

Чернышева Н. В., канд. техн. наук, доц.,
Агеева М. С., канд. техн. наук, доц.,
Эльян Исса Жамал Исса, аспирант,
Дребезгова М. Ю., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА НА МИКРОСТРУКТУРУ ГИПСОЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

ageevams@yandex.ru

В настоящее время большой интерес представляют материалы на основе композиционных гипсовых вяжущих. При этом особое внимание уделяется модификации таких вяжущих тонкодисперсными наполнителями.

В работе были исследованы свойства композиционных гипсовых вяжущих в зависимости от вида вводимой активной минеральной добавки, полученной из характерных сырьевых материалов стран Ближнего Востока. Установлено, что наибольшими прочностными характеристиками обладают вяжущие с использованием бетонного лома по сравнению с составами на кварцевом песке и цеолитовом туфе.

Ключевые слова: композиционные гипсовые вяжущие, бетонный лом, цеолитовый туф, активная минеральная добавка

В настоящее время большой интерес представляют материалы на основе композиционных гипсовых вяжущих с тонкодисперсными наполнителями в сочетании их с другими добавками. В связи с этим первостепенное внимание уделяется факторам, связанным с тонкодисперсным состоянием вещества на всех этапах жизненного цикла композита.

Большинство композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) и изделий на их основе получают из смеси, состоящей из гипсового вяжущего (ГВ), портландцемента, активной минеральной добавки и воды, способной быстро схватываться и затвердевать.

Структура получаемого камневидного тела формируется в результате гидратации гипсового вяжущего и портландцемента. До настоящего времени процесс гидратации гипсосодержащих вяжущих является предметом многих исследований [1-4], информация по этому вопросу очень противоречива. Так, при введении минеральных добавок различного генезиса большое значение имеет их дисперсность и знак заряда.

Известно [5], что наполнитель, имеющий высокую удельную поверхность, вследствие «ассиметрии строения поверхности дисперсной частицы образует слой адсорбированной воды, структурированной и поляризованной, с повышенной плотностью и пониженной диэлектрической проницаемостью». В таком слое будет происходить интенсивная кристаллизация растворенного вещества. При этом предполагается, что поляризация молекул воды приводит к упорядочиванию структуры кристаллогидратных новообразований с последующим повышением физико-механических свойств вяжущих матриц.

Исходя из современных представлений ме-

ханизма твердения гипсоцементно-кремнеземистых систем, для обеспечения их долговечности необходимо соблюдать следующие условия:

- обеспечение связывания большей части алюминатов с гипсом с образованием этtringита в начальный период твердения системы с одновременным повышением степени гидратации портландцемента, например, механохимической активацией;

- поддержание концентрации гидроксида кальция на требуемом уровне в процессе твердения для обеспечения условий образования различных гидратных новообразований, в том числе низкоосновных гидроалюминатов кальция.

Количество кремнеземистых добавок (КД) должно соотноситься с количеством портландцемента и его минеральным составом, а связывание гидроксида кальция кремнеземом добавок должно происходить как в первоначальный период структурообразования, так и при длительном твердении. Целесообразно использовать тонкодисперсные наполнители с отрицательным зарядом поверхности.

Большой интерес как объект исследований и утилизации техногенного сырья представляет использование переработанного бетонного лома в качестве минеральной добавки в составе композиционного гипсового вяжущего. В ранее проведенных исследованиях [6] установлена целесообразность использования бетонного лома для получения наполнителя цементных систем.

Отмечается, что его вяжущая часть состоит из гидросиликатов кальция группы C_2SH_2 по номенклатуре Богда, гидроксида кальция и

остатков негидратированных клинкерных минералов, в основном белита. Этот материал обладает заметными вторичными вяжущими свойствами. При этом, чем «моложе» бетон, из которого получен бетонный лом, тем сильнее выражены его вторичные вяжущие свойства.

В данной работе в качестве минеральной добавки в составе композиционного гипсового вяжущего использовали сырьевые материалы стран Ближнего Востока (бетонный лом, кварцевый песок, цеолитный туф).

Для активации процессов гидратации композиционного гипсового вяжущего в лабораторной шаровой мельнице осуществляли помол минеральных добавок до удельной поверхности

500 м²/кг, с последующим перемешиванием с портландцементом и гипсовым вяжущим, совмещенным с кратковременным помолом.

Введение минеральных добавок в гипсоцементные композиции позволяет влиять на этапы твердения и способствовать изменению конечных свойств материала.

Методами ДТА, РФА и электронной микроскопии изучали фазовый состав и структуру гипсоцементной матрицы с различными минеральными добавками (состав вяжущего, % по массе: гипсовое вяжущее - 60, портландцемент - 20, минеральная добавка - 20) в возрасте 2 час., 14 и 28 суток.

Таблица 1

Состав и свойства композиционных гипсовых вяжущих с минеральными добавками бетонного лома, туфа, кварцевого песка

№ п/п	Состав КГВ, % по массе					В/В	Распльв, мм	R _{сж} , МПа		
	Г	Ц	Туф	Бетонный лом	Молот. песок			2 часа	7 суток	28 суток
1	60	20	-	20	-	0,45	110	4,42	18,61	28,1
2	60	20	20	-	-	0,45	185	3,62	11,81	21,3
3	60	20	-	-	20	0,45	120	3,94	14,21	24,8

Для исследования микроструктуры был использован растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3, с проведением одновременно рентгеновского микроанализа (рис. 4), что позволяет существенно повысить информативность полученных результатов. Анализ микроструктуры показал, что на ранней стадии гидратации (через 2 часа) в композициях с бетонным ломом образуются новообразования толщиной в 1-2 мкм, которые, судя по данным микроанализа и характерной морфологии, можно отнести к кристаллам гипса и С-S-H-гелю (рис. 1), в основном имеющему переменный состав и аморфную природу. В его структуре выявлены также слабо закристаллизованные области, обозначаемые как С-S-H(I) и С-S-H(II).

В композициях с туфом образуется рыхлая, пористая структура с крупными кристаллами двуводного гипса (рис. 2), в композициях КГВ с кварцевым песком – наблюдается структура материала, аналогичная композициям с туфом. Несколько позднее, через 7 суток наблюдаются сросшиеся кристаллы гипса, находящиеся в стадии геометрического отбора растущих кристаллов.

В порах всех образцов обнаружено скопление игольчатых кристаллов, которые вырастают из матрицы С-S-H-геля, и, пронизывая поры, увеличивают число контактов, гидросиликаты кальция приобретают морфологию дендритоподобных образований, создающих уплотненную

оболочку вокруг частиц гипса (рис. 2,3-б). За счет гидросиликатов такой морфологии гипсоцементный камень приобретает прочность. Однако, в композициях с бетонным ломом имеющиеся поры практически полностью зарастают мелкими кристаллами гидросиликатов кальция, выполняющими армирующую функцию, по сравнению с образцами двух других составов.

К 28 суткам оболочка гидросиликатов становится достаточно толстой, частицы объединяются в непрерывную структуру, с упрочненными связями между кристаллами гипса. Результаты испытаний на прочность затвердевших образцов (табл. 1) доказывают положительное влияние тонкодисперсных продуктов дробления бетона в составе КГВ.

Также был проведен микроанализ образцов тех же составов на растровом электронном микроскопе (рис. 4). Анализ такого рода осуществлялся с помощью энергодисперсионного анализатора путем измерения энергии (или длины волны) и интенсивности рентгеновского излучения, генерируемого при бомбардировке образца сфокусированным электронным пучком. Квант рентгеновского излучения, попадая на детектор, преобразуется в электрический импульс и величина этого импульса строго фиксирована. В детектор попадает лишь малая часть квантов, но они отражают весь энергетический спектр. Образцы были напылены тонким слоем проводящего материала для того, чтобы обеспечить хо-

рошую электропроводность и заземление. При выполнении микроанализа образцов в качестве материала покрытия (напыления) использовался углерод. Сделанные выше выводы подтверждаются результатами микроанализа Спектры 1, 7,

13 характеризуют состав в конкретной точке микрозондирования, тогда как спектры 2, 9, 14 показывают усредненный состав химических элементов в образцах (табл. 2).

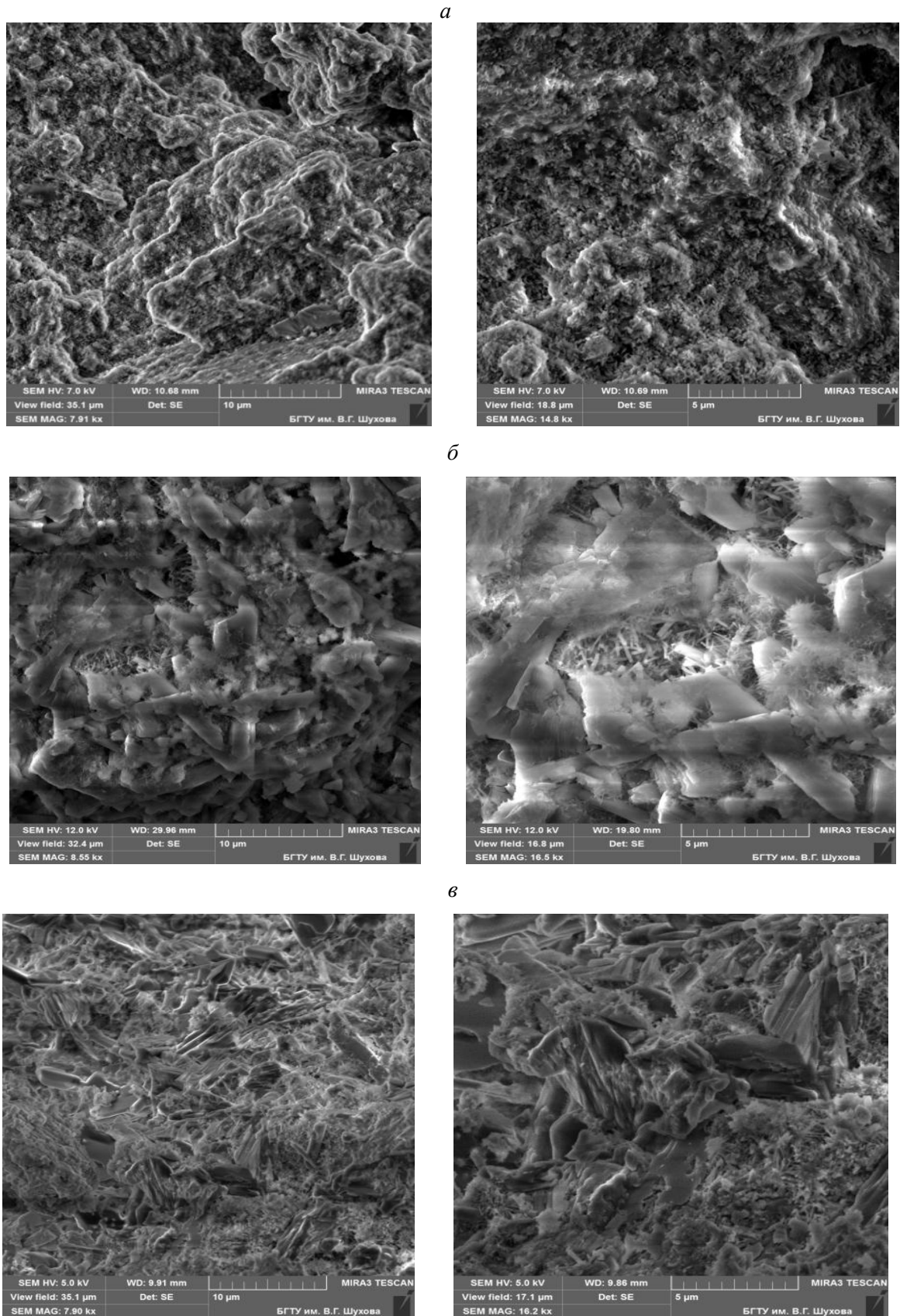


Рис. 1. Микроструктура затвердевшего КГВ с отходами молотого бетона:
 а – через 2 час; б – через 7 сут; в – через 28 сут

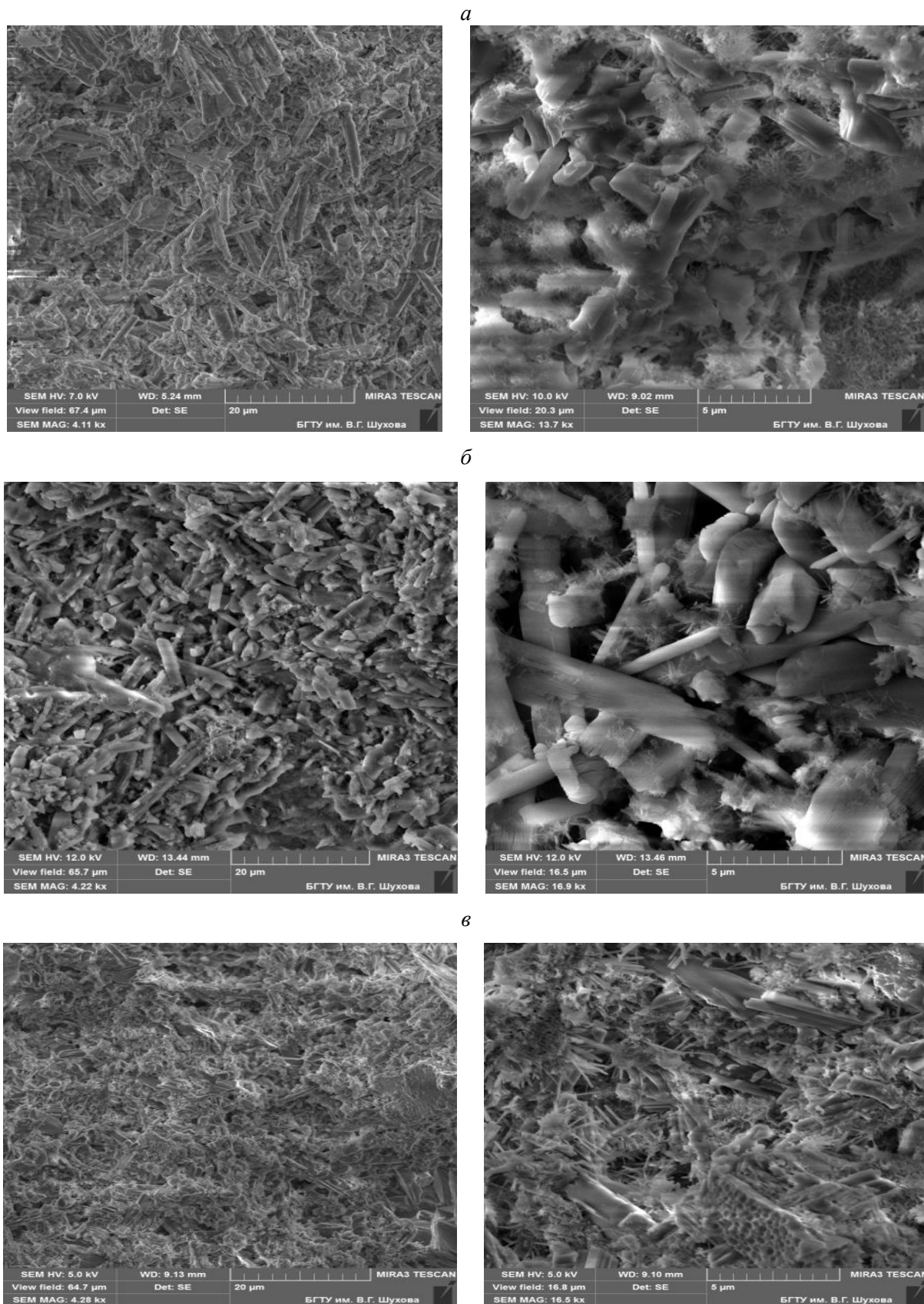
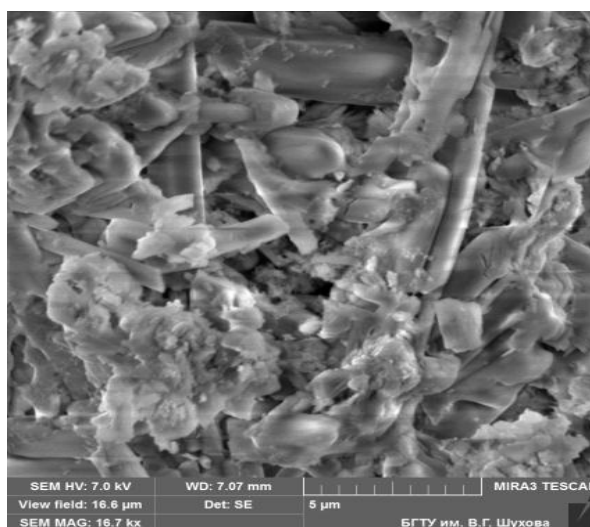
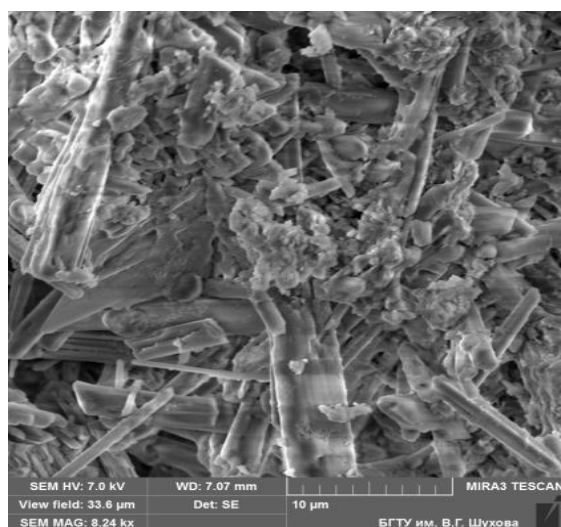
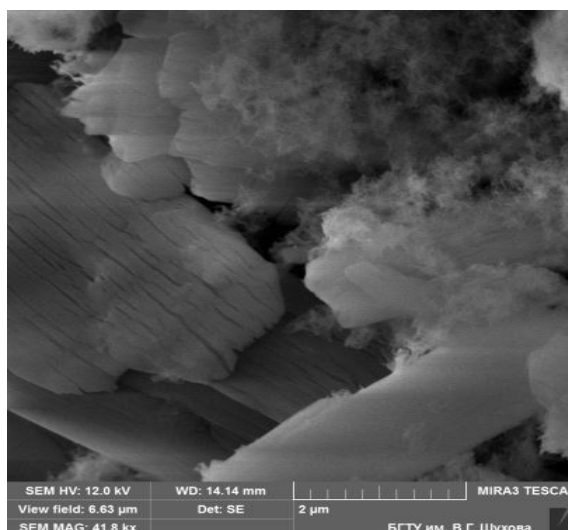
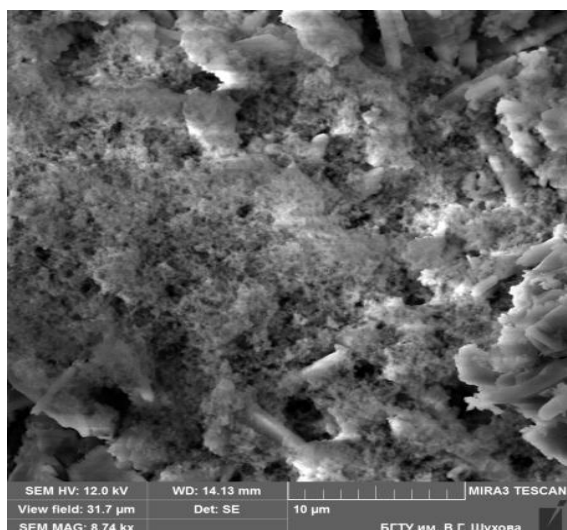


Рис. 2. Микроструктура затвердевшего КТВ с туфом:
 а – через 2 час; б – через 7 сут; в – через 28 сут

a



б



в

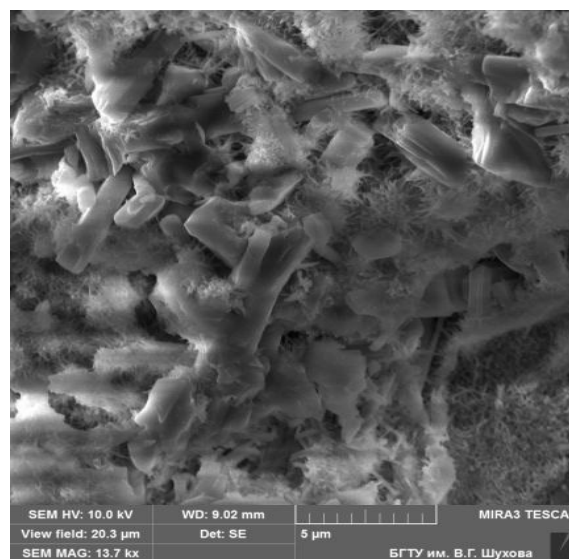
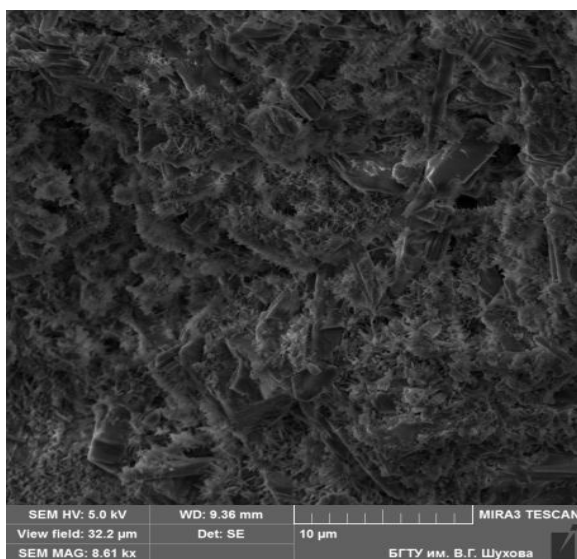


Рис. 3. Микроструктура затвердевшего КГВ с молотым песком
a – через 2 час; *б* – через 7 сут; *в* – через 28 сут

Таблица 2

Состав продуктов гидратации КГВ с минеральными добавками разного генезиса в точках микрозондирования (указаны на рис. 4)

Элементный состав	Содержание элементов, масс.%, в точках микрозондирования					
	с отходами молотого бетона		с туфом		с кварцевым песком	
	1	2	7	9	13	14
O	22,85	60,70	41,06	57,49	41,97	50,87
Si	3,31	3,65	21,80	3,56	5,25	2,71
Ca	48,55	20,06	14,12	23,74	35,68	27,82
Fe	-	1,25	4,60	-	-	-
Mg	-	0,33	1,70	-	-	-
S	24,16	12,49	1,69	14,05	14,65	18,60
Na	-	0,48	-	-	-	-
K	1,13	-	4,88	0,44	-	-
Al	-	1,04	10,15	0,73	-	-

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена возможность управления морфологией новообразований в

формирующейся гипсоцементной матрице применением минеральных добавок различного генезиса.

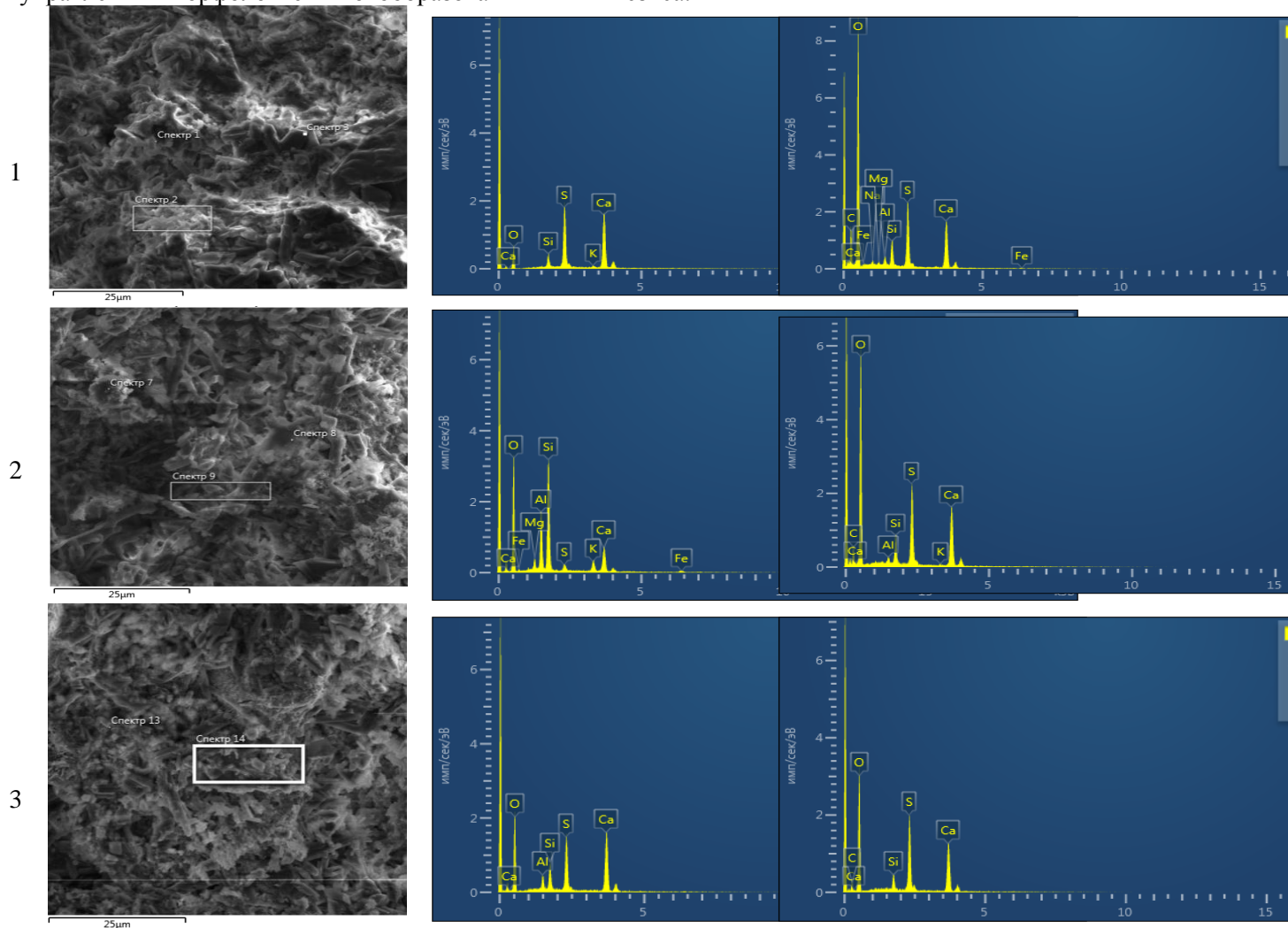


Рис. 4. Продукты гидратации затвердевшего КГВ с отходами молотого бетона(1), с туфом (2), с кварцевым песком (3) в точках микрозондирования

Наибольшими прочностными характеристиками обладают композиты с минеральной добавкой тонкомолотых отходов бетонного лома. В композитах с бетонным ломом происходит формирование протяженных упорядоченных структур с плотной упаковкой новообразований

с мелкокристаллической структурой ($\leq 0,1 \mu\text{km}$) предположительно гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, гидроаллюмо-ферритов кальция и двухводного сульфата кальция как результат твердения портландцемента и полуводного гипса. Наблюдается образование гидрокар-

боалюминатов кальция, содержащих в своей формуле ионы CO_3 типа $\text{Ca-Al}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также увеличение контактной поверхности между кристаллогидратными новообразованиями, что приводит к повышению прочностных показателей материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1.Коровяков В.Ф. Перспективы производства и применения в строительстве водостойких гипсовых вяжущих и изделий // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 67–68.

2.Клименко В.Г., Балахонов А.В. Рентгенофазовый анализ гипсового сырья различного

генезиса и продуктов его термообработки // Известия вузов. Строительство. 2009. №10. С. 26–31.

3.Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем / В.В Строкова, А.В Череватова, И.В Жерновский, Е.В Войтович // Строительные материалы. 2012. №7. С. 9–11.

4.Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г. Процессы структуро-образования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. №4. С. 3–11.