

Влияние наномодификатора на твердение гипсового вяжущего, свойства и структуру гипсового камня

М.В. Мокрова, Е.А. Демиденко, Е.Д. Маркова

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет

Аннотация: Приведены экспериментальные данные об изменении температуры и времени окончания твердения гипсового вяжущего в присутствии углеродного наномодификатора фуллероидного типа, а также свойства наномодифицированного отвержденного высокопрочного гипса: прочность, плотность, водопоглощение, коэффициент размягчения. При выполнении экспериментальной части работы гипсовое вяжущее затворяли растворами фуллеренола с различным рН: нейтральным, кислым, щелочным. Сделаны выводы о влиянии фуллероидных наночастиц на скорость схватывания и твердения гипса и характеристики гипсового камня. Наномодификатор оказывает влияние на реологические свойства смеси и температуру протекания процесса гидратации вяжущего, что отражается на его физико-механических характеристиках, плотности, водопоглощении.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, фуллероидный наномодификатор, температура, время твердения, гипсовое тесто, гипсовый камень, свойства.

Результаты исследований по разработке новых композиционных вяжущих с применением гипса, а также благоприятные экологические и технико-экономические аспекты их производства и применения свидетельствуют о том, что созданы предпосылки для расширения области применения их в новом строительстве, и при реконструкции и капитальном ремонте существующих зданий и сооружений. Помимо ряда положительных технических свойств, материалы из гипса обладают следующими недостатками: относительно высокая хрупкость, низкий коэффициент размягчения, большая ползучесть гипсобетона во влажных условиях эксплуатации [1].

Схватывание и твердение гипсового вяжущего вещества заключается в том, что при смешивании с водой оно образует пластичное тесто, превращающееся впоследствии в твердое камневидное тело, обладающее определенной прочностью. В соответствии с современными

представлениями о протекающих при этом процессах, проявление вяжущих свойств в системе полугидрат сульфата кальция – вода связано со способностью гипсового вяжущего частично растворяться в воде и обеспечивать пересыщение по отношению к его гидратным продуктам, после чего начинается стадия выкристаллизовывания гидратной фазы. Это объясняется термодинамической неустойчивостью системы полуводный гипс – вода, о чем свидетельствуют работы В.И. Бабушкина и др. [2–4].

Таким образом, твердение гипсового теста и дальнейший набор прочности обусловлены образованием и кристаллизацией двуводного гипса, т.е. дигидрата сульфата кальция из пересыщенного водного раствора, срастанием первичных кристаллов и образованием пространственной кристаллической структуры. При этом окружающая среда влияет на морфологию кристаллических образований – сростков первичных кристаллов двуводного гипса.

Согласно исследованиям Гаркави М.С. [5–7], в вяжущих системах устойчивость возникающих структурных состояний системы определяется величиной и знаком энтропии. При этом величина избыточного производства энтропии определяется суммарно двумя взаимодействующими процессами гидрато- и структурообразования, а его знак – соотношением скоростей и движущих сил указанных процессов.

Таким образом, процессы гидратации и кристаллизации в гипсе протекают одновременно и сопровождаются выделением тепла. Окончание протекания основных физико-химических процессов гидратации и структурирования гипса можно определить по изменению температуры твердеющей системы, т.е. по времени окончания тепловыделения.

Целью исследования было выявить влияние кислото-щелочных характеристик среды углеродного наномодификатора фуллероидного типа на

скорость гидратации и структурообразование гипсового камня, и в конечном результате, на свойства гипсового камня.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают внимание учёных всего мира с момента своего открытия японским учёным Ииджимой в 1991 и последующего обнаружения их одностенных форм в 1993. Столь высокий интерес к УНТ обусловлен их уникальными физическими свойствами, относительной простотой производства и огромными потенциальными возможностями применения [8].

Углеродный наномодификатор фуллероидного типа помещали в различные растворные среды. Выбор типа наномодификатора обусловлен тем, что ранее данный модификатор показал хорошие результаты в подобных системах и цементных растворах [9]. При проведении данного эксперимента гипсовое вяжущее затворяли растворами наночастиц фуллеренола с различным рН: нейтральным, кислым, щелочным [10].

Использованные в работе материалы и реактивы:

1. Гипсовое вяжущее высокопрочное сепарированное специального назначения «Гипс высокопрочный специальный ГВВС-16», изготовитель – «SAMARAGIPS», г. Самара, Самарская область.
2. Смешанный наноуглеродный материал (*HFNCM - Hybrid Fulleroide Nano-Carbon Material*). Технология его получения описана в работе [11].

В качестве среды использованы растворы:

1. Дистиллированная вода;
2. Раствор фуллеренола с сажей кислый с концентрациями 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} % весовых (кислый базовый $10^{-2} + \text{H}_2\text{SO}_4$; 0,5% фуллеренола; 1,5% сажи);
3. Раствор фуллеренола с сажей нейтральный с концентрациями 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} % весовых (нейтральный базовый 10^{-2} (1% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$; 0,5% фуллеренола; 1,5% сажи);

4. Раствор фуллеренола с сажей щелочной с концентрациями 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} % весовых (щелочной базовый 10^{-2} +KOH; 0,5% фуллеренола; 1,5% сажи).

В начале определили сроки схватывания гипсового вяжущего ГВВС-16 в присутствии наномодификаторов. Нормальная густота гипсового теста составила 40%. Сроки схватывания определяли для каждого вида раствора на тесте нормальной густоты. Результаты приведены в таблице №1.

Таблица №1.

Влияние Нр-среды раствора и концентрации наномодификатора на сроки схватывания гипсового вяжущего ГВВС-16

№ п/п	Вид раствора	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин
1	Контрольный	6,5	9,5
2	Кислый 10^{-2}	5,5	8,5
3	Кислый 10^{-3}	7,5	9,0
4	Кислый 10^{-4}	6,5	9,5
5	Кислый 10^{-5}	7,5	11,0
6	Нейтральный 10^{-2}	6,5	9,5
7	Нейтральный 10^{-3}	8,0	10,5
8	Нейтральный 10^{-4}	6,5	11,0
9	Нейтральный 10^{-5}	7,5	10,0
10	Щелочной 10^{-2}	6,0	10,0
11	Щелочной 10^{-3}	7,5	9,5
12	Щелочной 10^{-4}	4,5	8,0
13	Щелочной 10^{-5}	8,0	10,5

Как можно заметить из данных таблицы №1, кислый наномодификатор с концентрацией 10^{-2} снижает время начала и конца схватывания, нейтральный в этой же концентрации не оказывает влияния, а щелочной замедляет конец схватывания. С уменьшением концентрации наномодификатора до 10^{-5} для всех типов сред, время начала и конца схватывания увеличивается.

Навеска порошка гипсового вяжущего в опытах составляла 100 г, водогипсовое отношение (В/Г) – 0,40. Время от начала затворения вяжущего до конца твердения двуводного гипса фиксировали с помощью секундомера и термометра, гипсовое тесто помещали в сосуд Дьюара («термокружку»), объемом 0,5 л.

С помощью термометра наблюдали за изменениями температуры гипсового теста, фиксируя его показания через каждые 60 с, начиная с момента затворения гипсового вяжущего водой, плюс 1 мин. на перемешивание системы и загрузку теста в сосуд Дьюара. Температуру фиксировали до тех пор, пока она не начинала понижаться.

За время окончания гидратации и кристаллизации (структурирования) принимали промежуток времени от начала регистрации процесса до начала снижения температуры (таблица №2).

Таблица №2

Максимальная температура и время окончания твердения гипса

№ п/п	Вид раствора	Температура окончания твердения, °С	Время окончания твердения, мин
1	Контрольный	37	21
2	Кислый 10^{-2}	37	18
3	Кислый 10^{-3}	37	22
4	Кислый 10^{-4}	36	23
5	Кислый 10^{-5}	39	19
6	Нейтральный 10^{-2}	38	19
7	Нейтральный 10^{-3}	37	24
8	Нейтральный 10^{-4}	37	20
9	Нейтральный 10^{-5}	37	23
10	Щелочной 10^{-2}	36	23
11	Щелочной 10^{-3}	37	19
12	Щелочной 10^{-4}	37	20
13	Щелочной 10^{-5}	37	24

Анализ полученных данных по температуре и времени окончания процессов гидратации и твердения гипсового вяжущего позволил сделать следующие выводы:

1. Введение в воду затворения углеродных фуллероидных наночастиц оказывает влияние на сроки схватывания и время твердения вяжущего, т.е., наномодификация дает возможность управлять процессами твердения гипсового теста. Разброс данных свидетельствует о том, что данный эксперимент требует повторения и уточнения.

2. На процессы кристаллизации влияет рН раствора наномодификатора: кислая среда, скорее всего, ускоряет суммарный процесс гидратации и структурирования, щелочная среда наоборот – замедляет. Имеются исключения, поэтому и требуются повторение и уточнения.

3. Нейтральная среда наномодификатора с концентрацией 10^{-2} и кислая среда раствора с концентрацией наномодификатора 10^{-5} в максимальной степени увеличивают температуру скорость гидратации высокопрочного гипсового вяжущего.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что при помощи фуллероидных наномодификаторов можно изменять поведение гипсового теста в необходимом нам направлении, будь то увеличение или уменьшение сроков схватывания, либо же уменьшение или увеличение времени кристаллизации, а также, форму и размер кристаллов в гипсовом камне, что может открыть новые горизонты применения материалов на основе гипса и улучшение их физико-механических свойств.

На основании полученных данных были изготовлены образцы наномодифицированного гипсового камня. Свойства представлены в таблице №3.

Таблица №3

Физико-механические характеристики образцов гипсового камня с углеродным наномодификатором

Вид раствора наномодификатора	Плотность, ρ_0 , кг/м ³	Предел прочности при изгибе, $R_{изг}$, МПа	Предел прочности при сжатии сухих образцов, $R_{сж.сух.}$, МПа	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, $R_{сж.насыщ.}$, МПа	Водопоглощение по массе, через 4 часа, W , %	Коэффициент размягчения, $K_{размягч}$
Контрольный	1786	8,1	26,1	9,9	10,3	0,38
Кислый 10^{-3}	1798	9,7	25,7	11,2	9,8	0,44
Кислый 10^{-4}	1802	9,3	28,9	11,0	9,4	0,38
Кислый 10^{-5}	1788	9,9	26,4	11,4	9,9	0,43
Нейтральный 10^{-3}	1801	9,9	28,4	10,5	9,7	0,37
Нейтральный 10^{-4}	1788	10,3	26,0	10,4	9,9	0,40
Нейтральный 10^{-5}	1777	8,7	28,1	10,8	9,9	0,39
Щелочной 10^{-3}	1800	8,8	26,3	10,8	9,8	0,41
Щелочной 10^{-4}	1792	9,8	28,7	12,8	10,0	0,45
Щелочной 10^{-5}	1801	10,4	28,4	11,1	10,1	0,39

Как можно заметить из данных таблицы №3, все наномодифицированные образцы имеют повышенные плотность и прочность и меньшее водопоглощение по сравнению с контрольным – немодифицированным образцом. Полученные данные и их анализ позволяют выявить наиболее оптимальный вид наномодификатора данного типа, который может способствовать повышению прочности и увеличению водостойкости гипсовых изделий, что для гипсовых материалов весьма важно.

Таким образом, применение растворов фуллероидных наночастиц, влияющих на скорость схватывания и твердения гипса, т.е. меняющих

реологические и кинетические свойства смеси и температуру процесса, является перспективным направлением в решении задач управления структурой и свойствами гипсовых вяжущих [12] и, следовательно, повышения эффективности применения гипсовых материалов в строительстве.

Литература

1. Хежев Т.А., Матаев Т.З., Гедгафов И.А., Дымов Р.Х. Фиброгипсовермикулитобетонные композиты с применением вулканического пепла // Инженерный вестник Дона. 2015. №1, ч.2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2851/.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов / Под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. 4-е изд. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
3. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
4. Алтыкис М.Г., Халиуллин М.Н., Рахимов Р.З., Морозов В.П. Бахтин А.И. О механизме структурных преобразований гипсовых вяжущих веществ в процессе твердения // Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений. Часть 1 «Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих материалов». Белгород: Крестьянское дело, 1997. С. 3-6.
5. Гаркави М.С., Шленкина С.С. Термодинамическая устойчивость системы гипс – вода // Сборник СМиИ. URL: sbcmi.ru/termodinamicheskaya-ustojchivost-sistemi-gips-voda/?ysclid=17g08jmig944283033/ 24.01.2014 (дата обращения: 30.08.2022).
6. Цимерманис Л.-Х.Б., Цимдиньш Я.А., Долженков А.В., Гаркави М.С. Формирование структуры и схема структурных состояний твердеющей

системы «гипс – вода» // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1991. №5. С. 45-48.

7. Гаркави М.С. Кинетические закономерности структурообразования в вяжущих системах // Строительные материалы и изделия. 2000. С. 92-101.

8. Шутько А.В. Симметрия одностенных углеродных нанотрубок // Инженерный вестник Дона. 2014. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2545.

9. Pukhareno Yu. V., Nikitin V. A., and Letenko D. G. Nanostructurization of tempering water as a method of increasing the efficiency of plasticizers of concrete mixes // Stroit. Materials. 2006. №9. С. 11-13.

10. Мокрова М.В., Староверов В.Д. Влияние наномодификатора фуллероидного типа на свойства гипсового камня // Сборник докладов 68-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. СПбГАСУ. СПб: 2011. С. 155-158.

11. Летенко Д.Г., Никитин В.А., Чарыков Н.А., Семенов К.Н., Пухаренко Ю.В. Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств // Вестник гражданских инженеров. 2010. №1 (22). С. 108-118.

12. Matveeva L. Yu., Letenko D.G., Mokrova M.V. Influence of Carbon Nanomodifier on the Structure and Properties of the Modified Gypsum Binder // Materials Science Forum. 2020. №992. С. 233-237.

References

1. Hezhev T.A., Mataev T.Z., Gedgafov I.A., Dymov R.H. Inzhenernyj vestnik Dona, 2015. №1, ч.2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2015/2851/.

2. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosjan O.P. Termodinamika silikatov [Thermodynamics of silicates]. Pod red. O.P. Mchedlova-Petrosjana. 4-e izd. M.: Strojizdat, 1986. 408 p.

3. Volzhenskij A.V. Mineral'nye vjazhushhie veshhestva [Mineral binders]. M.: Strojizdat, 1986. 464 p.
 4. Altykis M.G., Khaliullin M.N., Rakhimov R.Z., Morozov V.P. Bakhtin A.I. Promyshlennost' strojmaterialov i strojindustrija, jenergo- i resursosberezhenie v uslovijah rynochnyh otnoshenij. Chast' 1 «Jenergo- i resursosberezhenie v proizvodstve cementa i drugih vjazhushhih materialov» (Building materials industry and construction industry, energy and resource saving in conditions of market relations. Part 1 "Energy and resource saving in the production of cement and other binding materials"). Belgorod, 1997. pp. 3-6.
 5. Garkavi M.S., Shlenkina S.S. Sbornik SMiI 2022. URL: sbcmi.ru/termodinamicheskaya-ustojchivost-sistemi-gipsvoda/?ysclid=17g08jmig944283033/ 24.01.2014.
 6. Cimermanis L.-H.B., Cimdin'sh Ja.A., Dolzhenkov A.V., Gapkavi M.S. Izvestija vuzov. Stroitel'stvo i arhitektura. 1991. №5. pp. 45-48.
 7. Garkavi M.S. Stroitel'nye materialy i izdelija. 2000. pp. 92-101.
 8. Shut'ko A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/XXXX.
 9. Pukharenko Yu. V., Nikitin V. A., and Letenko D. G. Stroit. Materials. 2006. №9. pp. 11-13.
 10. Mokrova M.V., Staroverov V.D. Sbornik dokladov 68-j nauchnoj konferencii professorov, prepodavatelej, nauchnyh rabotnikov, inzhenerov i aspirantov universiteta. SPbGASU. SPb: 2011. pp. 155-158.
 11. Letenko D.G., Nikitin V.A., Charykov N.A., Semenov K.N., Puharenko Ju.V. Vestnik grazhdanskih inzhenerov. 2010. №1 (22). pp. 108-118.
 12. Matveeva L. Yu., Letenko D.G., Mokrova M.V. Materials Science Forum. 2020. №992. pp. 233-237.
-