

Т.В. Рапина

*Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А.Н. Бекетова, Харьков*

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СТОКА ИЗБЫТОЧНОЙ ВЛАГИ

*Сдерживающим фактором широкого применения гипсовых материалов является их высокая водопотребность, при этом избыточная технологическая влага замедляет структурообразование и приводит к уменьшению прочности. Одним из наиболее эффективных методов решения данной проблемы является интенсификация стока избыточной влаги. Проведенные рентгенографические исследования показали, что при этом наблюдается торможение гидратообразования и интенсификация структурообразования.*

**Ключевые слова:** гипсовое вяжущее, водопотребность, физико-химический сток влаги, рентгенографическое исследование, структурообразование, гидратообразование

### Постановка проблемы

Гипсовые материалы с незапамятных времен используют в строительстве. Растворы на их основе обладают рядом позитивных свойств, присущих исключительно им.

В первую очередь – это отсутствие усадочных деформаций, интенсивный набор прочности, эффективные теплофизические показатели и огнестойкость. Отдельно всегда подчеркиваются положительные экологические свойства, высокая паропроницаемость.

Вместе с тем эти преимущества не способствуют массовому использованию материалов из гипсовых растворов в современном строительстве [1].

Сдерживающим фактором их широкого распространения является то, что вяжущие на основе гипса при производстве изделий имеют высокую водопотребность (50-70%) для достижения требуемой консистенции, при этом избыточная технологическая влага отрицательно влияет на процесс структурообразования в результате чего уменьшается прочность изделий.

### Анализ последних исследований и публикаций

Анализ работ по данной проблеме позволяет определить, что в основном используется только одно направление решения данной задачи – применение пластифицированных гипсовых растворов, где уменьшение технологической влаги достигается за счет разжижающей способности суперпластификаторов стяжек [1-5]. Однако наиболее эффективные из них, указанные в [6],

обладают неудовлетворительными экологическими показателями из-за входящих в состав соединений бензола, нафталина, фенола, формальдегида. Что не позволяет создать комфортную экологически чистую среду в помещении. Поэтому здесь требуются принципиально новые научные и технологические подходы решения этой задачи.

Одним из наиболее эффективных вариантов решения данной проблемы может быть интенсификация процесса структурообразования гипсовых материалов за счет удаления избыточной технологической влаги с помощью физико-химического стока влаги (ФХСВ) [7].

Ранее экспериментально было установлено, что при использовании ФХСВ прочность при сжатии гипсовых материалов увеличивается на 26 ÷ 38 % по сравнению с аналогичной вяжущей системой, твердеющей без стока влаги [7]. Что, по аналогии с количественной теорией прочности портландцемента [8], может свидетельствовать об увеличении прочности или количества электрогомогенных контактов, образованных частицами гипса, за счет их уплотнения. При этом термодинамическим анализом было установлено, что в результате действия перекрестного эффекта между процессами гидрато- и структурообразования происходит торможение химической реакции и наблюдается интенсификация структурообразования [7].

Для верификации выше представленных данных и более глубокого изучения процесса твердения в этой работе выполнены рентгенографические исследования гипсовых систем с ФХСВ.

**Изложение основного материала**

Рентгенографические исследования гипсовых модельных систем проводили на дифрактометре ДРОН-3, модернизированном с выходом на ЭВМ и использованием соответствующего программного комплекса для изображения рентгенограмм и рентгенографических характеристик.

Рентгенографические исследования выполнены для образцов исходного гипсового вяжущего и модельных гипсовых систем, как без стока влаги, так и с ФХСВ в возрасте 15 мин, 30 мин, 60 мин, 120 мин.

Исследование только двух вариантов №0 и №1 объясняется тем, что целью физико-химических исследований являлось подтверждение данных о влиянии ФХСВ на кинетику процесса твердения и получения новых результатов при изучении данных явлений. Изучение систем с добавками не производилось, так как их введение способствует решению технологических задач по удалению технологической влаги, а влияние замедлителей схватывания на процессы твердения является широко изученным вопросом.

При проведении данных исследований возникли технические трудности в приостановлении гидратации образцов в возрасте 15 ÷ 120 мин. При исследовании цементных вяжущих их гидратацию преимущественно приостанавливают обработкой цементной суспензии ацетоном (исключается процесс гидратации), а затем высушивают при комнатной температуре в течение нескольких дней, что обеспечивает стабильную консервацию цементного камня. В гипсовом вяжущем скорость его гидратации во много раз выше, чем у цементного камня. И пока шел достаточно длительный процесс испарения смеси из растворяющихся друг в друге ацетона и воды, молекулы воды из этой смеси продолжали взаимодействовать с быстро гидратирующимся гипсом. Консервации гипса в короткие промежутки времени в результате не происходило. В связи с этим гипсовую суспензию с ацетоном высушивали при температуре 50 ± 5 °С до постоянной массы и сразу снимали рентгеновские спектры.

Характеристики рентгеновских спектров для идентификации продуктов твердения приняты по данным [10, 11].

Межплоскостные расстояния в литературных источниках даны в Å до третьего знака после запятой. Полуводный гипс  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  и двуводный  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  характеризуются следующими наиболее значимыми линиями (межплоскостными расстояниями) на рентгенограммах:

$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  – 3,450; 2,980; 2,780; 2,120 (Å),

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – 3,163; 3,059; 2,867; 2,679; 2,216 (Å).

На рентгенограмме исходного гипсового вяжущего (рис. 1) обнаружены указанные линии, характеризующие полуводный гипс (обозначены четырехконечной звездочкой), при этом дигидрат (обозначен пятиконечной звездочкой) обнаружен не был.

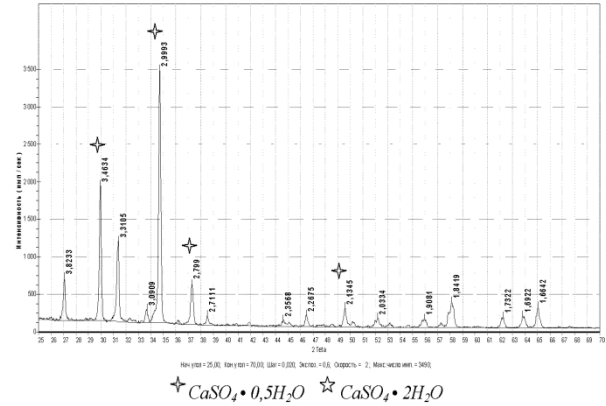


Рис. 1. Рентгенограмма исходного гипсового вяжущего ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ )

Полученные рентгенограммы позволили достаточно четко проследить за гидратацией исходного гипса  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  и кинетикой его перехода в  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . При этом о кинетике процесса гидратации судили по убыванию наиболее интенсивной линии 2,99 ÷ 2,95 Å, характеризующей полуводный гипс, и появлению, а затем возрастанию линии 3,09 ÷ 3,05 Å, характеризующей двуводный гипс. Остальные характерные линии изменялись синхронно этим, в связи с чем их величины не приводим.

Наиболее наглядными являются рис. 2 и 3, сравнивая которые установлено, что в системе с ФХСВ, то есть при меньшем количестве избыточной воды, наблюдается меньше продуктов гидратации. А в целом данному периоду твердения ( $T = 60$  мин) соответствуют условия, близкие к взаимной коагуляции, при которых достигается оптимальное соотношение между положительно заряженными частицами двуводного гипса и отрицательно заряженными полуводного. При чем в системе с физико-химическим стоком влаги взаимная коагуляция происходит позже, чем в системе без стока влаги.

По данным рентгенограмм на рис. 4 представлена диаграмма кинетики изменения во времени убыли полуводного гипса (в % от исходного количества), твердеющего без стока влаги и с физико-химическим стоком влаги. За исходную величину принята интенсивность линии для чистого полуводного гипса 3490 *имп/сек* (рис. 1).

На рис. 5 представлена аналогичная диаграмма кинетики изменения содержания двуводного гипса.

За исходную величину принята интенсивность 1705 имп/сек линии для образца с ФХСВ.

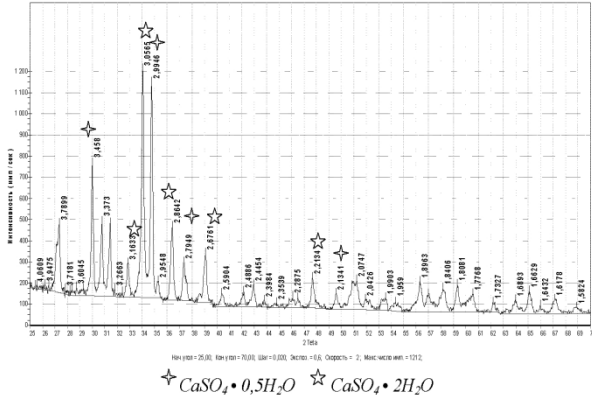


Рис. 2. Рентгенограмма гипсовой модельной системы без стока влаги (в возрасте 60 мин)

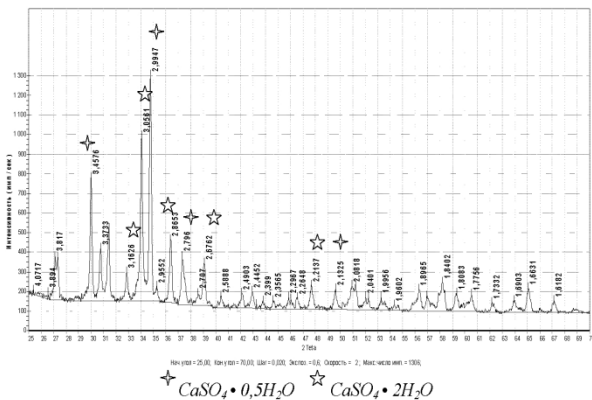


Рис. 3. Рентгенограмма гипсовой модельной системы с ФХСВ (в возрасте 60 мин)

Обращает на себя внимание характер диаграмм для убыли полуводрата и возникновения двуводрата. Так, согласно рис. 4 и 5, при ФХСВ убыль полуводрата и появление двуводрата происходит медленнее, чем в системе без стока влаги, особенно к моменту твердения в течение 60 мин. Ко времени твердения 120 мин процессы гидратации становятся равнозначными. Следовательно, часть двуводного гипса находится в рентгеноаморфном состоянии в течение достаточно длительного времени. И это, по всей видимости, свидетельствует о формировании большего числа зародышей двуводного гипса.

При этом, по мнению В. А. Каргина и З. Я. Берестневой [12], возникновение шарообразных аморфных частиц – обычное явление при возникновении новой фазы, и в дальнейшем стремление системы уменьшить свободную энергию способствует условиям протекания процесса кристаллизации.

Соответственно, в нашем случае, в системе с физико-химическим стоком влаги наблюдается большая концентрация центров кристаллизации и формируется большее число микрокристалликов

двуводного гипса, между которыми и количество электрогетомогенных контактов больше, что объясняет большую прочность и большую степень завершенности структурообразования в таких системах.

Изложенное свидетельствует о том, что при ФХСВ процесс гидратообразования происходит медленнее.

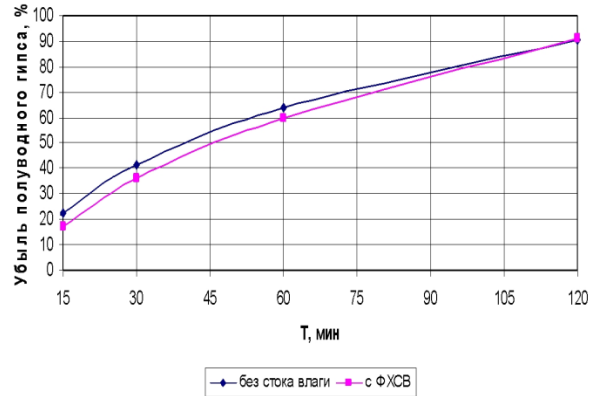


Рис. 4. Диаграмма кинетики изменения убыли полуводного гипса в гипсовых модельных системах

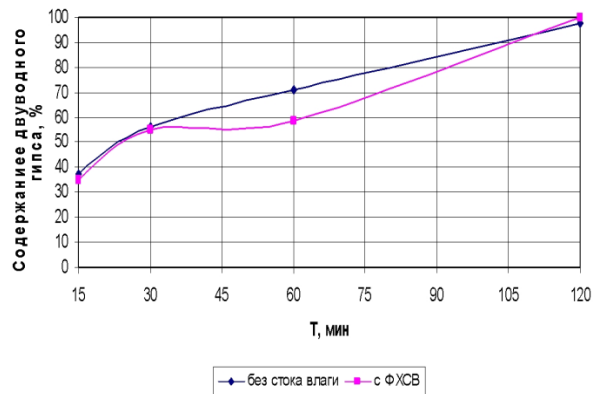


Рис. 5. Диаграмма кинетики изменения содержания двуводного гипса в гипсовых модельных системах

Подобная зависимость наблюдается и при вычислении степени завершенности гидратообразования гипсового вяжущего  $\xi$ , по формуле:

$$\xi = \left(1 - \frac{I_e}{I_n}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $I_e$  – интенсивность линии минерала в гидратированном вяжущем;  $I_n$  – интенсивность той же линии минерала в негидратированном вяжущем.

Определение  $\xi$ , с целью получения большей точности, производилось по линиям  $d = 3,450 \text{ \AA}$  и  $d = 2,980 \text{ \AA}$ . Так как при 120 мин отмеченная линия  $d = 3,450 \text{ \AA}$  на рентгенограммах обнаружена не была, кинетика гидратообразования образцов исследовалась в возрасте 15 ÷ 60 мин. Результаты вычислений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Степень завершенности гидратообразования исследованных гипсовых систем

Время твердения, мин	Интенсивность линий, <i>имп/сек</i>		$\xi$
	<i>d</i> = 3,450Å	<i>d</i> = 2,980Å	
<b>Гидратированная система без стока влаги</b>			
15	1460	2390	0,239
30	985	1800	0,459
60	630	1020	0,673
<b>Гидратированная система с ФХСВ</b>			
15	1555	2565	0,186
30	1200	1950	0,376
60	1160	630	0,652

**Выводы**

В результате выполненных рентгенографических исследований подтверждено, что в системе с ФХСВ процесс гидратообразования замедляется. При этом установлено, что в данной системе формируется большее число зародышей и в последствии наблюдается большее количество электрогетерогенных контактов по сравнению с системой без стока влаги, что приводит к интенсификации процесса структурообразования и увеличении прочности материалов с ФХСВ.

**Литература**

1. Баженов Ю. М. Технология сухих строительных смесей [Текст] / Ю. М. Баженов, В. Ф. Коровяков, Г. А. Денисов. – М. : АСВ, 2003. – 96 с.  
 2. Безбородов В. А. Сухие смеси в современном строительстве [Текст] / В. А. Безбородов, В. И. Белан, П. И. Мешков. – Новосибирск : Наука, 1998. – 95 с.  
 3. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. [Текст] / Под ред.

А. В. Ферронской. – М. : АСВ, 2004. – 488 с.  
 4. Рунова Р. Ф. Технология модифицированных будівельних розчинів [Текст] / Р. Ф. Рунова, Ю. Л. Носовський. – К. : КНУБіА, 2007. – 256 с.  
 5. Урецькая Е. А. Сухие строительные смеси: материалы и технологии [Текст] / Е. А. Урецькая, Э. И. Батяновский. – М. : АСВ, 2001. – 208 с.  
 6. Karni J. Gypsum in construction: origin and properties [Текст] / J. Karni, E. Karni // Materials and Structures. – 1995. – V. 28. – № 2. – P. 92-100.  
 7. ДБН В.2.7-64-97 : Будівельні матеріали. Правила застосування хімічних добавок у бетонах і будівельних розчинах. [Текст] – [Чинний від 1998-01-04]. – К. : Держбуд України, 1999. – 66 с. – (Національний стандарт України).  
 8. Рапіна К.О. Гіпсові самонівелюючі стяжки з фізико-хімічним стоком вологи: Автореф. дис. ... канд. техн. наук [Текст] / К.О. Рапіна. – Харків: УкрДАЗТ, 2009. – 20с.  
 9. Плугин А. Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс. ... д-ра хим. наук [Текст] / А. Н. Плугин. – К. : ИКХХВ, 1989. – 282 с.  
 10. Горшков В. И. Основы физической химии [Текст] / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.  
 11. Ларионова З. М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного состава и бетона / З. М. Ларионова, Л. В. Никитина, В. Р. Гарашин. – М. : Стройиздат, 1977. – 264 с.  
 12. Каргин В. А. О механизме образования коллоидных частиц [Текст] / В. А. Каргин, З. Я. Берестнева // Успехи химии. – 1955. – Т. 24. – № 3. – С. 249-255.

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. Е.В. Кондращенко, Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, Харьков.

**Автор:** РАПИНА Татьяна Владимировна Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, Харьков, кандидат технических наук.  
 E-mail: rapina1@yandex.ru

**РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІПСОВИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ СТОКУ НАДЛИШКОВОЇ ВОЛОГИ**

Т.В. Рапіна

Стримуєчим фактором широкого застосування гіпсових матеріалів є їх висока водопотреба, при цьому надлишкова технологічна волога уповільнює структуроутворення і призводить до зменшення міцності. Одним з найбільш ефективних методів вирішення даної проблеми є інтенсифікація стоку надлишкової вологи. Проведені рентгенографічні дослідження показали, що при цьому спостерігається гальмування гідратоутворення та інтенсифікація структуроутворення.

Ключові слова: гіпсове в'язуче, водопотреба, фізико-хімічний стік вологи, рентгенографічне дослідження, структуроутворення, гідратоутворення

**X-RAY RESEARCH GYPSUM MATERIALS AT AN INTENSIFICATION RUNOFF EXCESS MOISTURE**

T.V. Rapina

Deterrent to widespread use of gypsum products is their high water demand, and excess moisture retards gelation process and reduces the strength. One of the most effective methods to solve this problem is to intensify drain excess moisture. Conducted by X-ray research have shown that while there is inhibition of hydrate formation and intensification of structure formation.

Keywords: gypsum binder, water demand, physic-chemical runoff water, X -ray research, structure formation, hydrate formation.