TG zaczynów gipsowo-wapiennych o stosunku w/s = 0,2

Fig. 4. DTA-TG curves of the effects of slaked lime on hydration products at 0.2 w/s ratio

ilość utworzonego CaCO₃ była większa niż w próbkach z inną zawartością wapna gaszonego. Sugeruje to, że zawartość wapna gaszonego wynosząca 30% może być najlepsza dla rozwoju wytrzymałości na ściskanie i wodoodporności. Te wyniki są zgodne z wynikami badań mechanicznych [rys. 2], jak również z wynikami DTA-TG. Dodatkowo, gdy zawartość wapna gaszonego wynosiła 50%, refleks od portlandytu stawała się słabszy wraz z wydłużaniem się czasu utwardzania, co wskazuje, że przy dłuższym czasie utwardzania, podczas utwardzania CO₂, większa ilość Ca(OH)₂ przereagowała z dwutlenkiem węgla tworząc CaCO₃. Zatem, łącząc wyniki poprzednich pomiarów wytrzymałości na ściskanie i współczynnika rozmiękania [rys. 2], można podsumować, że zbyt duża ilość Ca(OH)₂ nie jest korzystna dla rozwoju wytrzymałości i wodoodporności.

3.4. SEM-EDS

Obrazy SEM-EDS produktów hydratacji różnych próbek przy stosunku W/S wynoszącym 0,2 pokazano na rys. 6. Rys. 6(a) przedstawia obrazy SEM-EDS próbek bez Ca(OH)₂ poddanych utwardzaniu w CO₂ przez różne okresy i zanurzaniu w wodzie przez 24 godziny. Kryształy CaSO₄·2H₂O w próbce utwardzonej CO₂ przez 2 godziny są nałożone na siebie, co jest zgodne z literaturą (46). Jasno widać, że wraz z wydłużaniem się czasu utwardzania,

3.3. Phase composition

The XRD patterns of the effects of slaked lime on hydration products are plotted in Fig. 5 for the w/s ratio of 0.2. It can be seen that for all the samples diffraction peaks of gypsum and calcite can be found. When the slaked lime was 50%, diffraction peaks of Ca(OH)₂ appeared, which corroborates the results of DTA-TG. When the content of slaked lime was 30%, the diffraction peak of CaCO₃ reached the highest intensity, indicating that the amount of CaCO₃ formed was higher than in the samples with other contents of slaked lime. This suggests that a content of slaked lime of 30% may be the best for the development of compressive strength and water resistance. These observations are consistent with the mechanical tests results [Fig. 2] as well as with the results of DTA-TG. In addition, when the slaked lime content was 50%, the diffraction peak of Ca(OH)₂ became weak with the increase of the curing time, which indicates that at longer curing time, under CO₂ curing, more Ca(OH)₂ was converted to CaCO₃. Thus, combined with the results of previous compressive strength and softening coefficient (Fig.2), it can be summarized that too much Ca(OH)₂ is not good for the development of compressive strength and water resistance.





Fig. 5 XRD patterns of the effects of slaked lime on hydration products at 0.2 w/s ratio

pustki między kryształami CaSO₄·2H₂O stają się znacznie większe, co prowadzi do niższej wytrzymałości i gorszej odporności na wodę. To tłumaczy, dlaczego zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak i współczynnik rozmiękania próbek wzorcowych bez Ca(OH)₂ były niskie, mniejsze niż 7,5 MPa i 0,25.

Rys. 6(b) przedstawia obrazy SEM-EDS próbek z 10% Ca(OH)₂ poddanych utwardzaniu CO₂. Obrazy pokazują, że kryształy CaSO₄·2H₂O wytworzone podczas hydratacji tynku gipsowego były zwarte i igiełkowate lub kolumnowe. Jednak wolna przestrzeń pomiędzy kryształami w próbce utwardzonej CO₂ przez 24 godziny była większa i pojawiło się nieco porów. Te wyniki mogą wyjaśnić wyniki wytrzymałości na ściskanie omówione w punkcie 3.1. W porównaniu z próbkami "24h", morfologia kryształów próbek 24h+ była bardziej zwarta. Może to być spowodowane znacznie większą ilością CaCO₃ wytworzoną w próbce, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie i współczynnika rozmiękania.

Rys. 6(c) przedstawia obrazy SEM-EDS próbek z 30% Ca(OH)₂ poddanych utwardzaniu CO₂ przez różny czas. Obrazy pokazują, że CaCO₃ stanowią kryształy ziarniste. Wraz z wydłużaniem cza-

3.4 SEM-EDS

The SEM-EDS images of the hydration products of different samples with a W / S ratio of 0.2 are presented in Fig. 6. Fig. 6(a) shows SEM-EDS images of test specimens without the presence of Ca(OH)₂ subjected to curing of CO₂ for different periods and immersion in water for 24 h. The CaSO₄·2H₂O crystals in the sample cured with CO₂ for 2 hours are overlapped with each other, which is consistent with the literature (46). It is clear to observe that with increasing curing time, the voids among CaSO₄·2H₂O crystals become much larger and some voids appear, thus resulting in lower strength and poorer resistance to water. This accounts for that both the compressive strength and softening coefficient of the test specimens without any Ca(OH)₂ were low, which are less than 7.5 MPa and 0.25, respectively.

Fig. 6(b) presents SEM-EDS images of samples with 10% Ca(OH)₂ subjected to CO₂ curing. Images show that CaSO₄·2H₂O crystals generated from the hydration of gypsum plaster were compact and needle-shaped or columnar. However, the interstitial space between the crystals in the sample cured with CO₂ curing for 24







b. 10%



c. 30%



Rys. 6. Fotografie mikrostruktury zaczynów gipsowych z różnymi dodatkami wapna gaszonego i w/s = 0,2 Fig. 6 SEM image of the effect of slaked lime on hydration products at 0.2 w/s ratio

su utwardzania, kryształy CaCO₃ stawały się znacznie większe i nieuszkodzone, a powierzchnia próbek testowych stawała się znacznie gęstsza, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie.

Rys. 6(d) przedstawia obrazy SEM-EDS próbek z 50% $Ca(OH)_2$ utwardzonych w CO_2 przez różne okresy. Można zauważyć, że na powierzchni próbek testowych pojawiła się duża ilość krystalicznych ziaren $CaCO_3$. Wraz ze wzrostem czasu utwardzania kryształy węglanu wapnia stopniowo stawały się większe, co prowadziło do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie.

4. Wnioski

Aby poprawić właściwości mechaniczne i wodoodporność materiałów budowlanych z gipsu, gips półwodny został zmieszany z wapnem gaszonym oraz zastosowano technikę utwardzania CO₂. Główne wnioski są następujące.

- Technika utwardzania CO₂ znacznie poprawiła właściwości mechaniczne i wodoodporność mieszanek gipsowo-wapiennych. Gdy stosunek masowy gipsu półwodnego do wapna gaszonego wynosi 7 do 3, wytrzymałość na ściskanie wynosi 29,1 MPa, a współczynnik rozmiękania 1,05.
- Przy zawartości 30% Ca(OH)₂ i tym samym okresie utwardzania, gdy stosunek W/S wzrastał z 0,1 do 0,3, zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak i współczynnik zmiękczania najpierw wzrastały, a następnie zmniejszały. Gdy stosunek W/S wynosi 0,2, właściwości kompozytu gipsu półwodnego i wapna gaszonego są optymalne.
- 3. Wyniki badania DTA-TG, XRD i SEM pokazują, że głównymi produktami reakcji po utwardzeniu dwutlenkiem węgla są CaSO₄·2H₂O i CaCO₃. Główną przyczyną poprawy właściwości mechanicznych i odporności na wodę kompozytów jest to, że po utwardzeniu CO₂ na powierzchni próbki powstaje duża ilość CaCO₃, co sprawia, że mikrostruktura powierzchniowa staje się bardziej zwarta, zapobiegając migracji wody do wnętrza próbki i wytrącaniu się wewnętrznego Ca²⁺ i SO₄²⁻. W rezultacie poprawiają się ogólne właściwości użytkowe.

Podziękowania

Badania finansowane były przez Narodową Fundację Naukową Chin [U1904188, 51808196], Fundusz Habilitacyjny Politechniki w Henan [672108/106], Program dla Projektów Konstrukcyjnych Zespołów Naukowców i Techników Innowacyjnych Prowincji Henan w Chinach [CXTD2017088], Program dla Zespołów Badawczych Innowacyjnych w Dziedzinie Nauki i Technologii [19IRTSTHN027], Kluczowy Projekt Specjalny dobrobytu Publicznego Prowincji Henan [nr 201300311000], Podstawowe Fundusze Badań dla Uniwersytetów Prowincji Henan [SFRF220418], fundusz na Innowacyjny Zespół Badawczy Uniwersytetu Politechnicznego w Henan w 2023 r. [T2023-5] i Pracownia Pracy Wybitnych Naukowców Zagranicznych Henan [GZS2021003]. hours was larger and some pores appeared. These findings can explain the compressive strength results discussed in Section 3.1. Compared with "24h" samples, the crystal morphology of 24h+ samples was more compact. This may be due to much more $CaCO_3$ formed in the latter sample, thus resulting in the increase of compressive strength and softening coefficient.

Fig. 6(c) are SEM-EDS images of the samples with 30% Ca(OH)₂ subjected to different periods of CO₂ curing. The images show that CaCO₃ is granular crystals. With the increase of curing time, CaCO₃ crystals became much bigger and intact, and the surface of test specimens became much denser, which results in the increase of compressive strength.

Fig. 6(d) displays SEM-EDS images of samples with 50% Ca(OH)₂ cured under CO₂ for different periods. It can be observed that a large amount of granular CaCO₃ crystals appeared on the surface of the test specimens. As the curing time was increased, the calcium carbonate crystals gradually became larger, hereby resulting in the increase of compressive strength.

4. Conclusion

In order to improve the mechanical properties and water resistance of gypsum-based building materials, hemihydrate gypsum was mixed with slaked lime and the technique of CO_2 curing was introduced. The main conclusions are as follows:

- The CO₂ curing technique greatly enhanced the mechanical properties and water resistance of gypsum-lime mixes. When the mass ratio of hemihydrate gypsum-to-slaked lime is 7 to 3, the compressive strength reaches 29.1 MPa and the softening coefficient is 1.05.
- 2. With 30% content of Ca(OH)₂ and at the same curing period, when the W/S ratio is increased from 0.1 to 0.3, both the compressive strength and softening coefficient increases first and then decreases. When the W/S ratio is 0.2, the properties of hemihydrate gypsum and slaked lime composite are optimum.
- 3. The results of DTA-TG, XRD and SEM show that the main hydration products of the composites after carbonation curing are CaSO₄·2H₂O and CaCO₃. The main reason for the improvement of mechanical properties and water resistance of the composites is that a large amount of CaCO₃ is generated on the surface layer of the test block after CO₂ curing, which makes the surface microstructure of the test block more compact, preventing the migration of much water to the inside of the test block and the precipitation of internal Ca²⁺ and SO₄²⁻. This thereby improves the overall performance of the material.

Acknowledgements

The study was funded by the National Natural Science Foundation of China [U1904188, 51808196], the Postdoctoral Fund from Henan Polytechnic University [672108/106], the Program for Innovation Scientists and Technicians Troop Construction

Literatura/ References

1. E.M. Gartner, Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions - The case of gypsum plasters. Cem. Concr. Res. **39**(4), 289-295(2009). https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.008

2. C. Zhu, J.X. Zhang, J.H. Peng, W.X. Cao, J.S. Liu, Physical and mechanical properties of gypsum-based composites reinforced with PVA and PP fibers. Constr. Build. Mater. **163**, 695-705 (2018). https://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2017.12.168

3. H. Qi, B. Ma, H. Tan, Y. Su, Z. Jin, C. Li, X. Liu, Q. Yang, Z. Luo, Polycarboxylate superplasticizer modified by phosphate ester in side chain and its basic properties in gypsum plaster. Constr. Build. Mater. **271**, 121566 (2021). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121566

4. D. Chwieduk, Towards sustainable-energy buildings. Appl. Ener. **76**(1-3), 211-217(2003). https://doi.org/10.1016/s0306-2619(03)00059-x

5. A.M. Papadopoulos, T.G. Theodosiou, K.D. Karatzas, Feasibility of energy saving renovation measures in urban buildings: The impact of energy prices and the acceptable pay back time criterion. Energy and Buildings, (2002).

6. H. Janssen, J. Chwast, J. Elsen, Gypsum efflorescence on clay brick masonry: Analysis of potential efflorescence origins. J. Build. Phys. **44**(1), 37-66 (2020). https://doi.org/10.1177/1744259119896083

7. A.A. Khalil, A. Tawfik, A.A. Hegazy, Plaster composites modified morphology with enhanced compressive strength and water resistance characteristics. Constr. Build. Mater. **167**, 55-64(2018). https://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2018.01.165

8. G.N. Pervyshin, G.I. Yakovlev, A.F. Gordina, J. Keriene, A.F. Buryanov, Water-resistant Gypsum Compositions with Man-made Modifiers. Proc. Eng. **172**, 867-874 (2017).

 B. Schug, K. Mandel, G. Schottner, A. Shmeliov, V. Nicolosi, R. Baese,
B. Pietschniann, M. Blebl, G. Sextl, A mechanism to explain the creep behavior of gypsum plaster. Cem. Concr. Res. 98, 122-129 (2017). https:// doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.012

10. E.A. Pachon-Rodriguez, E. Guillon, G. Houvenaghel, J. Colombani, Wet creep of hardened hydraulic cements — Example of gypsum plaster and implication for hydrated Portland cement, Cem. Concr. Res. **63**, 67-74 (2014). https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.05.004

11. W. Buggakupta, K. Tounchuen, W. Panpa, S. Jinawath, Early Production of High Strength and Improved Water Resistance Gypsum Mortars from Used Plaster Mould and Cullet Waste. J. Mater. Civ. Eng. **32**(6) (2020). https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0003179

12. P. Reynaud, M. Saadaoui, S. Meille, G. Fantozzi, Water effect on internal friction of set plaster, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstr. Proc. **442**(1-2), 500-503 (2006). https://doi. org/10.1016/j.msea.2006.01.152

J.-Y. Cao, J.-P. Li, Y.-M. Jiang, S.-L. Wang, Y. Ding, W.-C. Oh, Improvement in Water Resistance of Desulfurized Gypsum by Novel Modification of Silicone Oil Paraffin Composite Emulsion-based Waterproofing Agent. J. Korean Ceram. Soc. 56(6), 558-565 (2019). https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.6.10

14. E.A. Abdel-Aal, M.M.H. Mahmoud, H. Ei-Shall, A.K. Ismail, Increasing the filtration rate of phospho-gypsum using surfactant. Hydrometallurgy **85**(1), 53-58 (2007). https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.08.004

15. G. Samson, A. Phelipot-Mardele, C. Lanos, Thermal and mechanical properties of gypsum-cement foam concrete: effects of surfactant. Eur. J. Environ. Civ. Eng. **21**(12), 1502-1521 (2017). https://doi.org/10.1080/196 48189.2016.1177601

Projects of Henan Province in China [CXTD2017088], the Program for Innovative Research Team in Science and Technology [19IRTSTHN027], Key Public Welfare Special Project of Henan Province [No. 201300311000], the Fundamental Research Funds for the Universities of Henan Province [SFRF220418], the fund for the Innovative Research Team of Henan Polytechnic University in 2023[T2023-5] and Henan Outstanding Foreign Scientists' Workroom [GZS2021003]. 16. M.S. Morsy, A.M. Rashad, H. Shoukry, M.M. Mokhtar, S.A. El-Khodary, Development of lime-pozzolan green binder: The influence of anhydrous gypsum and high ambient temperature curing. J. Build. Eng. **28**, 101026 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101026

17. Y. Wang, Y. Tian, J. Wang, Effects of Carbide Slag and CO₂ Curing on Physical Properties of Gypsum Plaster. ACI Mater. J. **117**(5) (2020).

18. G. Pan, M. Zhan, M. Fu, Y. Wang, X. Lu, Effect of CO₂ curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking. Constr. Build. Mater. **154**, 810-818 (2017). https://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2017.07.079

19. Y. Shao, A.Z. Morshed, Early carbonation for hollow-core concrete slab curing and carbon dioxide recycling. Mater. Struct. **48**(1-2), 307-319 (2015). https://doi.org/10.1617/s11527-013-0185-3

20. S. Monkman, M. MacDonald, Carbon dioxide upcycling into industrially produced concrete blocks. Constr. Build. Mater. **124**, 127-132 (2016). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.046

21. X. Pan, C. Shi, X. Hu, Z. Ou, Effects of CO_2 surface treatment on strength and permeability of one-day-aged cement mortar. Constr. Build. Mater. **154**, 1087-1095 (2017). https://doi.org/10.1016/j.conbuild-mat.2017.07.216

22. S. Ruan, C. Unluer, Comparison of the Environmental Impacts of Reactive Magnesia and Calcined Dolomite and Their Performance under Different Curing Conditions. J. Mater. Civ. Eng. **30**(11) (2018). https://doi. org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002471

23. S. Liu, Y. Kong, L. Wang, A comparison of hydration properties of cement-low quality fly ash binder and cement-limestone powder binder. J. Therm. Anal. Calor. **116**(2), 937-943 (2014). https://doi.org/10.1007/s10973-013-3576-3

24. B.J. Zhan, D.X. Xuan, C.S. Poon, C.J. Shi, S.C. Kou, Characterization of C-S-H formed in coupled CO₂-water cured Portland cement pastes. Mater. Struct. **51**(4), (2018). https://doi.org/10.1617/s11527-018-1211-2

25. P. He, C. Shi, Z. Tu, C.S. Poon, J. Zhang, Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO_2 -cured concrete. Cem. Concr. Comp. **72**, 80-88 (2016). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.026

26. B.J. Zhan, D.X. Xuan, C.S. Poon, C.J. Shi, Effect of curing parameters on CO_2 curing of concrete blocks containing recycled aggregates. Cem. Concr. Comp. **71**, 122-130 (2016). https://doi.org/10.1016/j.cemcon-comp.2016.05.002

27. J. Zhang, C. Shi, Y. Li, X. Pan, C.-S. Poon, Z. Xie, Performance Enhancement of Recycled Concrete Aggregates through Carbonation. J. Mater. Civ. Eng. **27**(11), (2015). https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001296

28. C. Shi, Z. Wu, Z. Cao, T.C. Ling, J. Zheng, Performance of mortar prepared with recycled concrete aggregate enhanced by CO_2 and pozzolan slurry. Cem. Concr. Comp. **86**, 130-138 (2018). https://doi.org/10.1016/j. cemconcomp.2017.10.013

29. H. Guo, C. Shi, X. Guan, J. Zhu, Y. Ding, T.-C. Ling, H. Zhang, Y. Wang, Durability of recycled aggregate concrete - A review. Cem. Concr. Comp. **89**, 251-259 (2018). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.03.008

30. M.-Z. Guo, Z. Tu, C.S. Poon, C. Shi, Improvement of properties of architectural mortars prepared with 100% recycled glass by CO_2 curing. Constr. Build. Mater. **179**, 138-150 (2018). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.188

31. S. Monkman, Y. Shao, Assessing the carbonation behavior of cementitious materials. J. Mater. Civ. Eng. **18**(6), 768-776 (2006). https://doi. org/10.1061/(asce)0899-1561(2006)18:6(768) 32. S.K. Seo, Y. Kim, Y.S. Chu, H.K. Cho, Experimental Study on the Carbonation Properties of Dry Desulfurized Gypsum. J. Korean Ceram. Soc. **55**(1), 44-49 (2018). https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.1.11

33. Y. Wang, F. He, L. Yang, Influence of dry ice on the performance of Portland cement and its mechanism. Constr. Build. Mater. **188**, 898-904 (2018). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.109

34. Z. Tu, C. Shi, N. Farzadnia, Effect of Limestone Powder Content on the Early-Age Properties of CO₂-Cured Concrete. J. Mater. Civ. Eng. 30, (8) (2018). https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002232

35. W. Cao, Q. Yang, Properties of a Carbonated Steel Slag-Slaked Lime Mixture. J. Mater. Civ. Eng. **27**(1), (2015). https://doi.org/10.1061/(asce) mt.1943-5533.0001049

36. O. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. J. Mater. Sci. **47**(16), 6151-6165 (2012). https://doi.org/10.1007/s10853-012-6535-7

37. P.A. Claisse, H. El-Sayad, L.G. Shaaban, Permeability and Pore Volume of Carbonated Concrete. ACI Struct. J. **96**(3), 378-381 (1999).

 T. Van Gerven, G. Cornelis, E. Vandoren, C. Vandecasteele, Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste. Waste Manage. 27(7), 977-985 (2007). https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.05.008

39. L.N. Plummer, E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 -H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$ - CO_2 -H₂O. Geochim. Cosmochim. Acta **46**(6), 1011-1040 (1982). https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90056-4

40. S. Siddique, A. Naqi, J.G. Jang, Influence of water to cement ratio on CO2 uptake capacity of belite-rich cement upon exposure to carbonation curing Cem. Concr. Comp. **111**, 103616 (2020). https://doi.org/10.1016/j. cemconcomp.2020.103616

41. A.N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T.R. Jensen, Formation and transformation of five different phases in the CaSO₄-H₂O system: Crystal structure of the subhydrate beta-CaSO₄ $0.5H_2O$ and soluble anhydrite CaSO₄. Chem. Mat. **20**(6), 2124-2132 (2008). https://doi.org/10.1021/cm7027542

42. V.L. Kudryavtseva, L. Zhao, S.I. Tverdokhlebov, G.B. Sukhorukov, Fabrication of PLA/CaCO3 hybrid micro-particles as carriers for water--soluble bioactive molecules. Coll. Surf. B **157**, 481-489 (2017). https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.06.011

43. V. Nikolaenko, N. Lyubomirskiy, E. Nikolaenko, Changes in the physicomechanical properties of materials of carbonate hardening on the basis of lime and lime stone systems with the course of time - Mat. Today **19**(5), 1917-1921 (2019). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.041

44. M.G. Lee, Y.N. Jang, K.W. Ryu, W. Kim, J.H. Bang, Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO₂ sequestration. Energy **47**(1), 370-377 (2012). https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.009

45. Kresse, Furthmuller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B **54**(16), 11169-11186 (1996). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169

46. G. Camarini, M.C. Cavalini Pinto, A.G. de Moura, N.R. Manzo, Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components. Constr. Build. Mater. **124**, 383-390 (2016). https://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2016.07.112