

УДК 691.55:666.913

*Чистяков В.В., доктор техн.наук, профессор,
КНУСА**Сербин В.П., доктор техн.наук, профессор,
НТУУ КПИ**Гафткович А. Е., главный технолог, ООО «Плитос»,
Лукашук М.С., магистрант, КНУСА
Украина, г.Киев*

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Несмотря на однородность фазового состава, до настоящего времени отсутствует единая точка зрения на механизм твердения гипса. В публикациях критически анализируются аспекты кристаллизационной и коллоидной теорий.

Это связано с недостаточностью экспериментальных данных для обоснования развиваемых теоретических представлений.

В настоящей работе применен метод акустического резонанса дисперсных систем [1], позволяющий в комплексе с дифференциально-термическим (ДТА), инфракрасной спектроскопией (ИКС), рентгенофазовым и дисперсионным анализами получать объективные данные по кинетике гидрато- и структурообразования вяжущих веществ.

На установке ИГ-1Р, разработанной И.Г.Гранковским исследованы процессы формирования дисперсной структуры твердеющей цементной пасты. Она состоит из звукового генератора ЗГ-10, магнитно-электрического возбудителя колебаний, измерительной кюветы, приемника колебаний, индикатора резонанса - осциллографа или миллиамперметра .

Данный метод основывается на явлении резонанса упругих колебаний дисперсной структуры цементного теста в диапазоне звуковых частот $\omega = 500 - 1500$ Гц. Следует отметить . что энергия воздействия на твердеющую систему на несколько порядков ниже значений, вызывающих деструкцию гипсового теста. Частота резонанса связана с упругостью системы.

Данный метод позволяет проследить изменение дисперсности твердеющей системы по величине амплитуды резонанса $A_{рез}$. Повышение уровня $A_{рез}$ свидетельствует о повышении дисперсности системы, а уменьшение указывает на протекание агрегационных и конденсационных процессов.

В исследованиях использовался гипс марки Г-10. По данным ДТА и рентгенофазового анализа, исследуемый строительный гипс содержал около 5 % карбоната кальция. Соотношение вода / гипс (в/г) соответствовало нормальной густоте и равнялось 0,65. Начало и конец схватывания гипса наступали соответственно через 13 и 16,5 мин.

Согласно кинетике структурообразования (рис. 2), в моменты, соответствующие характеристическим точкам на кривой $A_{рез}$, отбирались пробы твердеющего гипса. Для прекращения гидратации отобранные пробы сразу же препарировались в ацетоне, а затем изучались методами рентгенофазового, ДТА, ИКС и дисперсионного анализов.

Гипс является гидрофильным материалом. В результате сразу после затворения полугидрата формируется капиллярно-пориста структура. В начальный период в жидкой фазе достигается состояние насыщения относительно дигидрата и образуются первичные зародыши [6] .

На кривой $\omega_{рез}$ через 3 мин после затворения фиксируется уменьшение упругих свойств и разжижение гипсо-водной дисперсии. Этот эффект обусловлен ослаблением капиллярных

сил, вызванним разрывом сплошности капиллярной воды в результате интенсивного гидратообразования.

Доля связанной воды в препарате № 1 по сравнению с исходным полугидратом возросла почти в 2 раза (с 5.0 до 11.6 %).

По данным дисперсионного анализа, в первые 9 мин гидратации (до точки 4, рис. 1) не наблюдается физического диспергирования исходных частичек дисперсной фазы (рис. 2). Исходный полугидрат (препарат № 0) и пробы, отобранные через 3 (№ 1) и 5 мин (№ 2), характеризуются одинаковым содержанием частиц до 5 мкм (7 %). Этот эффект может быть объяснен невозможностью проникновения воды в межслоевые вакансии в результате сжатия частиц под действием сил поверхностного натяжения [7]. Эти силы многократно возрастают с уменьшением размера частиц и могут достигать величин порядка 200—300 МПа.

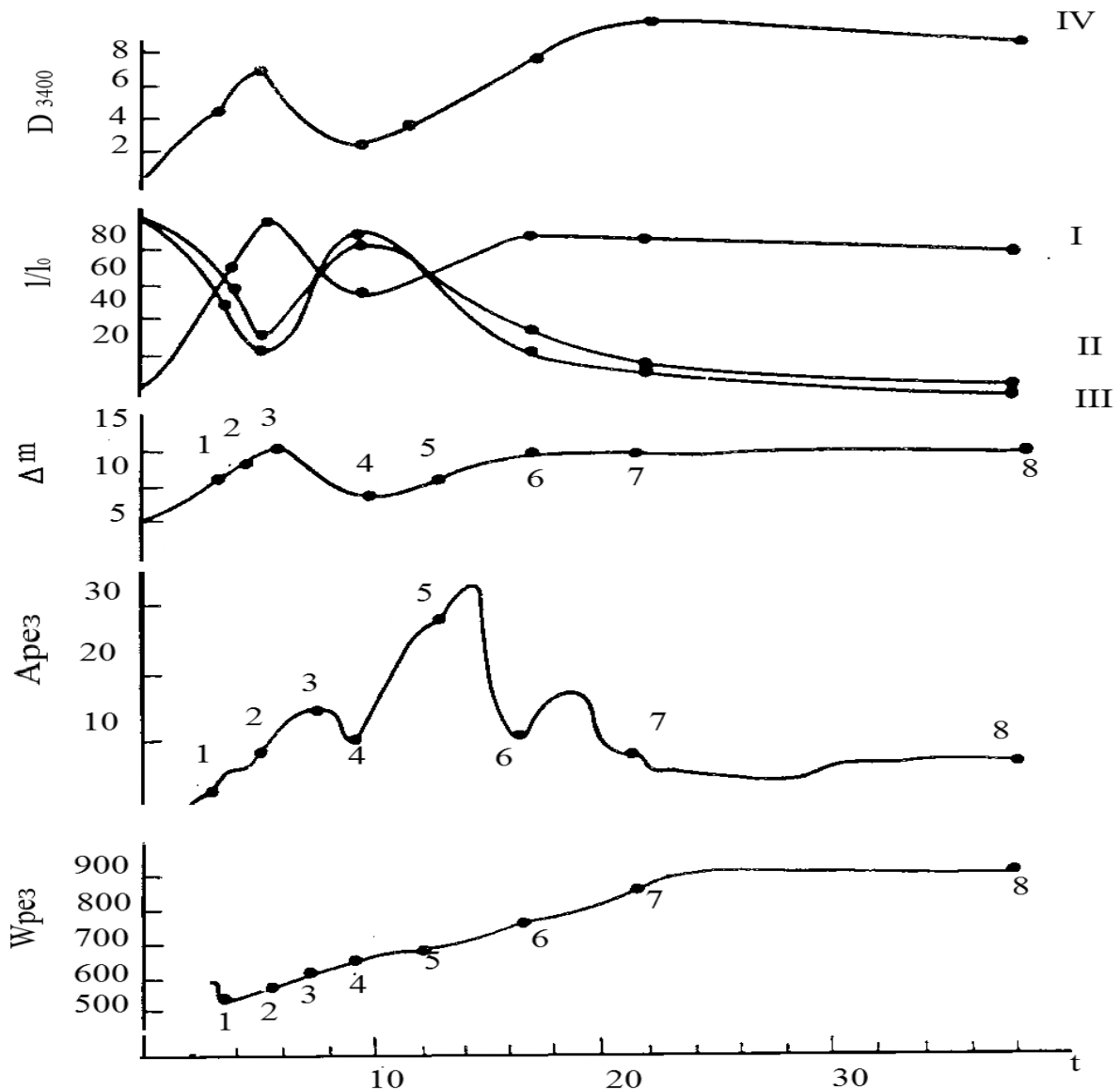


Рисунок 1- Кинетические кривые структурообразования гипса

$\omega_{рез}$ – частота резонанса гипсо-водной пасты (Гц), $A_{рез}$ - амплитуда резонанса (мВ), Δm , % - степень гидратации гипса – потери при нагреве препаратов до 473 К, I/I_0 – интенсивность линий (%): I- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d=0,76$ нм) ; II- $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ($d=0,61$ нм) ; III- $CaCO_3$ ($d=0,303$ нм), D - оптическая плотность ИК спектров в области 3400 см^{-1} , τ - время (мин).

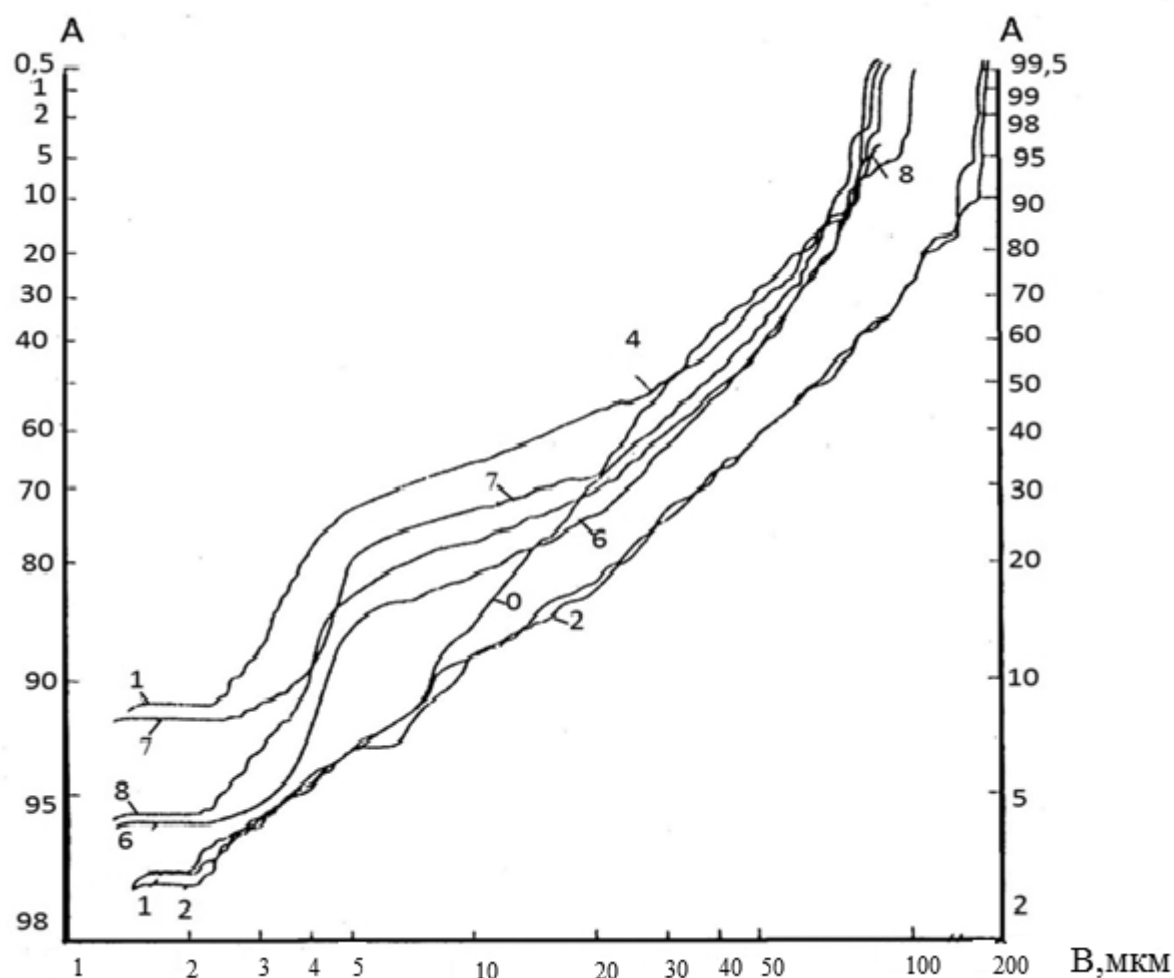


Рисунок 2 - Изменение дисперсности твердеющей гипсо-водной пасты

A — содержание частиц (%), *B* — размер частиц (мкм)

Препарат 0 — исходный полугидрат; 1, 2, 4, 6-8 — время отбора проб соответствует точкам рис. 1, кривая $A_{рез}$; то же для рис. 3.

Кривые распределения частичек гипсо-водной дисперсии (рис. 2) и данные ДТА (эндотермический эффект при 412 К) свидетельствуют, что частички размером более 8 мкм сразу после затворения непосредственно присоединяют воду с образованием дигидрата. Этот вывод подтверждается рентгенофазовым анализом (появляются интенсивные реплики 0.775, 0.432, 0.383, 0.302, 0.289, 0.268, 0.209 нм).

Необходимо отметить, что новообразования дигидрата прочно связаны с исходным полугидратом. Это следует из характера кривых дисперсионного анализа препаратов № 1 и 2, зафиксировавших увеличение по сравнению с исходным полугидратом содержания более крупных частиц в интервале 8—100 мкм.

Несмотря на то что дисперсионный анализ на этом этапе не фиксирует физическое диспергирование частичек полугидрата, на кривой $A_{рез}$ в интервале 1—3 (рис. 1) отмечается увеличение межфазной поверхности.

Этот эффект связан с локальным растворением поверхностных зон полугидрата, в результате чего достигается пересыщение жидкой фазы относительно дигидрата.

На ИК спектре препарата № 1 фиксируется появление полос поглощения в области 1680, 3240 и 3400 см^{-1} (рис. 3). Полоса с частотой 1680 см^{-1} характеризует появление в твердеющей системе

молекул воды, которые кристаллохимически неэквивалентны ранее зафиксированному у полугидрата (полоса с частотой 1615 см^{-1}) [8]. Возникновение небольшого плеча 3240 см^{-1} , согласно работе [9], относится к ОН-валентным колебаниям воды, связанной ион-дипольным взаимодействием с поверхностными катионами Ca^{2+} .

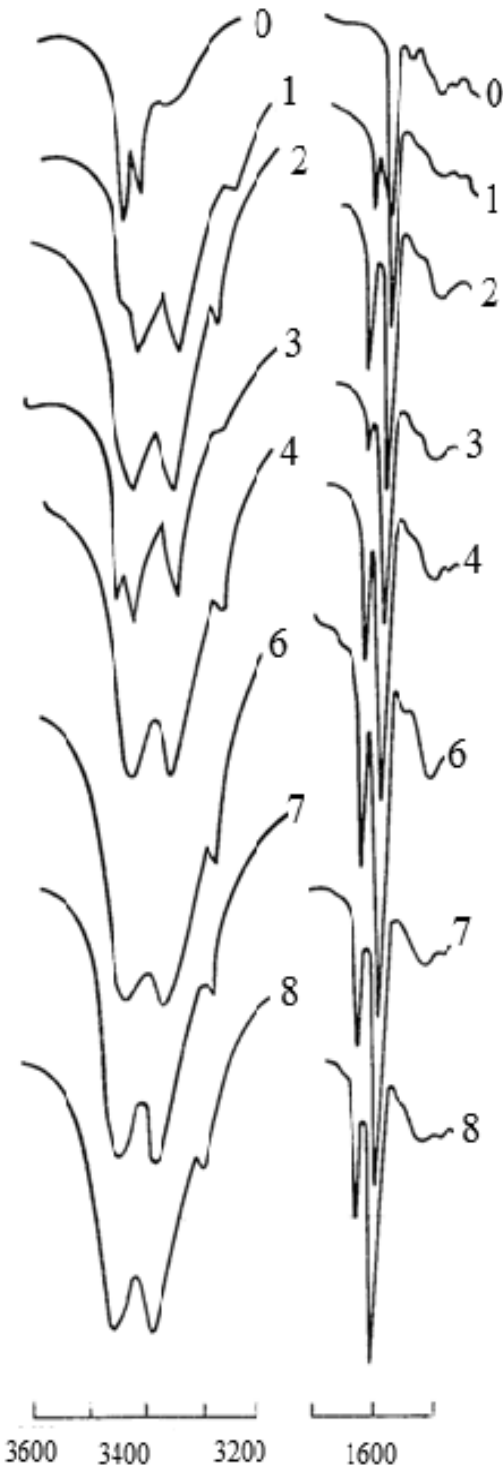
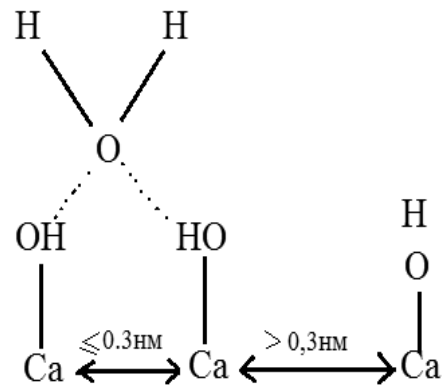


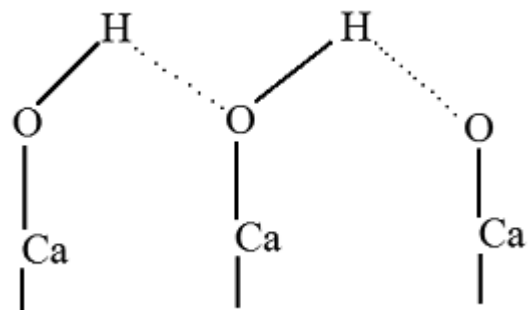
Рисунок 3 - ИК спектры препаратов твердеющего гипса (см.рис.2)

Увеличение интенсивности полосы в области 3400 см^{-1} свидетельствует о существенном повышении степени гидроксирования гидратирующей системы и об образовании в распивающейся структуре водородных связей. Полоса с частотой 3615 см^{-1} принадлежит изолированным ОН-группам, не связанным водородной связью.

Водородная связь возникает при определенной степени дисперсности, когда расстояние между соседними ОН-группами не превышает $0,3\text{ нм}$. ОН-группы являются центрами физической адсорбции воды. Адсорбция осуществляется по следующей схеме:



Значительная доля общего содержания гидроксильных групп находится не только на поверхности, а и в межслоевых вакансиях, что способствуют внутримолекулярной конденсации:



Таким образом, гидроксирование гидратирующегося полугидрата с образованием водородных связей вносит существенный вклад в синтез прочности гипсового камня. Имобилизованная в окрестности гидроксированных частичек вода, обладая специфическими свойствами (повышенная плотность, пониженная химическая активность и др.), становится элементом структуры и носителем прочности.

В точке 3 образовавшийся поверхностный гидрат характеризуется максимальной степенью оводненности. В результате продолжающейся гидратации происходит заполнение микропор продуктами новообразований. Усиливается межчастичное взаимодействие, и микропоровые контакты типа $\text{—O—Ca—H}_2\text{O—Ca—O—}$ преобразуются в межкристаллитные типа —O—Ca—O— . Этот вывод подтверждается уменьшением интенсивности полосы поглощения 3400 см^{-1} и уменьшением значений $A_{\text{рез}}$ (рис. 1, интервал 3—4), свидетельствующим о преобладании на этом участке конденсационных процессов.

Дополнительно подтверждает уменьшение количества поверхностных катионов кальция ослабление полосы поглощения в области 2240 см^{-1} , соответствующей физической адсорбции CO_2 катионами Ca^{2+} .

Описанный процесс протекает в микропористой структуре метастабильных новообразований, покрывающих частички полугидрата. В результате конденсационных процессов (рис. 2, участок 3—4 кривой $A_{\text{рез}}$) происходит высвобождение части (45 %) ранее связанной воды (рис. 1, кривая Δm). Необходимо отметить, что наряду с физически связанной водой высвобождается и часть гидратной воды, что фиксируется уменьшением потерь массы препарата № 4 во всех интервалах характеристических температур. В результате структурной перестройки и деформировании новообразований, покрывающих частички исходного полугидрата, происходит отслаивание поверхностного дигидрата и обнажение новых поверхностей.

Этот вывод подтверждается существенным повышением интенсивностей на рентгенограмме препарата № 4 реплик полугидрата. В ранее отобранных пробах №1 частички полугидрата были покрыты оводненными новообразованиями, ослабляющими соответствующие рефлексы на рентгенограммах.

Кроме усиления реплик полугидрата отмечается повышение до исходной интенсивности линий кальцита ($d=0.303\text{ нм}$), частички которого также ранее (пробы № 1-3) были покрыты новообразованиями дигидрата.

Дисперсионный анализ препарата № 4 показал, что в результате перестройки и отслаивания дигидрата происходит его интенсивная диспергация. Количество частичек до 5 мкм увеличивается в 4 раза и достигает 27 %. В этот момент фиксируется увеличение дисперсности частичек гипсоводной дисперсии во всем интервале размеров частиц (рис. 2).

Мельчайшие метастабильные частички дигидрата в этот период растворяются (ДТД, рентгенофазовый анализы фиксируют уменьшение в гипсоводной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Аналогичные эффекты диспергации и конденсации новообразований, высвобождения части ранее связанной воды, отслоения гидратов от частичек вяжущего наблюдались также при твердении портландцемента [4] и шлакощелочного вяжущего [3].

Характер кривой, $A_{\text{рез}}$ в интервале 4—5 (рис. 1) подтверждает интенсивную диспергацию гидратирующейся гипсоводной системы. В результате резкого увеличения межфазной поверхности и связывания воды в точке 5 фиксируется начало схватывания гипсового теста.

Возросшая избыточная поверхностная энергия твердеющей системы регулируется на следующем этапе структурообразования (рис. 1, интервал 5—6), когда отмечается усиление межчастичных взаимодействий и конденсационных процессов. Точка 6 (рис. 2) соответствует концу схватывания гипса.

Конденсационные процессы подтверждаются дисперсионным анализом. Количество частиц с размером до 5, 10 и 20 мкм уменьшилось соответственно с 27, 35 и 44 % до 14, 18 и 25 % (рис. 1).

Количество связанной воды в момент схватывания (препарат №6) достигает величины (15.4 %), предшествовавшей перестройке первичных гидратов (препарат № 3).

В интервале 6—8 отмечается замедление процессов гидратообразования (рис. 1, кривая Δm). Волнообразный характер кривой $A_{рез}$ на этом участке свидетельствует о рекристаллизационных процессах, подтверждаемых ДТА, рентгенографическим и дисперсионным анализами. Повышение интенсивности и расширение полосы поглощения в области 2240 см^{-1} может быть объяснено рекристаллизационными процессами, сопровождающимися повышением в структуре гипсового камня поверхностных катионов кальция. Для схватившегося гипсового камня характерна высокая степень гидроксирования межслоевых поверхностей. ОН-группы, взаимодействуя через водородные связи с поверхностными катионами кальция, вносят существенный вклад в синтез прочности затвердевшего гипса.

Полученные экспериментальные данные показали, что твердения гипса характеризуется стадийностью диспергационных и конденсационных процессов. В результате накопления количественных изменений в первичном метастабильном, поверхностном дигидрате перед схватыванием гипса происходит качественная перестройка твердеющей системы с высвобождением ранее связанной воды, отслоением и диспергацией дигидрата. Регулирует интенсивность отмеченных процессов степень гидроксирования частичек гипсо-водной дисперсии. Существенный вклад в синтез прочности гипсового камня вносит водородная связь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гранковский И. Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. Киев: Наук, думка, 1984. 300 с.
2. Чистяков В.В., Гранковский И.Г, Гоц В. И. // ЖПХ. 1986. Т. 59, № 3. С. 590—595.
3. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. -М.: Издательство АСВ, 488 с
4. Волженский А. В., Ферронская А. В. Гипсовые вяжущие изделия. М.: Стройпздат, 1974. 328 с.
5. Литтл А. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Мир, 1969. 514 с.
6. Волощенко И. А., Гончарова Л. А., Колесников В. А., Платонова М. П. // Журнал прикладной химии. Т. 49, № 1. С. 3—5.
7. Красильников К. Г., Никитина Л. В., Скоблинская П. Н. Физикохимия поверхностных деформаций цементного камня. М.: Стройиздат, 1980. 256 с.
8. Беличева Т. Г., Лобанова О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 120 с.
9. Цундель Г. Гидратация и межполярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
10. Р.Н. Мирсаев, В.В. Бабков, И.В. Недосенко, С.С. Юнусова, И.И. Ахмадулина, У.Ш. Шаяхметов. Структурообразование и твердение пресованных композиций на основе дигидрата сульфата кальция // Строительные материалы. 2009. № 6.
11. Е.Н. Потапова, И.В. Исаева . Повышение водостойкости гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2012. №7. С.20-24.
12. А.В. Еремин, А.П. Пустовгар. Современные подходы к рентгенофазовому анализу гипсовых вяжущих // Строительные материалы. 2012. №7.С.62-66.