УДК 691.5

*Гасан Ю.Г., професор,*
*Борзяк О.С., канд. техн. наук,*
*Червенко Є.М., аспірант, Бердник О.В., студент,*
*Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ*

# ВПЛИВ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ДОБАВКИ НА ХАРАКТЕР НОВОУТВОРЕНЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ, ВИГОТОВЛЕНОГО З МОДИФІКОВАНОЇ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ГІПСОВМІЩУЮЧОЇ ВЯЖУЧОЇ РЕЧОВИНИ

Відмінні технологічні характеристики, притаманні гіпсовим в'яжучим, дозволяють ефективно виготовляти на їх основі вироби, проводити оздоблювальні і реставраційні роботи. Екологічні та естетичні властивості гіпсу обумовлюють широке застосування гіпсових в'яжучих для виготовлення декоративних елементів оздоблення будівель, штукатурних та шпаклювальних покриттів.

Проте, як відомо, гіпс має низьку водостійкість, та як наслідок - низьку морозостійкість, що обмежує галузі його використання.

Аналіз робіт та проведені дослідження в напрямку підвищення водостійкості матеріалів на основі гіпсових в'яжучих показали, що найбільш стійкою являється композиція, яка складається з гіпсової в'яжучої речовини, портландцементу та належної кількості активних мінеральних добавок – яка отримала назву гіпсоцементнопуцоланове в'яжуче (ГЦПВ).

Проте така композиція мала наступні недоліки: недостатній ступінь водостійкості, недостатню твердість лицьової поверхні та неприйнятний для переважної більшості елементів архітектурного декору сірий або темний колір. Також, за рахунок наявного в системі незв'язаного гідроксиду кальцію є імовірність утворення в штучному камені етрінгіту та таумаситу, який виникає внаслідок його карбонізації. Ці новоутворення можуть викликати структурно-механічні перетворення в штучному камені на пізніх стадіях тверднення та під час експлуатації, які призводять до виникнення деструктивних процесів.

Гідросилікати кальцію, які утворюються в штучному камені внаслідок гідратації мінералів клінкеру, аморфного кремнезему та гідроксиду кальцію, захищають кристали двогідрату сульфату кальцію від впливу води. Проте, відомо [1], що сульфатна складова в такій системі призводить до консервації цементуючого каменю після його тверднення на протязі однієї доби та ускладнює процеси утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію. Внаслідок такого впливу відбувається значне падіння кінцевої міцності штучного каменю за рахунок зниження міцності контактів в його структурі. За таких умов кількість контактів в структурі штучного каменю є постійною величиною та практично не залежить від наявності та кількості аморфного кремнезему.

Під час дослідження новоутворень в штучному камені, який виготовлений з ГЦПВ, що містить у своєму складі гіпсову в'яжучу речовину, білий портландцемент та активну мінеральну добавку у вигляді білої сажі марки БС-100, підтвердилися висновки стосовно впливу сульфатної складової на утворення гідросилікатів кальцію. Розшифровка рентгенограми (рис. 1) показала, що мінералогічний склад новоутворень представлений гіпсом, етрингітом, карбонатом кальцію, гідросилікатом кальцію підвищеної основності – гіллебрандитом ($2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$) та аморфним кремнеземом, що не прореагував.

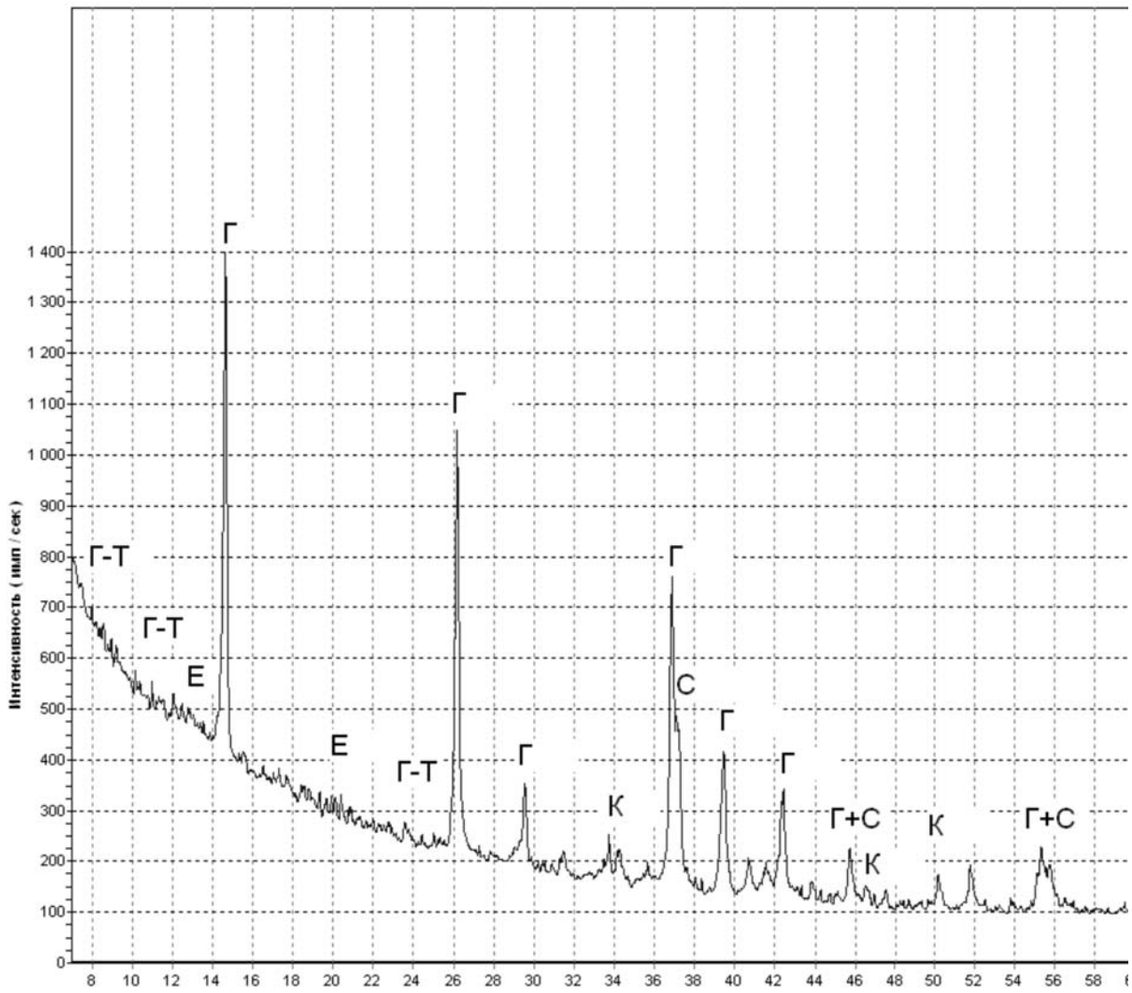


**Рисунок 1** – рентгенограма продуктів гідратації ГЦПВ:
Г – гіпс; Е – етрингіт; Г-Т – гіллебрандит; К – кварц; С – карбонат кальцію

Таким чином, за рахунок впливу сульфатної складової, утворюються метастабільні гідросилікати кальцію підвищеної основності та блокується утворення низькоосновних гідросилікати кальцію. Внаслідок консервації сульфатною складовою полімеризаційної здатності гідросилікатів кальцію залишається незадіяний в реакціях гідратації аморфний кремнезем.

За таких обставин виникає необхідність введення добавок-модифікаторів, які будуть спонукати утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію та сприяти їх полімеризації. Для модифікування композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини, яка складається з гіпсового в'яжучого, білого портландцементу та активної мінеральної добавки застосовано комплексну поліфункціональну добавку [2].

Проведені дослідження штучного каменю показали (рис. 2) , що запропонована добавка суттєво послаблює вплив сульфатної складової на процеси утворення гідросилікатів кальцію та знижує їх основність. Виявлені гідросилікати - тоберморит, ксонотліт та окенит відносяться до високополімеризованих низькоосновних гідросилікатів кальцію, які суттєво впливають на кінцеву міцність штучного каменю. Для портландцементних систем такі новоутворення є основними носіями кінцевої міцності.

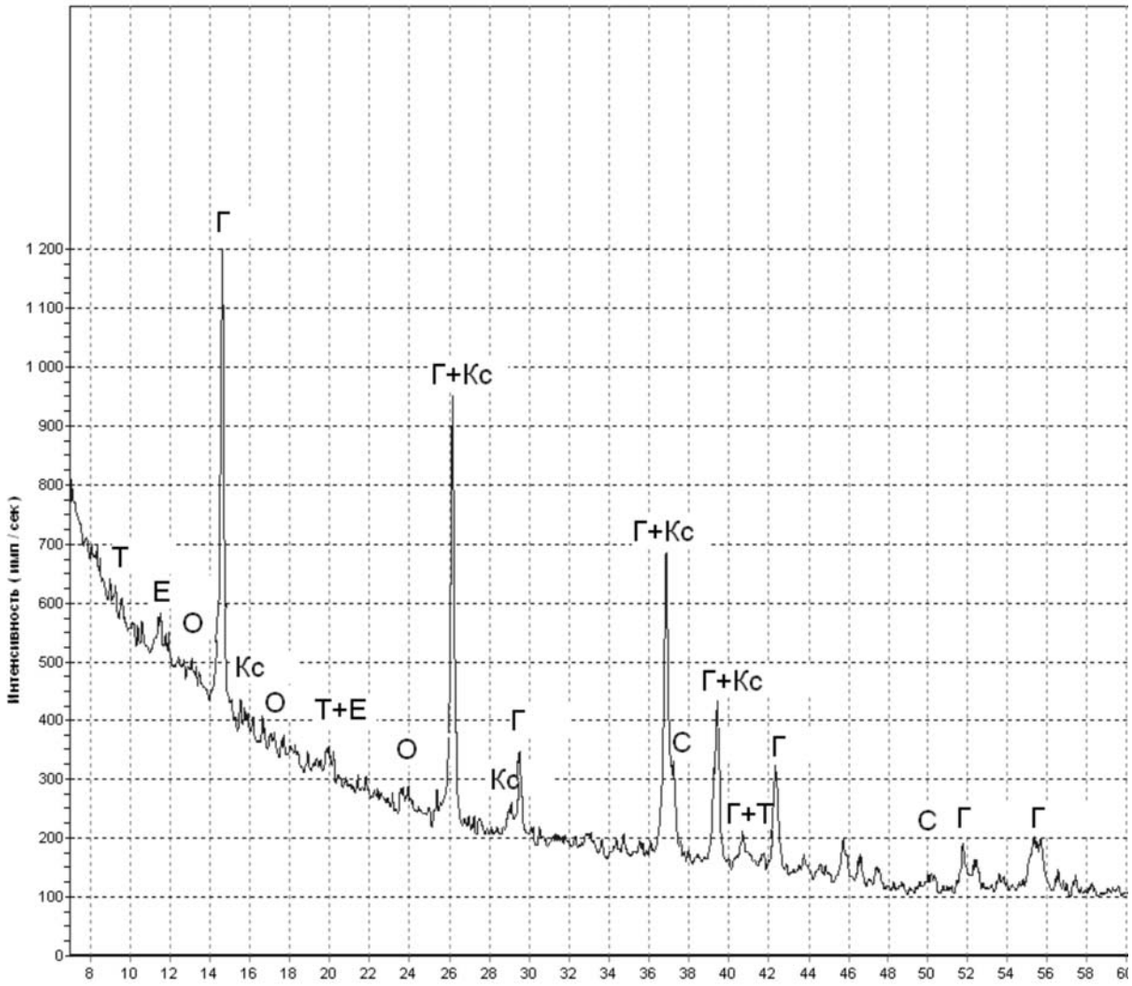


**Рисунок 2** – рентгенограма продуктів гідратації композиційного гіпсовміщуючого вяжучого:
Г – гіпс; Е – етрингіт; Т – тоберморит; Кс – ксонотліт;
С – карбонат кальцію; О - окенит.

Під час гідратації $C_3S$, як показали розрахунки Сахібгареєва Р.Р. [3], при утворенні наведених гідросилікатів кальцію вивільняється 27...63% $Ca(OH)_2$ від маси продуктів гідратації. Значний об'єм утвореного $Ca(OH)_2$ також характерний для реакцій перекристалізації гідросилікатів кальцію з пониженням їх основності (до 10-15% від маси продуктів гідратації). Реакції взаємодії $Ca(OH)_2$ і активного $SiO_2$ йдуть з утворенням гідросилікатів кальцію практично без збільшення об'єму твердої фази при коефіцієнті зміни об'єму в цьому процесі порядку одиниці. Так коефіцієнт зміни об'єму для тобермориту $4CaO{\cdot}5Sio_2{\cdot}5H_2O$ і окениту $Ca_3Si_6O_{15}{\cdot}6H_2O$ становить 0,949 та 1,084 відповідно.

При взаємодії $C_3S$ і $C_2S$ з водою утворюються радикали $(SiO_4)^{4-}$, які є тетраедрами з атомами кремнію в центрі і атомами кисню в його чотирьох вершинах [4]. Зв'язки атомів кремнію і кисню ≡Si-O-Si≡ називаються силоксановими. Вони є ковалентними зі значною полярністю і характеризуються високою стійкістю. Радикали $(SiO_4)^{4-}$ відрізняються здатністю до конденсації (полімеризації) через атоми кисню з утворенням більш складних силікатних аніонів - полісилікатів зі значним числом кремній-кисневих тетраедрів. Полісилікати представляються у вигляді одинарних і подвійних ланцюжків, кілець і комплексів інших

конфігурацій. Ускладнення аніонів починається слідом за гідратацією $C_3S$ і $C_2S$ і утворенням гелевої фази C-S-H, в якій з часом виявляється суміш аніонів різного ступеня конденсації. Так, Ленц [4] в $C_3S$ віком 2,7 років, встановив наявність як простих аніонів у кількості до 35%, так і полісилікатів - понад 50%.

Низькосновні гідросилікати кальцію утворюються у вигляді найтонших пелюсток товщиною 20-30 Å шириною 400-550 Å при середній довжині близько 1 мкм.

Слід зазначити, що утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію призводить до підвищення міцності штучного каменю. При виникненні високоосновних сполук досягається значно менша міцність.

По ряду досліджень це явище може пояснюватися ступенем конденсації кремній-кисневих аніонів. Підвищений вміст аніонів з високим ступенем конденсації в одиниці об'єму штучного каменю при інших рівних умовах супроводжується збагаченням системи силоксановими групами з міцними ковалентними зв'язками, які створюють передумови до розвитку високої міцності.

Отже, за рахунок утворення низькоосновних та перекристалізації високоосновних гідросилікатів кальцію вивільнений $Ca(OH)_2$ призводить до утворення додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію, які внаслідок впливу наявних радикалів $(SiO_4)^{4-}$ полімеризуються.

У складі низькоосновних гідросилікатів кальцію переважають аніони з високим ступенем конденсації (полімеризації). Ці гідросилікати адсорбуючись на поверхні кристалів $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 3 д) в процесі полімеризації з'єднуються (рис. 3 г,е), що зумовлює підвищення їх зв'язуючої властивості. Високоосновні гідросилікати в основному містять відносно слабкі кальцій-кисневі іонні зв'язки, які не в змозі повністю компенсувати послаблення в системі ковалентних зв'язків.

Введення запропонованої поліфункціональної добавки в склад композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини спричиняє утворення в штучному камені низькоосновних гідросилікатів кальцію різних за складом: тобермориту ($4CaO \cdot 5Sio_2 \cdot 5H_2O$); ксонотліту ($6CaO \cdot 6Sio_2 \cdot H_2O$) та окениту ($Ca_3Si_6O_{15} \cdot 6H_2O$). Така добавка має позитивну дію на швидкість і ступінь конденсації, що також впливає на конфігурацію кремній-кисневих аніонів, а отже, на міцність, водостійкість та інші властивості штучного каменю.

Крім того, за допомогою електронної мікроскопії (рис. 3), встановлено, що утворені гідросилікати кальцію, в основному, розміщуються не в поровому просторі, утвореному кристалами двогідрату сульфіту кальцію, а адсорбуються на поверхні цих кристалів.

Гідросилікати кальцію за рахунок сил адсорбції, частково або повністю покривають кристали гіпсу в залежності від ступеню їх полімеризації та місця утворення. В крупних порах та на поверхні штучного каменю (рис. 3 а, б) ці новоутворення повністю покривають та з'єднують кристали гіпсу і переходять в більш стабільну кристалічну форму. В об'ємі матеріалу виявлено менш щільне "гідросилікатне" покриття кристалів гіпсу. Проте, гідросилікати кальцію, в основному, знаходяться в гелеподібному стані, що залишає потенціал для їх подальшої полімеризації. Очевидне збільшення контактів як в структурі гідросилікатів кальцію, так і між кристалами гіпсу за рахунок їх зв'язування гідросилікатами, призводить до підвищення міцності та водостійкості такої системи. Як показали дослідження міцність штучного каменю постійно зростає подібно до штучного каменю на основі портландцементу на відміну від класичного ГЦП каменю, приріст міцності якого затухає у віці трьох місяців та повністю зупиняється або починає знижуватись вже через рік. В штучному камені, виготовленому з композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини, яка модифікована поліфункціональною добавкою, спостерігається підвищення міцності навіть через півтора роки. Аналогічні процеси відбуваються в системі і відносно водостійкості.

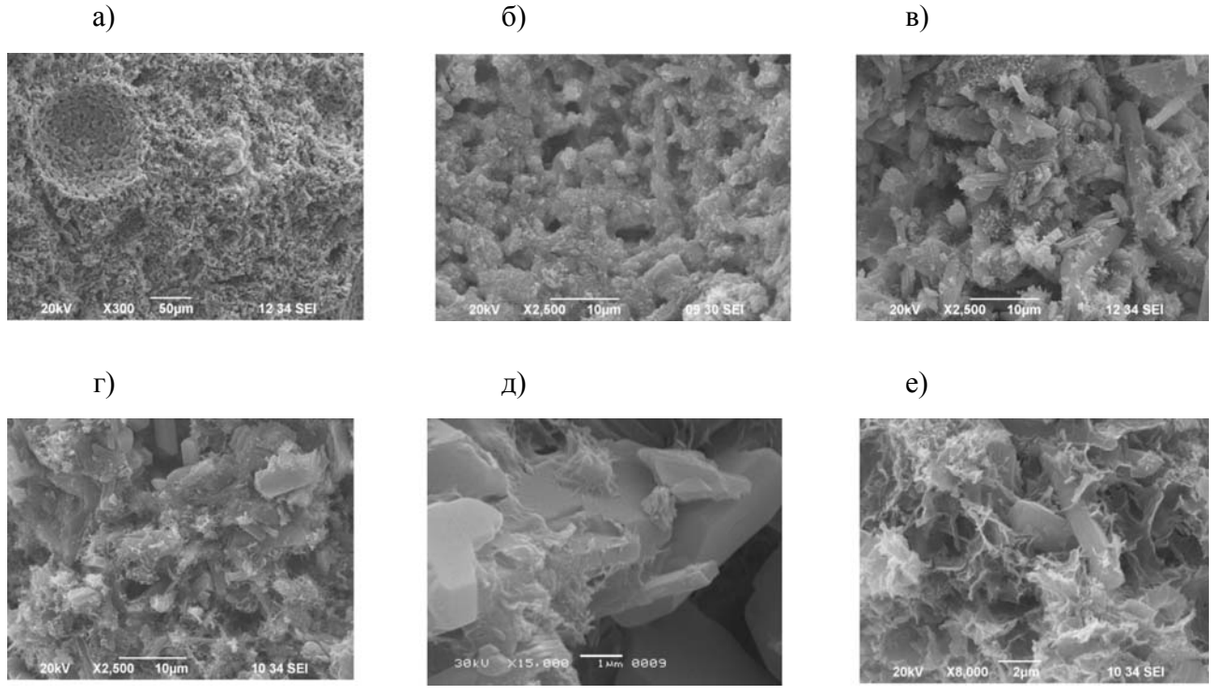


**Рисунок 3** – електронні мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю на основі композиційного гіпсовміщуючого в'яжучого, модифікованого поліфункціональною добавкою, при збільшенні: а - ×300 крупна пора, б - ×2500 поверхня штучного каменю, в, г - ×2500, д - ×15000, е - ×8000

Наявність в штучному камені етрингіту обумовлена особливостями складу та структуроутворення таких систем. Утворення первинного каркасу штучного каменю відбувається одночасно за двома напрямками. Він представлений кристалами $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, які викристалізовуються з пересиченого розчину сульфату кальцію та призводять до тужавіння і зміцнення структури. Крім того на ранніх стадіях гідратації мінералів портландцементу виникає значна кількість призматичних кристалів $3CaO \cdot A1_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 31H_2O$ [4]. Спонтанна кристалізація $3CaO \cdot A1_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 31H_2O$ полегшується присутніми в рідкій фазі численними частками різноманітних домішок, які служать, ймовірно, зародками (центрами) кристалів. При цьому відбувається зростання призм етрингіту завдяки розчиненню метастабільних дрібних кристалів і стабілізації більших. Зростання здійснюється, в основному, за рахунок граней гексагональних призм, тому кристали набувають видовжену форму. Такі кристали випадають з розчину етрінгіту, розташовуючись радіально по відношенню до поверхні вихідних зерен і в процесі росту з'єднують їх в єдиний кристалізаційних каркас.

Існує два можливих шляхи розвитку структури. За першим – відбувається зрощення кристалів етрінгіту, які зближуються. За другим – відбувається їх переплітання і проростання. В основному структура розвивається по другому шляху. Разом з тим вона набуває значної жорсткості за рахунок контактів зрощення між кристалами двогідрату сульфату кальцію, етрингіту та зернами портландцементу і активної мінеральної добавки. Цьому значною мірою сприяє заповнення порожніх ділянок каркасу, утвореного з кристалів двогідрату сульфату кальцію та етрінгіту, волокнистими гідросилікатами кальцію. Таким чином первинну структуру штучного каменю, виготовленого з композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини, можна представити як новоутворення, які складаються із залишків

зерен вихідних компонентів та з'єднують ці зерна, кристалів двогідрату сульфату кальцію і етрингіту, які переплітаються між собою та волокнистих кристалів гідросилікатів кальцію, що заповнюють порожні проміжки всередині кристалізаційного каркасу. Міцність первинної структури повинна залежати, головним чином, від міцності кристалів гіпсу та етрингіту, кристалів волокнистих гідросилікатів кальцію і від числа контактів кристалів в новоутвореннях з вихідними зернами цементу. Кристали або зростки кристалів $Ca(OH)_2$, розташовуючись ізольовано один від одного в первинній структурі цементного каменю, істотно не впливають на міцність системи.

Постачальником матеріалу для новоутворень, що становлять первинну структуру портландцементної складової, повинні бути найбільш дрібні частинки цементу, що мають підвищену розчинність в порівнянні з більш крупними зернами.

Вищевикладене та відсутність будь-яких ознак деструктивних процесів в штучному камені дає підстави вважати, що етрингіт утворився на початковій стадії структуроутворення і тому не спонукає негативному впливу на майбутню структуру штучного каменю, що цілком обґрунтовано та прийнятно для даної системи.

Утворення у штучному ГЦП камені $CaCO_3$ пояснюється карбонізацією портландиту за рахунок надходження $CO_2$ з повітря. У штучному камені, виготовленому з композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини, яка модифікована поліфункціональною добавкою, виникнення $CaCO_3$ відбувається, в основному, внаслідок хімічної взаємодії компоненту комплексної поліфункціональної добавки з двогідратом сульфату кальцію. Також можлива карбонізація портландиту за умови, що він залишиться незадіяним в процесах синтезу гідросилікатів кальцію. Як показали петрографічні дослідження (рис. 4) карбонат кальцію утворюється в проровому просторі штучного каменю. При цьому виявлена часткова (рис. 4 а,б) та повна (рис. 4 в,г) кольматація пор. Це ускладнює потрапляння води в матеріал, що призводить до підвищення його водостійкості.

а) б) в) г)

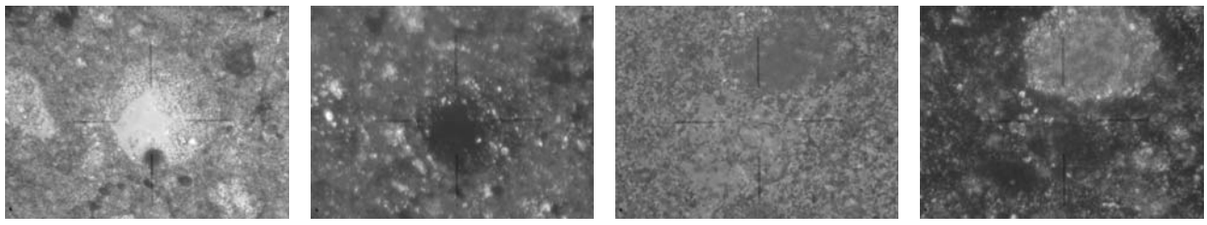

**Рисунок 4** – а,б – пора частково заповнена $CaCO_3$;
в,г - пора повністю заповнена $CaCO_3$.

Таким чином, використання запропонованої поліфункціональної добавки для модифікації композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини призводить до послаблення блокуючої дії сульфату кальцію на процеси утворення гідросилікатів кальцію. Внаслідок цього в штучному камені утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію з високим ступенем полімеризації, що призводить до підвищення міцності і водостійкості матеріалу. Виявлений в складі новоутворень етрингіт приймає активну позитивну участь в процесах структуроутворення і за рахунок впливу поліфункціональної добавки набуває стабільного стану, що нівелює його негативну дію та являється додатковою складовою підвищеної міцності та щільності штучного каменю. Такі особливості структуроутворення розробленого матеріалу наближають його за поступовим довготерміновим ущільненням структури, добором міцності та іншими експлуатаційними характеристиками до портландцементних систем.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. - Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1988.

2. Червенко Є.М., Гасан Ю.Г. Композиційна гіпсовмісна в'яжуча речовина. Патент України №511449 опубліковано 12.07.2010. - Бюл.№13/2010.

3. Сахибгареев Р.Р. Процессы деструкции и структурно-технологические факторы обеспечения эксплуатационной надежности цементных бетонов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Уфа 2010.

4. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов. — 3-е изд., пере-раб. и доп. — М: Стройиздат, 1979.

5. Холодный А.Г. Исследование особенностей структурообразования при твердении портландцемента, рядового и быстротвердеющего шлакопортландцемента с применением электронномикроскопического метода. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва 1969.