

БУДІВНИЦТВО ТА ЦИВІЛЬНА ІНЖЕНЕРІЯ (192)

УДК 691-405.8:666.914

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ВЕРМИКУЛІТОВОГО ПОРОШКУ НА СТРУКТУРУ ГІПСОВОГО В'ЯЖУЧОГО МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Канд. техн. наук А. О. Атинян, асп. К. С. Буханова, д-р техн. наук Л. В. Трикоз,
канд. техн. наук С. М. Камчатна

THE IMPACT STUDY OF THE FINE-DISPERSED VERMICULITE POWDER ON THE GYPSUM BINDER STRUCTURE BY THE SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

PhD (Tech.) A. O. Atynian, postgraduate student K. S. Bukhanova,
D. Sc. (Tech.) L. V. Trykoz, PhD (Tech.) S. M. Kamchatnaya

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.188.2019.206080>

У статті досліджується вплив фракцій тонкодисперсного вермикуліту на мікроструктуру гіпсового в'язучого, оскільки саме вона визначає фізико-механічні й теплотехнічні властивості кінцевого гіпсового виробу. Показано, що добавка тонкодисперсного вермикулітового порошку фракції 0,01 мм у кількості 2 % від маси гіпсу є оптимальною для формування щільної мікроструктури гіпсового каменю. Методом скануючої електронної мікроскопії підтверджено утворення однорідної суцільної структури із щільним розташуванням кристалів гіпсу.

Ключові слова: в'язуче гіпсове, вермикуліт, міцність при стиску, структура, скануюча електронна мікроскопія.

The article aims the study of the structure formation of gypsum binder with the different fractions of non-organic aggregate – vermiculite powder. Two fineness degrees of vermiculite powder have been used with average size 0.14 mm and 0.01 mm. To determine the optimal amount of the aggregate, the gypsum binder samples are prepared in which the content of vermiculite powder is changed from 0 % to 8 %. After curing, a compression strength is defined the entire sample batches. The samples with 2 % of the aggregate demonstrate the maximal compression strength 25 MPa. This percentage has been used during following researches. To determine the impact of fineness degree on the filled gypsum material, three sample batches have been made. The first batch does not contain the aggregate, the second and third ones contain 2 % vermiculite powder with two types of dispersity. After curing, a compression strength has been defined the entire sample batches. As the testing results show, the addition of filler with average size 0.01 mm increase both the compression strength and a bending strength by 50 %. The fine-dispersed powder fills the cavities between the crystals of calcium sulfate dihydrate. It allows to increase the number of contacts between the crystals and enhance the strength of the sample. The investigation of the structure formation has been executed by scanning electron microscopy. The electron microscope photos of the gypsum samples and the aggregate with average size 0.14 mm demonstrate a nonuniform distribution of the structure elements. Also, a partial ties vermiculite and the gypsum crystals are observed. In opposite, the electron microscope photos of the gypsum samples and the aggregate with average size 0.01 mm show a uniform distribution of the structure elements.

Moreover, the branched structure with contact bonds between vermiculite and the gypsum crystals is found. The usage of vermiculite powder as a filler for the gypsum products rises an efficiency of constructions due to the bigger strength, improved thermal insulation, and fire-resisting property.

Keywords: gypsum binder, vermiculite, compression strength, structure, scanning electron microscopy.

Вступ. Сучасні тенденції й перспективи міського будівництва в першу чергу стосуються раціонального підходу до використання енергетичних ресурсів, комфортного мікроклімату в приміщеннях і зменшення впливу на навколишнє середовище. За останні кілька років в Україні підвищилась вартість енергоресурсів, що викликало потребу в розвитку енергозберігаючих технологій у міському будівництві. Теплоізоляційні матеріали є одним із основних механізмів енергозбереження в міському господарстві. З огляду на це актуальним є застосування екологічно чистих, легких, негорючих будівельних матеріалів з інноваційними характеристиками, надзвичайно економічних і ефективних. Важливо, що виробництво будівельних матеріалів з вищепереліченими характеристиками можливо в Україні з наявною великою сировинною базою. Теплоізоляційні матеріали на основі гіпсу є досить поширеними за рахунок низької вартості, легкості оброблення, незначної щільності. Як правило, в будівництві дуже рідко використовуються гіпсові вироби як такі. Майже всі будівельні матеріали, виготовлені на гіпсовій основі, є гіпсобетонними. Як заповнювачі застосовують неорганічні (кварцовий пісок, керамзит, шлакова пемза) й органічні (деревна стружка, тирса, солома, очерет) матеріали. Позитивне значення введення органічних наповнювачів у тому, що вони значно покращують теплотехнічні властивості гіпсових елементів, еластичність, міцність при ударі й зламі. Однак уведення цих наповнювачів, навіть у малих дозах, збільшує водопотребу гіпсової суміші на 15-20 %, що, відповідно, подовжує процес сушіння виробів і різко знижує (на 20-50 %) міцність при стиску.

Неорганічні наповнювачі зумовлюють значно кращі показники фізико-механічних властивостей гіпсобетону, але збільшують середню густину й крихкість виробів і суттєво погіршують їх теплозахисні властивості. Для покращення теплоізоляційних властивостей та збереження міцності доцільним є використання спучених заповнювачів. Одним із таких є спучений вермикуліт, який широко застосовується в будівництві [1, 2]. Після випалу спучений вермикуліт просіюється і крупна фракція застосовується для виготовлення легких бетонів. Дрібну фракцію необхідно утилізувати. Тому пошук шляхів використання відходів, які накопичуються під час виробництва спученого вермикуліту, є актуальним науково-технічним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Швидке твердіння гіпсу та його високі формувальні властивості дають можливість скоротити виробничий процес, підвищити оборотність форм, налагодити виготовлення збірних великорозмірних елементів будівель і знизити вартість будівництва. Маючи порівняно малу середню густину, вироби на основі гіпсу характеризуються достатньою міцністю, низькою теплопровідністю й високими звукоізоляційними властивостями; вони легко піддаються механічній обробці (пиляються, ріжуться, свердляться тощо), добре фарбуються в різні кольори. У гіпсових бетонів є ряд слабких сторін: недостатня водостійкість, схильність до об'ємної деформації, що призводить до викривлення виробів з гіпсу [3], недостатня стійкість в умовах високих температур [4], особливо при використанні органічних наповнювачів. Ці недоліки можуть бути усунуті за допомогою введення до складу

різних добавок. У статті [4] наведено експериментальне дослідження механічних, термічних і деформаційних властивостей спіненого гіпсу при дії високої температури. Чистий гіпс, звичайний спінений гіпс із різною густиною (800 кг/м^3 , 650 кг/м^3), спінений гіпс зі скловолокном або зі спученим вермикулітом тестували в інтервалі температур $25\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$. Результати показують, що звичайний спінений гіпс низької щільності генерує менше термічних тріщин, ніж гіпс високої щільності при підвищеній температурі. Однак уведення скловолокна збільшує термічну усадку й розтріскування гіпсового композиту після плавлення скловолокна, в той час як спінений вермикуліт значно поліпшує механічну міцність, зменшує усадку й розтріскування гіпсового композиту при високій температурі.

У роботі [5] показано, що триметафосфат натрію є сучасним засобом проти повзучості для гіпсокартонних листів, який протидіє деформації гіпсу у вологому середовищі під навантаженням. Авторами [5] вивчено поверхневу взаємодію триметафосфату натрію з кристалами сульфату кальцію залежно від різних кристалографічних аспектів. Завдяки такому підходу в кінцевому підсумку вдалося виявити принцип роботи вказаної добавки як вискоєфективного засобу проти повзучості і вивести загальне уявлення про засоби проти повзучості. Ці висновки можуть допомогти в пошуку та оцінці нових речовин з точки зору їх принципу роботи як агентів проти повзучості. Через велике осідання й низьку одноденну міцність будівельного гіпсу його використання для самовирівнювального будівельного розчину обмежена. У роботі [6] гіпс модифікується додаванням сульфоалюмінатного цементу й трьох типів подрібнених гранульованих доменних шлаків звичайної дисперсності (середній розмір частинок $11,3 \text{ мкм}$), ультратонкої (середній розмір частинок $3,67 \text{ мкм}$) й ультрадисперсної (середній розмір

частинок $2,65 \text{ мкм}$) ступенів подрібнення. Було з'ясовано, що із зменшенням розміру частинок ступінь гідратації збільшується, мікроструктура стає щільнішою, а одноденна міцність підвищується.

Авторами [7] вивчалася структура, поведінка й властивості гіпсових розчинів з різними типами дрібних заповнювачів. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії показало, що наявність частинок заповнювачів істотно впливає на форму й розмір кристалів гіпсу в міжфазній перехідній зоні. Пористість гіпсової матриці в розчинах більша, ніж пористість чистої гіпсової пасту, а розподіл пор за розмірами зміщується у бік пор з меншими розмірами. Форма і розмір кристалів у перехідній зоні залежить від шорсткості поверхні частинок заповнювачів. Властивості розчинів також залежать від шорсткості поверхні зерна. Оброблюваність, час тужавіння й теплопровідність зменшуються зі збільшенням шорсткості поверхні зерна, а міцність і опір водяній парі зростають. Отже, при виборі мінерального заповнювача перевагу слід віддавати заповнювачам з шорсткою поверхнею для кращого зчеплення. Найбільше відповідають цим критеріям спучений вермикуліт і спучений перліт. Крім цього, ці наповнювачі є негорючими, а на відміну від неорганічних, таких як керамзит, є більш легкими, теплоємними й дешевими у виробництві [8].

Визначення мети та завдання дослідження. Метою цього дослідження є визначення особливостей формування структури гіпсового в'язучого при використанні різних фракцій неорганічного заповнювача – вермикулітового порошку. Для досягнення мети необхідно: визначити оптимальну кількість вермикулітового порошку; встановити, як ступінь подрібнення заповнювача вплине на міцність при стиску та згині зразків гіпсового каменю; дослідити мікроструктуру отриманих зразків методом скануючої електронної мікроскопії.

Основна частина дослідження*Матеріали та методи досліджень.*

Як сировину в роботі було використано вермикулітовий концентрат Васильків-

ського родовища (Україна, Київська область), хімічний та мінералогічний склад якого наведено в табл. 1 [9].

Таблиця 1

Хімічний склад вермикуліту Васильківського родовища [9]

Вміст оксидів, %										
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	H_2O
32,09	1,22	8,79	11,01	1,97	9,18	7,23	0,17	0,50	5,38	6,77

Як бачимо, склад використовуваного вермикуліту містить основні компоненти, що утворюють цементний клінкер, такі як кальцію оксид CaO , кремнію оксид SiO_2 , оксиди Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO . Під час просіювання спученого вермикуліту було отримано слядяне борошно з дрібними фракціями вермикуліту із середнім розміром частинок 0,14 мм. Частина вермикуліту була подрібнена у млині тонкого помелу до середнього розміру частинок 0,01 мм.

Як в'язуче використовувався гіпс марки Г-10, властивості якого відповідають ДСТУ Б В.2.7-82 [10]. Для досліджень було виготовлено три серії зразків. Перша серія зразків містила гіпс і воду, друга та третя серії містили добавку наповнювача. Для другої серії використовувався тонкодисперсний вермикулітовий порошок (ТВП) з розміром частинок найбільш представницької фракції 0,14 мм, для третьої – з розміром частинок найбільш представницької фракції 0,01 мм. У всіх трьох серіях водо-гіпсове відношення було однаковим і становило 0,5. Границю міцності при згині та границю міцності при стиску визначали на зразках розміром 40×40×160 мм, виготовлених із тіста стандартної консистенції, через дві години після контакту гіпсового в'язучого з водою згідно з ДСТУ Б В.2.7-82 [10].

Вплив розмірів частинок ТВП на структуру гіпсового каменю досліджували

методом електронної мікроскопії. Для досліджень використовували скануючий електронний мікроскоп JSM-6390 (виробництво японської фірми Jeol) з електронно-зондовими приставками для локального мікроаналізу: енергодисперсійний спектрометр (EDS) і хвильовий спектрометр (WDS) (виробництво англійської фірми OXFORD INSTRUMENTS). Роздільна здатність електронного мікроскопа 3,0 нм, максимальний діаметр зразка 200 мм, автоматизація переміщення столика зразка за трьома напрямками – X, Y, Z, оптимальний нахил столика зразка до 15°.

Мікрофотографування поверхні зразка і її аналіз проводився шляхом сканування і виведення на монітор комп'ютера. У нижній частині кадрів вказується: прискорювальна напруга (15 кВ), збільшення знімка, масштабна мітка, номер кадру, номер зразка. Зображення отримували в режимі вторинних електронів.

Дослідження впливу кількості й ступеня подрібнення ТВП на міцність. Для з'ясування оптимальної кількості ТВП було визначено міцність зразків при згині із зміною кількості добавки від 0 % до 7,5 % від маси цементу (рис. 1). Результати свідчать, що оптимальною є кількість тонкодисперсного порошку близько 2 %. Ця величина була прийнята для подальших досліджень.

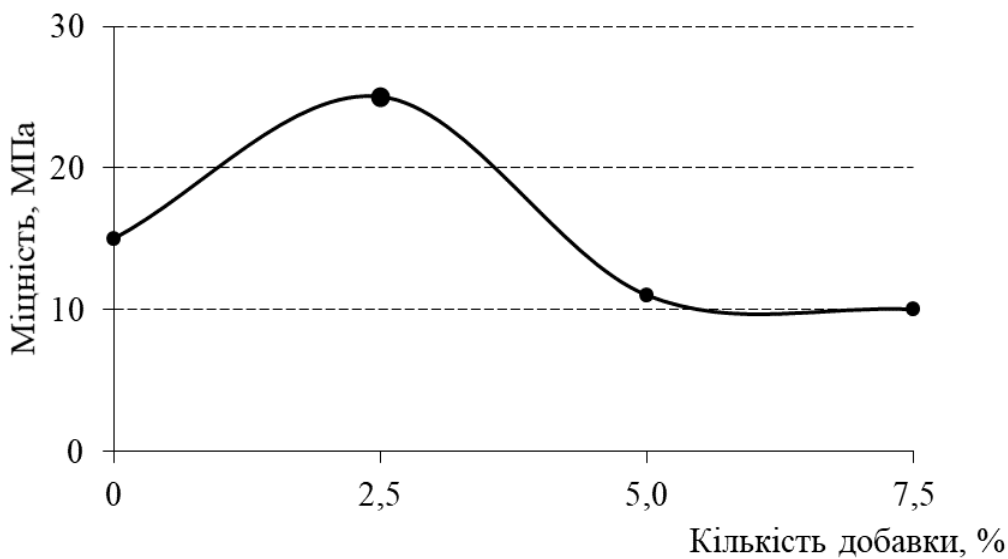


Рис. 1. Залежність міцності при згині від кількості добавки

Для оцінки впливу ступеня подрібнення ТВП для кожної серії зразків було визначено границю міцності при згині

та границю міцності при стиску. Результати випробувань наведено на рис. 2.

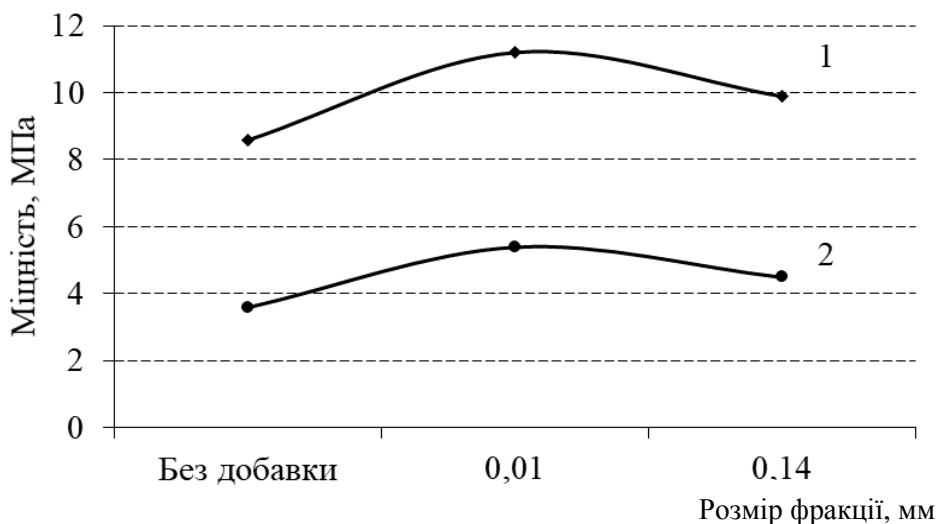


Рис. 2. Залежність міцності при стиску (1) і при згині (2) від розміру фракції наповнювача

Як видно з рис. 2, більше подрібнена фракція ТВП дозволила підвищити міцність гіпсового каменю майже на 30 % при стиску та майже на 50 % при згині. Тонкодисперсний наповнювач заповнює порожнини між кристалами дигідрату

сульфату кальцію, що дає можливість збільшити кількість контактів між кристалами, а відповідно, і підвищити міцність в'язучого. ТВП містить у своєму складі активні форми кремнезему і алюмінію, у зв'язку з чим при додаванні

його до гіпсу підвищується ступінь гідратації гідралічного в'язучого за рахунок утворення центрів кристалізації. Через низьку теплопровідність самих частинок вермикуліту, а також завдяки тонким прошаркам повітря між лусочками слюди, отриманий матеріал характеризується низькою теплопровідністю й високою вогнестійкістю, а також естетичністю, хімічною стійкістю, нетоксичністю, відсутністю димоутворення.

Дослідження структури гіпсових зразків з добавкою ТВП за допомогою електронної мікроскопії. На поданих фотографіях проб (рис. 3) з різними рівнями збільшення можна побачити, що структура досліджуваного гіпсового каменю має у своєму складі голчасті кристали гіпсу. Виходячи з масштабу знімків, можна визначити, що розміри голок становлять від 3 до 10 мкм, що відповідає стандартній структурі гіпсу.

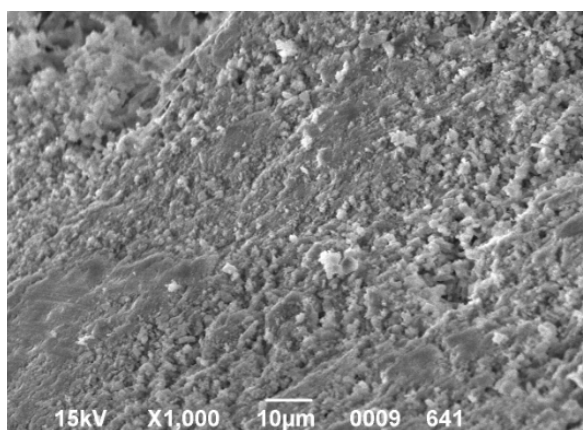
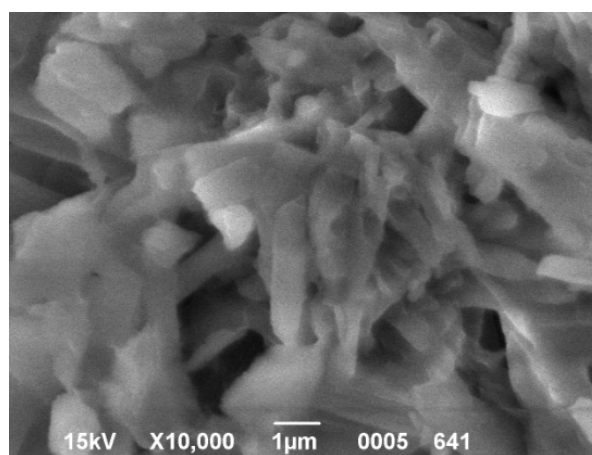
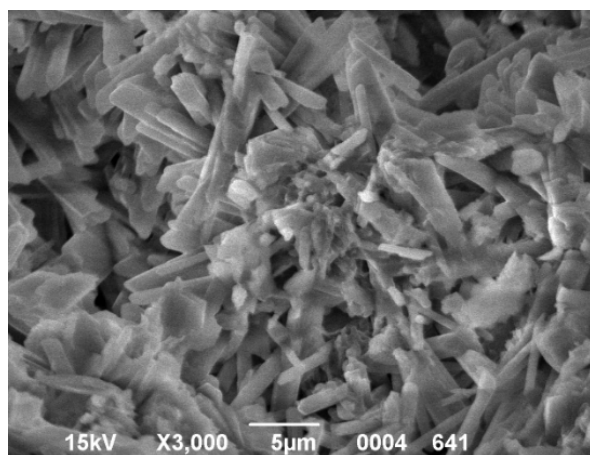


Рис. 3. Мікрофотографії гіпсу без добавки

Зразки з ТВП з розміром фракції 0,14 мм (рис. 4) при 100-250 кратному збільшенні показують неоднорідний розподіл складу на площині відколу гіпсового каменю. При більшому збільшенні спостерігається площина

вермикулітової добавки (що означає первинну слюдяну будову), а також неоднорідні зв'язки вермикуліту з кристалами гіпсу (розшарування в деяких частинах).

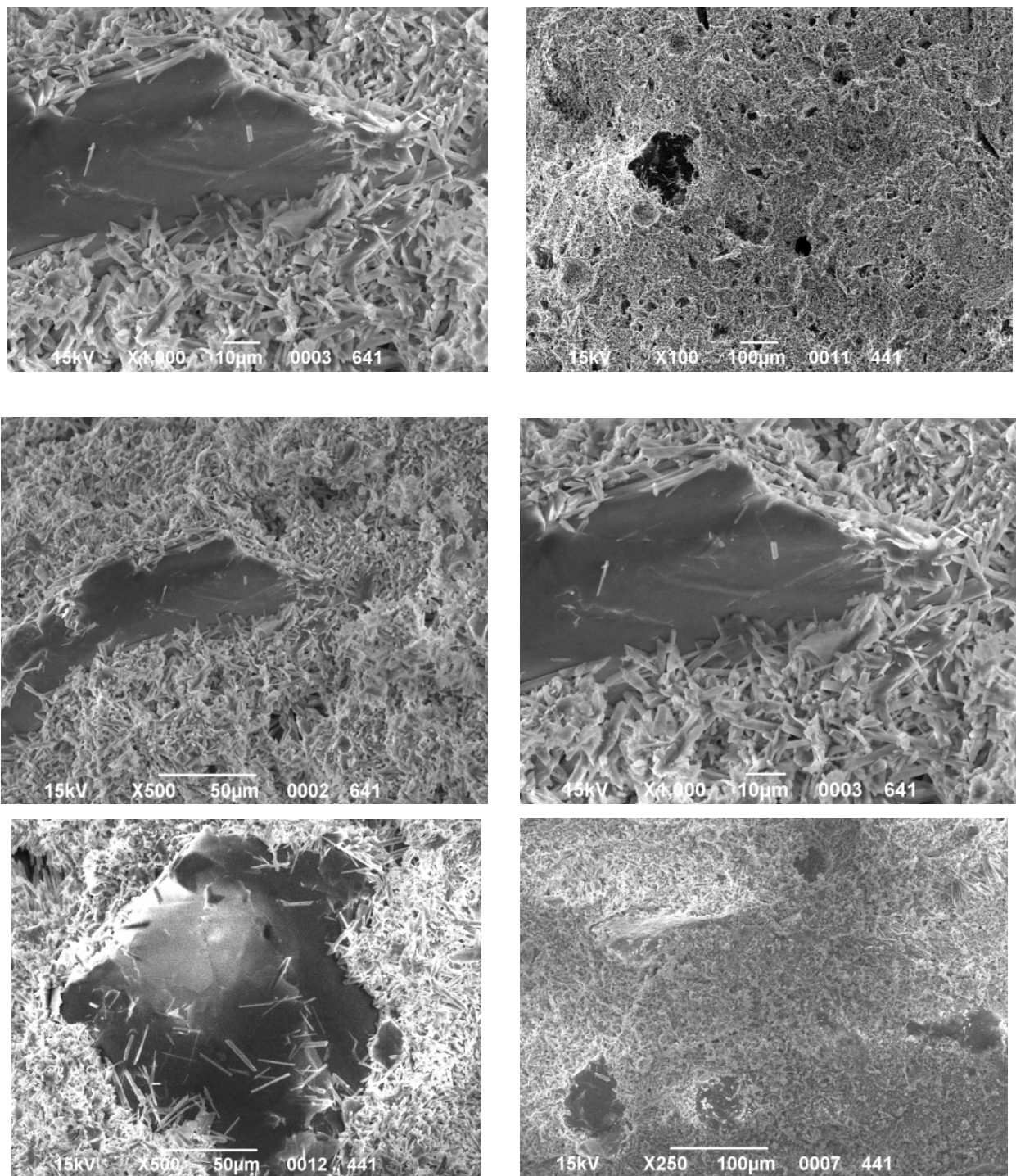


Рис. 4. Мікрофотографії гіпсових зразків з ТВП з розміром фракції 0,14 мм

На електронних фотографіях зразків з ТВП з розміром фракції 0,01 мм (рис. 5) бачимо відносно однорідний розподіл складу на площині відколу гіпсового

каменю. При більшому збільшенні спостерігається розгалужена будова ТВП та її безпосередній зв'язок з кристалами гіпсу (утворюють однорідну структуру).

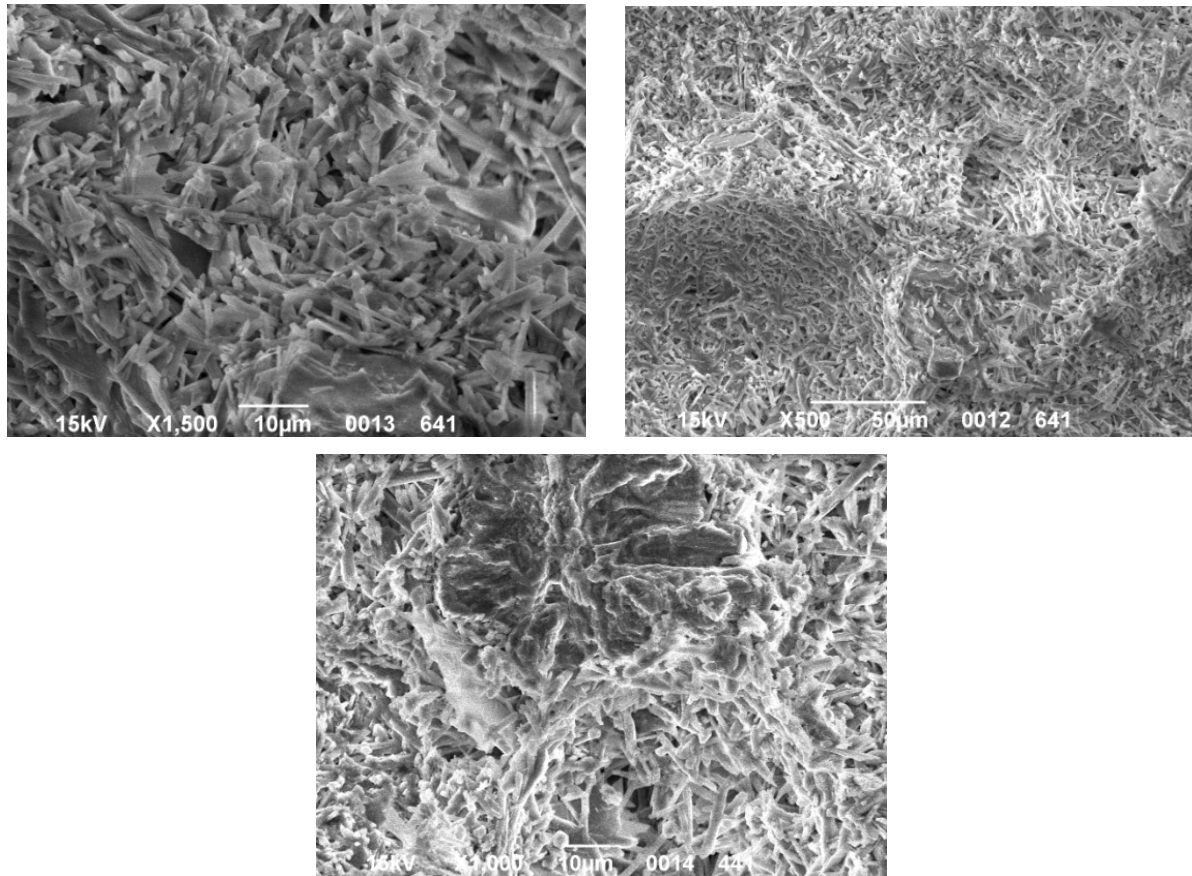


Рис. 5. Мікрофотографії гіпсових зразків з ТВП з розміром фракції 0,01 мм

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що подрібнення низьковипального вермикуліту до фракції 0,14 мм повністю не руйнує його просторових зв'язків і застосовувати його як добавку не доцільно, оскільки помітним є його неоднорідний розподіл по об'єму гіпсового каменю (рис. 6). Також можна побачити його неоднорідні зв'язки з кристалами гіпсу. ТВП, подрібнений до фракції 0,01 мм, показав однорідний розподіл по об'єму гіпсового каменю, а також безпосередній зв'язок з кристалами гіпсу, що помітно змінює структуру матеріалу. За допомогою методу електронної мікроскопії та випробувань на міцність було обрано фракцію ТВП 0,01 мм як добавку до гіпсового в'язучого.

Висновки. У результаті проведених досліджень встановлено можливість покращення властивостей гіпсового

каменю додаванням тонкодисперсного вермикулітового порошку. Показано, що уведення ТВП з розміром найбільш представницької фракції 0,01 мм у кількості 2 % від маси цементу дало змогу збільшити міцність при згині майже на 50 % і при стиску – на 30 %. Дослідження мікроструктури зразків методом скануючої електронної мікроскопії підтвердило утворення однорідної суцільної структури із щільним розташуванням кристалів гіпсу. Використання такого порошку як наповнювача гіпсових виробів є фактором, що значно підвищує ефективність виготовлених конструкцій за рахунок більшої міцності, поліпшення тепло-технічних показників та вогнетривкості споруд. Отже, перспективним напрямком для подальшого вдосконалення гіпсобетону є використання нового модифікованого в'язучого з різноманітними наповнюва-

чами з розміром до наночастинок включно, залучення в гідратаційні процеси новітніх активних мінеральних добавок або

ефективних поверхнево-активних речовин, сучасних суперпластифікаторів та інших хімічних добавок.

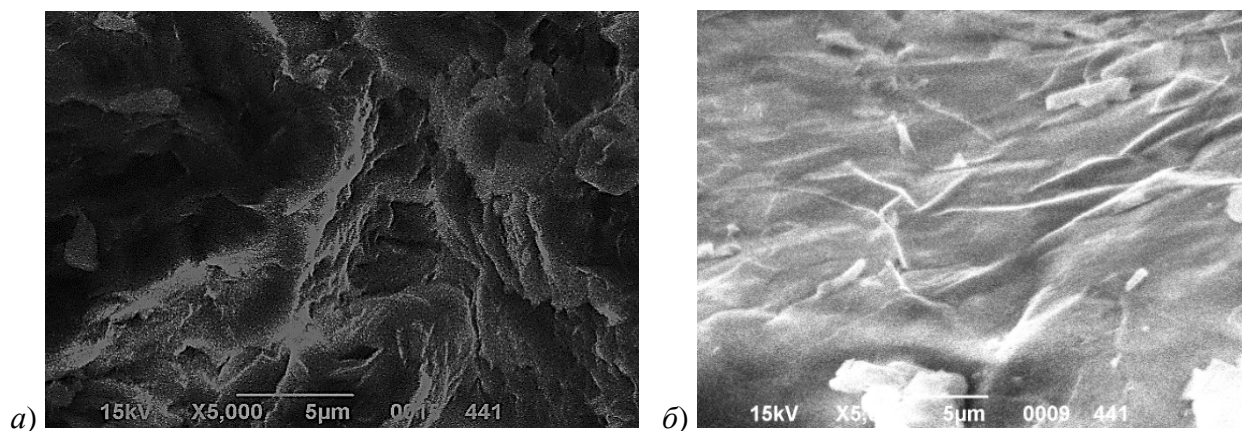


Рис. 6. Мікрофотографії гіпсового каменю з добавкою ТВП з розміром фракції 0,14 мм (а) і 0,01 мм (б)

Список використаних джерел

1. Alaa M. Rashad. Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 125. P. 53–62. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.019> (last access: 13.11.2019).
2. Swaminathan P., Bavitha B. Behaviour of concrete by replacing aggregates using vermiculite and insulator waste. *International Journal of Recent Trends in Engineering and Research*. 2019. Vol. 5 (1). P. 30–35. URL: <http://dx.doi.org/10.23883/ijrter.conf.20190322.004.vgvr1> (last access: 13.11.2019).
3. Schug B., Mandel K., Schottner G., Shmeliov A., Nicolosi V., Baese R., Pietschmann B., Biebl M., SEXTL G. A mechanism to explain the creep behavior of gypsum plaster. *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 98. P. 122–129. URL: [doi:10.1016/j.cemconres.2017.04.012](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.012) (last access: 13.11.2019).
4. Du Z., She W., Zuo W., Hong J., Zhang Y., Miao C. Foamed gypsum composite with heat-resistant admixture under high temperature: Mechanical, thermal and deformation performances. *Cement and Concrete Composites*. 2020. Vol. 108. P. 103549. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103549> (last access: 13.11.2019).
5. Schug, B., Mandel, K., Schottner, G., Shmeliov, A., Nicolosi, V., Baese, R., Förthner S., Pietschmann B., Biebl M., SEXTL G. Revealing the working principle of sodium trimetaphosphate as state of the art anti-creep agent in gypsum plaster. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 107. P. 182–187. URL: [doi:10.1016/j.cemconres.2018.02.025](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.025) (last access: 13.11.2019).
6. Wang Q., Jia R. A novel gypsum-based self-leveling mortar produced by phosphorus building gypsum. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 226. P. 11–20. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289> (last access: 13.11.2019).
7. Krejsová J., Doleželová M., Pernicová R., Svora P., Vimmrová A. The influence of different aggregates on the behavior and properties of gypsum mortars. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 92. P. 188–197. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.007> (last access: 13.11.2019).

8. Атинян А. О., Жигло А. А., Буханова Е. С. Энергосбережение при использовании теплоизоляционных стеновых материалов на основе гипсовых изделий. *Сучасні технології та методи розрахунку в будівництві*. 2016. Вип. 5. С. 345–350.

9. Атинян А. О., Буханова К. С., Трикоз Л. В., Камчатна С. М., Пустовойтова О. М. Вплив попередньої обробки на температуру випалу вермикуліту. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2019. Вип. 183. Р. 106–114. URL: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.183.2019.169875> (дата: 13.11.2019).

10. ДСТУ Б В.2.7-82:2010 Будівельні матеріали. В'язучі гіпсові. Технічні умови. Чинний від 2011-03-01. Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. 29 с.

Атинян Армен Овікович, канд. техн. наук, доцент кафедри технології будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства ім. О. М. Бекетова.

Тел.: (057) 707-31-10. E-mail: armen.atynyan@kname.edu.ua.

Буханова Катерина Сергіївна, аспірант Харківського національного університету міського господарства ім. О. М. Бекетова. Тел.: (057) 707-31-10. E-mail: kateryna.bukhanova@kname.edu.ua.

Трикоз Людмила Вікторівна, д-р техн. наук, професор кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту. Тел. (057)730-10-68. E-mail: lvtrikoz@ukr.net. ORCID 0000-0002-8531-7546.

Камчатна Світлана Миколиївна, канд. техн. наук, доцент кафедри вишукувань та проектування шляхів сполучення, геодезії та землеустрою Українського державного університету залізничного транспорту.

Тел. (057)730-10-69. E-mail: kamchatnayasn@gmail.com. ORCID 0000-0001-5711-4146.

Atynian Armen, PhD (Tech.), Associate Professor, Construction Technology and Building Materials Department, O.M. Beketov National University of Urban Economy. Tel. (057) 707-31-10. E-mail: armen.atynyan@kname.edu.ua.

Bukhanova Kateryna, Postgraduate Student, O.M.Beketov National University of Urban Economy. Tel. (057) 707-31-10. E-mail: kateryna.bukhanova@kname.edu.ua.

Trykoz Liudmyla, D. Sc. (Tech.), Professor, Building Materials and Structures Department, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel. (057)730-10-68. E-mail: lvtrikoz@ukr.net ORCID 0000-0002-8531-7546.

Kamchatnaya Svitlana, PhD (Tech.), Associate Professor, Location and Design of Railroad, Geodesy and Land Management Department, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel. (057)730-10-68.

E-mail: kamchatnayasn@gmail.com.

Статтю прийнято 02.12.2019 р.