

УДК 691.311

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
МОДИФІКОВАНИХ ГПСОВИХ І ФОСФОГПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИПСОВЫХ И ФОСФОГИПСОВЫХ
ВЯЖУЩИХ**

**STRUCTURE OF PROCESSES AND MODIFIED gypsum binder
FOSFOHIPSOVYNH**

Поліщук-Герасимчук Т. О., к.т.н., (Національний університет водного господарства та природокористування)

Полищук-Герасимчук Т. А., к.т.н., (Национальный университет водного хозяйства и природопользования)

Polishchuk-Gerasymchuk T. O., Ph.D., (National University of Water Management and Nature)

Вивчено структуроутворення затверділих зразків гіпсового і фосфогіпсового в'язучих (з комплексом добавок) за допомогою рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії. Встановлено вплив добавок-модифікаторів на склад продуктів твердіння і на морфологію гідратного новоутворення - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано рентгенограми та електронні мікрофотографії затверділих гіпсового та фосфогіпсового в'язучих

Изучено структурообразование затвердевших образцов гипсового и фосфогипсового вяжущего (с комплексом добавок) с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено влияние добавок-модификаторов на состав продуктов твердения и морфологию гидратного новообразования - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показаны рентгенограммы и электронные микрофотографии затвердевших гипсового и фосфогипсового вяжущего.

It is discovered structure formation of gypsum and phosphogypsum caked samples (with the complex of additions) with use of radiologic analysis and electronic microscopy. Influence of additions-modifiers is set on composition of products of hardening and on morphology of new hydrate formation - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sciagrams and electronic photomicrographs of caked gypsum and phosphogypsum samples are shown.

Ключові слова:

Структурування, фосфогіпс, рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія.

Структурообразование, фосфогипс, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия.

Structure formation, radiologic analysis, electronic microscopy, phosphogypsum.

Сучасне виробництво, як українське, так і світове, орієнтується на виготовлення ефективних матеріалів за технологіями, які б передбачали мінімальні затрати сировини, енергії, застосування вторинних ресурсів та ін. [1-3]. На даному етапі розвитку будівельної промисловості, лідером серед виробництва таких економічно вигідних матеріалів є гіпсові в'яжучі (ГВ) та вироби з них, а також застосування вторинної стратегічної сировини – фосфогіпсу, для виготовлення ГВ.

Як відомо, з історії розвитку мінеральних в'яжучих, класичні теорії в області гіпсу та фосфогіпсу запропоновані знаменитими вченими: К. Келлі, Д. Суттардом, П.П. Будниковим, А.В. Волженским, А.Ф. Ферронской, П.О. Ребиндером, А.Ф. Полаком, Ю.Г. Мещеряковым, В.В. Иваницким та ін. [4-8]. Ними було вивчено основні властивості гіпсових і фосфогіпсових в'яжучих (ФГВ), встановлено особливості модифікацій, вдосконалено технології виробництва ФГВ та різних видів ГВ.

Проте процес виготовлення ефективних гіпсових або фосфогіпсових матеріалів потребує достеменного вивчення взаємозв'язку між їх складом, структурою та властивостями. Через те, для встановлення якісних та кількісних характеристик гіпсових чи фосфогіпсових матеріалів, необхідне вивчення процесів їх структурування. Для цього найчастіше застосовують методи рентгенографічного дослідження фазового складу матеріалів, електронну мікроскопію, термічні методи та ін.

Тому в якості об'єктів досліджень вибрано будівельний гіпс марки Г-5–гіпсова низьковипалювальна в'яжуча речовина, яка складається в основному з $\beta - 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та фосфогіпсове в'яжуче, отримане за наступною технологією: 1 стадія – введення добавки-нейтралізатора (негашене мелене вапно 3 %) до фосфогіпсу-дигідрату; 2 стадія – процес сушіння сировини; 3 стадія – випал фосфогіпсового в'яжучого; 4 стадія – помел ФГВ в кульовому лабораторному млині.

Вивчення процесу структурування при твердінні гіпсу та фосфогіпсу з комплексом добавок проводили визначенням: рентгенофазового аналізу і електронної мікроскопії. На мікрофотографіях представлені зображення структур ГВ і ФГВ при збільшеннях у 40, 800 і 6000 разів.

Результати дослідження описані нижче.

Практика показує, що ГВ на основі β -напівгідрату характеризуються підвищеною водопотребою – 0,55-0,6, а відповідно невисокою міцністю – 5...6 МПа. Щодо фосфогіпсового в'яжучого, то експериментами

встановлено, що водопотреба такого матеріалу досягає 0,88-0,95, при цьому міцність знаходиться в межах 1,5...2 МПа. Тому суттєвого зменшення водопотреби, а відповідно різкого підвищення міцності, можна досягнути шляхом використання ефективних розріджувачів-суперпластифікаторів.

Авторами запропоновано змішувати гіперпластифікатори на основі поліакрилатних або полікарбоксилатних полімерів з вапном у оптимальному співвідношенні, що дозволяє різко знизити водопотребу ГВ і ФГВ до Вода/В'язуче $\leq 0,35$ та підвищити міцність у віці 2 години до 12...18 МПа. Саме такі високоміцні модифіковані гіпсові та фосфогіпсові в'язучі представляють особливий інтерес при проведенні фізико-хімічного аналізу в'язучих речовин. Які ж структури, склад і властивості приведених композитів?

Для порівняльного аналізу структуроутворення використано різні композиції на основі гіпсу та фосфогіпсу (табл.1).

Рентгенофазовий аналіз зразків затверділих ГВ і ФГВ (рис.1...2) свідчить про те, що для всіх варіантів композицій незмінними залишаються основні рефлекси двоводного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,60; 4,27; 3,06 \times 10^{-10}$ м та ін.) а також співвідношення інтенсивностей цих рефлексів. Інтенсивності рефлексів ГВ і ФГВ практично однакові. Наявність або відсутність добавок-модифікаторів не впливає на склад продуктів твердіння і на морфологію гідратного новоутворення - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 3...4) встановлено, що морфологія кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не залежить від виду і кількості добавок-модифікаторів: на всіх мікрофотографіях кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мають вигляд призм, видовжених пластинок та зростків, що взагалі характерно для цієї

Таблиця 1
Фізико-механічні властивості композиційних систем на основі ГВ та ФГВ

Вид пластифікатора	Кількість пластифікатора, мас. %	Кількість гашеного вапна, мас. %	Водо/в'язуче	Строки тужавлення, хв		Міцність у віці 2 год, МПа	
				Початок	Кінець	Згин	Стиск
Матеріали на основі ГВ							
-	-	-	0,60	5	10	2,5	4,80
-	-	3	0,62	5	25	3,85	5,30
C-3	1,5	3	0,52	7	13	2,9	5,40
Melflux 1641F	0,6	-	0,42	18	80	5,69	6,77
Melflux 1641F	0,6	3	0,35	24	26	5,53	12,4

Матеріали на основі ФГВ							
-	-	-	0,96	3	8	1,66	2,6
-	-	3	0,98	4	10	0,57	2,16
C-3	1,5	3	0,82	5	12	1,65	2,28
Melflux 1641F	0,6	-	0,45	15	60	4,99	7,12
Melflux 1641F	0,6	3	0,35	18	20	5,25	11,77

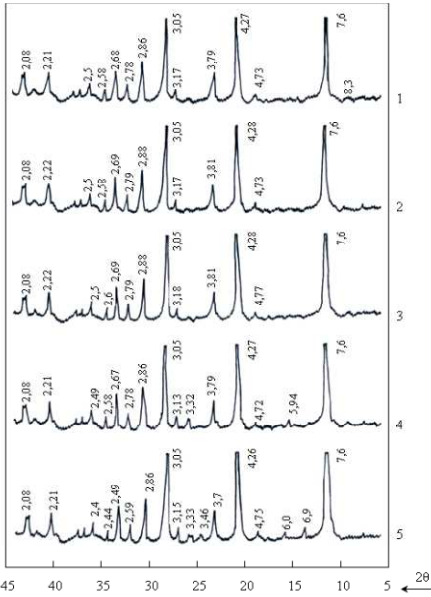


Рис. 1. Рентгенограми затверділого ГВ:
1-ГВ; 2-ГВ+вапно гашене; 3 -ГВ+C-3;
4-ГВ+Melflux; 5-ГВ+вапно+ Melflux

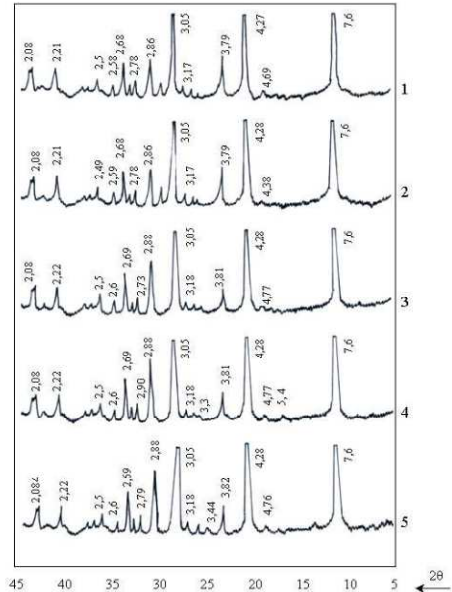
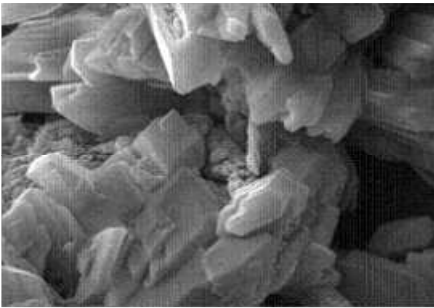


Рис. 2. Рентгенограми затверділого ФГВ:
1-ФГВ; 2-ФГВ+вапно гашене; 3-ФГВ+C-3;
4-ФГВ+Melflux; 5-ФГВ+вапно + Melflux

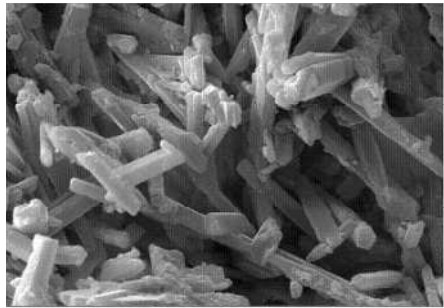
сполуки [9]. При цьому морфологія кристалів затверділого ГВ і ФГВ практично однакова, але кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ затверділого ФГВ без добавок виглядають суттєво дрібнішими, ніж у випадку ГВ. При введенні до складу ФГВ добавок вапна, С-3 або Melflux (без вапна) кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ збільшуються у розмірах, але міжкристалічна порожнистість залишається високою. Для ГВ з використанням добавок модифікатора оптимального складу (0,6 % Melflux + 3 % вапна в перерахунку на CaO) і ФГВ (теж, але з 3% CaO – рис. 2), чим забезпечено більш низькі значення В/Г (В/ФГВ) для отримання тіста нормальної густоти, помітне більш щільне розташування

кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і, відповідно, суттєво менша міжкристалічна порожнистість ніж у композитів інших складів.

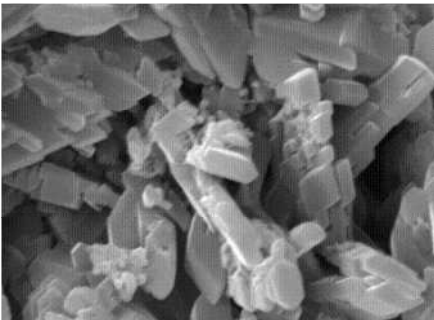
Мікроструктура гіпсового або фосфогіпсового каменю з комплексною добавкою сформована із кристалів пластинчастої форми, на відміну від голчастих кристалів звичайного гіпсового каменю. Показано, що в умовах лужного середовища проявляється явище адсорбційного модифікування кристалів: розвиток отримує пластинчаста форма кристалів [10-13].



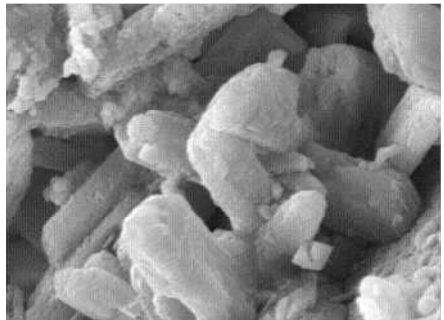
а)



б)



в)



г)

Рис. 3. Мікрофотографії гіпсового каменю (зліва направо: $\times 40$; 800 ; 6000):
а - ГВ ($V/T = 0,60$); б- ФГВ ($V/T = 0,90$) ; в -ГВ+вапно гашене ($V/T = 0,60$);
г - ФГВ.+вапно гашене ($V/T = 0,90$)

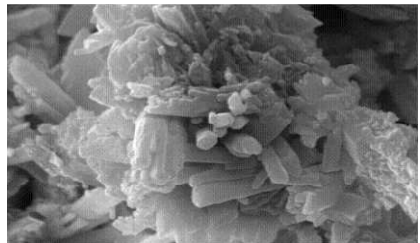
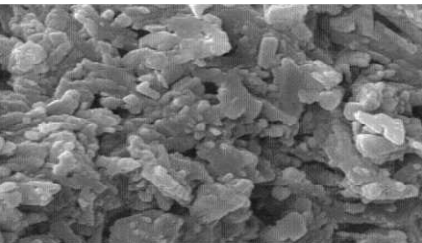
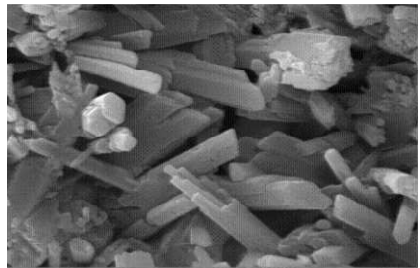
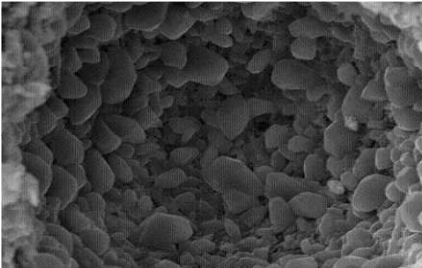
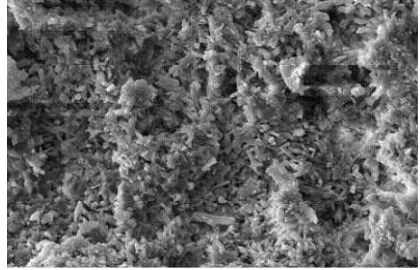
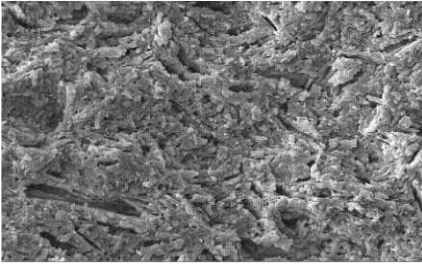
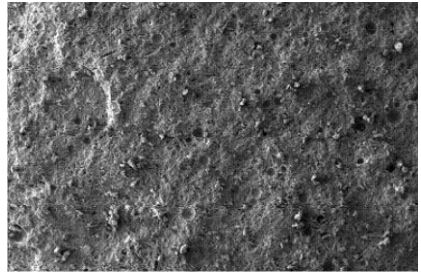
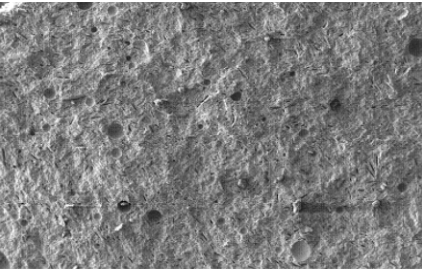


Рис. 4. Мікрофотографії гіпсового каменя (зверху вниз: x 40; 800; 6000; 6000):
а - ГВ+Melflux+вапно гашене ($V/T=0,31$);
б - ФГВ+Melflux+вапно гашене ($V/T=0,33$)

Таким чином, рентгенофазові та електронно-мікроскопічні дослідження показали, що наявність або відсутність добавок-модифікаторів не впливає на склад продуктів твердіння і на морфологію гідратного новоутворення - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При цьому для гіпсових і фосфогіпсових в'язучих з добавкою модифікатором оптимального складу характерним є більш щільне розташування кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що свідчить про суттєво меншу міжкристалічну порожнистість ніж у композитів інших складів, та відповідно, більшу міцність модифікованих високоміцних гіпсових в'язучих.

1. Ферронская А. Ф. Гипс в современном строительстве / А. Ф. Ферронская // Строительные материалы. – 1995. – № 2. – С. 16-19.
2. Ферронская А. Ф. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ / А. Ф. Ферронская // Строительные материалы. – 2000. – № 2. – С. 26-29.
3. Бурьянов А. Ф. Гипс, его исследование и применение – от П. П. Будникова до наших дней / А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 40-43.
4. Keelly K.K. Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products/ Keelly K.K., Southard J.C., Anderson C.T. - Bureau of Miner: U.S. Gov. Print office W., 1941. –265 p.
5. Будников П. П. Гипс, его исследование и применение / П. П. Будников. – М.: Стройиздат. – 1943. – 374 с.
6. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества (Технология и свойства) / Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. – Москва: Стройиздат, 1973. – 479 с.
7. Мещеряков Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю. Г. Мещеряков. – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1982. – 144 с.
8. Фосфогипс и его использование/ В. В. Иваницкий, П. В. Классен, А. А. Новиков [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
9. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В. С., Тимашов В.В. – М.: Высшая школа, 1983. – 276 с.
10. Саницький М. А. Вплив хімічних додатків на гідратацію і твердіння будівельного гіпсу/ М. А. Саницький, Р. А. Солтисік // Вісник ДУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1997. - № 332. – С. 240-242.
11. Саницький М. А. Вплив модифікаторів на морфологію кристалів та властивості гіпсових в'язучих / М. А. Саницький, Х.-Б. Фішер, Р. А. Солтисік. // Вісник ДУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. - № 414. – С. 61-64.
12. Fischer H.-B.. Alterung' von Calciumsulfaten / H.-B.Fischer, S Novak, M. Müller // Internationale Baustoffatagung "IBAUSIL – 16"/ - Band 1. – Weimar: Bauhaus-Unsversitat (bundesrepublik). – 2006. – P. 717-731.
13. Bailey J. Gypsum Phase Characterization Using Thermogravimetric Analysis / J. Bailey, E. Stav. // Internationale Baustoffatagung "IBAUSIL – 16"/ - Band 1. – Weimar: Bauhaus-Unsversitat (bundesrepublik). – 2006. – P. 733-736.