

Плугін А.А., Воронін С.В., Борзяк О.С., Єфіменко А.С.
Український державний університет залізничного транспорту

ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ ГІПСУ ДОБАВКАМИ МІКРОНАПОВНЮВАЧІВ

Вступ. Гіпсові в'язучі широко використовуються в будівництві завдяки своїй технологічності, високій швидкості твердіння, розширенні під час твердіння, низькій енергоємності на стадіях як виробництва, так і застосування, екологічності, у т.ч. на стадії вторинної переробки. Проте недостатня водостійкість обмежує галузь застосування гіпсу досить вузькими границями умов експлуатації і не дозволяє використовувати його в конструкціях, які піддаються впливу вологи. Отже, підвищення водостійкості гіпсу є актуальним завданням, маловитратне розв'язання якого сприятиме вирішенню економічних та екологічних проблем в галузі виробництва будівельних матеріалів і будівництва.

Мета і завдання – теоретичне обґрунтування розробки водостійких складів на основі гіпсових в'язучих та експериментальна перевірка їх ефективності.

Теоретичні передумови розробки водостійких складів на основі гіпсових в'язучих

Властивості композиційних матеріалів обумовлені наявністю електростатичної взаємодії подвійних електричних шарів структурних елементів. Властивості неорганічних в'язучих залежать від наявності електрогетерогенних контактів між частками з протилежними поверхневими зарядами. Такі контакти, що характерні для продуктів гідратації портландцементу, забезпечують міцність та водостійкість структури за рахунок електростатичного притягання подвійних електричних шарів часток [1]. Повітряні в'язучі, такі як будівельний гіпс, складаються з елементів, що мають однойменні поверхневі заряди.

У відповідності з [2, 3] міцність та водостійкість гіпсового каменю визначається природою та водостійкістю структурних елементів та контактів між ними. Низька міцність та водостійкість гіпсу обумовлені відсутністю електрогетерогенних та наявністю електрогомогенних контактів

між частками, що утворені слабким міжмолекулярним притяганням. Як відомо [2-6], основними структурними елементами двоводного гіпсу є крупні довгі кристалічні частки призматичної форми, рис. 1.

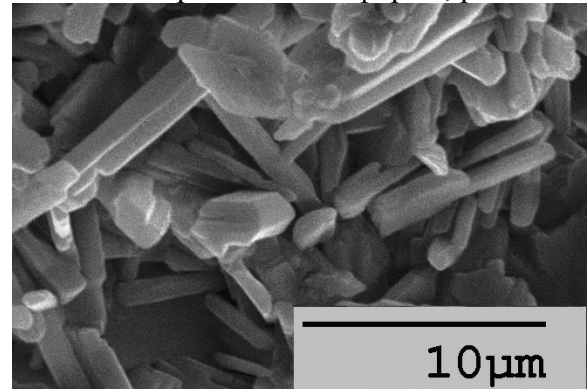


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки двоводного гіпсу, $\times 2000$

За даними [3] рівноважний електроповерхневий потенціал гіпсу буде різний на торцевих та поздовжніх гранях кристалу. Це викликано шаруватою кристалічною структурою гіпсу, рис. 2 [7]. Для поздовжніх граней блоку кристалу рівноважний електроповерхневий потенціал дорівнює абсолютному: $\psi_{ЕП} = \psi_{ЕП} = 0,1 \text{ В}$, що обумовлено виходом на поверхню грані пакетів та відсутністю в них вільної води. На торцеві грані пакети не виходять та в них встановлюється рівноважний потенціал: $\psi_{ЕП} = \psi_{ЕП} - 0,059 \cdot pH = -0,31 \text{ В}$. Нерідко кристали гіпсу утворюють зростки, у яких утворюється міцний контакт між торцевою граню одного кристалу та поздовжньою іншого, рис. 1. Міцність таких контактів забезпечена електрогетерогенною взаємодією.

За даними електронно-мікроскопічних досліджень [5-6] та теоретичних розрахунків рівноважного розміру блоків [3] розмір граней кристалічних новоутворень при гідратації напівводного гіпсу становить $12,5 \text{ мкм}$ та $2,5 \text{ мкм}$, відповідно для поздовжньої та торцевої грані. Враховуючи розмір та форму кристалів середній

рівноважний електроповерхневий потенціал двоводного гіпсу становить $\psi_{ЕП}=0,084 В$, що погоджується з експериментальними даними вимірювань ζ -потенціалу (29 мВ) [8].

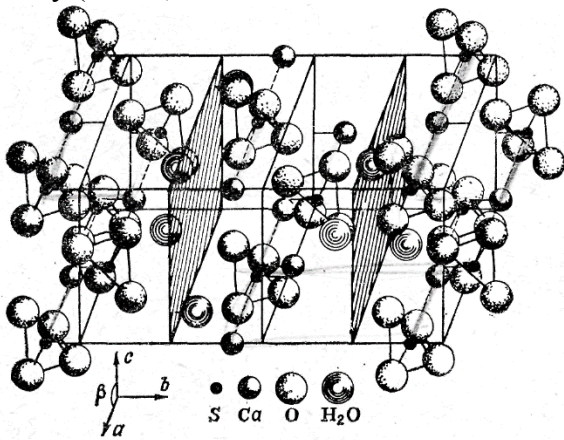


Рис. 2. Структура двоводного гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [7].

Враховуючи форму кристалів, згідно з [2] міцність гіпсового каменю обумовлена переважно електрогомогенними контактами між однойменно зарядженими поздовжніми гранями кристалів з одним загальним шаром проти іонів SO_4^{2-} . Ці контакти в процесі гідратації гіпсу ущільнюються до стану, в якому молекули води являють собою моношари, міцно зв'язані з поверхнями часток гіпсу. Однак, у воді за рахунок розбавлення протиіонів осмотичним тиском води відбувається розуцільнення електрогомогенних контактів, рис. 3, що і визначає низьку водостійкість гіпсу. Для забезпечення водостійкості, збільшення міцності гіпсових в'язучих необхідно до їх складу вводити дисперсні добавки з від'ємним поверхневим зарядом.

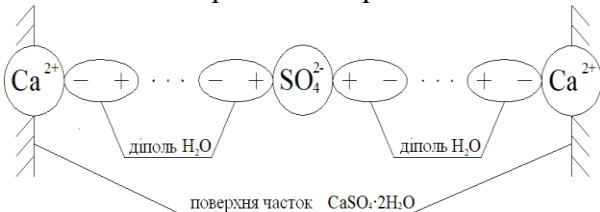


Рис. 3. Схема електрогомогенного контакту між частками $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [2]

Кремнезем має від'ємний електроповерхневий потенціал. При введенні дисперсного кремнезему (мікрокремнезему) в структуру гіпсового каменю виникають мі-

цні водостійкі електрогетерогенні контакти, рис. 4, між поздовжніми гранями кристалів гіпсу.

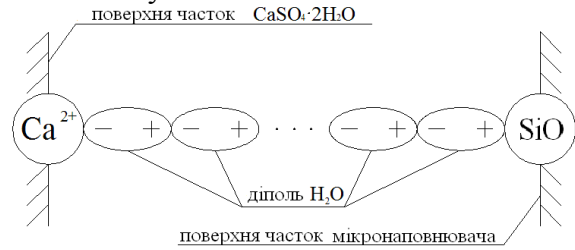


Рис. 4. Схема електрогетерогенного контакту між частками $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ та мікрокремнезему

Розчинення кристалів відбувається переважно на кутах та ребрах [9] за рахунок латерального відштовхування [1]. В гіпсовому камені кути та ребра торцевих граней доступні для води, що є ще однією причиною низької водостійкості. Для захисту торцевих граней до складу слід вводити мінеральні добавки з позитивно зарядженою поверхнею. В такому випадку частки гіпсу будуть зростати від поверхні часток мінеральної добавки та між ними утворяться електрогетерогенні контакти, що захищатимуть торцеві грані гіпсу від розчинення та підвищать водостійкість, рис. 5.

У якості домішки може бути використаний доменний гранульований шлак з досить високою основністю, за якою частки шлаку матимуть позитивний поверхневий заряд.

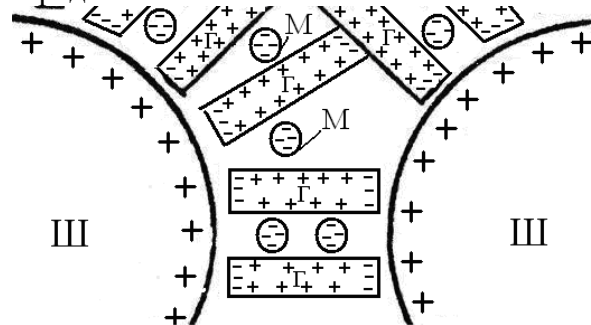


Рис. 5. Умовна схема структури гіпсового каменю (Г) з добавками шлаку (Ш) та мікрокремнезему (М)

Результати експериментальних досліджень

Як розвиток досліджень [10] для перевірки викладених нових теоретичних припущень були виконані експериментальні дослідження. За допомогою методу оптичної мікроскопії був досліджений процес

структурування гіпсового каменю з добавкою доменного шлаку (рис. 6, а) та мікрокремнезему (рис. 6, б). Як видно зі знімків, кристали дводіграту сульфату кальцію зростають від поверхні часток шлаку, що погоджується зі схемою рис. 5. У разі додавання мікрокремнезему утворюються досить щільні агрегати з хаотично розташованими кристалами гіпсу.

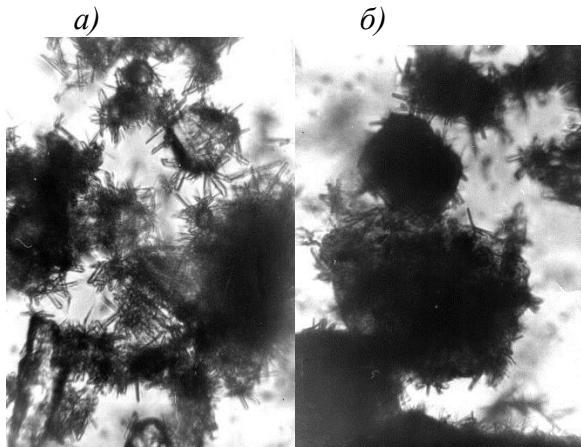


Рис. 6. Результати мікроскопічних досліджень твердіння гіпсу з добавкою м'якого доменного гранульованого шлаку (а) та мікрокремнезему (б)

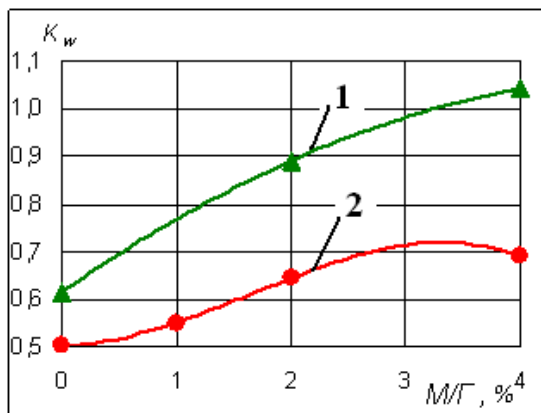


Рис. 7. Залежність коефіцієнту водостійкості K_w гіпсового каменю від вмісту мікронаповнювача (мікрокремнезему) M/G . Вміст шлаку $Ш/Г$: 0.41 (1); 0.32 (2)

Виконані дослідження впливу кількості наповнювача – доменного шлаку та мікронаповнювача – мікрокремнезему на коефіцієнт водостійкості (розм'якшення) K_w - відношення міцності гіпсового каменю на стиск у водонасиченому та сухому стані $K_w = R_w/R$. Для досліджень виготовлялись зразки з платифікуючою добавкою лігносульфонату натрію (2 % від маси гіпсу) та

водогіпсовим відношенням 0,35. Залежності K_w від вмісту доменного шлаку $Ш/Г$ та вмісту мікрокремнезему M/G наведені на рис. 7. Уведення до гіпсу домішок шлаку та мікрокремнезему забезпечило збільшення водостійкості гіпсового каменю.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що для підвищення водостійкості гіпсу за допомогою мінеральних добавок необхідно враховувати те, що різні грані гіпсу мають різні за знаком поверхневі заряди.

Для утворення структури гіпсового каменю з максимально можливою кількістю водостійких електрогетерогенних контактів доцільно застосовувати мінеральні добавки двох видів, які відрізняються дисперсністю і знаком заряду поверхні, одна з яких є мікронаповнювачем.

Експериментально встановлено, що введення 40% шлаку і 3-4% мікрокремнезему забезпечує 100% водостійкість гіпсового каменю.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.2. Теория твердения портландцемента / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин, С.В. Мирошниченко, Д.А. Плугин, А.С. Кагановский, Ал.А. Плугин, О.В. Градобоев; под ред. А.Н. Плуцина. – Київ: Наукова думка, 2012. – 224 с.
2. Плугин А.Н. Механизм структурообразования и дегидратации гипсовых вяжущих / А.Н.Плугин, Х.-Б.Фишер, А.А.Плугин, К.А.Рапина // Зб.наук.праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2010.- Вип.115.- С.5-22.
3. Структура и прочность гипсового камня: развитие представлений о структуре / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Ю.Г.Гасан, Е.Н.Червенко // Зб.наук.праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2013.- Вип.138.- С.125-136
4. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение М.: АСВ, 2004. - 488 с.
5. Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S. Modified composite gypsum binders based

- on phosphogypsum // 16 Internationale Baustofftagung. - Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2006. - Band 1. - P.875-882.
6. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г.Шпынова, В.И.Чих, М.А.Саницкий, Х.С.Соболь и др. - Львов: Вища школа, 1981. - 160 с.
 7. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение.- М.: Госстройиздат, 1943. - 574 с.
 8. Бабушкин В.И., Новикова С.П. О роли коллоидно-химических явлений в объемных изменениях цементного камня и бетона // Тр.ВНИИВОДГЕО.- М.: 1973.- С.133.
 9. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии .- Ленинград: Химия, 1974. - 496 с.
 10. Plugin A.A. Increase of gypsum water resistance by mineral additives / A.A.Plugin, O.A.Plugin, H.-B.Fisher, G.N.Shabanova // 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar: F.A.Finger–Institut für Baustoffkunde, Bauhaus–Universität Weimar, 2011. – N P21. – P.435–443.

УДК 666.983

Костюк Т. А. , Вандоловский С. С.*Харьковский национальный университет строительства и архитектуры***СТРУКТУРА СТАЛЕБЕТОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.
АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ КОМПОЗИТА**

Для повышения прочности бетона при растяжении в его состав вводят отрезки прочных нитей – фибр из стали, стекловолокна, пластика. Такой материал, состоящий из комплекса веществ с различными физическими характеристиками, является композитом (КМ). Б. А. Крылов считает, что «необходимо в ближайшее время вести исследования в направлении разработки теории бетона с фибровой арматурой. Решение вопросов гомогенизации смеси и ее укладки откроет фибробетону большую перспективу промышленного применения». [1]

Задача исследований – установить связь между бетонной матрицей и армирующими матрицу волокнами с целью разработки технологических приемов, обеспечивающих повышение прочности КМ.

Широко известен композит, в котором цементный камень усилен волокнами асбеста – асбестоцемент, из которого изготавливают трубы, легкие перегородки и кровельный материал – шифер. Асбестоцемент при высоких прочностных показателях имеет два недостатка: экологически опасен (канцерогенен), запасы асбеста имеются только на Урале и в Канаде. Указанные недостатки послужили основа-

нием для проведения исследований по замене асбеста фибрами из других материалов. По данным Б. А. Крылова первые исследования в области фиброцемента были начаты в 60-х годах группой киевских специалистов [1], которые создали стеклоцемент, однако фибра из стекловолокна оказалась не стойкой в щелочной среде. Затем в Риге, Ленинграде, Челябинске начались исследования по использованию стальной фибры диаметром 0,25 – 1 мм длиной до 60 мм. [1] По результатам многолетних исследований нового композиционного материала (КМ) и опыта его применения в нашей стране и за рубежом сделан вывод, что фибробетон является перспективным материалом для таких конструкций, как дорожные и аэродромные покрытия, трубы, кровельные покрытия, листы опалубки, корпуса судов, отделки туннелей. Исследования прочностных показателей изделий из дисперсно армированных бетонов показали, что определенное влияние на прочность оказывает крупность заполнителя бетона. При введении в цементный камень волокон, прочность такого КМ при растяжении увеличивается в 3 раза. Введение же волокон в бетон увеличивает аналогичный показатель только на 20 – 30 %. Меньшее