

М. И. Халиуллин, А. Р. Гайфуллин, Р. З. Рахимов,
О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ ИЗВЕСТИ, МОЛОТОЙ КЕРАМЗИТОВОЙ ПЫЛИ И СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Ключевые слова: строительный гипс, известь, керамзитовая пыль, композиционное вяжущее, суперпластификатор.

Комплексная добавка извести, молотой керамзитовой пыли и суперпластификатора к строительному гипсу позволяет получить композиционное гипсовое вяжущее повышенной прочности и водостойкости. Камень композиционного гипсового вяжущего имеет мелкокристаллическую структуру, повышенную плотность и пониженную пористость.

Keywords: gypsum plaster, lime, gravels dust, composite binders, superplasticizer.

Complex additive lime, powdered expanded clay dust and superplasticizer for cement plaster provides a composite gypsum binder increased strength and water resistance. Stone composite gypsum has fine-grained structure, increased density and reduced porosity.

Введение

Для повышения прочности и водостойкости минеральных вяжущих применяется широкая разновидность минеральных добавок природного и техногенного происхождения [1, 2]. В последние десятилетия в ряде стран в качестве пуццолановых добавок к цементу находят применение обожженные глины с ограниченным содержанием каолинита [3-5]. Это связано с повсеместным распространением таких глин и экономией затрат на дальние перевозки пуццолановых добавок с относительной высокой стоимостью.

Одной из разновидностей обожженной глины является попутный продукт производства керамзитового гравия – керамзитовая пыль. На каждом предприятии керамзитового гравия ежедневно образуется 7-8 т. керамзитовой пыли [6]. Известно эффективность применения керамзитовой пыли в качестве пуццолановой добавки в цементных и гипсоизвестковых материалах [6-8].

Авторами настоящей работы проведены систематические исследования влияния на свойства композиционного гипсового вяжущего добавок извести, различных суперпластификаторов и керамзитовой пыли с удельной поверхностью 250-800 м²/кг [9-11].

Одним из результатов этих исследований являлась разработка композиционного гипсоизвестковокерамзитового вяжущего (КГИКВ) состава (в % по массе): % строительный гипс – 74,5; известь – 5; керамзитовая пыль с удельной поверхностью 500 м²/кг – 20; суперпластификатор Полипласт СП-1ВП – 0,5. Водовязущее отношение КГИКВ при расплыве теста по Суттарду 180 мм составляло 0,33; прочность при сжатии в возрасте 28 суток и 1 год нормального твердения составили, соответственно, 26,3 МПа и 27,4 МПа; коэффициент размягчения – 0,78. В настоящей работе приведены результаты исследований особенностей состава и структуры камня на основе камня разработанного КГИКВ.

Материалы и методы исследований

Базовое вяжущее

Для исследований и разработки гипсовых композиционных материалов с добавками керамзитовой пыли был использован строительный гипс Г-6БП по ГОСТ 125 производства ООО «Аракчинский гипс», свойства которого приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства строительного гипса

Наименование показателя	Значение показателя
Тонкость помола, остаток на сите № 02, %	2,5
Нормальная густота, %	51
Сроки схватывания, мин: - начало - конец	6 8
Предел прочности при изгибе, МПа: - через 2 часа - в высушенном до постоянной массы состоянии	3,2 5,8
Предел прочности при сжатии, МПа: - через 2 часа - в высушенном до постоянной массы состоянии	6,1 16,2
Коэффициент размягчения	0,33

Керамзитовая пыль

Для проведения исследований использовалась КП цеха керамзитового гравия Нижнекамского ООО «Камэнергостройпром» с циклонов пылеочистки, имеющая химический состав (в % по массе): SiO₂ – 59,12; Al₂O₃ – 17,85; Fe₂O₃ – 9,7; MgO – 3,01; CaO – 1,74; K₂O – 2,26; SO₃ – 0,93; TiO₂; Na₂O – 0,81; P₂O₅ – 0,22; MnO – 0,2; потери при прокаливании – 3,11. КП имеет

следующий минералогический состав (в % по массе): негидратированные и дегидратированные глинистые минералы – 53; кварц – 15; полевые шпаты – 5; ангидрит – 3; рентгеноаморфная фаза – 27. КП содержит 9,5% негидратированной глины. Пуццолановая активность по поглощению СаО исходной КП – 130 мг/г, а молотой до 500 м²/кг – 462 мг/г.

Известь

Для обеспечения получения водостойких продуктов твердения в композиционные гипсовые вяжущие с керамзитовой пылью и доменным шлаком вводилась известь.

При проведении исследований и разработке использовалась известь производства ООО «Казанский завод силикатных стеновых материалов» по ГОСТ 9179.

Известь не имеет частиц пережога с размером частиц зерен менее 50 мкм, насыпная плотность составляет 1250 кг/м³, истинная – 2950 кг/м³, соответствует второму сорту.

Суперпластификатор

Суперпластификатор Полипласт СП-1ВР по ТУ 5870-005-58042865-05 производства ООО «Полипласт Новомосковск»

При проведении исследований применялись:

- метод определения показателей пористости искусственного камня, полученного при твердении исследованных гипсовых вяжущих, по ГОСТ 12730.0 – ГОСТ 12730.4.;
- рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра марки D8 ADVANCE корпорации «Bruker»;
- комплексный дифференциально-термического анализа с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC компании «NETZSCH»;
- электронной микроскопии шлифов образцов с напылением алюминия на электронном микроскопе РЭММА-202М ПО «Электрон».

Результаты и обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ модельных образцов искусственного камня на основе керамзитовой пыли и извести

С помощью рентгенофазового анализа образца искусственного камня, полученного при твердении в течение 28 суток модельного состава, включающего известь и молотую до удельной поверхности 500 м²/кг керамзитовую пыль при соотношении 1:4 по массе, установлено образование при твердении данной композиции низкоосновных гидросиликатов кальция ($d = 11,75; 9,62; 3,04; 2,80$ Å) (рис.1). Образование аналогичных продуктов при твердении гипсового камня с введением добавки, включающей известь и молотую керамзитовую пыль, обеспечивает повышение прочностных показателей и водостойкости.

Обработка результата рентгенофазового анализа позволила установить приблизительный следующий минеральный и фазовый состав камня из смеси керамзитовой пыли и извести (% по массе):

глинистые минералы – 43, гидросиликаты – 32, рентгеноаморфная фаза – 25.

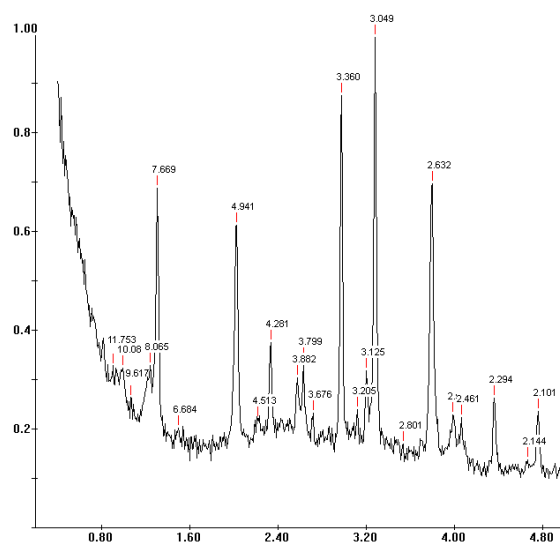


Рис. 1 - Рентгенограмма образца искусственного камня, полученного при нормальном твердении в течение 28 суток модельного состава, включающего известь и молотую до удельной поверхности 500 м²/кг керамзитовую пыль при соотношении 1:4 по массе

Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ продуктов твердения и структуры искусственного камня на основе КГИКВ

Для оценки фазовых изменений в твердеющих системах проводили рентгенофазовый анализ искусственного камня на основе КГИКВ в разные сроки твердения.

Идентификация продуктов твердения с помощью рентгенофазовой дифрактометрии для образцов в возрасте 28 суток и 1 год показала следующее (рис.2).

Для всех образцов на основе КГИКВ характерны сильно выраженные рефлексы гипса ($d = 7,65; 4,29; 3,06; 2,87; 2,68$ Å), зарегистрированы также ангидрит ($d = 3,50; 2,45$ Å), кварц ($d = 4,26; 3,34$ Å), этtringит ($d = 9,73; 5,61$ Å), наличие глины ($d = 3,8; 3,5$ Å).

Характерные рефлексы отражения гидросиликатов ($d = 3,04; 2,80; \text{Å}$) не удалось обнаружить на рентгенограммах всех образцов, поскольку при избыточном количестве гипса сильно выраженные рефлексы отражения дигидрата сульфата кальция полностью перекрывают более слабые рефлексы гидросиликатов кальция, но их присутствие отмечены на модельных образцах рис. 1. Кроме того, присутствуют рефлексы $d = 11,75; 9,62; 4,88$ Å, которые также характеризуют наличие низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(V).

На рисунке 3 приведены результаты дифференциально-термического анализа образцов на основе КГИКВ при тех же условиях хранения.

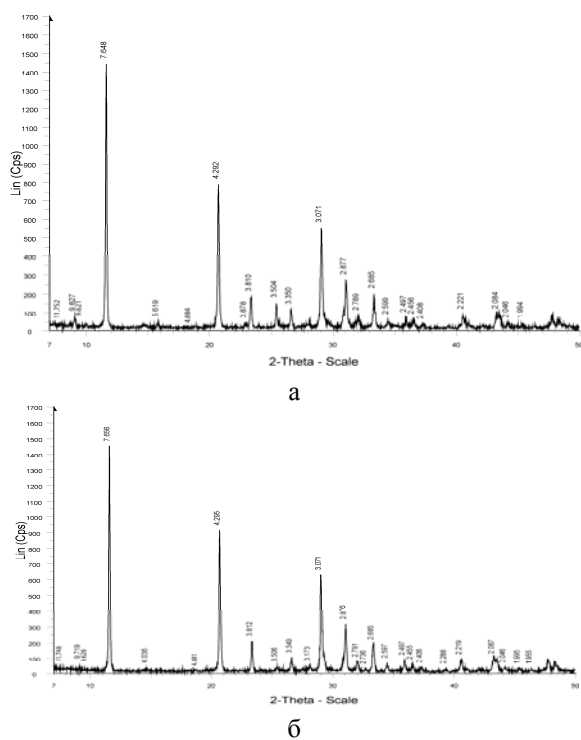


Рис. 2 - Рентгенограммы образцов искусственного камня на основе КГИКВ при длительности хранения в нормальных условиях: а) 28 суток; б) 1 год

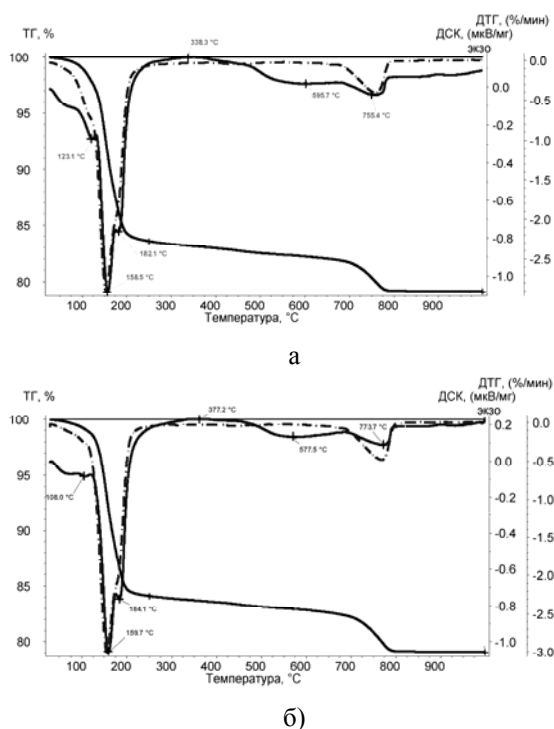


Рис. 3 - Термограммы образцов искусственного камня на основе КГИКВ при длительности хранения в нормальных условиях: а) 28 суток; б) 1 год

Для всех образцов, как в возрасте 28 суток, так и в возрасте 1 года, в низкотемпературной области нагрева 30-220 °C наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением кристаллогидратной воды. Потери массы в данном интервале составляют, соответственно, 15,9 и 16,45 %.

Эндоэффекты с максимумами при температурах 123,1 °C и 108,0 °C отражают удаление кристаллогидратной воды у этtringита. Двойные эндотермические эффекты при 158,5 °C, 182,1 °C и 159,7 °C, 184,1 °C относятся к дегидратации гипса. Экзотермические эффекты при 338,3 °C и 377,2 °C связаны с трансформацией кристаллической решетки растворимого ангидрита в нерастворимый ангидрит. Эндоэффекты при 595,7 °C и 775,5 °C отражают переход кварца α-модификации в β-модификацию.

При температурах 755,4 °C и 773,7 °C на кривых, соответственно, для образцов в возрасте 28 суток и 1 год наблюдаются термические эндоэффекты с потерей массы, связанные с дегидратацией низкоосновных гидросиликатов кальция.

Согласно данным полученным с помощью ДТА установлено, что относительное содержание гипса и низкоосновных гидросиликатов кальция в процессе твердения в нормальных условиях возрасте 28 суток и 1 года увеличивается с 69 до 74 и с 6 до 10 условных единиц, а содержание этtringита по сравнению с ранними сроками твердения уменьшается с 4 до 2 условных единиц, что свидетельствует о продолжающейся гидратации системы и объясняет нарастание прочности образцов с увеличением сроков твердения.

Пористость и микроструктура искусственного камня на основе КГИКВ

В таблице 2 приведены сравнительные данные результатов исследований показателей пористости искусственного камня на основе КГИКВ и бездобавочного строительного гипса в возрасте 28 суток нормального твердения.

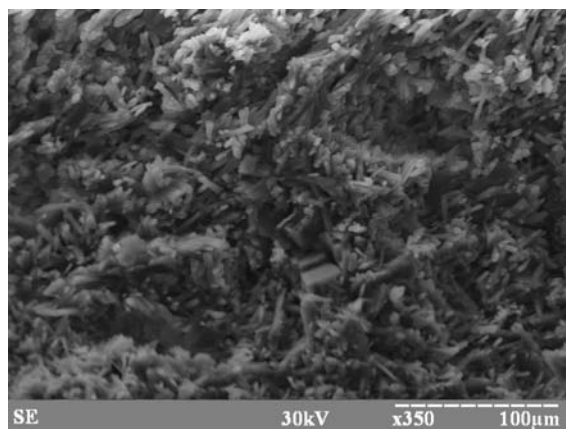
Таблица 2 - Показатели пористости искусственного камня на основе строительного гипса и КГИКВ

Наименование показателей	Искусственный камень на основе	
	строительного гипса	КГИКВ
Средняя плотность в сухом состоянии, кг/м ³	1360	1460
Водопоглощение по массе, %	27	14,1
Полный объем пор, %	50,37	40,38
Объем открытых капиллярных пор, %	35,14	20,58
Объем открытых некапиллярных пор, %	0,86	0,79
Объем условно-закрытых пор, %	14,37	19,1
Показатель микропористости (Π _{мк})	0,197	0,290
Показатель среднего размера открытых капиллярных пор (λ)	0,68	0,35
Показатель однородности размеров открытых пор (α)	0,5	0,65

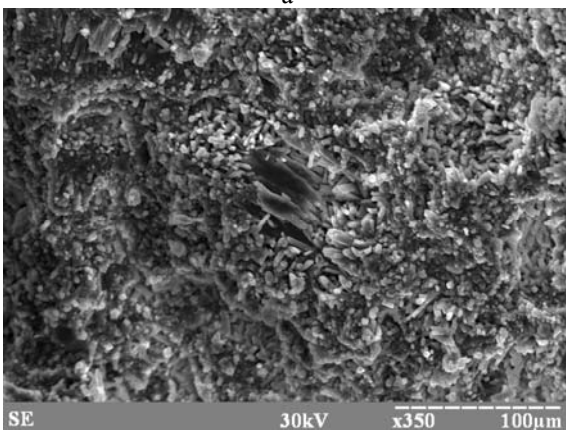
Приведенные в таблице 2 данные исследований показывают, что искусственный камень на основе КГИКВ отличается от камня на основе строительного гипса повышенной на 12,3 % средней плотностью, пониженной на 19,88 % общей

пористостью, увеличением в 1,66 раза доли закрытых пор в составе полного объема пор, а также уменьшением среднего размера пор при большей однородности их распределения по размерам.

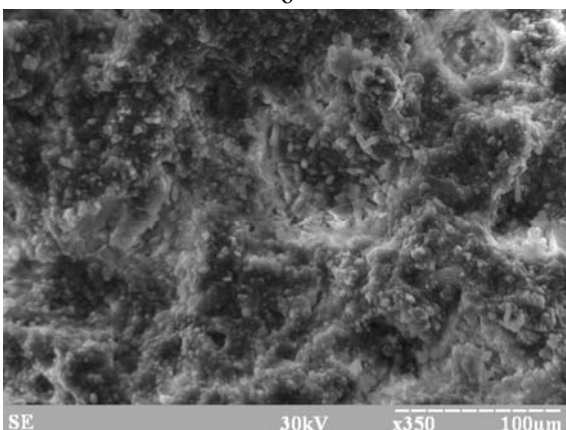
Анализ результатов исследований искусственного камня на основе строительного гипса и КГИКВ в различные сроки твердения в нормальных условиях методом электронной микроскопии (рис. 4) показывает следующее.



а



б



в

Рис. 4 - Электронные микрофотографии образцов искусственного камня (с увеличением x350): а) на основе строительного гипса в возрасте 1 год; б) на основе КГИКШВ в возрасте 28 суток; в) на основе КГИКШВ в возрасте 1 год

В искусственном камне на основе строительного гипса (рис. 4 а) основной фазой

являются хорошо оформленные кристаллы гипса размерами от 90 до 160 мкм, имеющие вытянутое в одном направлении пластинчатое и призматическое строение. Структура камня рыхлая, с ограниченным числом контактов между кристаллами гипса, с большим количеством пор размерами от 14 до 18 мкм во всем объеме камня.

В отличие от бездобавочного строительного гипса искусственный камень на основе КГИКВ имеет более слитную, плотную и менее пористую структуру с размером пор от 7 до 13 мкм (рис. 4 б, в). Сросшиеся кристаллы гипса, слагающие камень, имеют четкие грани и углы и по сравнению с кристаллами гипса камня бездобавочного вяжущего отличаются меньшими размерами от 75 до 100 мкм, что может быть связано с более низким значением водовяжущего отношения при введении суперпластификатора в составе комплексной добавки. Наблюдаются отдельные вытянутые кристаллы этtringита, а также сферические образования низкоосновных гидросиликатов кальция, образование которых связано с взаимодействием компонентов комплексной добавки – извести и керамзитовой пыли.

На микрофотографиях образцов на основе КГИКВ в возрасте твердения 1 год (рис. 4 в) происходит дополнительное заполнение пор новообразованными низкоосновными гидросиликатами кальция с размерами кристаллов от 40-70 мкм, в результате чего структура становится еще более слитной и менее пористой.

Таким образом, при твердении композиционного гипсового вяжущего на основе строительного гипса с введением комплексной добавки, включающей керамзитовую пыль, известь и суперпластификатор происходит значительное уменьшение размеров кристаллов двуводного гипса, увеличение количества кристаллизационных контактов, образование нерастворимых соединений, заполняющих поры и способствующих возникновению более слитной структуры, повышению плотности, водостойкости и прочности искусственного камня.

Заключение

Введение комплексной добавки извести и керамзитовой пыли в строительный гипс обеспечивает получение композиционного гипсового вяжущего с повышенной прочностью и водостойкостью. Твердение такого вяжущего сопровождается как гидратацией полуводного гипса, так и образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, при некотором снижении содержания этtringита в длительные сроки твердения.

Литература

1. Витрувий М. Десять книг об архитектуре / Пер. с лат. Ф.А. Петровского. М.: Изд-во Академии архитектуры, 1936. 331 с.
2. Добавки к бетонам: Справочное пособие / В.С.Рамачадран., Р.Ф.Фельдман, М.Коллепарди и др.; Под ред. В.С.Рамачадрана. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

3. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D., Montel J.M. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars // *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43. № 3–4. P. 322-330.
4. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41. № 1. P. 113–122.
5. Тирони А., Тресса М., Сиан А., Ирассар Э.Ф. Термическая активация каолинистых глин // *Цемент и его применение*. 2012. № 12. С. 145-148.
6. Горин В.М., Токарева С.А., Сухов В.Ю., Нехаев П.Ф., Авакова В.Д., Романов Н.М. Расширение областей применения керамзитового гравия // *Строительные материалы*. 2003. № 11. С. 19-21.
7. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.Н. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: Изд. АСВ, 2006. 368с.
8. Лесовик В.С., Погорелов С.А., Строкова В.В. Гипсовые вяжущие материалы и изделия. Учебное пособие. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. 224 с.
9. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z., Gayfullin A.R. Composite gypsum bindings with increased water resistance, containing claydite dust as an active mineral additive // 1. Weimarer Gipstagung. Tagungsber-icht. F.A. Figner – Institut fur Baustoffkunde, Bauhaus – Universitat Weimar. Weimar, 2011. S. 445-450.
10. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z., Gayfullin A.R. Composite gypsum binders of higher water resistance with an active mineral additive-claydite dust // *Non-Traditional Cement & Concrete IV Proceedings of the International Conference*. Edited by V. Bilek and Z. Keršner. Brno University of Technology & ŽPSV, a.s., Uherský Ostroh, Brno, June 27–30, 2011. S. 331-337.
11. Гайфуллин А.Р., Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Стоянов О.В. Влияние суперпластификаторов на свойства композиционных гипсовых вяжущих // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 5. С. 119-121.

© **М. И. Халиуллин** – канд. техн. наук, доц. КГАСУ, snxm2@bk.ru; **А. Р. Гайфуллин** – канд. техн. наук, асс. того же вуза, gaifi@list.ru; **Р. З. Рахимов** – д-р техн. наук, проф. КГАСУ, Rahimov@ksaba.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.