

УДК 691.5

ВПЛИВ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРА MC POWER FLOW 3100 НА ТЕХНІЧНІ ПАРАМЕТРИ ДИГІДРАТУ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ

Д-р техн. наук В. М. Дерев'янюк, асп. В. Ю. Мороз,
кандидати техн. наук Л. О. Кушнієрова, Л. В. Мороз, студ. К. П. Косинська

INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZERS MC POWER FLOW 3100 ON CALCIUM SULPHATE DIHYDRATE TECHNICAL PARAMETERS

D. Sc. (Tech.) V. Derevianko, postgraduate student V. Moroz, PhD (Tech.) L. Kushnierova,
PhD (Tech) L. Moroz, student K. Kosinska

Анотація. Досліджено вплив високофункціонального суперпластифікатора MC Power Flow 3100 на фізико-технічні властивості гіпсу. При проведенні досліджень отримано приріст міцності гіпсової в'язучої речовини при стиску 77 % та міцності при згині 17,6 %. Також встановлено, що присутність у тверднучій системі гіпсової в'язучої речовини пластифікуючої добавки не тільки впливає на кінцеві показники водопотреби суміші та міцності утвореного штучного каменю, але й змінює процес тужавлення та кристалоутворення. Виконані дослідження можуть бути підосною для направленою керування структурою матеріалу з метою отримання нових покращених показників властивостей будівельного гіпсу, що в свою чергу дозволить розширити сферу застосування цього матеріалу.

Ключові слова: гіпсова в'язуча речовина, добавка, кристал, властивості, структуроутворення.

Abstract. In recent years, there has been a decrease in gypsum products demand. The improving of gypsum binders properties can help to expand the scope of gypsum binders and, as a result, increase gypsum products demand. The structure of the gypsum binder is the carrier of its properties. Studying the relationship between structure and properties is the way to directed elimination of disadvantages. One of the ways to eliminate the disadvantages is the modification of surfactants and nanoparticles, which affect and allow to control the hydration process. Therefore, the aim of the research is to study the effect of superplasticizer MC Powerflow 3100 on the microstructure, physical and technical properties of calcium dihydrate formed during the hardening of gypsum binder. The increase in the strength of gypsum binder at the compression of 77 percent and the bending strength of 17.6 percent was received during the research. Also the water-gypsum ratio was reduced by 10 percent and the curing time was reduced: beginning from 5 to 2.5 minutes, end from 12 to 8 minutes. It was also found that the presence of the superplasticizer MC Plaflow 3100 in the curing system of gypsum binder changes the process of hardening and crystal formation. It affects on the morphology of gypsum dihydrate crystals. To study the effect of the superplasticizer on the morphology of gypsum dihydrate crystals, the crystals were grown in the presence of superplasticizer MC Powerflow 3100 by the method of counter growth. When superplasticizer MC Powerflow 3100 is added to the solution, the thickening of crystals occurs and also their doubling with the formation of dendritic crystals form. The performed researches can be the basis for the directed management of material structure for the purpose of receiving the new improved indicators of gypsum binders properties that in turn will allow to expand scope of application of this material.

Keywords: gypsum binder, additive, crystal, properties, structure formation.

Вступ. За даними всеукраїнської спілки виробників будівельних матеріалів України в останні роки спостерігається зниження попиту на вироби з гіпсу (рис. 1). Покращення властивостей гіпсових в'язучих речовин за рахунок усунення або зменшення їхніх недоліків може сприяти розширенню сфери застосування гіпсових в'язучих речовин і як наслідок збільшити попит на продукцію з них. Носієм властивостей матеріалу є його структура.

Вивчення взаємозв'язку між структурою та властивостями є шляхом для направленої усунення недоліків. Модифікація гіпсової в'язучої речовини, зважаючи на її велику водопотребу, може бути виконана за рахунок регулювання структури різноманітними добавками. В цьому випадку додаткового вивчення потребує питання впливу цих добавок на мікроструктуру продуктів тверднення в'язучої речовини.

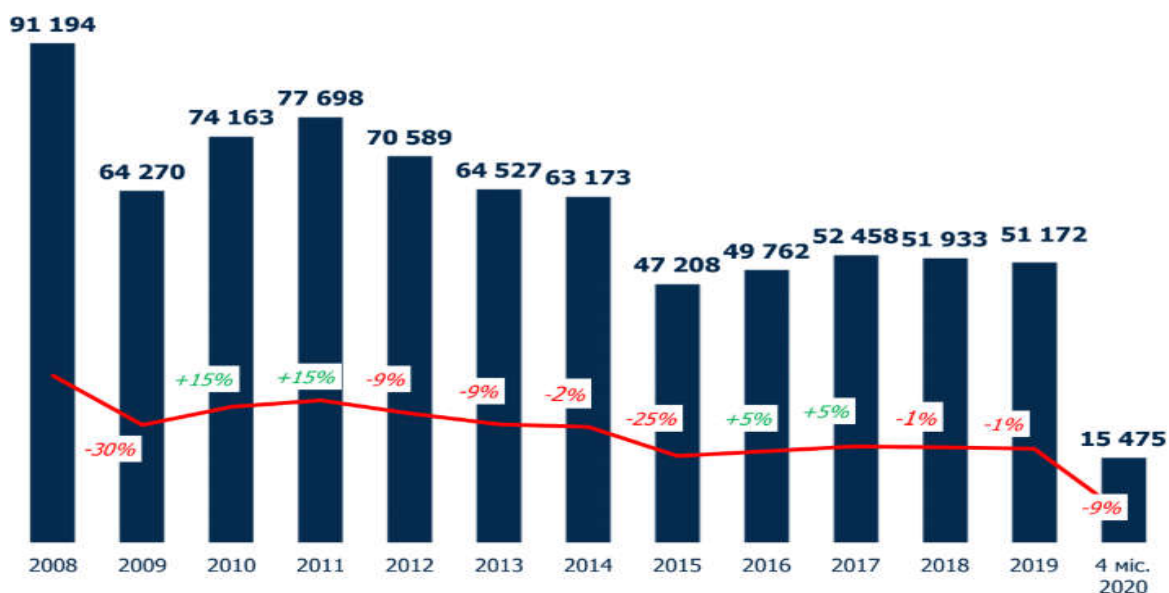


Рис. 1. Виготовлення виробів з гіпсу, тис. м²

Аналіз публікацій. Велика кількість авторів [1-7] вважають, що покращення властивостей гіпсових в'язучих речовин можливе зарахунок направленої регулювання структури та контрольованого росту кристалів внаслідок додавання хімічних добавок та наночастинок з метою формування осередків кристалізації та створення умов направленої передбаченого росту кристалів, прогнозованого на основі зміни енергетичних центрів системи. Наявність надлишкової води, яка потрапляє до суміші в процесі гідратації та утворює прошарки води між шарами речовини, що твердне, на кристалічному рівні, призводить до формування порової

структури затверділого каменю. Існує думка, що при проникненні молекул води до міжкристалічних порожнин виникають розклинюючі напруження [5]. При цьому велика розчинність гіпсу у поєднанні з такими напруженнями і призводить до зниження міцності та як наслідок малої водостійкості гіпсових в'язучих [5]. Відповідно до роботи [5] з термодинамічної точки зору процес гідратаційного тужавлення та твердіння пов'язаний зі зменшенням енергії Гіббса, тому протікає самовільно. З кінетичної точки зору гідратація – складний фізико-хімічний процес, пов'язаний з адсорбцією води частинками напівгідрату сульфату кальцію,

розчиненням цих частинок, виникненням та ростом центрів кристалізації дигідрату. Кристалічна структура формується по мірі росту кристалів гіпсу та їх переплетінням.

Багато вчених (П. П. Будніков, Л. Й. Дворкін, А. В. Волженський, А. Ф. Полак, В. Б. Ратінов, П. А. Ребіндер, О. О. Пашенко,) у своїх працях приділяли увагу теорії тужавлення і твердіння гіпсових в'язучих [8]. 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) і теорію В. Міхаеліса та 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 поверхні його частинок, чим менше води в суміші з в'язучим і чим вище температура суміші. Такі припущення можна знайти в роботах П. Ф. Ринді, М. А. Сорочкіна, А. Ф. Щурова, В. Кронерта і П. Хауберта.

Також П. П. Будніков, 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 каркаса за рахунок росту його складових. Формування міцності такої системи відбувається за рахунок міцності структури та впливу розтягуючих напружень, що виникають у 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 і контактів між ними, але напруження зростають у процесі росту кристалів.

В. П. Балдін [9] 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 роботи [5] зазначають, що термодинамічним аналізом доведено, що на гідрофільній поверхні молекули води адсорбуються локалізовано, відповідно і центри кристалізації дигідрату виникають локально. Перехід напівгідрату в дигідрат відбувається в області капілярної конденсації при відносній вологості більше 80 %.

Гідратація напівгідрату кальцію – це екзотермічна реакція, внаслідок якої виділяється близько 133 кДж на 1 кг в'язучого. При цьому температура суміші, що тужавіє, залежить від якості в'язучого (наявності домішок, умов отримання, тонини помелу тощо). Збільшення температури можна вважати порівняно невеликим, оскільки температура суміші не перевищує 40-50 °С. Кристали дигідрату, що утворюються внаслідок гідратації напівгідрату сульфату кальцію, переплетені один з одним, частково зрощені та створюють первинний кристалізаційний каркас [10].

Автори роботи [11] зазначають, що усунення основного недоліку гіпсової в'язучої речовини – низької водопотреби – також пов'язане зі структурними особливостями гіпсового каменю. Встановлено, що при тужавленні гіпсової в'язучої речовини досягається така енергія зв'язку вологи з матеріалом, яка відповідає коагуляційній структурі гіпсового каменю [12]. В щільних коагуляційних структурах з великою міцністю контакти між частинками точкові. Структури з такими контактами (псевдоконденсаційні за П. А. Ребіндером) найбільше підходять до контактноконденсаційного типу структур з міцними контактами між частинками. Ці структури виникають за умови механічного переплетіння частинок зазвичай подовженої форми, при цьому рідких прошарків між частинками нема [13]. Таким чином, наявність у гіпсовому камені точкових контактів дозволяє пояснити низьку

водостійкість. Сорбція вологи на цих контактах, що відбувається при зволоженні, призводить до зниження вільної поверхневої енергії і як наслідок зменшення міцності. Накопичена в цьому випадку напруга та явища перекристалізації (при великих ступенях зволоження) не дозволяють показникам міцності досягти попереднього значення навіть після висихання матеріалу [14]. Відповідно до вищенаведеного збільшення водостійкості матеріалу можливе або за умови збільшення кількості контактів, або за умови зниження поверхневої енергії точкових контактів, що утворюються. Збільшення кількості контактів можливе за умови додавання до складу ультрадисперсних наповнювачів [15-17], а зменшення поверхневої енергії – за рахунок додавання в систему поверхнево-активних речовин або полімерних добавок.

Мета та завдання досліджень.

Метою досліджень є вивчення впливу добавки MC Powerflow 3100 на мікроструктуру та властивості дигідрату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), що утворився при твердненні гіпсової в'язучої речовини. Серед завдань роботи є визначення впливу добавки пластифікатора полікарбоксилатного типу

на терміни тужавлення та міцність гіпсу, а також вивчення зміни морфології кристалів при твердінні в присутності добавки.

Основний матеріал. Як сировинні матеріали під час проведення досліджень було використано гіпсову в'язучу речовину марки Г5 Н-П відповідно до ДСТУ Б В.2.7-82 виробництва ТОВ «Гіпсовик», м. Каменець-Подільський та високофункціональний суперпластифікатор MC Powerflow 3100, що є синтетичною добавкою, яка виготовлена за новітньою технологією полікарбоксилатів. Особливістю добавки є миттєва дія за рахунок прискореної адсорбції полімеру. Добавка додавалась з водою замішування.

Першочергово було визначено вплив добавки на фізико-механічні властивості гіпсової в'язучої речовини. Під час досліджень застосовувалася стандартна методика визначення властивостей відповідно до ДСТУ Б В.2.7-82.

Встановлено, що додавання добавки MC Powerflow 3100 в кількості 1 % дає змогу знизити показник водо-гіпсового співвідношення на 10 %. Зміну показників термінів тужавлення і міцності подано в табл. 1.

Таблиця 1

Показники міцності і термінів тужавлення гіпсової в'язучої речовини

Вміст добавки	Терміни тужавлення, хв		Міцність при згині, МПа	Міцність при стиску, МПа
	початок	кінець		
0 %	2,5	5	3,07	4,8
1 %	8	12	3,61	8,5

Додавання добавки MC Powerflow 3100 в кількості 1 % дозволяє збільшити міцність гіпсової в'язучої речовини при згині на 17,6 %, а міцність при стиску – на 77 %.

Для вивчення впливу добавки на морфологію кристалів дигідрату гіпсу було проведено вирощування кристалів в присутності добавки MC Powerflow 3100 методом зустрічного росту на основі

розчинів CaCl_2 , Na_2SO_4 . Розчини заливалися у дві ємності, що розташовані одна в одній відповідно до схеми (рис. 2). Методика зустрічного росту передбачає вирощування кристалів з насичених розчинів CaCl_2 , Na_2SO_4 . Добавку вводили в систему разом з насиченим розчином Na_2SO_4 .

Процес росту кристалів у часі наведено на рис. 3.

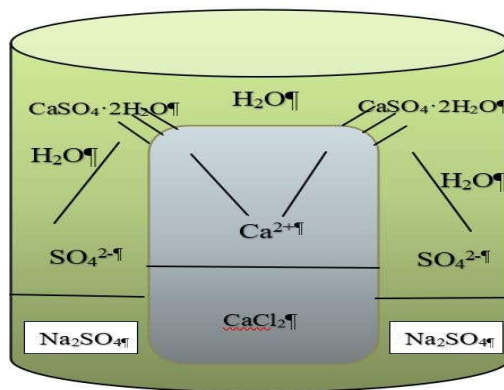


Рис. 2. Схема вирощування кристалів методом зустрічного росту

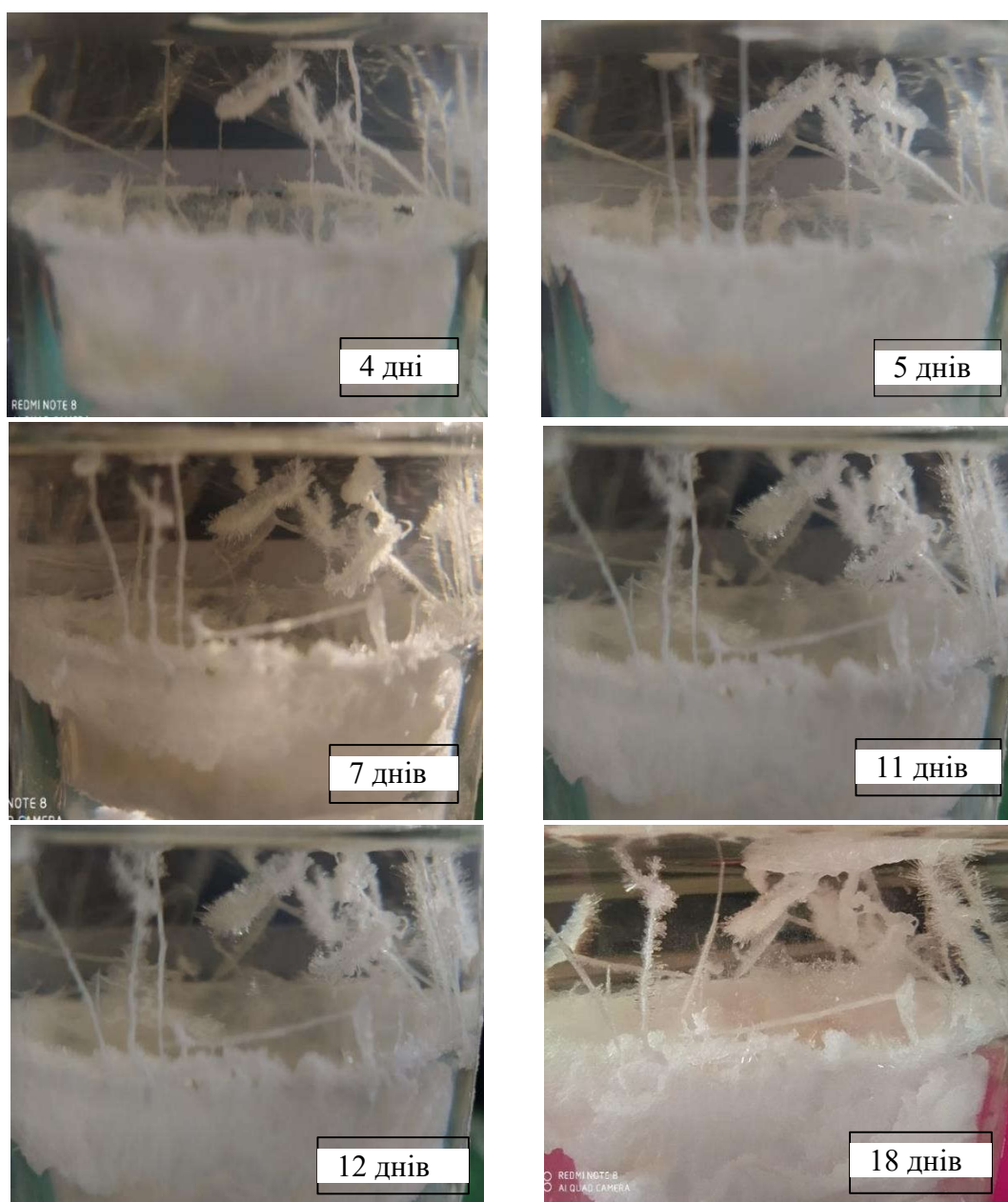


Рис. 3. Процес росту кристалів у натуральну величину

Механізм дії добавки базується на стеричному та електростатичному ефектах [18]. Структурна схема суперпластифікатора у загальному випадку може бути подана відповідно до рис. 4.

Морфологія та обрис кристала визначають швидкість зростання його

граней. Дигідрат гіпсу кристалізується у таблитчастій (рис. 5, а), стовпчастій (рис. 5, б) і призматичній (рис. 5, в) формах з розвинутими (111), (010) і (110) гранями [19-21]. Через розвиток головним чином (010) грані частіше зустрічається таблитчастий обрис (рис. 5, а).

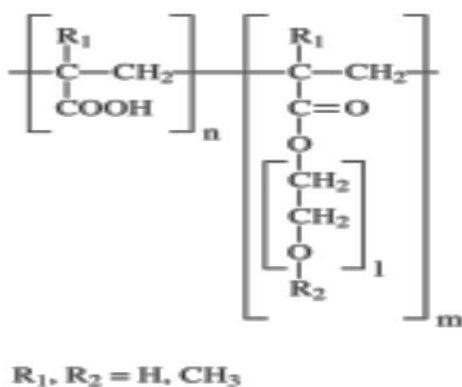


Рис. 4. Принципова структурна схема суперпластифікатора полікарбоксилатного типу

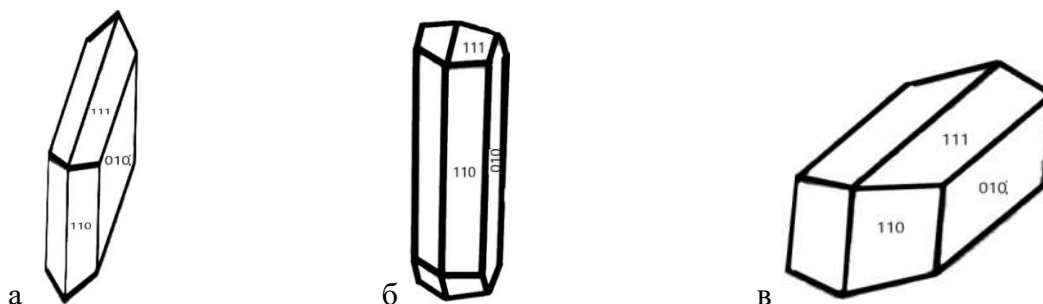


Рис. 5. Морфологічні форми дигідрату гіпсу: а – таблитчата; б – стовпчата; в – призматична

За теоретичними моделями, сторона з найбільшою швидкістю зростання та поверхневою енергією буде мати найменший розмір. Грань (111) має найбільшу поверхневу енергію 1540 ± 160 мДж/м², а (110) і (100) грані – меншу 480 ± 40 мДж/м² та 240 ± 8 мДж/м² відповідно [22]. Це пов'язано з будовою кристалічної решітки CaSO₄·2H₂O [23], яка складається з іонів Ca²⁺ та SO₄²⁻, що повторюються, а також іонно зв'язані в

ланцюги, в яких SO₄²⁻ являє собою тетрадричну структуру, в якій кожен S атом ковалентно пов'язаний з чотирма атомами О (рис. 6). Ця кристалічна структура викликає більш щільне розподілення Ca²⁺ на (111) грані (рис. 7, а) та розподілення SO₄²⁻ на гранях (110) і (100) (рис. 7, б, в). Така структура пояснює те, що CaSO₄·2H₂O має тенденцію рости вздовж осі С [24], а в результаті росту кристали мають витягнутий стовпчастий вигляд (рис. 8, а).

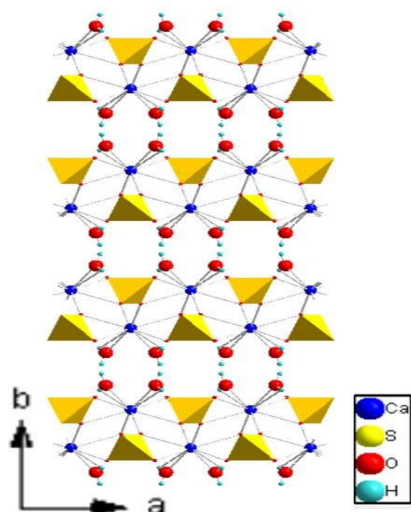


Рис. 6. Кристалічна структура дигідрату гіпсу вздовж осі С

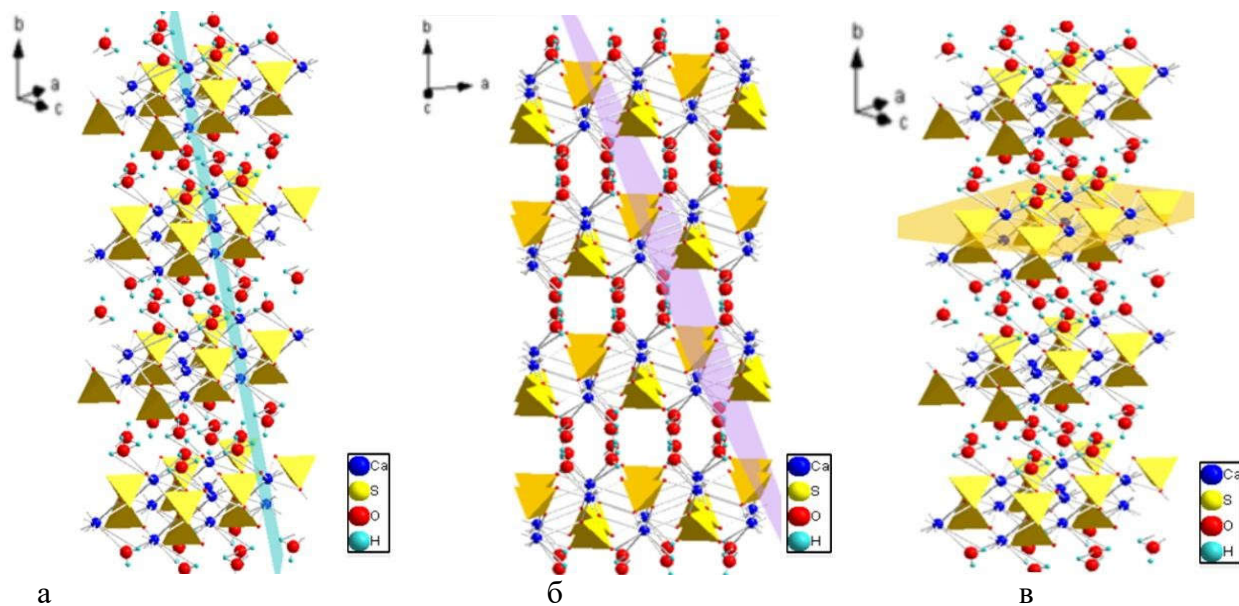


Рис. 7. Розташування кристалографічних граней в кристалічній решітці дигідрату гіпсу: а – (111); б – (110); в – (010)



а



б

Рис. 8. Вигляд кристала $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а – без добавки; б – з добавкою

При додаванні в розчин полікарбоксилатної добавки відбувається її адсорбція на верхніх гранях (111) з найбільшою поверхневою енергією (рис. 9). Відбувається процес хелації Ca^{2+} та інгібування росту кристалів вздовж осі С [21]. Це призводить до потовщення кристалів зі збільшенням розміру (100) та (110) граней (рис. 8, б), а також подвоєнню з

утворенням кристалів дендритоподібного обрису (рис. 10) [21]. В результаті цього виникає збільшення кількості контактів на одиницю площі поверхні гіпсового каменю і це явище виконує роль «армуючої» сітки та як наслідок збільшує міцність затверділого каменю і провокує більш ранні терміни тужавлення.

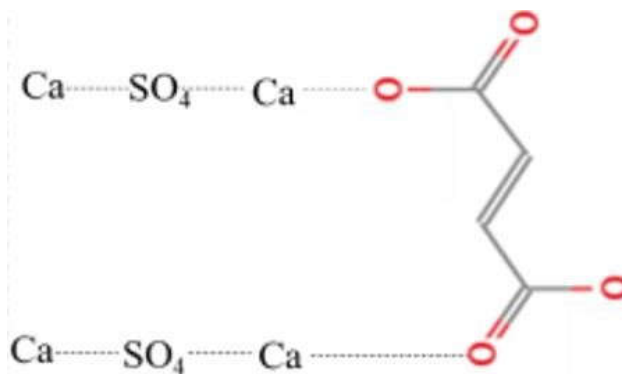


Рис. 9. Утворення комплексів з полікарбоксилатною добавкою на поверхні грані (111)

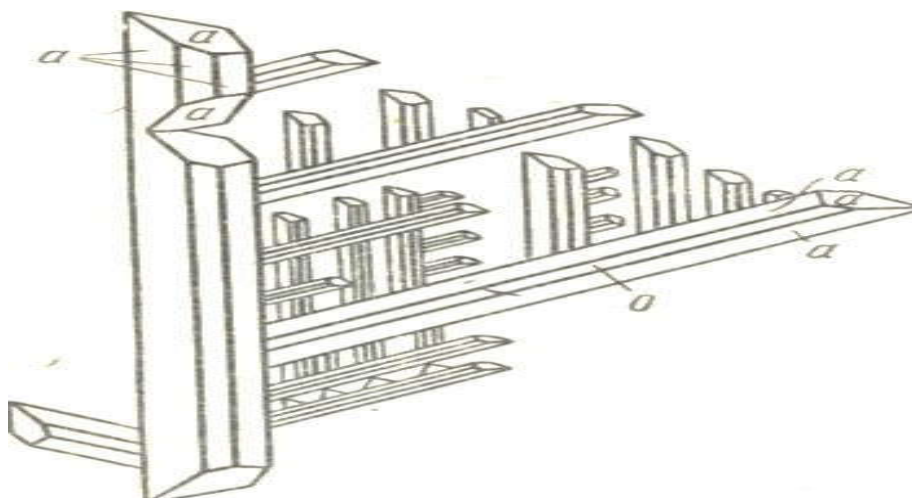


Рис. 10. Дендритоподібна форма кристалу

Висновки. При проведенні досліджень встановлено, що присутність у тверднучій системі гіпсової в'язучої речовини пластифікуючої добавки не тільки впливає на кінцеві показники водопотреби суміші та міцності утвореного штучного каменю, але й змінює процес тужавлення і

кристалоутворення. Виконані дослідження можуть бути підосною для направлено керування структурою матеріалу з метою отримання нових покращених показників властивостей будівельного гіпсу, що в свою чергу дозволить розширити сферу застосування цього матеріалу.

Список використаних джерел

1. Дослідження властивостей модифікованих гіпсових в'язучих / О. Р. Позняк, Н. В. Кондратьєва, В. М. Мельник, Т. В. Мельник. URL: <http://ena.lp.edu.ua>.
2. Деревянко В. Н., Чумак А. Г., Мартыненко Т. В. Изменение структуры и свойств гипсовых вяжущих, модифицированных нанотрубками. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2013. Вип. 26. С. 130–137.
3. Саницький М. А., Солтисік Р. А., Фішер Х.-Б. Вплив модифікаторів на морфологію кристалів та властивості гіпсових в'язучих. URL: <http://ena.lp.edu.ua>.
4. Дребезгова М. Ю., Чернышева Н. В., Шаталова С. В. Композиционные гипсовые вяжущие повышенной водостойкости и морозостойкости. Материалы IX междунар. науч.-практ. конф. «Повышение энергоэффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». Минск, 2018. С. 80–85.
5. Коровяков В. Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве. *Российский химический журнал*. 2003. Т. XLVII. № 4. С. 18–25.
6. 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.
7. Наноструктурные аспекты гидратации и твердения гипсовых и гипсошлаковых композиций на основе двухводного гипса / А. Р. Гаитова, И. И. Ахмадулина, Т. В. Печенкина, А. Н. Пудовкин, И. В. Недосеко. *Строительные материалы*. 2014. янв.-февр. С. 46–51.
8. Полак А. Ф., Бабков В. В., Андреева Е. П. Твердение минеральных вяжущих веществ. Уфа: Башкнигоиздат, 1990. 215 с.
9. Балдин В. П. Современные виды эффективных гипсовых изделий и способы их производства: учеб. пособ. Москва: изд. ВНИИЭСМ, 1990. 142 с.
10. Химическая технология вяжущих материалов / В. Н. Смирнская, С. А. Антипина, С. Н. Соколов. Томск: Изд. ТПУ, 2009. 200 с.
11. Вопросы водостойкости гипсовых материалов / М. С. Гаркави, А. Ф. Бурьянов, Х.-Б. Фишер, Н. А. Колкотаева. Материалы IX междунар. науч.-практ. конф. «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». Москва: Изд. «Де Нова», 2018. С. 43–48.
12. Цимерманис Л.-Х. Б. Термодинамика влажностного состояния и твердения строительных материалов. Рига: Зинатне, 1985. 247 с.
13. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. Москва: Стройиздат, 1989. 188 с.
14. Микроструктура гипсового вяжущего повышенной водостойкости / Н. В. Козлов, А. И. Панченко, А. Ф. Бурьянов, В. Г. Соловьев. *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 72–75.
15. Халиуллин М. И., Алтыкис М. Г., Рахимов Р. З. Композиционное ангидритовое вяжущее повышенной водостойкости. *Строительные материалы*. 2000. № 12. С. 34–35.
16. Рахимов Р. З., Халиуллин М. И., Гайфуллин А. Р. Композиционные гипсовые вяжущие с использованием керамзитовой пыли и доменных шлаков. *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 13–16.
17. Полак А. Ф., Бабков В. В., Андреева Е. П. Твердение минеральных вяжущих веществ. Уфа: Башк. кн. изд-во, 1990. 216 с.
18. Юхневский П. И. О механизме пластификации цементных композиций добавками. *Строительная наука и техника*. 2010. № 1–2. С. 64–69.
19. Heijnen W. M., Hartman P. Structural morphology of gypsum, brushite and pharmacolite. *Journal of Crystal Growth*. 1991. 108. P. 290–300.

20. Voort E. V., Hartman P. The habit of gypsum and solvent interaction. *Journal of Crystal Growth*. 1991. 112. P. 445–450.
21. Черкасова Т. Ю. Основы кристаллографии и минералогии. Москва, 2014. 207 с.
22. Устинова Ю. В. Влияние полимерных добавок на кристаллизацию двухводного сульфата кальция. *Строительство: наука и образование*. 2013. № 2. URL: <http://www.nso-journal.ru>.
23. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Москва: КДУ, 2007. 721 с.
24. Synthesis of α -CaSO₄ · 0.5H₂O from flue gas desulfurization gypsum regulated by C₄H₄O₄Na₂6H₂O and NaCl in glycerol-water solution / Qing-Jun Guan, Wei Sun, Yue-Hua Hu, Zhi-Gang Yin and Chang-Ping Guan. *RSC Adv*. 2017. 7. P. 27808–27815.
25. American Mineralogist Crystal Structure Database. URL: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.

Дерев'яно Віктор Миколайович, д-р техн. наук, професор кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. ORCID ID 0000-0002-2537-4389. E-mail: viktorderevianko2017@gmail.com.

Мороз Володимир Юрійович, аспірант кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. ORCID ID 0000-0003-2435-8050. E-mail: morozdnipro@ukr.net.

Кушнерова Лілія Олександрівна, канд. техн. наук, доцент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. ORCID ID: 0000-0003-0759-8050. Тел.: +38 (093) 375-17-22. E-mail: kushnierova.lo@knuba.edu.ua.

Мороз Ліна Вікторівна, канд. техн. наук, доцент кафедри цивільної інженерії, технології будівництва і захисту довкілля Дніпровського державного аграрно-економічного університету. ORCID ID 0000-0003-3150-7472. Тел. +38 (067) 951-69-30. E-mail: linysek83@gmail.com.

Косинська Катерина Петрівна, студентка Дніпровського державного аграрно-економічного університету за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія». E-mail: ekaterinakosinska2204@gmail.com.

Derevianko Viktor, D. Sc. (Tech.), Prof. department of Technology of building materials, products and structures Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. ORCID ID 0000-0002-2537-4389. E-mail: viktorderevianko2017@gmail.com.

Moroz Volodimir, postgraduate student, department of Technology of building materials, products and structures' Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. ORCID ID 0000-0003-2435-8050. E-mail: morozdnipro@ukr.net.

Kushnierova Liliya, PhD (Tech). Associate Professor, department of Building Materials, Kyiv National University of Construction and Architecture. ORCID ID: 0000-0003-0759-8050. Тел.: +38 (093) 375-17-22. E-mail: kushnierova.lo@knuba.edu.ua.

Moroz Lina, Ph.D., Associate Professor, department of Civil Engineering, Construction Technology and Environmental Protection Dnipro State Agrarian-Economic University. ORCID ID 0000-0003-3150-7472. Тел. +38 (067) 951-69-30. E-mail: linysek83@gmail.com.

Kosinska Katerina, student of Dnipro State Agrarian-Economic University for specialty 192 «Construction and Civil Engineering». E-mail: ekaterinakosinska2204@gmail.com.

Статтю прийнято 23.03.2021 р.