

Исследование свойств материала на основе модифицированного ангидритового вяжущего

Е.Н. Булдыжова¹, Н.А. Гальцева¹, Х.-Б. Фишер², И.В. Морозов¹

¹Национальный исследовательский Московский государственный университет

²Веймарский Университет-Баухаус. Bauhaus-Universität Weimar (Uni Weimar)

Аннотация: В последние годы начались исследования возможности применения ангидритовых вяжущих. Однако медленное твердение затрудняет использование этого вяжущего для жилищного и гражданского строительства. Устранение затруднений возможно в результате глубокого и всестороннего изучения процесса твердения ангидритового вяжущего и свойств образующегося камня, которое позволит разработать технологию изготовления различных строительных конструкций на основе данного вяжущего.

Ключевые слова: гипс, ангидрит, активатор твердения, пластификатор, гидратация.

Вяжущие на основе сульфата кальция (гипсовые и ангидритовые) находят все более широкое применение благодаря относительно невысокой энергоёмкости производства и ценным строительным свойствам [1,2].

Особое место занимают ангидритовые вяжущие. Разработанное в начале XX века ангидритовое вяжущее нашло широкое применение для изготовления кладочных и штукатурных растворов, наливных монолитных полов внутри помещений. Эти направления использования остаются доминирующими и в настоящее время. В последние годы начались исследования возможности применения ангидритовых вяжущих для изготовления наружных элементов, в том числе и крупногабаритных [3]. Однако медленное твердение, необходимость увеличения распалубочной прочности, ползучесть затрудняют использование этого вяжущего для жилищного и гражданского строительства.

Устранение затруднений возможно в результате глубокого и всестороннего изучения процесса твердения ангидритового вяжущего и свойств образующегося камня, которое позволит разработать технологию изготовления различных строительных конструкций на основе данного вяжущего.

Целью работы является исследование твердения ангидритового вяжущего. Для достижения поставленной цели необходимо провести комплекс физико-химических, реологических, кинетических и термодинамических исследований ангидритового вяжущего с различными добавками.

Гидратация ангидрита в технически реальные сроки протекает только в том случае, если ангидрит измельчен тончайшим образом или если его активацию обеспечивают тонкость помола и активаторы твердения [4]. Процесс гидратации ангидритового вяжущего существенным образом зависит от применяемых активирующих добавок и способа их введения, причем от вида активатора зависит и механизм его воздействия [5]. Поэтому изучение механизма действия активатора и его влияния на свойства камня является важнейшей задачей настоящего исследования. Активация твердения ангидрита может вызываться веществами, которые или ускоряют растворение исходного вяжущего, или способствуют образованию зародышей новой фазы [6]. К веществам, ускоряющим растворение, относятся минеральные кислоты, растворимые соли сильных кислот. Установлено, что в присутствии разноименных ионов растворимость CaSO_4 повышается, что объясняется влиянием ионной силы раствора на средний коэффициент ионной активности сульфата кальция. В то же время в качестве активаторов широко используются различные сульфаты, которые, наоборот, понижают растворимость ангидрита. Их ускоряющее действие объясняют образованием при гидратации двойных солей, которые затем выделяют в раствор ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} и катионы солей – ускорителей, обеспечивая пересыщение раствора двугидратом. Однако, наиболее часто применяемые сульфаты щелочных металлов образуют с ангидритом труднорастворимые двойные соли [7]. Таким образом, однозначного объяснения действия добавок, ускоряющих растворение, нет, и эта проблема нуждается во

всестороннем исследовании. Следует также учесть и кристаллохимические особенности активаторов, т. к. известно, что наибольшим ускоряющим эффектом обладают катионы с низким отношением заряда к радиусу. К веществам второго типа (способствующим зародышеобразованию) относятся тонкомолотый двуводный гипс и щелочные активаторы.

Установлено, что кислые активизаторы повышают растворимость и химический потенциал на ранних стадиях гидратации, а щелочные активизаторы играют определяющую роль при формировании новых фаз. Общеизвестна роль В/Т в твердении вяжущих веществ [8]. Снижение содержания воды в композициях на основе ангидрита ведет к повышению прочности материала, увеличению его плотности, снижению гигроскопичности, скорости растворения, увеличению водостойкости, ускорению сушки изделий и повышению экономичности производства. В качестве добавок, снижающих водопотребность ангидритового вяжущего, используются как пластификаторы, так и суперпластификаторы различной природы и состава [9]. Известна неоднозначность их действия, особенно в комплексе с активизаторами твердения. Повышение прочности в их присутствии связывают, наряду со снижением водосодержания, с образованием мелкокристаллической структуры камня. При этом отмечается, что между ангидритом и полимером не происходит химического взаимодействия. Таким образом, механизм влияния пластификаторов на твердение ангидрита практически не изучен, а имеющиеся экспериментальные данные носят противоречивый характер. Химические добавки, вводимые в ангидритовое вяжущее, могут существенно влиять не только на его свойства и кинетику твердения, но и на морфологию кристаллов двуводного гипса и пористую структуру затвердевшего материала, что, в свою очередь определяет его прочность [10]. Решающее влияние на прочность затвердевшего камня оказывают такие регулируемые с

помощью добавок факторы, как форма кристаллов двуводного гипса, степень их переплетения и срастания, а также собственная прочность единичных кристаллов. Следует отметить, что расчет вероятности возникновения химических связей показал, что она мала при твердении вяжущих на основе сульфата кальция, следовательно, особую роль играет морфология кристаллов двугидрата. В частности, высокая прочность при изгибе обеспечивается наличием игольчатых кристаллов двуводного гипса и их хорошим переплетением. В то же время для высокой прочности при сжатии необходимо наличие в структуре плотных агрегатов столбчатых кристаллов двугидратов. Эти факторы, однако, не оказывают решающего влияния на модуль упругости, который в основном зависит от индивидуальных свойств единичных кристаллов. Таким образом, эффективность воздействия различных по природе и составу добавок на твердение ангидритового вяжущего определяется изменениями, которые они вносят в процессы взаимодействия исходного вяжущего с водой, образования гидратных фаз и формирования контактов между структурообразующими элементами.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала применялся нерастворимый ангидрит (AnII), полученный из гипсового камня Бесленеевского месторождения путем его обжига при температуре 900 °С. Из ряда известных активаторов твердения ангидрита были выбраны K_2SO_4 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

При определении свойств ангидритовых вяжущих использовались стандартные методы испытаний по ТУ-21-0284757-1-90 «Вяжущие гипсовые и ангидритовые». За стандартную консистенцию ангидритового вяжущего принимали нормальную густоту, характеризующуюся расплывом теста 120 ± 5 мм. Сроки схватывания определялись на приборе Вика. Прочность при сжатии и изгибе определялась на образцах балочках размером $4 \times 4 \times 16$ см.

Результаты исследования

В научной литературе K_2SO_4 выступает также в качестве эффективного активатора твердения ангидрита. Между сульфатом кальция и сульфатом калия образуется двойная соль- сингенит ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) [11]. Исследования о влиянии сингенита на ангидритовые вяжущие неоднозначны и противоречивы. В связи с этим, как с теоретической, так и с практической стороны, представляет определенный интерес изучение химических процессов, протекающих в гипсовых вяжущих в присутствии K_2SO_4 . В данной работе были исследованы составы ангидритовых вяжущих содержащие 1, 1,5 и 2 % сульфата калия. В таблице 1 приведены сроки схватывания и прочностные характеристики ангидритовых вяжущих в зависимости от содержания K_2SO_4 .

Таблица № 1

Физико-механические характеристики модифицированного ангидритового вяжущего

№	Добавки ускорители		В/Т , %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа		
	Вид добавки	Количество, %		начало	конец	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	-	0	0,46	Более 480	-	1,9	1,4	2,0
2	K_2SO_4	1	0,46	180	240	13,1	8,8	9,7
3	K_2SO_4	1,5	0,46	206	266	7,6	11,0	8,7
4	K_2SO_4	2	0,46	153	258	11,3	9,6	10,8
5	K_2SO_4	1	0,46	-	-	13,2	9,5	12,4



	FeSO ₄ ·7H ₂ O	1						
6	K ₂ SO ₄	1	0,46	-	-	10,8	11,6	9,1
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1						
7	K ₂ SO ₄	1	0,46	-	-	12,6	11,0	10,9
	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	1						
8	K ₂ SO ₄	2	0,46	-	-	11,3	9,1	9,1
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,2						
9	K ₂ SO ₄	2	0,46	-	-	9,5	9,4	7,9
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,2						
10	K ₂ SO ₄	2	0,46	-	-	10,0	7,9	7,5
	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0,2						
11	K ₂ SO ₄	2	0,46	88	176	12,0	9,7	10,4
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,6						
12	K ₂ SO ₄	2	0,46	94	233	8,8	9,5	11,2
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,6						
13	K ₂ SO ₄	2	0,46	195	302	10,9	8,0	8,0
	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0,6						
14	K ₂ SO ₄	2	0,46	60	97	12,2	10,2	11,8
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	1,0						
15	K ₂ SO ₄	2	0,46	59	118	11,9	11,3	11,0
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1,0						
16	K ₂ SO ₄	2	0,46	148	312	13,7	12,5	10,2
	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	1,0						
17	K ₂ SO ₄	2	0,46	-	-	11,6	7,9	9,1
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	1,4						

18	K_2SO_4	2	0,46	-	-	11,1	7,2	7,3
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1,4						
19	K_2SO_4	2	0,46	-	-	10,2	8,1	8,8
	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1,4						

На основании полученных данных была построена зависимость прочности при сжатии от содержания сульфата калия, представленная на рис. 1.

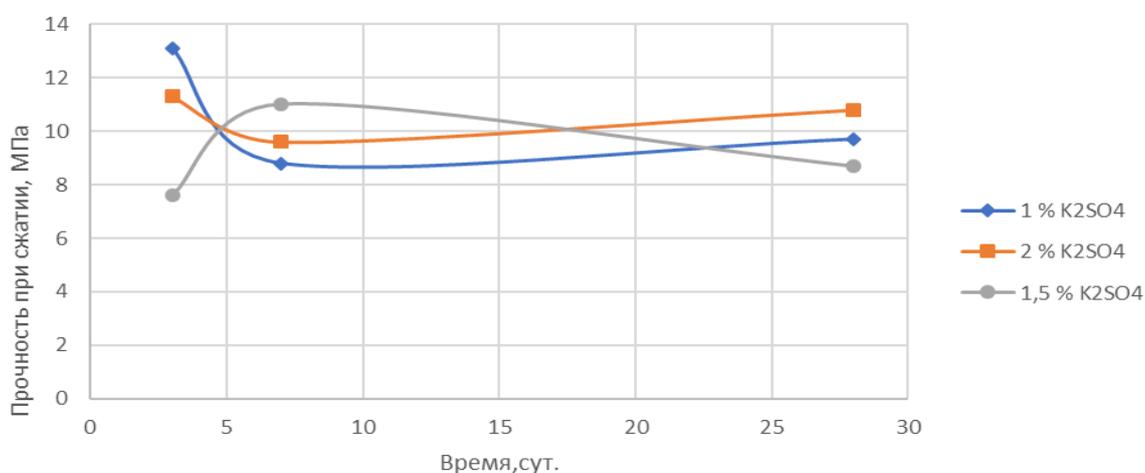


Рис. 1. – Зависимость прочности при сжатии от содержания сульфата калия

Самая высокая прочность отмечена при добавке 1 и 2 % K_2SO_4 . Характер прочностных зависимостей от сроков твердения идентичен. При добавлении 1,5 % сульфата калия идет падение прочности на 28 сутки.

Исследования в активации твердения ангидритовых вяжущих были расширены использованием других сульфатов, таких как – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в количестве 0,2, 0,6, 1,0 и 1,4%. Составы и физико-механические характеристики этих смесей представлены в таблице 1.

На основании полученных данных самые высокие и стабильные прочностные показатели получились у ангидритовых вяжущих содержащие 0,6 и 1 % $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. На рис.2 представлена зависимость прочности при сжатии от содержания $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

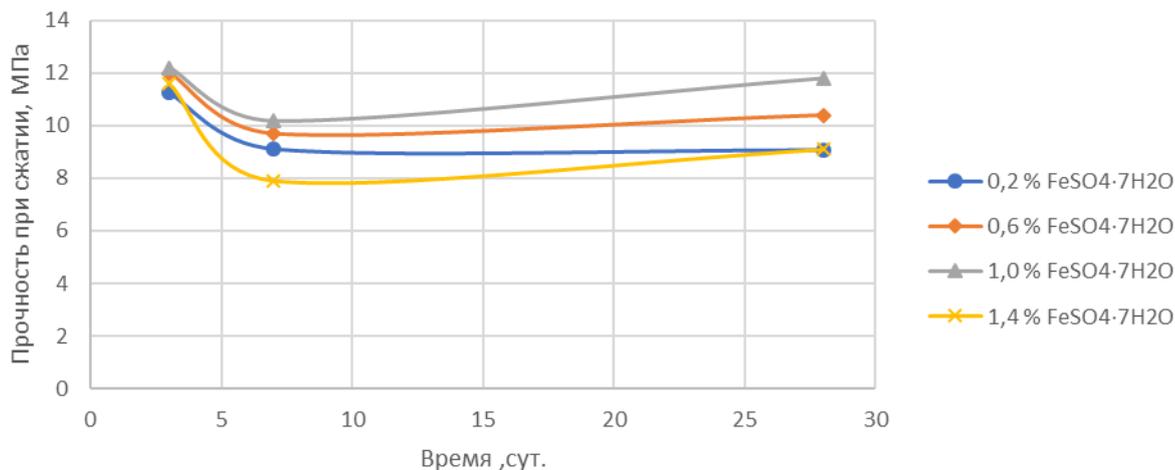


Рис.2. – Зависимость прочности при сжатии от содержания $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Вывод

В данной работе было исследовано влияние различных сульфатов на ангидритовое вяжущее. В результате исследований было установлено, что базовая смесь должна содержать сульфат калия. Применяемые сульфаты в зависимости от дозировки дифференцированно влияют на прочностные характеристики и требуют дополнительного изучения.

Литература

1. Хежев Т.А., Кажаров А.Р., Гегиев М.А., Канкулов М.Х., Мукаева З.Б., Токмаков Т.Б., Чеченов Р.С. Огнезащитные гипсовые растворы на вспученном вермикулите с применением вулканического пепла // Инженерный вестник Дона, 2019, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2019/5781.
2. Сысоев А.К., Чарухина В.А. Влияние импрегнирования путем поверхностной гидрофобизации на водостойкость гипсовых композитов // Инженерный вестник Дона, 2017, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4083.
3. Galtseva N., Bogdanova A. Effective binder based on the artificial anhydrite for manufacturing of filling mixtures // International Scientific Conference

Environmental Science for Construction Industry – ESCI 2018 MATEC Web Conf. Volume 193, (2018), 03048. URL: doi.org/10.1051/matecconf/201819303048

4. Второв Б., Фишер Х.-Б. Влияние активаторов твердения на свойства ангидритовых вяжущих // Материалы Второго международного научно-технического семинара: Нетрадиционные технологии в строительстве, Томск: ТАСУ, 2001 г. С. 371-376.

5. Бурьянов А.Ф., Фишер Х.-Б., Гальцева Н.А., Махортов Д.Н., Хасаншин Р.Р. Исследование влияния различных активизирующих добавок на свойства ангидритового вяжущего // Строительные материалы. 2020. №7. С.4-9

6. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Petropavlovskii K.S, Buryanov A.F. Formation of the spatial structure of a condensed system of calcium sulphate dihydrate // Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference on Modelling and Methods of Structural Analysis 2019, MMSA 2019. 2020. PP. 012194

7. Клименко В.Г. Роль двойных солей на основе сульфатов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ в технологии получения ангидритовых вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №12. С.119.-125.

8. Kazanskaya L.F., Smirnova O.M. (2018) Supersulphated Cements with Technogenic Raw Materials. International Journal of Civil Engineering and Technology. 9(11). PP.3006–3012.

9. Шленкина С.С. Совершенствование технологии и повышение качества гипсовых изделий с использованием пластификаторов различной природы: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2007. –25 с.

10. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. М: Стройиздат, 1984. 254с.

11. Гаркунова Н.В., Плышевский Ю.С., Плюта З.И., Ткачев К.В., Рябин В.А. А.с. 558855 СССР. МКИ С 01В 17/96, С01D 5/10. Способ получения двойной соли сульфата калия-кальция. Опубл. в Бюл. № 19,1977.

References

1. Hezhev T.A., Kazharov A.R., Gegiev M.A., Kankulov M.H., Mukaeva Z.B., Tolmakov T.B., Checenov R.S. Inzhenernyj vestnik Dona, 2019, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2019/5781.
2. Sysoeva A.K., Charuhina V.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2017, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4083.
3. Galtseva N., Bogdanova A. International Scientific Conference Environmental Science for Construction Industry – ESCI 2018 MATEC Web Conf. Volume 193, (2018), 03048 URL: doi.org/10.1051/matecconf/201819303048
4. Vtorov B., Fisher H.-B. Materialy Vtorogo mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo seminar: Netraditsionnyye tekhnologii v stroitel'stve, Tomsk: TASU, 2001 г. pp. 371-376.
5. Buryanov A.F., Fischer H.-B., Galtseva N.A., Mahortov D.N., Hasanshin R.R. Stroitel'nyye materialy. 2020. №7. pp.4-9.
6. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Petropavlovskii K.S, Buryanov A.F. Formation of the spatial structure of a condensed system of calcium sulphate dihydrate // Journal of Physics: Conference Series. International Scientific Conference on Modelling and Methods of Structural Analysis 2019, MMSA 2019. 2020. PP. 012194
7. Klimenko V.G. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova. 2017. №12. С.119.-125.
8. Kazanskaya L.F., Smirnova O.M. (2018) Supersulphated Cements with Technogenic Raw Materials. International Journal of Civil Engineering and Technology. 9(11). pp.3006–3012.
9. Shlenkina S.S. Sovershenstvovaniye tekhnologii i povysheniye kachestva gipsovykh izdeliy s ispol'zovaniyem plastifikatorov razlichnoy prirody



[Improvement of technology and quality improvement of gypsum products using plasticizers of various nature]: Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk. - Sankt-Peterburg, 2007. 25 p.

10. Ferronskaya A.V. Dolgovechnost' gipsovykh materialov, izdeliy i konstruktsiy [Durability of gypsum materials, products and structures]. M: Stroyizdat, 1984. 254 p.

11. Garkunova N.V., Plyshevskiy YU.S., Plyuta Z.I., Tkachev K.V., Ryabin V.A. A.s. 558855 SSSR. MKI S 01B 17/96, S01D 5/10. Sposob polucheniya dvoynoy soli sul'fata kaliya-kal'tsiya [Method of obtaining double salt of potassium-calcium sulfate] Opubl. v Byul.№ 19,1977.