

Плугін А.А., Борзяк О.С., Єфіменко А.С.*Український державний університет залізничного транспорту
(пл. Фейєрбаха, 7, Харків, 61050, Україна; e-mail: plugin_aa@kart.edu.ua)***Фішер Х.-Б.,***БауХаус університет**(Geschwister-Scholl-Straße 8, 99423 Weimar, Німеччина; e-mail: hans-bertram.fischer@uni-weimar.de)***ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ПРОЦЕСИ
СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ГІПСОВОГО КАМЕНЮ**

Робота присвячена розкриттю механізму впливу мінеральних добавок на структуроутворення і водостійкість гіпсу на прикладі меленого доменного гранульованого шлаку і нанодисперсного глинозему. Встановлено, що для підвищення водостійкості будівельного гіпсу доцільно вводити в нього наповнювач з негативним поверхневим зарядом і мікронаповнювач з позитивним поверхневим зарядом. При цьому формується структура, що характеризується максимально можливою кількістю електрогетерогенних контактів. Наповнювач та мікронаповнювач забезпечують максимальний захист кристалів гіпсу від контакту з водою та їх розчинення.

Ключові слова: двоводний гіпс, структура, водостійкість, мікронаповнювач, доменний шлак, глинозем.

Вступ. Гіпсові матеріали - високоефективні екологічні матеріали, які характеризуються достатньою міцністю та високою довговічністю. Проте їх низька водостійкість, яку часто пояснюють досить високою розчинністю гіпсу-двогідрату, обмежує галузь застосування гіпсових матеріалів вузькими границями умов експлуатації. Підвищення водостійкості гіпсових матеріалів значно розширить галузь їх застосування. Водостійкість гіпсових в'язучих можливо підвищити їх сполученням з гідравлічними в'язучими або уведенням мінеральних добавок. Проте авторам невідомі переконливі пояснення механізму впливу мінеральних добавок на водостійкість гіпсу і його розкриття залишається актуальним завданням.

Мета дослідження – розкриття механізму впливу мінеральних добавок на структуроутворення і водостійкість гіпсу на прикладі меленого доменного гранульованого шлаку і нанодисперсного глинозему.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Як відомо [1, 2], властивості матеріалів на основі неорганічних в'язучих обумовлені наявністю електростатичної взаємодії подвійних електричних шарів структурних елементів. Міцність та водостійкість гідравлічних в'язучих визначається міцними електрогетерогенними контактами між частинками з протилежними

поверхневими зарядами. Повітряні в'язучі складаються з елементів, що мають односторонні поверхневі заряди, тому їх міцність та водостійкість визначається електрогетерогенними контактами зі сою міжмолекулярною взаємодією.

Регулювання процесів структуроутворення в гіпсовому камені можливе за умови введення наповнювачів різного складу та ступеня дисперсності [3-7]. У [3, 4] рекомендовано вводити до складу гіпсу наповнювачі та мікронаповнювачі з визначеними поверхневими властивостями для створення міцних та водостійких електрогетерогенних контактів. Так, у [4] розроблено умовні (ідеалізовані) схеми (моделі) структури гіпсу з добавками (рис. 1) та обґрунтовано доцільність уведення в гіпс наповнювача, частинки якого мають негативний поверхневий заряд та середній розмір більший, ніж середній розмір кристалів гіпсу. Таким наповнювачем може бути мелений доменний гранульований шлак. Для захисту торцевих граней кристалів гіпсу-двогідрату від розчинення запропоновано вводити мікронаповнювач, що має також негативний поверхневий потенціал та середній розмір часток не більше 0,2 середнього розміру часток наповнювача (рис. 1, б).

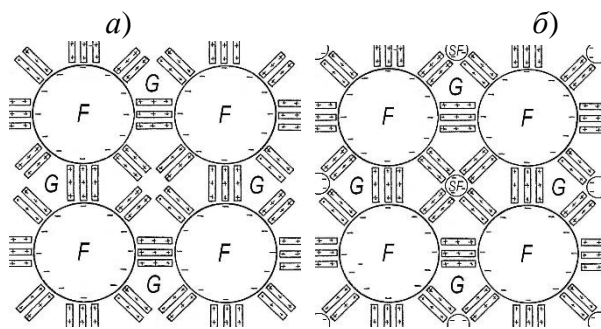


Рис. 1. Умовна схема структури гіпсового каменю *G* з наповнювачем *F* (а) та наповнювачем *F* і мікронаповнювачем *SF* (б) [4]

Враховуючи кристалічну будову гіпсу [8], в [6, 7] встановлено, що грані кристалогідратів гіпсу-двогідрату мають різний за знаком рівноважний електроповерхневий потенціал і відповідний поверхневий заряд: подовжні – позитивний, торцеві – негативний. Виходячи з цього умовні схеми рис. 1 не дозволяють переконливо розкрити механізм впливу мінеральних добавок на водостійкість гіпсу.

Матеріали і методи досліджень

В експериментальних дослідженнях застосовували гіпс будівельний марки Г-10 (далі гіпс), мелений доменний гранульований шлак ПАТ «МК «Азовсталь» (далі шлак), нанодисперсний глинозем. Поверхневий електричний заряд зерен шлаку - негативний, частинок нанодисперсного глинозему - позитивний.

Розкриття механізму впливу мінеральних добавок на структуроутворення і водостійкість гіпсу здійснювали шляхом теоретичних досліджень, моделюючи структуру гіпсового каменю з мінеральними добавками з урахуванням знаку поверхневого заряду кристалів гіпсу, зерен шлаку і частинок нанодисперсного глинозему.

Для підтвердження результатів теоретичних досліджень здійснювали електронно-мікроскопічні дослідження структури гіпсового каменю з мінеральними добавками. Для цього із суміші компонентів виготовляли зразки гіпсового каменю, варіюючи вміст гіпсу *G* від 100 до 20 %, наповнювача – шлаку (filler *F*) – від 0 до 80 %, мікронаповнювача – нанодисперсного глинозему (subfiller *SF*) – від 0 до 6 %. Зі зразків гіпсового каменю робили відколи, які досліджували за допомогою скануючого

електронного мікроскопу Philips XL 30 ESEM-FEG в інституті будівельних матеріалів ім. Ф.А. Фінгера Веймарського архітектурно-будівельного університету. Електронно-мікроскопічні знімки (ЕМЗ) отримували за напруги 15 кВ зі збільшенням $\times 300$, $\times 1000$ і $\times 2000$.

Результати досліджень та їх обговорення

Нові дані про різний за знаком поверхневий заряд граней кристалогідратів гіпсу дозволили удосконалити умовні схеми структури гіпсу з мінеральними добавками (рис. 2). На рис. 3 наведені результати електронно-мікроскопічних досліджень.

На рис. 2, а, б наведено схеми структури гіпсового каменю з наповнювачем, що має негативний поверхневий заряд. Кристали гіпсу-двогідрату прилягають до поверхні зерен наповнювача подовжніми гранями, утворюючи з ними електрогетерогенні контакти, що підтверджується ЕМЗ рис. 2, д, е. У разі раціонального кількісного співвідношення гіпсу та шлаку формується досить щільна структура кристалів гіпсу-двогідрату, які прилягають один до одного під великими кутами, утворюючи електрогетерогенні контакти.

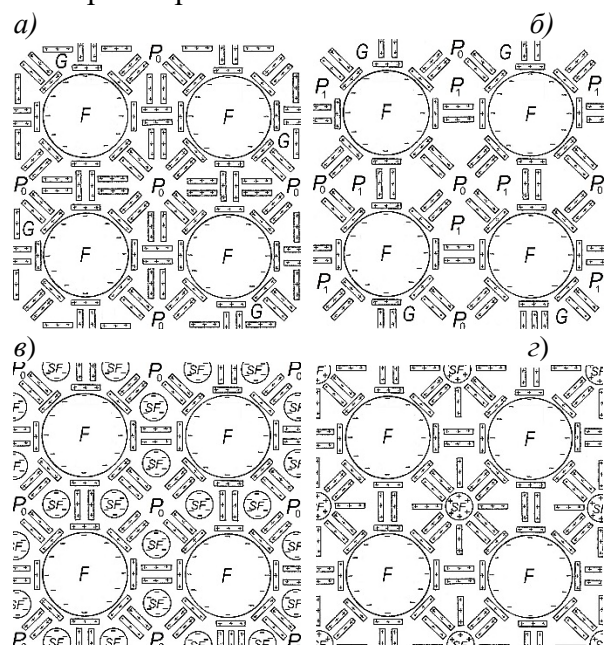


Рис. 2. Умовна схема структури гіпсового каменю (*G*) з наповнювачем (*F*): а – з раціональним співвідношенням вмісту гіпсу і наповнювача; б – з дефіцитом гіпсу-півгідрату; в – з мікронаповнювачем з негативним поверхневим зарядом (*SF*); г – з мікронаповнювачем з позитивним поверхневим зарядом (*SF*⁺)

Переважно саме таке взаємне розташування кристалогідратів проглядається на ЕМС рис. 3, в–е. Проте у центрі міжзернових пустот між зернами шлаку слід очікувати утворення пор (P_0 на рис. 2, а, б), доступних для води і для розчинення кристалів з торців. У разі дефіциту гіпсу-двогідрату пори можуть утворюватись і у прошарках між зернами наповнювача (P_1 на рис. 2, б), ще знижуючи водостійкість каменю. Наявність таких круглих пор проглядається на ЕМЗ каменю без мікронаповнювача рис. 3, а, в.

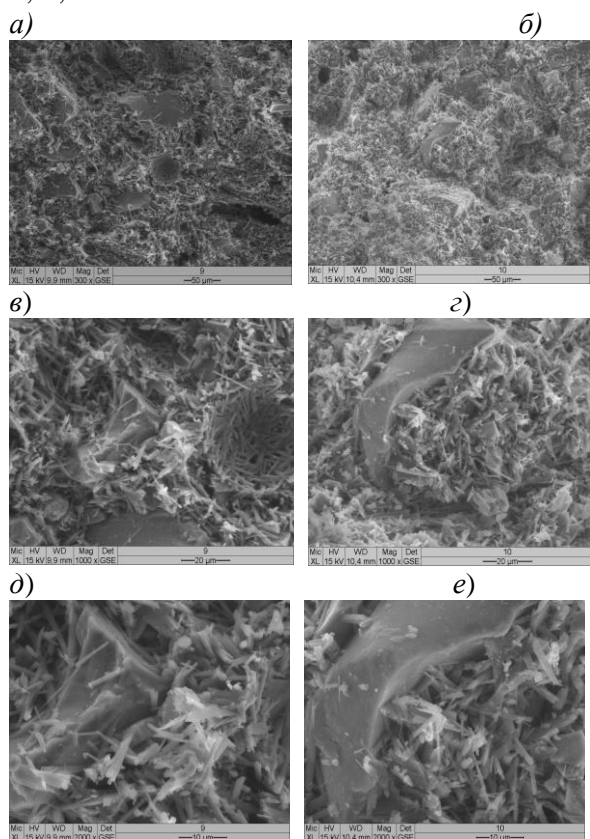


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю, $\text{Ш}/(\text{Г}+\text{Ш})=0,4$; а, в, д – без мікронаповнювача; б, г, е - з мікронаповнювачем – нанодисперсним глиноземом, $MH=0,02$. $\times 300$ (а, б), $\times 1000$ (в, г), $\times 2000$ (д, е)

Уведення мікронаповнювача з негативним поверхневим зарядом [4] або застосування поліфракційного наповнювача призводить до заповнення пор P_1 його частинками (рис. 2, в), зниження пористості, підвищення водостійкості. Проте пори P_0 ці частинки не заповнюють, тому водостійкість підвищується обмежено.

Уведення мікронаповнювача з позитивним поверхневим зарядом (нанодисперсного глинозему) призводить до заповнення його частинками пор P_0 (рис. 2, з) і вже суттєвого збільшення водостійкості. Це підтверджується меншою кількістю пор на ЕМЗ гіпсового каменю з наповнювачем і мікронаповнювачем, а також наявністю на них агрегатів-сферолітів із кристалів гіпсу-двогідрату, які могли утворитись навколо частинок мікронаповнювача як центрів кристалізації (рис. 3, з, е).

Результати теоретичних та електронно-мікроскопічних досліджень підтверджені також результатами дослідження міцності та водостійкості гіпсового каменю з мінеральними добавками, згідно з якими максимальні значення міцності та водостійкості показали зразки з добавкою нанодисперсного глинозему [9].

Таким чином, для підвищення водостійкості будівельного гіпсу доцільно увести в нього наповнювач, що має негативний поверхневий заряд, у сполученні з мікронаповнювачем, що має позитивний поверхневий заряд. Наповнювач як структуроутворюючі частинки забезпечує формування структури гіпсового каменю як композиційного матеріалу, а мікронаповнювач забезпечує заповнення міжзернових пустот між структуроутворюючими частинками щільними агрегатами-сферолітами із кристалів гіпсу-двогідрату. Така структура характеризується максимально можливою кількістю електрогетерогенних контактів, а наповнювач та мікронаповнювач разом забезпечують максимальний захист кристалів гіпсу-двогідрату, особливо їх торцевих граней, від контакту з водою та їх розчинення.

Висновки та рекомендації. В результаті моделювання структури гіпсового каменю з мінеральними добавками з урахуванням електроповерхневих зарядів частинок шлаку та нанодисперсного глинозему та електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що для підвищення водостійкості будівельного гіпсу доцільно увести в нього наповнювач з негативним поверхневим зарядом і мікронаповнювач з пози-

тивним поверхневим зарядом. Вони забезпечують формування щільної структури гіпсового каменю як композиційного матеріалу з максимально можливою кількістю електрогетерогенних контактів, в якій кристали гіпсу-двогідрату, особливо їх торцеві грані, максимально захищені від контакту з водою та розчинення.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пługин, 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. Пługин, А.А. Пługин, О.А. Калинин, С.В. Мирошниченко, Д.А. Пługин, А.С. Кагановский, Ал.А. Пługин, О.В. Градобоев; под ред. А.Н. Плугина. – Київ: Наукова думка, 2012. – 224 с.
2. Пługин А.Н. Механизм структурообразования и дегидратации гипсовых вяжущих / А.Н. Пługин, Х.-Б. Фишер, А.А. Пługин, К.А. Рапина // Зб. наук. праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2010.- Вип.115.- С.5-22.
3. 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.
4. 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. – NP21. – P.435-443.
5. Zavadskaya L.V. Change of Structure and Strength of Gypsum at Adding Disperse Mineral Additives / L.V. Zavadskaya, G.I. Berdov // Hellenic European Research: International Journal of Computer Mathematics and its Applications. – 2016 – Vol. 2640. – Issue: 01. – P. 86-93.
6. Структура и прочность гипсового камня: развитие представлений о структуре / А.Н. Пługин, А.А. Пługин, Ю.Г. Гасан, Е.Н. Червенко // Зб. наук. праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2013.- Вип.138.- С.125-136.
7. Пługин А.А. Повышение водостойкости гипса добавками микронаполнителей //

А.А. Пługин, С.В. Воронин, О.С. Борзяк, А.С. Ефименко // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2016. – №2(84). – С.239–242.

8. Mandal, P.K. Anion water in gypsum (CaSO₄·2H₂O) and hemihydrate (CaSO₄·1/2H₂O) / Mandal, Pradip K., Mandal, Tanuj K. // Cement and Concrete Research. – 2002. – No32. – P.313–316.
9. Пługин А.А. Підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих нанодисперстними мінеральними добавками // А.А. Пługин, Х.-Б. Фишер, О.С. Борзяк, А.С. Ефименко, А.А. Жигло / Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – Харків, 2017. – Вип.171. – С. 37-43.

Пługин А.А., Фишер Х.-Б., Борзяк О.С., Ефименко А.С. ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ГИПСОВОГО КАМНЯ. Работа посвящена раскрытию механизма влияния минеральных добавок на структурообразование и водостойкость гипса на примере молотого доменного гранулированного шлака и нанодисперсного глинозема. Установлено, что для повышения водостойкости строительного гипса целесообразно вводить в него наполнитель с отрицательным поверхностным зарядом и микронаполнитель с положительным поверхностным зарядом. При этом формируется структура, характеризующаяся максимально возможным количеством электрогетерогенных контактов. Наполнитель и микронаполнитель обеспечивают максимальную защиту кристаллов гипса от контакта с водой и их растворения.

Ключевые слова: двухводный гипс, структура, водостойкость, микронаполнитель, доменный шлак, глинозем.

Plugin A.A., Fisher H.-B., Borziak O.S., Iefimenko A.S. INFLUENCE OF MINERAL FILLERS ON THE PROCESSES OF STRUCTURAL FORMATION OF GYPSUM STONE. The work is devoted to the disclosure of the mechanism of the effect of mineral additives on the structure formation and water resistance of gypsum on the example of ground blast-furnace granular slag and nanodispersed alumina. It is found that to increase the water resistance of building gypsum, it is advisable to introduce into it a filler with a negative surface charge and a microfiller with a positive surface charge. At the same time, a structure is formed that is characterized by the maximum possible number of electro-heterogeneous contacts. Filler and microfiller ensure maximum protection of gypsum crystals from contact with water and their dissolution.

Keywords: gypsum dihydrate, structure, water resistance, microfillers, blast-furnace slag, alumina.