

Введение В производстве и применении известковых, гипсоизвестковых и цементных вяжущих используется широкая разновидность минеральных добавок природного, техногенного и искусственного происхождения. В последнее время в ряде стран повысился интерес к применению в цементах в качестве пуццолановых добавок обожжённых глин с ограниченным содержанием каолинита [1-3], которые еще в древнем мире добавлялись в известковые материалы для повышения их прочности и водостойкости [4]. Это связано с доступностью повсеместно распространённых глин и экономическими соображениями. Одной из разновидностей обожженной глины, не требующей специальной операции обжига, является попутный продукт производства керамзитового гравия – керамзитовой пыли (КП). Известна эффективность применения КП в качестве пуццолановой добавки в гипсоизвестковых и цементных вяжущих [5-7]. В известных работах рассмотрена эффективность применения КП в качестве индивидуальной активной минеральной добавки. В середине прошлого века В.А. Волженским и другими исследователями была выявлена эффективность введения в строительный гипс совместно с 2-5% извести гибридной минеральной добавки из молотых доменного шлака и трепела. Выявлена эффективность введения в портландцемент гибридных минеральных добавок, например: микрокремнезём и зола-унос [8]; микрокремнезём и известняк [9]; доменный шлак, зола-унос и микрокремнезём [10]. Авторами настоящей работы проведены систематические исследования влияния содержания и удельной поверхности КП отдельно и совместно с гранулированным доменным шлаком (ГДШ) на свойства камня композиционных гипсовых вяжущих [11,12]. Кроме минеральных добавок в состав композиционных вяжущих вводилось 3-5% извести и 0,5% суперпластификатора Полипласт СП-1ВП. Было выявлено, что камень композиционного вяжущего с 20% КП при удельной поверхности 500 м²/кг имеет прочность при сжатии на 52% и коэффициент размягчения в 2,86 раза выше, чем у исходного бездобавочного строительного гипса. Было установлено, что камень композиционного вяжущего с гибридной минеральной добавкой, включающей 20% КП и 30% ГДШ имеет прочность при сжатии на 74,6% и коэффициент размягчения в 3 раза выше, чем у камня бездобавочного вяжущего. Ниже приведены результаты исследований состава и структуры камня композиционного гипсового вяжущего с гибридной минеральной добавкой из молотых до 500 м²/кг КП и ГДШ. Материалы и методы исследований а) Базовое вяжущее Для исследований и разработки гипсовых композиционных материалов с добавками керамзитовой пыли был использован строительный гипс Г-6БII 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 плотность, %	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 б) Керамзитовая пыль Для проведения исследований использовалась КП цеха керамзитового гравия Нижнекамского ООО «Камэнергостройпром» с циклонов пылеочистки, имеющая химический состав (в % по массе): SiO_2 – 59,12; Al_2O_3 – 17,85; Fe_2O_3 – 9,7; MgO – 3,01; CaO – 1,74; K_2O – 2,26; SO_3 – 0,93; TiO_2 ; Na_2O – 0,81; P_2O_5 – 0,22; MnO – 0,2; потери при прокаливании – 3,11. КП имеет следующий минералогический состав (в % по массе): недегидратированные и дегидратированные глинистые минералы – 53; кварц – 15; полевые шпаты – 5; ангидрит – 3; рентгеноаморфная фаза – 27. КП содержит 9,5% недегидратированной глины. Пуццолановая активность по поглощению CaO исходной КП – 130 мг/г, а молотой до 500 м2/кг – 462 мг/г. в) Гранулированный доменный шлак При проведении исследований использовался ГДШ Череповецкого металлургического комбината, имеющий следующий химический состав (в % по массе): SiO_2 – 39,30; CaO – 48,40; Al_2O_3 – 4,30; MgO – 3,40; FeO – 0,50; MnO 0,40; SO_3 – 0,60. 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. е) Суперпластификатор Суперпластификатор Полипласт СП-1ВП 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 Исследовался искусственный камень на основе композиционного гипсового вяжущего с добавками извести, суперпластификатора, керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака (КГИКШВ) в возрасте 28 суток и 1 года твердения в нормальных условиях, прочность при сжатии которых составила, соответственно, 30,5 и 35,7 МПа, коэффициент размягчения – 0,92 и 0,96. На рисунке 1 приведены рентгенограммы исследованных образцов, анализ которых показывает следующее. Рис. 1 - Рентгенограммы образцов искусственного камня на основе КГИКШВ при длительности хранения в нормальных условиях: а) 28 сут., б) 1 год В исследованных образцах основным минералом является гипс,

присутствие которого зафиксировано по наличию характерных рефлексов со значениями межплоскостных расстояний $d = 7,65; 4,29; 3,06; 2,87; 2,68 \text{ \AA}$. По характерным рефлексам в составе образцов диагностируется эттрингит ($d = 9,73; 5,61 \text{ \AA}$), присутствие кварца ($d = 4,26; 3,34 \text{ \AA}$), кальцита ($d = 3,05; 2,44; 2,18; 1,89; 1,87 \text{ \AA}$), ангидрита ($d = 3,50; 2,45 \text{ \AA}$), бассанита ($d = 6,00; 3,01 \text{ \AA}$), полиминеральной (преимущественно гидрослюдистой) глины ($d = 4,49 \text{ \AA}$).

Анализ рентгенограмм показывает присутствие в составе образцов новообразованной рентгеноаморфной фазы, что проявляется в виде широких дифракционных максимумов в области межплоскостных расстояний $d = 2,8-3,3 \text{ \AA}$ и соответствует незакристаллизованным низкоосновным гидросиликатам кальция. Характерные рефлексы низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(V) ($d = 3,04; 2,80; 1,82 \text{ \AA}$) не обнаружены, так как их перекрывают рефлексы преобладающего в рассматриваемых системах гипса. Интенсивность линий эттрингита на рентгенограммах проб образцов возраста 1 год несколько снижается по сравнению с образцами в возрасте 28 суток, то есть при длительном твердении искусственного камня происходит некоторое уменьшение содержания эттрингита, образующегося в ранние сроки твердения композиционных гипсовых вяжущих. Рис. 2 - Термограммы образцов искусственного камня на основе КГИКШВ при длительности хранения в нормальных условиях: а) 28 сут., б) 1 год. Результаты исследований образцов искусственного камня на основе композиционного гипсового вяжущего в возрасте 28 суток и 1 год комплексным методом дифференциально - термического анализа (рис. 2.) показывают следующее. Для образцов как в возрасте 28 суток, так и в возрасте 1 год, в низкотемпературной области нагрева 30-250 °C наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением кристаллогидратной воды. Потери массы в данном интервале составляют соответственно 15,11 и 13,25 %. Эндоэффект с максимумами при температурах 138,5 °C и 124,9 °C соответствует удалению кристаллогидратной воды у эттрингита. Двойной эндоэффект с максимумами при температурах 161,4 °C, 176,1 °C и 156,2 °C, 175,1 °C на кривой ДСК, дублирующийся эффектами на кривой ДТГ, характеризуют процесс удаления кристаллогидратной воды у гипса. В интервале температур 250-660 °C во всех пробах регистрируется постепенная потеря массы в пределах 3,25 – 3,87 %, без явно выраженных максимумов термического превращения. Экзоэффекты с максимумами при температурах 301,8 °C и 346,3 °C соответствуют инверсии кристаллической решетки при переходе растворимого ангидрита в нерастворимый. Эндоэффекты с максимумами при температурах 581,4 °C и 577,3 °C связаны с превращением α -модификации кварца в β -модификацию. В высокотемпературной области по ДСК-кривым наблюдается следующие друг за другом термические эффекты процессов полиморфных превращений и структурообразования, в том числе связанных с реликтовыми минералами доменного шлака. С увеличением

температуры в интервале 660-825 0С во всех образцах фиксируется эндоэффект с максимумами при температурах 853,9 0С и 857,5 0С, соответствующий диссоциации кальцита с потерей массы. В областях температур 650-850 0С на кривых наблюдаются термические эффекты, связанные с гидросиликатом кальция типа CSH(B): эндоэффект при температурах 752,9 0С и 756,4 0С с потерей массы при дегидратации и экзоэффект при 885,0 0С и 886,3 0С при кристаллизации волластонита (CS). В таблице 2 приведены сравнительные данные исследований структуры пористости камня бездобавочного гипсового вяжущего (ГВ), композиционного гипсового вяжущего с добавками извести и керамзитовой пыли (КГИКВ) и КГИКШВ. Таблица 2 - Показатели пористости искусственного камня на основе строительного гипса, КГИКВ, КГИКШВ

Наименование показателей	Искусственный камень на основе ГВ	КГИКВ	КГИКШВ
Средняя плотность в сухом состоянии, кг/м ³	1360	1460	1564
Водопоглощение по массе, %	27	14,1	9,0
Полный объем пор, %	50,37	40,38	31,88
Объем открытых капиллярных пор, %	35,14	20,58	14,01
Объем открытых некапиллярных пор, %	0,86	0,79	0,69
Объем условно-закрытых пор, %	14,37	19,1	17,11
Показатель микропористости (Пмк)	0,197	0,290	0,376
Показатель среднего размера открытых капиллярных пор (λ)	0,68	0,35	0,15
Показатель однородности размеров открытых пор (α)	0,5	0,65	0,4

Анализ данных таблицы 2 показывает следующее. Общая пористость искусственного камня на основе КГИКШВ ниже, чем у камня на основе строительного гипса и КГИКВ, соответственно, на 42,7% и 21,1%, а доля закрытых пор в полном объеме пор, соответственно, выше на 19,84% и 6,38%. Такое изменение структуры пористости в результате образования повышенного объема водостойких новообразований в процессе твердения объясняет повышенную водостойкость камня вяжущего с гибридной активной минеральной добавкой по сравнению с другими рассмотренными вяжущими. На электронно-микроскопическом снимке образца камня на основе строительного гипса (рис. 3 а) видны достаточно крупные плоские и призматические кристаллы гипса, имеющие небольшое количество контактов между собой. Рыхлая структура гипсового камня отличается значительным количеством капиллярных пор. Микроструктура искусственного камня на основе КГИКШВ отличается низкой пористостью и слитным строением (рис. 3 б, в). а б в Рис. 3 - Электронные микрофотографии образцов искусственного камня (с увеличением $\times 350$): 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 Структура искусственного камня на основе КГИКШВ в основном сложена мелкокристаллическими призматическими кристаллами гипса четкой формы, в значительной степени сросшимися со сферическими скоплениями новообразованных низкоосновных гидросиликатов кальция. На микрофотографиях видны также вытянутые отдельные призматические кристаллы этtringита, зерна кальцита, кварца, реликтовых минералов

компонентов композиционного вяжущего. Образуется плотная, слитная структура, с равномерным распределением пор. Сравнение микрофотографий образцов искусственного камня на основе КГИКШВ в возрасте 28 суток и 1 года нормального твердения демонстрируют, что возникающие в процессе длительного твердения новообразования равномерно заполняют поры по всему объему искусственного камня, увеличивая число контактов, обеспечивая образование менее пористой и более слитной микроструктуры, что обуславливает повышение физико-механических свойств камня. Значительный объем закрытых пор свидетельствует о присутствии в структуре композита высокодисперсных новообразований гидросиликатов, вытянутых сферических кристаллов, что предопределяет улучшение его физико-механических свойств. Таким образом, проведенные комплексные исследования состава и структуры искусственного камня на основе КГИКШВ с гибридной минеральной добавкой, включающей молотые керамзитовую пыль и гранулированный доменный шлак в сочетании с добавкой извести и суперпластификатором, позволили установить, что высокие показатели его прочности и водостойкости по сравнению с камнем исходного бездобавочного гипсового вяжущего обусловлены более плотной и мелкозернистой структурой и повышенным содержанием новообразованных нерастворимых продуктов в процессе его твердения. Разработанные КГИКШВ с гибридной добавкой не только обладают повышенными физико-техническими свойствами, но и содержат в своем составе до 50 % техногенного сырья, что существенно снижает его себестоимость.