

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРОЕНИЯ ЗАТВЕРДЕВШЕГО КГВ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

mdrebezgova@mail.ru

В данной статье отмечается, что аморфная фаза SiO_2 в составе нанодисперсный порошок кремнезема и отходов мокрой магнитной сепарации, способствует связыванию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющемуся при гидратации алита, снижению основности твердеющей системы с устранением условий роста высокоосновных гидроалюминатов кальция и этtringита с формированием плотной микро-структуры гипсоцементного камня, исключая саморазрушение структуры за счет кристаллизационного давления, что способствует увеличению эксплуатационных характеристик композита в целом.

Ключевые слова: композиционные гипсовые вяжущие, многокомпонентные минеральные добавки, новообразования, микроструктура.

Основная часть. Особенностью композиционных гипсовых вяжущих (КГВ), выгодно отличающих их от других видов вяжущих, является их способность при затворении водой быстро схватываться и затвердевать. Изготовление и применение композитов на основе КГВ стало возможным благодаря изучению системы портландцемент – гипс – вода, устойчивость которой обеспечивается вводом надлежащего количества активных минеральных добавок, снижающих концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе твердеющей системы и создающей возможность твердения (при определенных условиях) без опасных внутренних напряжений.

В ранее проведенных исследованиях отмечается [1–10], что источником формирования активных минеральных добавок могут служить горные породы осадочного, вулканического, метаморфического генезиса, а также механогенного и пирогенного происхождения. КГВ на их основе, имеющие близкий химический и минеральный состав компонентов, могут различаться по прочности, зависящей от гидравлической активности минеральной добавки и гипсового вяжущего. В работах подчеркивается, что минеральные добавки техногенного происхождения, в результате технологических операций их получения, своим составом и генезисом существенно отличаются от исходных пород природного происхождения, что способствует коренным изменениям в параметрах, влияющих на их формирование как энергонасыщенных, высокоактивных компонентов твердеющих систем.

В связи с вышеизложенным, для изучения особенностей микростроения затвердевших композиционных гипсовых вяжущих использовались следующие материалы: гипсовые вяжущие (ГВ) – β -модификации Г-5БП (Г-5) и α -модификации ГВВС-16 (Г-16), портландцемент ЦЕМ I

42,5Н (ПЦ) и многокомпонентные тонкодисперсные минеральные добавки:

– отходы мокрой магнитной сепарации (ММС), отличающиеся полиминеральным составом с содержанием в них кварца различной степени кристалличности более 70 %. При этом, халцедоновидная разупорядоченная активная разновидность кварца отходов ММС, вступая во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием малорастворимых гидросиликатов кальция обладает пуццолановой активностью, а устойчивые разновидности динамо-метаморфизованного и контактно-метаморфизованного кварца выполняют роль центров кристаллизации и микронаполнителя матрицы;

– нанодисперсный порошок кремнезема (НДП), с содержанием SiO_2 до 99,72 %, полученный путем выделения из природных гидротермальных источников вулканогенных областей по двухстадийной технологической схеме: мембранное концентрирование, криохимическая вакуум-сублимационная сушка золь кремнезема со средним размером частиц в диапазоне 5–100 нм, удельной поверхностью 100–400 м²/г, средним дзета-потенциалом поверхности наночастиц – 25,0–56,0 мВ, является активной пуццолановой добавкой;

– мел технический дисперсный марки МТД-2, АО «Стройматериалы» г. Белгород, с остатком на сите № 014 не более 0,8 %, содержанием CaCO_3 не менее 96 %, применяли в качестве микронаполнителя.

Рациональный состав КГВ (% по массе): гипсовое вяжущее – 68,05, портландцемент – 15, тонкомолотые отходы ММС – 15, НДП кремнезема – 0,45, мел – 1,5.

Исследуемые многокомпонентные минеральные добавки (отходы ММС, НДП и мел) ак-

тивно участвуют в процессе гидратации КГВ. Результаты РФА подтверждают наличие широкой

гаммы новообразований, способствующих стабильности сформировавшихся структур (рис. 1).

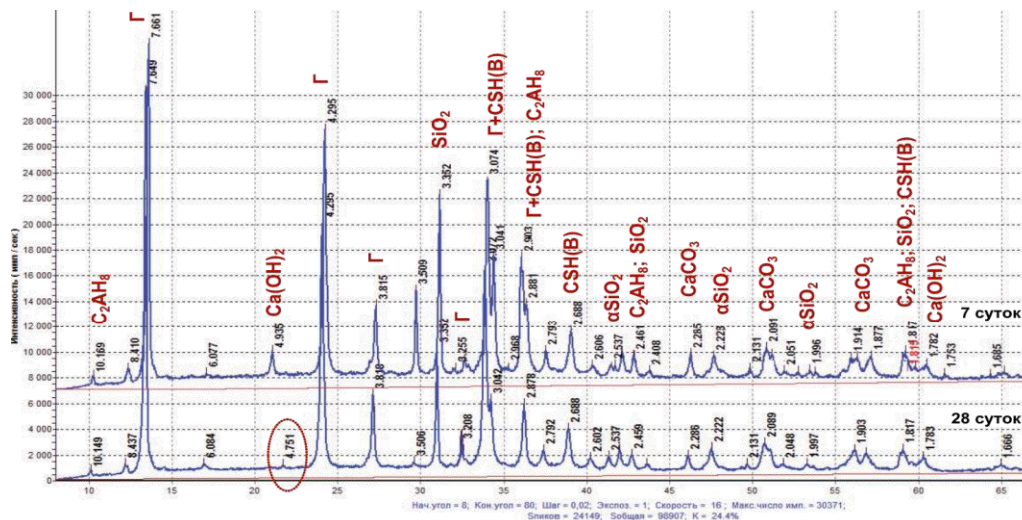


Рис. 1. РФА затвердевшего КГВ с минеральными добавками (отходы ММС+ НДП + мел) с Г-5 (70 %) + Г-16 (30 %)

В исследованных пробах затвердевшего КГВ оптимального состава (с 70 % Г-5 и 30 % Г16 в составе гипсового вяжущего) в возрасте 7 и 28 суток в качестве продуктов гидратации присутствуют: двухводный сульфат кальция ($d=7,64; 4,29; 3,81; 3,25; 3,074... \text{Å}$), карбонат кальция ($d=2,089; 1,89... \text{Å}$) низкоосновный гидроалюминат кальция – C_2AH_8 , частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция – $CSH(B)$ ($d=3,07; 2,88; 1,89... \text{Å}$), кварц ($d=3,35; 2,53; 2,22; 1,99... \text{Å}$).

Линии портландита – $Ca(OH)_2$ ($d=4,93... \text{Å}$) на рентгенограммах обнаружены у образцов 7-ми суточного возраста, а в 28-ми суточном возрасте наблюдаются лишь следы портландита ($d=1,78... \text{Å}$). Этрингит ($d = 9,7; 5,6; 4,92... \text{Å}$) на рентгенограммах не обнаружен. Это свидетельствует о благоприятных условиях для взаимодействия и связывания $Ca(OH)_2$ с аморфной фазой SiO_2 в составе НДП кремнезема и отходов ММС, способствующих снижению основности твердеющей системы и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция – $CSH(B)$, имеющих отрицательный заряд поверхности и осаждающихся, предположительно, на положительно заряженных активных центрах мела, одновременно выступающих дополнительными центрами кристаллизации для различных гидроалюминатных новообразований. В связи с этим обеспечивается более быстрый набор прочности КГВ в начальный период твердения и в 28 суточном возрасте.

У затвердевшего КГВ сформировалась упорядоченная, однородная, мелкокристаллическая структура с плотной упаковкой кристаллов, способствующая увеличению площади межфазной

поверхности и обеспечивающая повышение физико-механических свойств композиций, что подтверждается результатами микроструктурного анализа (рис. 2–3).

Выявлены нано- и микроразмерные аморфные новообразования (низкоосновные гидросиликаты Ca и др.) разной морфологии и размеров (длиной от 1 до 20 мкм; шириной менее 0,01 мкм – от 20 до 60 нм), дополнительно уплотняющие твердеющую матрицу в пустотах и между кристаллами гипса и обеспечивающие повышение прочности, водостойкости, морозостойкости гипсоцементного камня, а также скорости набора прочности.

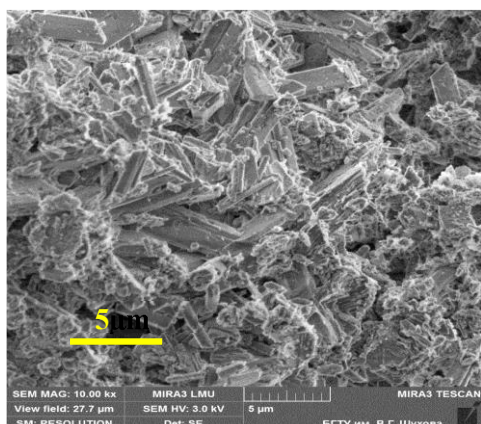
Более крупные частицы отходов ММС и мела выступают в качестве центров кристаллизации, а также выполняют роль микронаполнителя, улучшая эксплуатационные характеристики затвердевшего КГВ.

По данным [11] карбонатные минералы могут химически взаимодействовать с трехкальциевым алюминатом (C_3A) и продуктами его гидратации с образованием гидрокарбоалюминатных фаз ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ и др.) при нормальном твердении портландцементных бетонов в возрасте 3 – 14 сут.

Полученные результаты свидетельствуют о правильности подбора состава КГВ, содержащего рациональное количество активных минеральных добавок, которые способствуют интенсификации процесса гидратации клинкерных минералов, связыванию $Ca(OH)_2$, выделяющемуся при гидратации C_3S и оптимизации структуры гипсоцементного камня. Это позволило уточнить механизм гидратации синтезируемого КГВ, способствующий повышению его эффективности по

сравнению с традиционно применяемым гипсовым вяжущим.

На первой стадии твердения происходит синтез кристаллов двуводного гипса, схватывание и быстрый набор прочности системы.

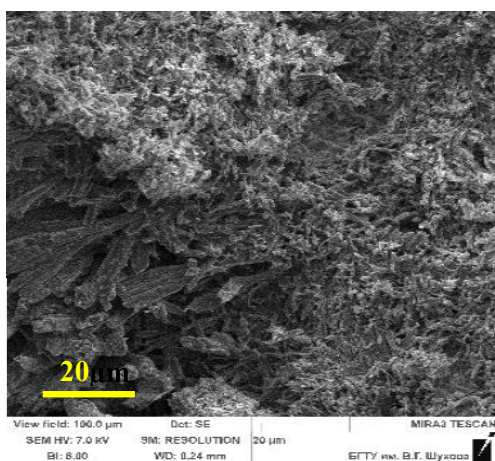
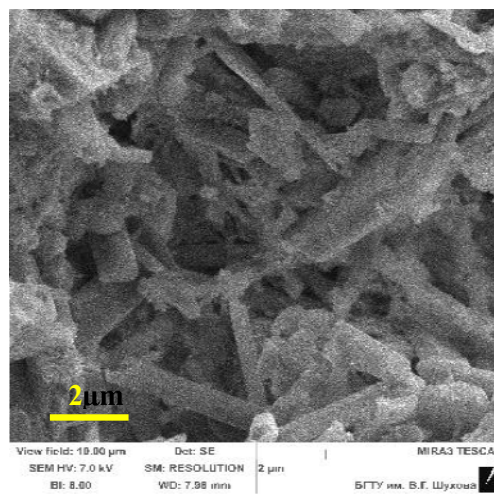
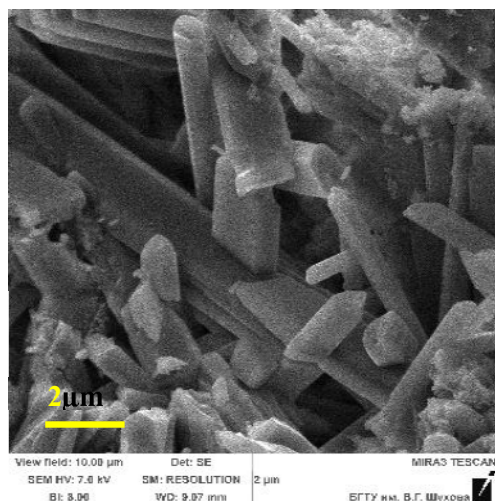


а

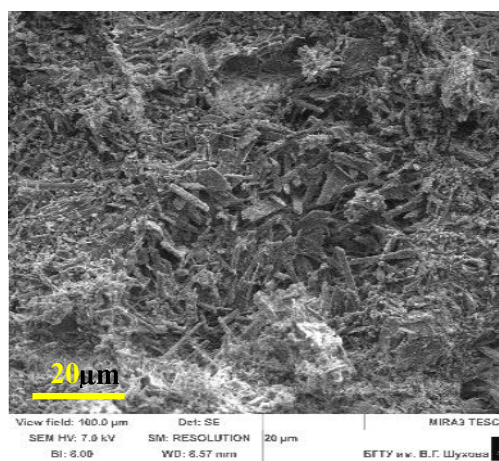
| Оксидный состав | Содержание, масс % |
|--------------------------------|--------------------|
| CaO | 51,25 |
| SO ₃ | 24,08 |
| SiO ₂ | 15,44 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,80 |
| MgO | 1,76 |
| Al ₂ O ₃ | 1,28 |

б

Рис. 2. Микроструктура (а) и результаты рентгеновского микроанализа (б) модифицированной матрицы



а



б

Рис. 3. Микроструктура затвердевшего КГВ: а) Г-5 (100 %); б) Г-5(70 %), Г-16 (30 %) в составе гипсового вяжущего

Параллельно, в результате гидратации клинкерных минералов, в ранее созданной структуре

двуводного гипса, в общей гелеобразной массе формируются низкоосновные гидросиликаты

кальция разной морфологии и размеров (длиной от 1 до 20 мкм; шириной менее 0,01 мкм – от 20 до 60 нм), последующая кристаллизация которых способствует уплотнению структуры различных морфогенетических типов нано- и микроразмерных кристаллических образований твердеющей матрицы.

На следующем этапе, в результате взаимодействия выделяющегося портландита при гидратации алита с активными рентгеноаморфными частицами НДП кремнезема и отходов ММС, формируются новообразования второй генерации гидросиликатов кальция, которые обеспечивают конечную прочность и водостойкость материала. Поры зарастают мелкими кристаллами гидросиликатов кальция (рис. 3, б), создающими уплотненную сетчатую оболочку вокруг кристаллов гипса, что приводит к увеличению прочности и водостойкости гипсоцементного камня.

Таким образом, установлено, что аморфная фаза SiO_2 в составе НДП кремнезема и отходов ММС, способствует связыванию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющемуся при гидратации алита, снижению основности твердеющей системы с устранением условий роста высокоосновных гидроалюминатов кальция и этtringита с формированием плотной микроструктуры гипсоцементного камня. Более крупные частицы отходов ММС и мела выполняют роль микронаполнителя, а также выступают в качестве центров кристаллизации для гидроалюминатных новообразований и других подобных соединений, что обеспечивает быстрый набор прочности вяжущего в начальный период твердения. Полиминеральный характер новообразований базовой твердеющей матрицы многокомпонентного КГВ позволяет изменить кинетику их роста, исключая саморазрушение структуры за счет кристаллизационного давления, что способствует увеличению эксплуатационных характеристик композита в целом.

**Работа выполнена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.: Изд-во АСВ, 2006. 526 с.
2. Коровяков В.Ф. Перспективы производства и применения в строительстве водостойких гипсовых вяжущих и изделий // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 65–67.
3. Бурьянов А.Ф. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. М.: Изд-во Де Нова, 2012. 196 с.
4. Коровяков В.Ф., Бурьянов А.Ф. Научно-технические предпосылки эффективного использования гипсовых материалов в строительстве // Жилищное строительство. 2015. № 12. С. 38–40.
5. Муртазаев С.А.Ю., Чернышева Н.В., Аласханов А.Х., Сайдумов М.С. Использование композиционных гипсовых вяжущих на техногенном сырье в производстве стеновых материалов // Труды Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова, Грозный, 2011. № 11. С. 169–176.
6. Lesovik V.S., Tschernyschova N.W., Drebezova M.Y. Нанодисперсное кремнезёмсодержащее сырьё для повышения эффективности быстротвердеющих композиционных вяжущих (Nanodisperse kiesel säure haltige Rohstoffe zur Verbesserung der Effizienz schneller härten der Bindemittel mischungen) // 2. Weimar Gypsum Conference. Weimar, 26–27 März, 2014. P. 259–266.
7. Murtazaiev S.A.Y., Saidumov M.S., Lesovik V.S., Chernysheva N.V., Bataiev D.K.S. Fine-grained cellular concrete creep analysis technique with consideration for carbonation // Modern Applied Science. 2015. T. 9. № 4. С. 233–245.
8. Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.B., Drebesgowa M.J. Gipshaltige kompositbindemittel-zukunft des ökologischen bauens* В сборнике: 19-te INTERNATIONALE BAUSTOFFTAGUNG IBAUSIL (Weimar, 16-18 сентября 2015 г.), Weimar: Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität, 2015. С. 699–706.
9. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья. Белгород: Изд. БГТУ, 2015. 321 с.
10. Дребезгова М.Ю., Евсюкова А.С., Чернышева Н.В., Потапов В.В. К вопросу управления процессами структурообразования композиционных гипсовых вяжущих // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, д-ра техн. наук, проф. В. С. Лесовика (Белгород, 15-16 марта 2016 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. Ч. 1. С. 263–268.
11. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. Киев: Будивельник. 1991. 136 с.

Информация об авторах

Дребезгова Мария Юрьевна, инженер.

E-mail: mdrebezgova@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в июле 2017 г.

© Дребезгова М.Ю., 2017

Drebezgova M.Yu.

**PECULIARITIES OF MICROBUSINESS OF THE FINISHED KGV WITH
MULTICOMPONENT MINERAL ADDITIVES**

In this article it is noted that the amorphous phase of SiO_2 in the composition of the NDP of silica and MSW waste promotes the binding of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which is released upon hydration of the alite, to a decrease in the basicity of the solidifying system, with the elimination of the growth conditions for high-basic calcium and ettringite hydroaluminates with the formation of a dense microstructure of the gypsum cement stone, excluding self-destruction of the structure due to the crystallization pressure, which contributes to an increase in the performance characteristics of the composite as a whole.

Keywords: composite gypsum binders, multicomponent mineral additives, neoplasms. microstructure.

Information about the authors

Drebezgova Maria Yuryevna, engineer.

E-mail: mdrebezgova@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in July 2017

© Drebezgova M.Yu., 2017