

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Дерев'яно¹ В.М., Мороз² Л.В., Мороз³ В.Ю.

²Дніпровський державний аграрно-економічний університет

^{1,3}ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури»

Summary. The article deals with the issues of structure formation of gypsum binders. The article focuses on the processes of crystal formation, the growth of crystals and the resulting stresses. Keywords: gypsum binder, crystals, stress, structure, strength.

Актуальність. Серед критеріїв оцінювання в'язучих речовин є властивості, які визначають ефективність їх застосування. В наслідок процесів гідратації, тужавлення та в деяких випадках обробки утворюється певна структура композита, що отриманий на основі в'язучого. Логічна схема цього процесу для композитів може бути представлена у вигляді: «початкові матеріали – склад – структура». Саме тому метою наукових досліджень при виробництві мінеральних в'язучих речовин найчастіше є отримання композицій з певними властивостями. Одним із напрямків досліджень є дослідження впливу поверхнево активних речовин (ПАР) на основні властивості в'язучого. Існує багато робіт, що ілюструють вплив різновиду ПАР на основні властивості та формування структури матеріалу, однак механізм процесу гідратації залишається недостатньо вивченим, особливо в частині дослідження поверхневої енергії кристалів, яка впливає на їх морфологію.

Мета досліджень. Дослідження процесів структуроутворення гіпсових в'язучих з метою прогнозування та покращення властивостей матеріалів на їх основі.

Основний матеріал. В зв'язку з тим що технологічний процес виробництва є багатостадійним, відповідно збільшується кількість критеріїв, а саме технологічних, котрі забезпечують формування необхідної структури.

Великий вклад у розвиток теорії твердіння та процесів гідратації, а також структуроутворення гіпсових в'язучих внесли Ребіндер П.А.,

Сегалова Е.Е., Полак А.Ф., Виродов И.П., Ратінов В.Б., Будников П.П., Пашенко А.А., Бабушкін В.И., Ушеров-Маршак А.В., Мчедлов-Петросян О.П., Рунова Р.Ф., Кривенко П.В. та інші.

Процеси твердіння гіпсових в'язучих вивчалися і пізніше багатьма вченими. Найбільше вони схиляються до змішаної схеми гідратації гіпсових в'язучих, що поєднує теорію Ле-Шательє (з розчиненням частини речовини у воді та його гідратацією з наступним переходом в осад гідрату) та теорію В Міхаеліса і А. А. Байкова (з прямим приєднанням води до твердої фази). При цьому пряме приєднання води тим частіше, чим більш реакційноздатніша речовина при взаємодії з водою, чим більша зовнішня та внутрішня поверхня його частинок, чим менше води в суміші з в'язучим та чим вища температура суміші. Такі припущення можна знайти в роботах П.Ф. Ринді, М.А. Сорочкина, А.Ф. Щурова, В Кронерта та П Хауберта [1-6].

Також П. П. Будников, П. А. Ребіндер, Е. Е. Сегалова та інші вважають, що утворення структури тверднучого гіпсового в'язучого можна описати двома етапами. На першому етапі формується каркас кристалізаційний з виникненням контактів зростання, а на другому етапі відбувається обростання існуючого каркасу за рахунок росту його складових. Формування міцності такої системи відбувається за рахунок міцності структури та впливу розтягуючи напружень, що виникають в процесі росту кристалів. Швидкість розчинення в'язучого впливає на ступінь перенасичення розчину у рідкій фазі, що в свою чергу формує кінцеву міцність системи. Зменшення напружень можливе за умови виникнення нових зародків кристалів та контактів між ними, але напруження зростають в процесі росту кристалів [1-6].

В. П. Балдін [7] вважає, що наявність різного роду дефектів структури впливає на енергетичну неоднорідність частинок в'язучого. В цьому випадку кисневі групи є активними центрами з ненасиченими валентними зв'язками. Це додає реакційної здатності матеріалу. Автори [5] зазначають, що термодинамічним аналізом доведено, що на гідрофільній поверхні молекули води адсорбуються локалізовано, відповідно і центри кристалізації дігідрату виникають локально. Перехід напівгідрату в двогідрат відбувається в області капілярної конденсації при відносній вологості більше 80%.

Гідратація напівгідрату кальцію це екзотермічна реакції внаслідок якої виділяється близько 133 кДж на 1 кг в'язучого. При цьому температура тужавіючої суміші залежить від якості в'язучого (наявності домішок, умов отримання, тонини помелу тощо). Збільшення температури можна вважати порівняно невеликим так як температура суміші не перевищує 40-50 °С. Кристали дігідрату, що

утворюються внаслідок гідратації напівгідрату сульфату кальцію, переплетені один з одним, частково зрощені та створюють первинний кристалізаційний каркас [8].

Актуальність досліджень, що спрямовані на розширення сфери застосування гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури різноманітними добавками не викликає сумніву. Та наявність надлишкової води, що попадає до суміші в процесі гідратації, та утворює прошарки води між шарами тверднучої речовини на кристалічному рівні, призводить до формування порової структури затверділого каменю. Існує думка, що при проникненні молекул води до міжкристалічних порожнин виникають розклинюючі напруження. При цьому велика розчинність гіпсу у поєднанні з такими напруженнями і призводить до зниження міцності та як наслідок малої водостійкості гіпсових в'язучих [5].

Досліджуючи форму кристалів утворених розчином $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ можна відмітити, що формування кристалів відбувається на поверхні розділу розчинів хлориду кальцію та сульфату натрію. Кристали двуводного сульфату кальцію у відповідності до проведеного рентгеноструктурного аналізу мають піки інтенсивності 3,065; 3,799; 4,283 і 7,63Å⁰, що відповідають фазі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кожний кристал має вигляд тонких ниток, які формують просторову структуру (рис. 1), яка складається з трьох шарів [8]. Нижній відносно щільний, середній у вигляді вертикальних кристалів з максимальною висотою 25-30 мм і верхній щіткоподібної форми (рис. 1). Це вказує на те, що процес формоутворення залежить від концентрації початкових компонентів і проходить в три стадії; швидкість яких впливає на формування структури.

При вирощуванні кристалів гіпсу з насичених розчинів CaCl_2 Na_2SO_4 без пластифікатору кристали виростили однорідними, тонкими, голкоподібними довжиною до 5 мм. Дуже добре видно, що ріст кристалів відбувається по гранях (010) з енергією 240 мДж/м² (рис. 2).

Однак кристали розташовані паралельно та між ними є незаповнені пустоти, що напевно не сприяють високій міцності структури.

Найбільша кінцева міцність обумовлюється виникненням кристалів новоутворень достатньої величини при мінімальних напругах, які супроводжують формування і розвиток кристалізаційної структури [9]. Тому підвищення міцних показників гіпсу можливо за рахунок зниження або повного усунення внутрішніх напружень, які виникають в процесі твердіння гіпсу. Зняття внутрішніх напружень можливо досягти шляхом контрольованого росту кристалів в заданому напрямку.

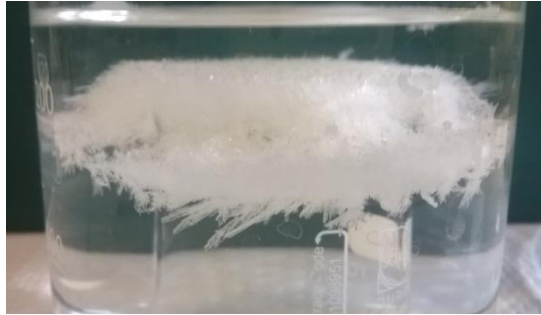


Рис. 1. Вирощування кристалів гіпсу методом зустрічної дифузії



Рис. 2. Мікрофотографії кристалів одержаних методом зустрічного вирощування на основі CaCl_2 , Na_2SO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$

Висновок. Планування досліджень з усунення або зниження внутрішніх напружень в процесі твердіння гіпсу і підвищенню водостійкості можуть включати наступні етапи:

1. Визначити, як розташовується двуводний гіпс в об'ємі виробу, де його концентрація вище і з чим це пов'язано.

2. Виявити зміни внутрішньої напруги при введенні добавок в матрицю гіпсового в'язучого.

3. Застосувати добавки пластифікатори для зниження водопотребности гіпсового в'язучого, з метою отримання більш щільної структури гіпсу, що в свою чергу дозволить підвищити водостійкість гіпсу.

4. Вирощування кристалів з введенням різних добавок, з метою навчитися впливати на напрямок росту кристалів і на їх форму.

1.Изменение структуры и свойств гипсовых вяжущих, модифицированных нанотрубками / В. Н. Деревянко, А.Г. Чумак, Т.В. Мартыненко // Ресурсоєкономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди . – 2013. – Вип.26. – С. 130-137.

2.Вплив модифікаторів на морфологію кристалів та властивості гіпсових в'язучих / М. А. Саницький, Р. А. Солтисік, Х.-Б. Фішер // [Електронний ресурс] / Режим доступу до статті <http://ena.lp.edu.ua>

3.Композиционные гипсовые вяжущие повышенной водостойкости и морозостойкости / М. Ю. Дребезгова, Н. В. Чернышева, С. В. Шаталова // Материалы IX международной научно-практической конференции «Повышение энергоэффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. – Минск. – 2018. – С.80-85

4.Коровяков В. Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве / В. Ф. Коровяков // Российский химический журнал, 2003. т. XLVII. - №4. – С. 18-25

5.Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью / А. Ф. Гордина, Ю. В. Токарев, Г. И. Яковлев, Я. Керене, Э. Спудулис // Строительные материалы. – 2013. - №2. – С.34-37

6.Наноструктурные аспекты гидратации и твердения гипсовых и гипсошлаковых композиций на основе двуводного гипса / А. Р. Гаитова, И. И. Ахмадулина, Т. В. Печенкина, А. Н. Пудовкин, И. В. Недосеко // Строительные материалы. – январь-февраль 2014. –С. 46 -51

7.Балдин В. П. Современные виды эффективных гипсовых изделий и способы их производства / В. П. Балдин //Уч. Пособие. М.: изд. ВНИИЭСМ. – 1990. – 142с.

8.Химическая технология вяжущих материалов / В. Н. Смирнская, С.А. Антипина, С.Н. Соколов // Томск. – Издательство томского политехнического университета. – 2009. – 200с.

9.Большаков В.И., Дворкин Л.И. / Строительное материаловедение // Днепрпетровск РВА «Дніпро-VAL».-2004. –с.182