

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Аунг Чжо Ньейн

**РАЗРАБОТКА ВОДОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ**

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Потапова Екатерина Николаевна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТАВ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	11
ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ.....	11
1.1 Особенности состава, структуры и свойств гипсовых материалов.....	11
1.2 Процессы гидратации и твердения гипсовых вяжущих материалов	15
1.3 Роль минеральных и органических добавок в процессах гидратации и твердении цементов и бетонов	19
1.4 Способы получения водостойких гипсовых вяжущих	24
1.5 Гипсобетон и сухие гипсовые смеси	27
1.6 О возможности выпуска гипсоцементно-пуццолановых вяжущих	30
в Республике Союз Мьянмы.....	30
1.7 Выводы по аналитическому обзору литературы.....	35
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1 Материалы исследования.....	37
2.2 Методы исследования	38
2.2.1 Определение компонентов в составе	38
гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.....	38
2.2.2 Определение нормальной густоты и сроков схватывания.....	39
2.2.3 Формование и определение предела прочности образцов.....	39
2.2.4 Определение водопоглощения и водостойкости	40
2.2.5 Определение пористости образцов	40
2.2.6 Симплекс-решетчатое планирование эксперимента	41
2.2.7 Рентгенофазовый анализ	42
2.2.8 Исследование микроструктуры образцов.....	42
2.2.9 Метод инфракрасной спектроскопии.....	42
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ВИДА АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ГЦПВ	44
3.1 Исследование свойств исходных материалов.....	44

3.2 Определение состава ГЦПВ с различными активными минеральными добавками	45
3.3 Влияние SikaRetarder-12 на свойства ГЦПВ с различными активными минеральными добавками.....	48
Полученные результаты показывают, что в присутствии SikaRetarder для всех составов ГЦПВ снижается пористость затвердевшего камня, что приводит к повышению прочности и водостойкости.	51
3.4 Выводы.....	52
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СВОЙСТВА ГЦПВ.....	54
4.1 Влияние модифицирующих добавок на свойства ГЦПВ	54
с гипсовым вяжущим Г-5.....	54
Как видно из полученных результатов, вид цемента практически не влияет на соотношение компонентов ГЦПВ.....	55
4.1.1 Влияние добавки гиперпластификатора на свойства ГЦПВ	56
4.1.2 Влияние добавки редиспергирующей полимерных порошков.....	61
на свойства ГЦПВ	61
4.1.3 Изучение состава и структуры.....	65
гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.....	65
4.2 Модифицирование состава ГЦПВ на основе гипсового вяжущего	69
Г-16, различных портландцементов и активных	69
минеральных добавок.....	69
4.2.1 Влияние добавки гиперпластификатора на свойства ГЦПВ	69
4.2.2 Влияние добавки редиспергирующей полимерных порошков на свойства ГЦПВ	75
4.2.3 Изучение состава и структуры композиционных гипсовых вяжущих	80
4.3 Выводы.....	83
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО.....	86

5.1 Составление матрицы симплекс-решетчатого плана эксперимента	86
5.2 Свойства ГЦПВ с ПЦ 42,5, АМД метакаолин и комплексом функциональных добавок	87
5.3 Свойства ГЦПВ с ПЦ 42,5, АМД микрокремнезем и комплексом функциональных добавок	100
5.4 Свойства ГЦПВ с БПЦ, ССЦ, АМД метакаолин и комплексом функциональных добавок	109
5.5 Влияние винной кислоты на свойства ГЦПВ с комплексом добавок ..	120
5.6 Выводы.....	126
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ВИДА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО.....	128
6.1 Получение ангидритового вяжущего из фосфогипса и гипсового камня	128
6.2 Определение состава ангидритцементно-пуццоланового вяжущего.	132
6.3 Свойства ангидритцементно-пуццолановых вяжущих	133
6.4 Влияние пластифицирующей добавки на свойства ангидритцементно-пуццоланового вяжущего.....	138
6.5 Структура ангидритцементно-пуццоланового вяжущего	142
6.6 Выводы.....	146
ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЛЕГКОГО ПЕНОБЕТОНА И ШТУКАТУРНЫХ СУХИХ СМЕСЕЙ	148
7.1 Разработка составов легкого пенобетона	148
7.2 Свойства штукатурных сухих смесей с гипсоцементно-пуццолановым вяжущем.....	152
7.3 Выводы.....	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	156
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	161

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Гипсовый камень является распространенным сырьем для производства воздушных вяжущих во многих странах, в том числе и в Республике Мьянма. Основным продуктом переработки гипсового камня является строительный гипс – полугидрат сульфата кальция. Технология получения воздушных вяжущих малоэнергоёмка, в связи с чем она превосходит производство основного гидравлического вяжущего – портландцемента. Однако, в отличие от портландцемента, затвердевшие гипсовые вяжущие обладают низкой прочностью, водо- и морозостойкостью, поэтому область их применения очень ограничена – это в основном декоративно-отделочные материалы и изделия, предназначенные для использования в воздушно-сухих условиях.

Решение этой проблемы заключается в создании композиционного вяжущего на основе гипсового вяжущего и портландцемента. Наиболее совершенное сочетание этих компонентов воплощает в себе гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ), которому присущи все положительные свойства гипсового вяжущего и при этом затвердевшее вяжущее характеризуется повышенной прочностью и некоторой водостойкостью. Чаще всего в составе ГЦПВ используют активные минеральные добавки (АМД) осадочного происхождения: диатомит, трепел, опока и др. Между тем в последнее время в качестве АМД в композициях с портландцементом стали применять микрокремнезем и метакаолин. Однако составы ГЦПВ с этими добавками мало изучены, результаты носят противоречивый характер. Поскольку гипсовые вяжущие находят широкое применение в различных сухих строительных смесях, то следует изучить влияние модифицирующих функциональных добавок на свойства ГЦПВ.

Таким образом, разработка водостойких композиций на основе гипсовых вяжущих является актуальной задачей для современной науки.

Степень разработанности темы. Гипсовые вяжущие воздушного

твердения довольно хорошо изучены российскими учеными Бурьяновым А.Ф., Волженским А.В., Коровяковым В.Ф., Петропавловской В.Б., Сычевой Л.И., Ферронской А.В., Яковлевым Г.И. и др. Из зарубежных ученых следует выделить лишь работы Н.-Б. Фишева и его учеников. В основном изучено влияние условий обжига на свойства гипсового вяжущего в присутствии различных добавок.

Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, хотя и известны уже более 50 лет изучены сравнительно мало. Отсутствуют результаты по исследованию вида применяемых гипсового вяжущего, портландцемента и активных минеральных добавок на свойства ГЦПВ. А данные по влиянию различных модифицирующих добавок носят отрывочный характер.

Целью диссертационного исследования является разработка водостойкого вяжущего на основе различных видов гипсового вяжущего, портландцемента, активных минеральных и модифицирующих функциональных добавок.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

- определить состав ГЦПВ с различными видами гипсового вяжущего, цемента и активных минеральных добавок;
- изучить свойства ГЦПВ различного состава;
- исследовать влияния различных функциональных модифицирующих добавок на свойства ГЦПВ;
- изучить возможность получения гипсовых вяжущих из фосфогипса и создание на их основе композиционных гипсовых вяжущих;
- разработать составы легкого бетона и сухих строительных смесей на основе созданных композиционных вяжущих.

Научная новизна:

Научно обоснована и экспериментально доказана возможность получения водостойких гипсовых композиций на основе различных гипсовых вяжущих, разных типов цементов и активных минеральных добавок.

Показано, что прочность ГЦПВ в большей степени определяется видом цемента, а водостойкость – активностью АМД.

Установлены закономерности влияния природы, структуры и концентрации модифицирующих добавок на физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Введение модифицирующих функциональных добавок к ГЦПВ изменяет характер кристаллизации гидратных новообразований затвердевшего вяжущего, в первую очередь двуводного гипса, и приводит к существенному преобразованию его свойств – водопотребности, пористости, прочности и водостойкости. Это позволяет, прогнозируя характер изменения размера и формы кристаллов, регулировать физико-механические свойства материалов на микроструктурном уровне и получать гипсоцементно-пуццолановые вяжущие с заданными свойствами.

Установлено, что на основе ангидритового вяжущего из фосфогипса возможно получение водостойких ангидритцементно-пуццолановых вяжущих, характеризующихся повышенной прочностью и водостойкостью.

Разработаны составы легкобетонной гипсоцементно-пуццолановой смеси на пеностекле, обеспечивающие получение изделий с высокими эксплуатационными показателями.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в дополнении существующих представлений о закономерности влияния вида гипсового вяжущего, цемента и активных минеральных добавок на физико-механические характеристики гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Практическая ценность работы состоит в том, что:

- разработаны составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего на основе α - и β -модификации полугидрата сульфата кальция, различных видов цемента и активных минеральных добавок (метакаолин, микрокремнезем, трепел, опока), модифицированных функциональными добавками, характеризующегося в 28 сут прочностью при изгибе 10,1-14,8 МПа, прочностью при сжатии – 21-62 МПа, коэффициентом размягчения – 0,78-

0,96;

- методом математического планирования эксперимента получены зависимости влияния водопотребности, сроков схватывания, прочностных показателей при изгибе и сжатии, водостойкости гипсоцементно-пуццоланового вяжущего от концентрации модифицирующих добавок, что позволяет создавать композиционные вяжущие с требуемыми свойствами;

- проведено опытно-промышленное апробирование результатов исследования при создании легкобетонной гипсоцементно-пуццолановой смеси на пеностекле и штукатурной гипсовой сухой строительной смеси.

Методология и методы исследования. Методологическую основу работы составляет системный подход «состав-структура-свойства» к изучению процессов структурообразования ГЦП-камня. На основе полученных данных проектировалась структура композиционного цемента при твердении, которая определяет его высокие водостойкие свойства.

Методологической основой научной квалификационной работы являются научные разработки в области водостойких композиционных гипсовых вяжущих. Информационную базу составляли опубликованные разработки отечественных и зарубежных ученых по исследуемой проблеме.

При выполнении диссертационной работы использовали физико-химические и физико-механические методы анализа. Физико-химические исследования проводили с применением химического, гранулометрического, дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), электронно-микроскопического методов анализа в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом и др. методы. Физико-механические испытания цементов проводили в соответствии с действующими стандартами и методиками, используемые в исследовательской практике. Часть исследований выполнено в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование возможности получения водостойких композиционных гипсовых вяжущих на основе α - и β -модификации полугидрата сульфата

кальция, различных видов цемента и активных минеральных добавок (метакаолина, микрокремнезема, трепела, опоки);

- результаты экспериментальных исследований влияния различных видов гипсового вяжущего, цемента и активных минеральных и модифицирующих функциональных добавок на состав и физико-механические свойства ГЦПВ;

- результаты по получению ангидритового вяжущего и ангидритцементно-пуццоланового вяжущего на его основе;

- разработанные водостойкие композиционные гипсовые вяжущие различного состава;

- результаты опытно-промышленных испытаний водостойких гипсоцементно-пуццолановых вяжущих в составе легких бетонов и штукатурных сухих строительных смесей.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность результатов исследований, выводов и рекомендаций подтверждаются данными, полученными с использованием современных методов химического и физико-химического анализа, таких как рентгеновская порошковая дифрактометрия, оптическая и электронная сканирующая микроскопия, ИК, стандартные методы физико-механических исследований. тестирование, правильность статистической обработки экспериментальных данных, совпадение результатов, полученных аналитическими и экспериментальными методами, а также опытно-промышленными испытаниями.

Личный вклад автора работы заключается в непосредственном участии в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, изготовлении экспериментальных образцов и аналитическом контроле их свойств, анализе и интерпретации результатов, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2020–2024 гг. ФГБОУ ВО Российском химико-технологическом

университете имени Д.И. Менделеева.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Апробация работы. Основные положения работы представлены на международных и российских конференциях: Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2022, 2023, 2024, 2025); Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2022, 2023, 2024); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», г. Минск (2021); III-Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» (Ташкент, 2024).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные базы цитирования Chemical Abstracts и Scopus, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 192 страницах машинописного текста, содержит 51 таблица, 71 рисунок и два приложения. Список литературы включает 200 работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. СОСТАВ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

1.1 Особенности состава, структуры и свойств гипсовых материалов

Вяжущие вещества являются материалами, которые обладают свойствами связывать заполнители, наполнители и различные добавки в единые композиции, и конгломераты сначала в вязко-текучие системы, а потом превращаясь в системы твердокаменного состояния.

Неорганические вяжущие вещества принято классифицировать на воздушные, гидравлические, кислотостойкие и автоклавные вяжущие вещества. Наиболее распространенными и простыми в использовании являются воздушные вяжущие вещества [1].

Воздушные вяжущие вещества – это материалы, получаемые путем термообработки и последующего измельчения в тонкодисперсный порошок, который, в свою очередь, способен переходить в твердокаменное состояние после затворения смеси водой и при дальнейшем контакте с воздушной средой [2-6].

Гипсовые вяжущие являются наиболее большим подклассом воздушных вяжущих веществ. Это вещества, в основном состоящие из обожженного различными способами природного минерала гипса – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ангидрита CaSO_4 [7].

Основное сырье для производства гипсовых вяжущих веществ – это природный гипсовый камень $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Также могут быть использованы природный ангидрит CaSO_4 и некоторые отходы химического производства, например, фосфогипс и борогипс [8-12].

При классифицировании гипсовых вяжущих воздушного твердения их принято разделять на две основных группы, зависящие от способа их термообработки.

Низкообжиговые вяжущие, состоящие из полуводного сульфата кальция (обжиг при 120-160 °С), отличаются быстрым схватыванием, а следовательно,

и твердением. Однако они также обладают невысокой водостойкостью, морозостойкостью и рядом других недостатков. Данная группа делится на строительный (по маркам прочности от Г2 до Г25), формовочный и высокопрочный гипс. Высокообжиговые вяжущие (обжиг при 600-900 °С), в основном состоящие из обезвоженного гипса.

Вследствие простоты, низкой энергоёмкости и доступности сырьевых материалов целесообразна модификация их свойств (повышение водостойкости). Такие композиции (гипсоцементно-пуццолановые вяжущие ГЦПВ) были созданы А. В. Волженским и Р. В. Иванниковой путем смешения гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки [13]. Создание ГЦПВ позволило повышать области использования гипсовых веществ в местах с повышенной влажностью окружающей среды [14-21].

Помимо ГЦПВ были получены и другие водостойкие материалы. К ним относятся композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) – смесь гипсового вяжущего (60-80 %) с компонентной минеральной добавкой, получаемые путем механохимической активации портландцемента, кремнеземистого компонента и суперпластификатора в помольных агрегатах. В качестве кремнеземсодержащего компонента применяют золу, кварцевый песок, стеклобой, микрокремнезём и другие материалы [22-26].

К классу водостойких относят композиционные ангидритовые вяжущие -композиции ангидритового вяжущего с портландцементом и компонентной минеральной добавкой и модифицирующими добавками [27]. Это позволяет производить водостойкие бетоны и растворы.

В зависимости от свойств гипсовых вяжущих делятся на две категории водостойкие и неводостойкие.

Гипсосодержащие материалы – промышленные отходы, содержащие высокую долю CaSO_4 , применяются вместо природного гипса и гипсовый камень получены путем нагревания неводостойких гипсовых вяжущих (НГВ).

Наибольшее распространение водостойкие гипсовые вяжущие представлены ниже:

- Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие;
- Ангидритоцементно-пуццолановые вяжущие (АЦПВ);
- Композиционные гипсовые вяжущие (КГВ);
- Композиционные ангидритовые вяжущие (КАВ);
- Композиционные гипсополимерные вяжущие (КГПВ);
- Гипсоизвестково-шлаковые вяжущие (ГИШВ).

Эти композиции из гипсового вяжущего напоминают гидравлические вяжущие, обеспечивая изделиям, созданным из них, водостойкость и морозостойкость [28-30].

Основные характеристики этих композиционных гипсовых вяжущих по существу одинаковы. Основное различие заключается в показателях прочности.

После затвердения прочность гипса зависит от водогипсового отношения. По данным А. Г. Панютина [31] прочность и другие свойства гипсовых изделий улучшается в 2,5 раза за счет уменьшения водогипсового отношения с 0,7 до 0,4.

Основным недостатком гипсовых материалов является зависимость прочности гипса и гипсовых изделий от содержания влаги (коэффициентом размягчения). Коэффициент размягчения зависит от свойств изделий из гипса. По данным Г. Д. Копелянского [32] и С. С. Печуро [33], водостойкость (коэффициент размягчения) может повышаться до 0,45-0,6 за счет введения модифицирующих добавок.

Полугидрат α - и β -сульфата кальция различается по структуре и характеристикам из-за различных условий производства. Основной причиной изменений характеристик полугидрата является неравномерная дисперсия кристаллов. Большая площадь поверхности и пористый характер частиц β -полугидрата приводят к более высокой потребности в воде и, в конечном счете, к более низкой прочности затвердевшего вяжущего. Частицы α -полугидрата имеют меньше дефектов в кристаллической решётке, уменьшается пористость, размер частиц приблизительно 5 раз меньше, чем β -

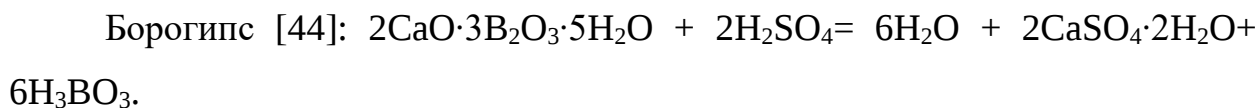
полугидрата. Поэтому водопотребность ниже, а конечная прочность значительно выше. Свойства α - и β -ангидритов аналогичны соответствующим [33-37]. Различия между структурой и свойствами α - и β - полугидратов сульфата кальция приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика α - и β - полугидратами сульфата кальция по [38-40]

Параметр	α -полугидрат	β -полугидрат
Способ приготовления	Мокрый (автоклавирование)	Сухой (прокаливание)
Структура (рентгеновский анализ)	Отсутствие существенных различий	
Структура (сканирование микроскоп)	Хорошо сформированные прозрачные идиоморфные кристаллы с острыми кристаллическими краями	Шелушащиеся частицы, состоящие из мелких кристаллов
Истинная площадь поверхности	Ниже	Выше
Дефекты кристаллов	Меньше	Больше
Водопотребность	Ниже (40-50) %	Выше (60-70) %
Прочность	Выше	Ниже

Синтетические гипсосодержащие материалы – промышленные отходы, содержащие высокую долю CaSO_4 , применяются вместо природного гипса. Наибольшее распространение вяжущие из различных гипсосодержащих промышленные отходы представлены фосфоргипс и борогипс [41-42].

Синтетический гипс обычно состоит из дигидрата сульфата кальция, полугидрата сульфата кальция или ангидрита. Основные реакции получения синтетического гипса (фосфоргипс и борогипс) следующие:



1.2 Процессы гидратации и твердения гипсовых вяжущих материалов

Вследствие протекания ряда процессов гидратации пластичное тесто, получаемое, затворением гипсового вяжущего водой, превращается в камневидное тело. Это процесс имеет несколько этапов: условие текучести до начала схватывания – тесто подвижно; период схватывания – пластичное тесто менее подвижно, процессом деформации; схватывание конец – преобразование массы в камневидное тело, которое теряет прочность после деформации. После – постепенное нарастание прочности материала.

Известно, что механизмы гидратации и твердения вяжущих веществ отличаются в зависимости от их химического и минералогического состава. Например, разительно отличается гидратация вяжущих веществ воздушного и гидравлического твердения.

Гидратация полуводного гипса – это экзотермический реакции, происходящий с выделением тепла в расчете на 1 кг полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), выделяется целых 135 кДж тепла. Данное количество зависит от условия обжига, тонкости помола, состава массы и условия твердения [45-46].

При контакте полуводного гипса с водной средой происходит активная гидратация полуводного сульфата кальция, при этом продукты реакции, насыщают раствор, создавая структуру будущего материала. Механизм твердения воздушных вяжущих завязан на растворении вяжущего и получении кристаллогидрата, который твердеет за счет кристаллизации. При взаимодействии полуводного гипса с водой образуется двуводный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При этом, в основном, выделяют три основных теории твердения гипса [47].

Теория Ле-Шателье – гласит, что при смешивании гипса с водой растворимый полугидрат образует насыщенную фазу, за счет чего начинает активно выделяться двуводный гипс. Из-за разностей растворимости раствор оказывается пересыщенным по отношению к раствору $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, за счет данного процесса происходит интенсивное выпадение кристаллов двугидрата.

Так как после выпадения кристаллов двугидрата раствор становится ненасыщенным по отношению к полуводному сульфату кальция, то он начинает опять растворяться.

Теория Михаэлиса – вяжущего с водой реагирует с образованием геля, а затем из геля образуются игольчатые кристаллы дигидратов. В результате образуется двугидрат сульфата кальция сначала в виде геля, а затем осаждаются мелкие игольчатые кристаллы.

По теории же Байкова А. А. процесс гидратации делится на три стадии: образование насыщенного по отношению к $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раствора, схватывание через коллоидный раствор – выделение продуктов в виде коллоидных частиц, более не способных растворяться в насыщенном растворе и далее происходит перекристаллизация коллоидных частиц с образованием сростка кристаллов [48].

В 28 суток, затвердевший портландцементный камень содержит порядка 50-60 % гидросиликатного геля от объема твердой фазы, 20-25 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 15-20 % гидросульфоалюминатов/ферритов) кальция.

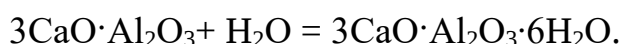
В присутствии портландцемента гипсовые вяжущие быстро гидратируются и затвердевают. Но через несколько месяцев (1-3) затвердевшее вяжущее может начать деформироваться и даже разрушаться. Это происходит потому, что в процессе твердения образуется гидросульфоалюминат кальция (трехсульфатной формы), который увеличивается в объеме и вызывает образование трещин.

Механизм гидратации и твердения ГЦПВ осуществляются следующим образом. По теории Волженского А. В. при твердении ГЦПВ активные минеральные добавки преобразуют твердеющие смеси с высоким содержанием гидроалюминатов кальция (портландцементные и гипсовые вяжущие) в смеси с низким содержанием [49]. Перевод его в низкоосновные соединения происходит по реакции: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 16\text{H}_2\text{O}$.

Параллельно с этим происходит гидратация портландцемента. Алит C_3S в процессе гидратации образует четырехводный двухкальцевый силикат, плохо растворимый в воде: $3CaO \cdot SiO_2 + 5H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$.

Гидратация белита C_2S аналогична: $2CaO \cdot SiO_2 + xH_2O = (1,6-1,9) CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O + (0,4-0,1)Ca(OH)_2$.

При гидратации трехкальцевого алюмината C_3A происходит образование гидроалюминатов кальция (ГАК) и гидроксида кальция $Ca(OH)_2$:



В результате гидратации минералов портландцементного клинкера также выделяется свободный гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ и гидросиликаты кальция (ГСК) в виде геля с составом, имеющим вид $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Свободный гидроксид кальция реагируется с АМД, образуя гидросиликаты кальция (ГСК) [50-52].

АМД взаимодействуют с гидроксидом кальция, что приводит к снижению концентрации $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе, в результате $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, высокоосновные гидроалюминаты кальция, становятся нестабильными. Следовательно, скрытокристаллический гидросульфалюминат кальция в трехсульфатном состоянии (этtringит), который в дальнейшем может разложиться из-за неустойчивости в средах с мало содержанием $Ca(OH)_2$, активно связывается с оксидом алюминия [3].

Этtringит, находясь в среде с низким содержанием высокоосновных ГАК, разлагается, в результате образуется $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, низкоосновные гидросиликаты кальция (ГСК) и гидроалюминаты кальция (ГАК) устойчивой фазы [53].

Гидросиликаты связывают крупные кристаллы дигидрата, тем самым защищая их от негативных последствий взаимодействия с водой в дальнейшем, что и является причиной водостойкий ГЦПВ, наряду с не модифицированным таким способом гипсом. Зависимость влияния защитных

новообразований на образующиеся дигидраты прямо пропорциональна количеству портландцемента в составе ГЦПВ [54].

Механизм твердения ГЦПВ заключается в том, что в процессе твердения гидросульфатоалюминат кальция превращается из моносulfата в трехсульфатная форма. Концентрация гидроксида кальция в системе регулирует как скорость образования, так и количество этtringита. Тем не менее, кристаллохимическое давление, создаваемое кристаллизующимся этtringитом, может привести к разрушению материала, если его структура перестанет быть эластичной [55].

Ускорение процесса твердения вяжущего материала может быть достигнуто термообработкой при температуре не превышающей 80 °С. При этом прочность после пропаривания составляет 70-90 % от прочности. Но при этом значения показателей прочности образцов, прошедших пропарку, ниже по отношению к образцам, отвержденным в воздушной среде.

Твердение композиционных гипсовых вяжущих, по мнению А.В. Ферронской и В. Ф. Коровякова [7], не отличается принципиально от процесса твердения гипсоцементно-пуццолановых и гипсоцементно-шлаково-пуццолановых вяжущих. Особенностью их твердения является то, что применение средств механохимической активации компонентов этих вяжущих воздействует на повышение скорости и увеличение степени гидратации портландцемента, входящего в состав этих вяжущих, повышает на начальном периоде твердения реакционную способность, особенно трехкальциевого алюминатного портландцемента, что приводит к быстрому формированию этtringита. В последующем условия для его образования исключаются за счет соединения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с активированной кремнекислотой и снижения количества алюминатных компонентов, в результате быстрой гидратации активированного портландцемента. Благодаря гидратации и улучшенным свойствам композитных гипсовых вяжущих по сравнению с гипсоцементно-пуццолановыми и гипсоцементно-шлаково-пуццолановыми, это позволяет получить структуру нового типа [56-57].

Ученые выяснили, что различные модификации структуры и свойства гипсового вяжущего не влияют на новообразования, но оказывают влияние на гидратации и условия кристаллизации новообразований и прочностные характеристики [58].

1.3 Роль минеральных и органических добавок в процессах гидратации и твердении цементов и бетонов

Минеральные и органические добавки оказывают различное влияния на свойства ГЦПВ: контроль сроков схватывания, процесс гидратации и твердении, повышение свойства разного рода и экономии [59-61].

Существуют модифицирующие функциональные добавки, которые вводятся (в количестве 0,1–5 %) от массы вяжущего, и активные минеральные добавки (АМД - в количестве 5–20 %) [62-64].

В зависимости от действия, функциональные добавки делят на пластифицирующие, водоудерживающие, замедляющие или ускоряющие схватывание, редиспергируемые полимерные порошки.

Пластифицирующие (водоредуцирующие) добавки предназначены для увеличения подвижности теста без изменения или снижения нормальной густоты (водопотребности) или его снижения, из чего следует уменьшение пористости и повышение долговечности. Пластифицирующие добавки намечены для снижения водопотребности исходной смеси, роста пластичности теста без снижения прочности затвердевших изделий. Пластификаторы представляют собой поверхностно-активные вещества [65].

Суперпластификаторы изготавливают на основе лигносульфонатов, сульфированных нафталинформальдегидных и сульфированных меламинформальдегидных соединений, водорастворимых карбоксилатных полимеров. Самые ранние диспергаторы (лигносульфонаты) использовались в качестве суперпластификаторов и водорастворимых добавок в сухих строительных смесях. Лигносульфонаты, комбинация солей лигносульфоновой кислоты, обладают активными свойствами на поверхности

цементного зерна и отличаются пластифицирующими добавками и диспергирующим действием в системах ГЦПВ [66-69].

Наиболее часто используемые суперпластификаторы являются анионными полимерами с сульфатными группами различного строения. Принцип их действия основан на адсорбции молекул пластификатора на поверхности частиц вяжущих и образующихся в процессе гидратации веществ и образовании моно- или бимолекулярного слоя, способствующего уменьшению межфазной энергии сцепления и облегчению дезагрегации частиц вследствие действия сил электростатического отталкивания. Из-за структурных особенностей используемых полимеров, гиперпластификаторы работают не так, как суперпластификаторы. За это в первую очередь отвечает стерический эффект, который снижает трение составных частей раствора [70-72].

Поликарбоксилатные полимеры (гиперпластификаторами) получают путем сополимеризации карбоксилатов. Карбоксилатные группы, группирующие молекулы с отрицательным электрическим зарядом, присутствуют в основной цепи полимера. В отличие от сульфированного, боковые цепи основной цепи полимера, по-видимому, соединены с ним. В результате эти пластификаторы оказывают гораздо большее влияние на уменьшение содержания воды, чем традиционные.

Использование высоких концентраций гиперпластификаторов (более 0,5 %) ведет к снижению прочностных характеристик, однако одновременно с этим наблюдается большая степень гидратации вяжущего [73].

В качестве водоудерживающих добавок используются водорастворимые модифицированные эфиры целлюлозы. Оказываемое влияние: повышение водопотребности, плотности ускорение сроков схватывания и механические свойства цементных материалов [74]. Полимерные добавки добавляют в цементирующие материалы для улучшения определенных свойств материала. Полимеры или мономеры вводят в цементную смесь, как правило, в дозировке 3-7 % от массы цемента. Типы

полимеров, используемых в цементных материалах, можно разделить на три основные категории: диспергируемые в воде (латекс), повторно диспергируемый порошок и диспергируемая в воде или водорастворимая жидкость.

Редиспергируемые полимерные порошки (РПП) – сухие порошки органических полимеров, способные при распылении в воде образовывать водные дисперсии латексов [75].

Частица РПП представляет собой конгломерат частиц полимера размерами до 0,5 мкм, покрытых ПАВ для нивелирования эффекта слеживания. РПП состоят из двух или более мономеров, полученных из эластомерных или термопластичных полимеров, которые образуют непрерывную пленку при взаимодействии с продуктами гидратации портландцемента [76-77]. Добавление редиспергируемого полимера может замедлить гидратацию цемента, но полимерная пленка, которая образуется вокруг частиц цемента, может упрочнить цементный материал, например, за счет улучшения адгезии, прочности при сжатии и изгибе.

ГЦПВ, созданный с добавлением РПП, называют модифицированным гипсоцементно-пуццолановым вяжущем, в результате увеличения прочности образующегося камня, незначительное повышение водопотребности смеси и повышение водостойкости [78].

Фаза совместной матрицы, которая состоит из цементного и полимерной пленки, обычно создается в три этапа. Во-первых, после смешивания частицы полимера равномерно диспергировались по зерну цемента. Последующее образование цементного теста приводит к постепенному удержанию частиц в капиллярных порах. Со временем образуются гидраты цемента, которые соединяются непрерывными пленками или мембранами. Благодаря такому взаимопроникновению полимерной фазы во всей гидратной фазе цемента образуется монолитная внутренняя структура [79-80].

Добавки ускорителя является незаменимым и важным компонентом в растворах для сухих строительных смесей на цементной основе. Включение

ускорителей может способствовать ускоренной гидратации цемента. Цементная паста может быстро схватываться, и определенная прочность может быть достигнута за относительно короткий промежуток времени. Ускорители в основном делятся на порошковую ускоряющую добавку и жидкую ускоряющую добавку, щелочную ускоряющую добавку и добавка-ускоритель, не содержащая щелочей, благодаря их различным типам и составам. Различные типы и составы ускорителей также по-разному влияют на механическую прочность и долговечность раствора для сухих строительных смесей. Порошковые ускорители часто используются в технологии сухих строительных смесей [81].

Следует учитывать, что некоторые соли-ускорители обладают комплексным действием, например, нитрат и нитрит кальция являются также и противоморозными добавками. Из рекомендуемых к применению добавок следует назвать порошки алюмината натрия, нитрата кальция, поташа, гидросиликаты натрия. Последние производятся в виде быстрорастворимых порошков с общей формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2-3,5$, а $m = 1,2-3$. Во многих случаях соли-ускорители не являются специально синтезированными для использования в строительном деле продуктами, а выпускаются по соответствующей нормативной документации в виде веществ основного неорганического или органического синтеза широкого применения [82].

Добавки - замедлители схватывания и твердения. Для ряда смесей как на основе портландцемента, так и особенно на основе гипса важной является задача замедления схватывания, что достигается с помощью добавок-замедлителей схватывания. Основные добавки такого типа - органические соединения: винная и лимонные кислоты и их соли, полисахариды - глюкоза, сахароза и др. лингвосульффонаты [83-84].

Таким образом, применение добавок в вяжущих системах необходимо для улучшения свойств систем и нивелирования отрицательных свойств выбранного вяжущего.

Как было описано ранее, смеси гипсовых вяжущих с портландцементом характеризуется прочностной неустойчивостью. Они интенсивно твердеют на стадии после затворения, но через 1–3 месяца деформируются, что влечет за собой снижение прочности и долговечности. Решением этой проблемы стало введение активных минеральных добавок в систему, которые снижаются концентрацию оксида кальция, высокое содержание которого поддерживает существование высокоосновных гидроалюминатов кальция, способствующих образованию этtringита. Примерами активных минеральных добавок являются микрокремнезем, кремнегель, опока, трепел, диатомит, метакраолин и др. [30, 85-103].

Активную минеральную добавку используют в строительстве как модифицирующую, с целью улучшения прочностных показателей, морозостойкости, химической стойкости и т. д.

Микрокремнезем – это мелкий порошок материал, обладающий свойствами и качеством, достаточно хорошими для использования в бетоне, состоящий в основном из аморфного диоксида кремния. Интересно использование конденсированного кремнезема в качестве активного заменителя цемента. Микрокремнезем, это очень эффективные пуццолановые добавки, которые образуются как побочный продукт производства металлического кремния и ферросилиция. Существуют и другие обработанные материалы с аморфным диоксидом кремния. Одним из них является метакраолин, который получают путем обжига чистой или рафинированной каолинитовой глины при температуре 650- 850 °C [104-105].

Метакраолин – силикат алюминия, производимый из чистых каолинитов путем термической обработки при температуре 650-850 °C каолина или каолиновых глин, содержащий следы оксидов Fe, Ti, Ca и K, содержит около 97 % диоксида кремния и оксида алюминия. Характеристики обожженных глин, которые являются одними из наиболее эффективных вяжущих материалов с точки зрения пуццолановых свойств, зависят от характеристик карьера, из которого они добываются, а также условий, используемых на этапе

производства, таких как температура обжига, продолжительность и процесс измельчения. Он сравнительно более новый в технологии производства бетона, чем другие пуццоланы [106-109].

Опока – это микрозернистая осадочная горная порода, являющаяся продуктом уплотнения диатомитов и трепелов и состоящая также из аморфного кремнезема. Наиболее активная из перечисленных добавок осадочного происхождения - трепел, а наиболее распространенная – опока [110].

Трепел – опаловая порода осадочного происхождения, высокие сорбционные показатели которой позволяют использовать ее в самых разных областях. Она может иметь тонкозернистую или скрытокристаллическую структуру, текстура может быть однородной или слоистой. В зависимости от количества органических примесей и наличия оксидов железа цвет трепелов меняется от белого до светложелтого. Трепел, так же как опока и диатомит, имеет пористую структуру и высокие показатели дисперсности, поэтому находит применение как качественное термоизоляционное сырье [111]. В сухом и молотом виде трепел может быть использован в составе сухих строительных смесей в качестве активного микронаполнителя.

1.4 Способы получения водостойких гипсовых вяжущих

Гипсовые вяжущие отличаются низкой водостойкостью. По мнению П.П. Будникова и В.Н. Юнга это происходит из-за его высокой растворимости (2,05 г/л при 20 °C). Из-за этого понижается прочность, разрушается структура материала, и он активнее корродирует при влиянии внешней среды [7].

С учетом вышеописанного было выявлено несколько методов, направленных на улучшение технических свойств гипсовых: прессование изделий из малопластичных смесей для увеличения их плотности; улучшение свойств изделий (водостойкости) путем пропитки их материалами, препятствующими проникновению влаги; добавление модифицирующих, минеральных добавок; создание нерастворимых в воде соединений путем

смешивания композитных гипсовых вяжущих с различными модифицирующими и активные минеральные добавки. Введение различных добавок (поверхностно-активных веществ, полимерных композиций, модифицирующих добавок, таких как пластификаторы, редиспергируемые полимерные порошки, эфиры целлюлозы и др.) изменяют структуру, повышают плотность, уменьшают водопотребность и т. п.

Повышение водостойкости является следствием образования нерастворимых соединений, приводящих к снижению растворимости двуводного гипса и снижению открытой пористости получаемого материала [112-114].

ГЦПВ обладают повышенной водостойкостью относительно чистого гипсового вяжущего, относительно высокой прочностью, пожаростойкостью, низкой теплопроводностью, быстрыми сроками схватывания по сравнению с портландцементом. Это позволяет расширить области применения гипсовых вяжущих [115].

Исследования ученых показали удовлетворительную тенденцию применения ГЦПВ в различных климатических условиях, что способствует охватить более обширный круг возможности применения гипсовых вяжущих в строительных материалах и изделиях [116].

Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие – это композиции, которые получают смешиванием гипсовых вяжущих (марки не ниже Г-5) 50-75 %, портландцемента или его разновидности 15-25%, пуццолановой добавки [117-118]. Состав ГЦПВ устанавливают по методике, изложенной в ТУ 2131-62-89 [119], где процентное соотношение смеси зависит от активности минеральной добавки.

Среди известных применяемых активных минеральных добавок в ГЦПВ следует перечислить такие как: диатомит, опока, активные золы, трепел, доменные шлаки, метакраин, микрокремнезем и др. [120-123].

Активные минеральные добавки используют для регулирования процесса образования трехсульфатной формы (гидросульфаталюмината

кальция -этtringита) при гидратации «гипс – портландцемент». Поэтому при добавлении в состав АМД – они способны связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высокая концентрация которого поддерживает существование высокоосновных гидроалюминатов кальция, из которых образуются кристаллы этtringита [124-126].

Портландцемент используют в качестве материала, влияющего на образование кристаллов, повышающих водостойкость гипсового вяжущего за счет изменения структуры образующегося материала. Портландцемент – самое распространенное гидравлическое вяжущее (способен твердеть во влажных условиях) и его разновидностей. Данный набор используемых в ГЦПВ веществ связан с тем, что при применении в комплексе гипсового вяжущего только портландцемента не обеспечивает материалу должную долговечность, хотя и наблюдается повышение водостойкости смеси, но при введении в смесь АМД наблюдается повышение долговечности материала.

Большой интерес к ГЦПВ вызван их довольно хорошими эксплуатационными характеристиками, а именно повышенная водостойкость относительно чистого гипса, относительная высокая прочность как на сжатие, так и на изгиб, огнестойкость, звуконепроницаемость, относительная термостойкость, низкая теплопроводность, и короткие сроки схватывания в отличие от портландцемента.

В последнее время гипсоцементно-пуццолановые вяжущие находят широкое применение для аддитивного строительства [127-144]

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее – совершенствующийся материал, который активно изучают и используют в настоящее время. Изменяя количество и вид исходных материалов, можно добиться различных свойств будущего изделия в строительстве, в составах сухих строительных смесей, декоративно прикладных изделиях, звукоизоляционных материалах, стеновых изделий и перегородок, что связано с высокими эксплуатационными показателями, быстрым набором прочности, высокой огнестойкостью, тепло- и звукоизоляционными характеристиками. Так же значительным плюсом

является широкое распространение сырьевых материалов для изготовления данного материала, легкость в обработке и удобство формования.

В соответствие с [4, 7] ГЦПВ характеризуется следующими свойствами: сроки схватывания: начало – не ранее 4 мин., конец – не позднее 20 мин. По прочности соответствуют низкомарочным цементам, но при использовании высокопрочного гипса или комплекса функциональных добавок достигают значений рядовых цементов (22,5 МПа, 32,5 МПа). Отличительное свойство – быстрый набор прочности с течением времени в отсутствии потребности в тепловлажностной обработке. За счет малого количества капиллярных пор обладают повышенной морозостойкостью. Водостойкость и сульфатостойкость сравнимы с портландцементными.

При этом говоря о свойствах ГЦПВ важно отметить, что, изменяя исходные материалы гипс, портландцемент и минеральную добавку, можно прогнозировать изменение будущих свойств материала. Так же не стоит забывать, что известно большое количество работ по исследованию свойств ГЦПВ с модифицированными добавками, например, использование редиспергируемых порошков в количествах до 0,5 % позволяет увеличивать прочностные показатели [145].

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее – совершенствующийся материал, который довольно активно используют в настоящее время, привлекая внимание исследователей к улучшению свойств материала и расширению круга его применения на современном рынке строительных материалов.

1.5 Гипсобетон и сухие гипсовые смеси

Гипсовые вяжущие широко используются как в составе сухих строительных смесей, так и при создании гипсобетона. При этом гипсовые изделия можно разделить на категории, в том числе стеновые, теплоизоляционные, акустические и декоративные. Обработка гипса позволяет использовать различные технологии для получения целого ряда

таких изделий: прессование для блоков, прокатка, экструзия для панелей и досок, литье для декоративных элементов и пеногипсовых изделий [146-151].

Гипсовые панельные изделия используются для внутренних сухих строительных работ, таких как потолки, стены и полы. Эти элементы легко режутся, звуконепроницаемы и устойчивы по размерам. Наиболее распространённым элементом является гипсокартон. Гипсокартон - это строительный материал для отделки стен. Изготовленные листы из этого материала применяются для проведения ремонта жилых и производственных помещений. В последнее время объёмы потребления гипсоволокнистого листа (далее ГВЛ) несколько сократились, но продукт остается популярным [152-154].

Декоративные панели изготавливаются из высокопрочного строительного гипса и модифицированного полимером гипса. Они используются для внутренней отделки помещений. Лепные изделия изготавливаются методом литья в гипсовые, бетонные, металлические, деревянные или пластиковые формы. В основном применяется высокопрочный гипс высокой белизны. Легкие детали также используются для внутренней облицовки [155-157].

Гипсовые штукатурки используются для внутренней отделки помещений. Готовые смеси сухих компонентов обычно «упаковываются» в сухом виде как один компонент. Они смешиваются с водой на строительной площадке непосредственно перед нанесением. По своему назначению гипсовые штукатурки можно разделить, например, на штукатурные (грунтовочные или отделочные), шпаклёвочные и напольные (самовыравнивающиеся) [158-162].

Гипсобетон может быть нормального веса (со средней плотностью 1800-2500 кг/м³), легкого (500-1800 кг/м³) и сверхлегкого (менее 500 кг/м³). Для нормального веса бетона используются крупные заполнители (щебень и гравий) и мелкие заполнители (природный песок, отсеvy щебня и промышленных отходов-шлак, зола-унос) [163].

Легкий бетон может быть классифицирован по различным критериям, таким как плотность, основные ингредиенты, технология изготовления и применение. Низкоплотный легкий бетон с плотностью от 300 до 800 кг/м³ используется для теплоизоляции. Среднеплотный легкий бетон с плотностью от 800 до 1600 кг/м³ обладает хорошей прочностью и теплоизоляционными характеристиками. Высокоплотный легкий бетон с плотностью от 1600 до 2000 кг/м³ используется для облегчения конструкций с учетом требований прочности.

Для лёгких бетонов в качестве заполнителей применяют пористые природные и синтетические материалы. Существуют также общие органические заполнители: растительные отходы, в том числе отходы производства лесоматериалов и других видов растительного сырья, такие как опилки, жевательная резинка, солома, тростниковое волокно и т. д.

Сравнение прочности на сжатие различных видов бетона на основе гипса приведено в таблице 1.2 [164].

Таблица 1.2 – Прочность гипсовых бетонов по [165]

Вяжущее	Прочность на сжатии, МПа			
	Бетон нормального веса	Мелкозернистый бетон	Легкий бетон	
			Пористый минеральный	органический
Строительный гипс	4,5-8	2-8	3-9	2,5-4
Высокопрочный гипс	15-30	3-15	3,5-20	3,5-5
Ангидрид	7-15	2-12,5	3,5-15	3-7,5
Эстрихгипс	4,5-8	2-13,5	-	-
Композиционное вяжущее (водостойкое)	9-35	5-25	5-22	3,5-9,5

Соотношение между прочностью на сжатие и изгиб для тяжелого бетона составляет 6/8, тогда как для легкого бетона с пористыми заполнителями – 9/12. Волокнистые армирующие элементы обычно имеют значительно более высокую прочность на изгибе.

Гипсобетон (в основном на основе водостойких вяжущих на основе гипса) может применяться для изготовления стеновых блоков и панелей в несущих конструкциях и ограждающих конструкциях. Строительные блоки должны быть защищены от влаги [166-167].

Легкие энергосберегающие композиты на основе гипса с высокими эксплуатационными свойствами представляют первостепенный интерес для строительной практики. Различные существующие легкие композиты на основе гипса и вспученного вермикулита или перлита позволяют экономить энергию при производстве модулей и в эксплуатационных характеристиках изделий. Однако выбор заполнителя зачастую крайне ограничен.

Среди гипсодержащих сухих строительных смесей наибольший объем занимают штукатурные смеси. Гипсовые штукатурки способны обеспечить оптимальную влажность воздуха внутри зданий, поскольку они способны поглощать избыточную влажность воздуха и при необходимости отдавать ее обратно. При использовании гипсовых штукатурок по сравнению с известково-цементными штукатурками расход материалов значительно ниже, что позволяет получить в 2 раза большую площадь оштукатуренной поверхности стен из той же массы сухой смеси [168].

Гипсовые шпатлевки практически не дают усадки, а также обладают высокой адгезией и шлифуемостью. Следует отметить, что такие шпатлевки являются универсальными и совместимы со всеми видами воднодисперсионных красок строительного назначения.

Чаще всего штукатурные составы изготавливают на основе низкообжиговых вяжущих, которые являются не водостойкими.

1.6 О возможности выпуска гипсоцементно-пущолановых вяжущих в Республике Союз Мьянмы

Мьянма, ранее страна имела название Бирма, обладает большими запасами драгоценных и полудрагоценных камней, таких как нефрит, рубин и

сапфир. Выявленные запасы полезных ископаемых, таких как бокситы, бентонит, бериллий, глины, хром, алмазы, полевои шпат, плагиоклаовый шпат, каолин, марганец, ртуть, слюда и платина. Помимо этого, в стране большие запасы нерудных материалов, таких как известь (известняк), песок, гипсовый камень, минеральные добавки (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Сырьевая база Мьянмы для производства строительных материалов

Цементная промышленность в Мьянме стала одной из ведущих отраслей в экономике страны в последние десятилетия. Основные цементные заводы расположены в крупных городах, таких как Янгон, Мандалай, Кяуксе, а также в регионах, богатых природными ресурсами, такими как известняк и глина. На данный момент в Мьянме действует 19 цементных заводов, из которых 11 работают на полную мощность [169] (рисунок 1.2).

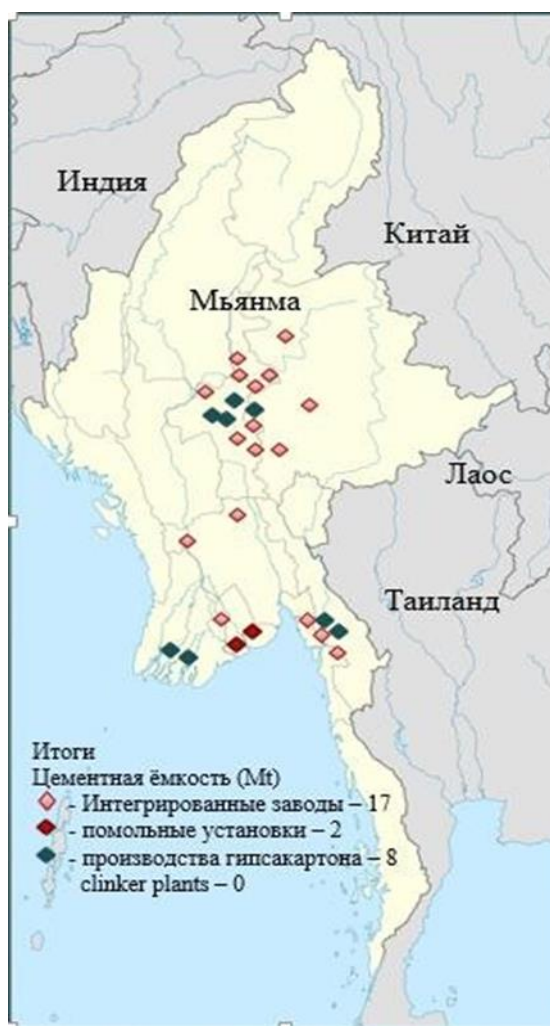


Рисунок 1.2 – Цементные заводы, расположенные в Мьянме

Цементные заводы играют важную роль в обеспечении растущего спроса на строительные материалы, как для внутренних нужд страны, так и для экспорта в соседние страны, такие как Таиланд и Китай. В настоящее время в Мьянме существует ежегодный спрос на цемент в размере 11 миллионов тонн, и правительство стремится удовлетворить этот спрос, сочетая внутреннее производство с импортом. Ожидается, что высокий устойчивый спрос на цемент для строительства специальных экономических зон, жилых и коммерческих зданий приведет к увеличению производства цемента в стране до 12 млн тонн в 2030 г. [170]. Рост будет обеспечен не только за счёт внутреннего спроса, вызванного увеличением жилищного строительства, а также развитием экономических зон и инфраструктурных объектов, но и за счёт экспорта в соседние страны, такие как Китай и Таиланд.

Это создаст дополнительные возможности для расширения мощностей цементных заводов и привлечения новых инвестиций.

На 2023 г. Мьянма обеспечивала около 90 % от общего объема потребления цемента за счет собственного производства, при этом такие крупные игроки, как Shwe Taung Cement (Apache Cement), Max Myanmar Cement и другие, играли важную роль в обеспечении внутреннего рынка [169, 171]. Мощности цементных заводов в стране постепенно увеличиваются, чтобы удовлетворить растущий спрос, однако для некоторых регионов, особенно расположенных возле границы с Китаем, остается зависимость от импорта [172-174]. В последние годы правительства Мьянмы приняло меры для приватизации и модернизации старых заводов, что позволило значительно увеличить производственные мощности и улучшить качество продукции.

В Мьянме существуют как крупные, так и средние цементные заводы, которые производят различные виды цемента, включая портландцемент и сульфатостойкий цемент. В Республике в основном производят бездобавочный цемент, который на 95 % состоит из портландцементного клинкера [175 -177].

Мьянма по-прежнему придерживается традиционных производственных процессов, которые включают добычу сырья (например, известняка, глины), приготовление сырьевой муки, прокаливание (производство клинкера) и, наконец, приготовление цемента [178].

Для производства цемента есть все предпосылки – наличие сырьевой базы, тепловая и электрическая энергия. Электроэнергию обеспечивала национальная электросеть Мьянмы, которая в основном питается от гидроэнергетики. Электричество требуется для работы машины, транспортировки, измельчения и дробления, в то время как топливные смеси из угля (90 %) и природного газа (10 %) используются в процессе обжига портландцементного клинкера для получения необходимой тепловой энергии [179].

Производство гипсового вяжущего также развито в Республике Мьянма. Гипсовый камень есть почти на всей территории Мьянмы (см. рис. 1.1). Его можно найти в натуральном виде в бассейне Маукмай в штате Шан. Кроме того, было обнаружено новое месторождение высококачественного гипса в городке Даввей, подразделение Танинтари. Из гипсового камня изготавливают низкообжиговое вяжущее β -полугидрат сульфата кальция, которое используют для производства гипсоволокнистых перегородок.

Для создания гипсоцементно-пуццоланового вяжущего требуются еще активные минеральные добавки, которых тоже много в Республике (см. рис. 1.1), поскольку многие регионы подвержены вулканической деятельности. В частности известно, что в области горы Поупа и в регионе Нижний Чиндуин имеются значительные запасы высококачественной природной пуццоланы, пригодной для частичной замены цемента в бетоне и других бетонных конструкциях.

Были изучены различные сырьевые материалы и составы, находящиеся в Республике Мьянма и отвечающие по свойствам пуццоланам (рисунок 1.3).

Было установлено, что некоторые источники как у горы Поупа, так и в области Нижний Чиндвин располагают весьма значительными месторождениями качественной природной пуццоланы, пригодной для частичной замены цемента в бетоне и плотины, и других массивных бетонных сооружениях гидроузла. С использованием данной пуццолановой добавки был разработан укатанный бетон, который применили при строительстве крупнейшей плотины и гидроэнергетического проекта в Мьянме - Еива (Yeewa) [180]. Таким образом применение пуццоланы позволило получить водостойкое вяжущее.

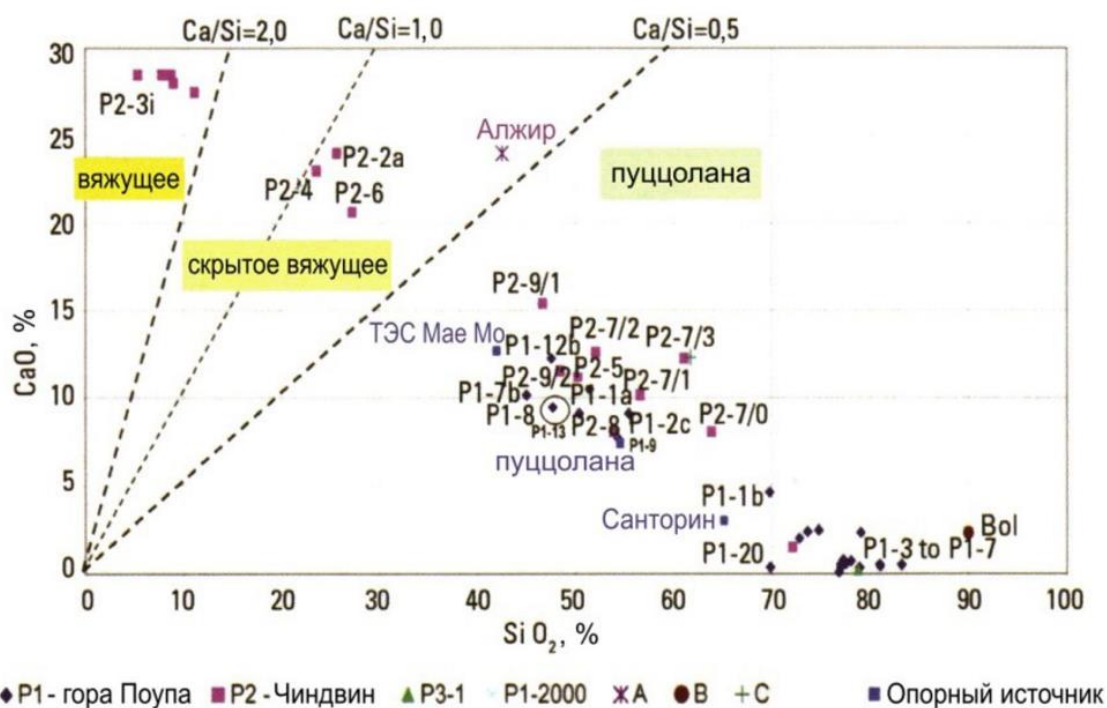


Рисунок 1.3 – Соотношение CaO/SiO_2 (C/S) в изученных сырьевых материалах по [180]

Поэтому разработка водостойких гипсовых композиций актуальна для Республики Союз Мьянма на данный момент.

1.7 Выводы по аналитическому обзору литературы

1. Гипсовые вяжущие – это материалы, применение которых активно развивается в настоящее время, благодаря множеству положительных свойств. К таким свойствам относятся огнестойкость, экологичность, высокая прочность, простота в изготовлении и формовании, а также способность поддержания микроклимата. Однако, вяжущие на основе гипса совершенно не водостойки, при их контакте с водой они становятся ползучими и легко разрушаемыми, поэтому их применение ограничено влажностью помещений и условиями эксплуатации изделий из данного материала. Наилучшим решением данной проблемы является повышение водостойкости материала за счет добавления активным минеральных добавок и цемента, то есть создание гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

2. Использование активных минеральных добавок в качестве пуццоланового компонента смешанных вяжущих дает непревзойденный эффект при получении материалов с высокими физико-механическими характеристиками. Известны составы ГЦПВ только с портландцементом. Правильный подбор цемента и активных минеральных добавок, а также использование пластифицирующих, редиспергируемых полимеров, загустителей и регулирование времени схватывания добавок могут изменить свойства ГЦПВ в требуемых условиях эксплуатации.

3. Бетонные изделия на основе ГЦПВ доказали свою высокую устойчивость к влияниям температурных влажности и климатическим изменениям в строительной отрасли. Сведения о составах легких бетонов на гипсовых вяжущих носят единичный характер.

4. Для повышения эксплуатационных характеристик в состав сухих строительных смесей вводят функциональные добавки и армирующие волокна. Не до конца выявлено влияние функциональных добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

5. Разработка водостойких вяжущих является весьма актуальным для Республики Союз Мьянма.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы исследования

Для получения ГЦПВ в работе использовали следующие материалы: гипсовое вяжущее – гипс строительный марки Г-5 Б (II) производства ООО «Пешеланский гипсовый завод», гипсовое вяжущее производства ООО «Русгипс» марки Г-16, ангидритовое вяжущее, полученное из гипсового камня и фосфогипса; цементы – портландцементы ЦЕМ I 42,5Н и ЦЕМ I 52,5Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус» (далее, ПЦ), сульфатостойкий цемент ЦЕМ II А-Ш 42,5Н СС производства «Липецкий филиал АО ЦЕМРОС» (далее, ССЦ), белый портландцемент Adana CEM I 52,5 R (далее, БПЦ). Химический состав цементов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химико-минералогический состав портландцементов

	Химический состав, мас. %							Минералогический состав, мас. %			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ПЦ 42,5Н	63,5	21,7	5,9	4,2	1,9	0,6	2,2	63,9	14,6	8,7	12,8
ПЦ 52,5Н	65,8	20,1	5,9	3,2	1,5	0,7	2,9	67,0	11,8	8,5	12,7
ССЦ	65,9	21,5	4,4	4,1	1,9	0,6	1,6	65,1	13,7	8,0	13,2
БПЦ	68,4	22,5	6,4	0,3	1,8	0,4	0,2	69,6	16,8	12,5	1,1

Для достижения необходимой структуры и свойств ГЦПВ использовали активные минеральные добавки - метакаолин ООО «Пласт-Рифей» (М), микрокремнезём (Мк), трепел (Т), опока (О) (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Химический состав активных минеральных добавок

Добавка	Содержание, мас. %						
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	ППП
Метакаолин	53,40	0,45	43,8	0,74	-	0,03	1,0
Микрокремнезём	91,4	0,9	0,8	0,7	-	2,0	3,2
Трепел	73,40	6,21	5,26	2,10	0,58	1,34	10,40
Опока	85,6	0,8	5,0	2,4	0,2	2,7	2,2

Для модифицирования состава, структуры и свойств ГЦПВ применяли следующие добавки: гиперпластификатор (Melflux 5581), редиспергируемый полимерный порошок (Vinnapas 5010 N), замедлитель схватывания

(SikaRetarder-12 и винная кислота), водоудерживающую добавку (Mecellose FMC 75502).

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение компонентов в составе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Определение активности минеральных добавок основано на способности поглощения добавками СаО из известкового раствора. Чем больше СаО за определенное количество времени поглощается добавкой, тем она активнее.

Согласно [119], концентрация оксида кальция в тестируемых препаратах - водных суспензиях портландцемента, полуводного гипса и активной минеральной добавки (АМД) - используется для определения необходимого количества минеральной добавки. В таблице 2.3 приведен состав этих препаратов.

По согласно ТУ 2131-62-89 [119], две идентичные партии по три препарата в каждой, содержащие различные концентрации АМД, составляют шесть препаратов, готовых к тестированию.

Таблица 2.3 - Количество АМД для приготовления препаратов

Наименование материала	Количество материала для приготовления препаратов, г		
	первого препарата	второго препарата	третьего препарата
Полуводный гипс	4	4	4
Портландцемент	2,5	2,5	2,5
АМД	1,25	2,5	3,75

Первую партию препаратов назначают для испытаний через 5 сут, вторую партию препаратов (близнецов) – через 7 сут после изготовления.

На 5 и 7 сут титруют 0,1 Н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до исчезновения окраски – до достижения нейтральной среды раствора.

Концентрацию оксида кальция (СаО, в г/л) определяют по формуле:

$$CaO = \frac{768 \cdot A \cdot T}{B},$$

где A – количество соляной кислоты (HCl , в мл), израсходованной на титрование; T – титр соляной кислоты (HCl , в г/мл); B – количество отобранного из колбы раствора в мл.

Необходимое количество активной минеральной добавки подбирают по графикам при условии, что концентрация оксида кальция на 5 сут не превышает 1,1 г/л, а на 7 сут – менее 0,85 г/л.

2.2.2 Определение нормальной густоты и сроков схватывания

Как было отмечено ранее: “Нормальную густоту ГЦПВ теста характеризуют количеством воды затворения, выраженным в процентах от массы цемента. За начало схватывания принимают время, прошедшее от начала творения вяжущего водой до того момента, когда игла не будет доходить до пластины на 1 мм для малых образцов 10x10x30. За конец схватывания принимают время от начала затворения до момента, когда игла будет опускаться в тесто не более чем на 1 мм” [181].

2.2.3 Формование и определение предела прочности образцов

Образцы были созданы с использованием различных методов, включая лабораторный подход (образцы размером 10x10x30 мм [182]) и стандартный метод (образцы размером 40x40x160 мм [183]).

Лабораторные образцы были использованы для качественного и количественного фазового анализа с использованием гидравлического пресса ПРГ- 1-50 с ходом поршня 50 мм и испытательной машины R05 производства Ивановского ПО "Точмаш". Для определения механических и физических характеристик цементного камня были использованы стандартные образцы с использованием стандартного пресса МИЦИС-300/10-1М.

Определение прочности при изгибе проводили на трех образцах,

прочности на сжатие – соответственно на шести половинках этих же образцов с применением методов статистической обработки экспериментальных данных.

Три образца были испытаны на прочность при изгибе, а шесть половинок тех же образцов были испытаны на прочность при сжатии с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных.

2.2.4 Определение водопоглощения и водостойкости

Для определения водостойкости и водопоглощения на 28 сут твердения серию образцов-балочек делят пополам, взвешивают. Одну часть высушивают в сушильном шкафу при температуре 50-55°C в течение 2 ч, вторую часть образцов насыщают водой в течение 2 ч. После этого увлажненные образцы взвешивают.

Формула для определения водопоглощения:

$$W = \frac{(G_1 - G) \cdot 100\%}{G},$$

где G_1 – масса водонасыщенного образца, г; G – первоначальная масса образца, г.

После этого обе серии образцов испытывают на изгиб и сжатие. Далее рассчитывают коэффициент размягчения:

$$K_p = \frac{R_{\text{сж нас}}}{R_{\text{сж сух}}}$$

2.2.5 Определение пористости образцов

Открытую пористость ГЦП-камня определяли на балочках размером 10x10x30 мм на 28 сут твердения. Как было отмечено ранее: “Образцы высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы в течение примерно 1,5 ч при температуре 50-55 °С, затем взвешивали (m) и погружали в жидкость, не взаимодействующую с ГЦП-камнем, для насыщения, после – взвешивали

$(m_1)''$. В качестве инертной жидкости используется керосин. Массу насыщенного образца определяют на гидростатических весах (m_2).

Формула для определения открытой пористости:

$$П = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \cdot 100\%$$

2.2.6 Симплекс-решетчатое планирование эксперимента

Симплекс-решетчатое планирование эксперимента применяется в случае изучения зависимости какого-либо свойства от состава смеси при условии, что состав смеси выражен тремя компонентами. Результатом обработки данных является уравнение регрессии, анализ которого позволяет определить тенденцию изменения свойства и выявить состав, отвечающий необходимому экстремальному свойству.

Матрица симплекс-решетчатого плана с обозначением компонентов и откликов представлена в таблице 2.4, симплекс-решетчатый план экспериментов с обозначением точек – на рисунке 2.1.

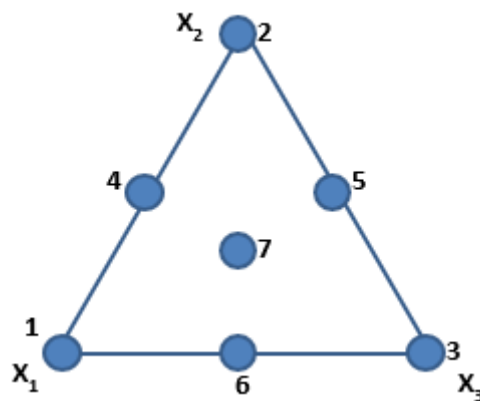


Рисунок 2.1 – Симплексная решетка плана эксперимента неполной третьей степени

Вид получаемого уравнения регрессии:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии выполняется в соответствии с выражениями:

$$b_1 = y_1$$

Таблица 2.4 - Матрица симплекс-решетчатого плана неполного третьего порядка

Эксперимент	Концентрация компонентов, дол. ед.			Отклик
	x ₁	x ₂	x ₃	
1	1	0	0	y ₁
2	0	1	0	y ₂
3	0	0	1	y ₃
4	0,5	0,5	0	y ₁₂
5	0,5	0	0,5	y ₁₃
6	0	0,5	0,5	y ₂₃
7	0,33	0,33	0,33	y ₁₂₃

$$b_2 = y_2$$

$$b_3 = y_3$$

$$b_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2$$

$$b_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3$$

$$b_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3$$

$$b_{123} = 27y_{123} - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3(y_1 + y_2 + y_3)$$

2.2.7 Рентгенофазовый анализ

Для анализа рентгеновских фаз образцов использовали излучение CuK α , Ni-фильтр и рентгеновский дифрактометр DRON 3М. Интервал съемки составлял $2\Theta = 10-66$ градусов.

2.2.8 Исследование микроструктуры образцов

Образцы были исследованы под микроскопом в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6510 LV + SSD X-MAX, оснащенного системой распыления JEOL и насадкой-зондом для микроанализа.

2.2.9 Метод инфракрасной спектроскопии

Спектры колебательного поглощения соединений получены с помощью инфракрасной спектроскопии. Эти спектры находятся в инфракрасной части

спектра и имеют длину волны от 2 до 100 мкм. Колебательные спектры молекул сложны, поскольку колебания каждой молекулы являются следствием многочисленных колебаний, которые определяются числом ее колебательных степеней свободы. В инфракрасных (ИК) спектрах видны только колебания молекул, которые изменяют их электрический дипольный момент.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ВИДА АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ГЦПВ

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) состоит из смеси гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки (АМД). В работе рассмотрено влияние АМД микрокремнезема, трепела, опоки и метакеолина на свойства ГЦПВ (нормальная густота и сроки схватывания) и ГЦП-камня (водостойкость, водопоглощение и прочность).

3.1 Исследование свойств исходных материалов

Пуццоланическая активность АМД была определена по поглощению извести из известкового раствора (в мг СаО на 1г добавки) по [181] и составила: метакеолин – 719, опока – 310, трепел – 317, микрокремнезем – 641 мг/г.

По методикам, изложенным выше, были проведены испытания портландцемента ЦЕМ-1 42,5Н. Нормальная густота составила 30 % и начало схватывания - 45 мин, конец схватывания – 90 мин.

Таблица 3.1 – Результаты испытаний ПЦ на 28 сут

	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа
1 сут	6,0	18,6
3 сут	7,5	29,0
7 сут	7,7	33,8
28 сут	8,4	44,5

Также были проведены испытания гипсового вяжущего марки Г-5. Нормальная густота составила 54 %, начало схватывания - 6 мин, конец - 10 мин. Прочность при сжатии через 2 ч – 5,1 МПа, через 28 сут – 14,9 МПа (таблица 3.2).

Гипсовое вяжущее Г-5 является неводостойким, так как коэффициент размягчения Кр составляет 0,32.

Таблица 3.2 – Результаты испытаний гипсового вяжущего Г-5

	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Коэффициент размягчения	Водопоглощение, %
2 час	2,8	5,1	-	-
1 сут	3,9	7,8	-	-
3 сут	6,4	13,6	-	-
7 сут	6,5	14,4	0,27	30,2
28 сут	6,9	14,9	0,32	27,8

3.2 Определение состава ГЦПВ с различными активными минеральными добавками

На первом этапе определяли состав ГЦПВ основан на различных АМД, портландцементе ЦЕМ I 42,5 и гипсовом вяжущем Г-5.

Как было отмечено ранее: “Количество минеральной добавки в составе ГЦПВ подбирали по концентрации оксида кальция, содержащегося в специальных препаратах, представляющих собой водные суспензии полуводного гипса, цемента и активной минеральной добавки, по графикам при условии, чтобы концентрация оксида кальция на 5 сут не превышала 1,1 г/л, а на 7 сут была менее 0,85 г/л. Изменение содержания оксида кальция показано на рис. 3.1” [188].

В зависимости от вида АМД в ГЦПВ изменяется и соотношение компонентов (таблица 3.3) [184] ¹.

Таблица 3.3 – Составы ГЦПВ с различными АМД

Составы	Вид АМД	Содержание, мас. %		
		ГВ	ПЦ	АМД
1.0	Метакаолин (М)	53,3	33,3	13,4
2.0	Микрокремнезем (Мк)	57,15	35,71	7,14
3.0	Трепел (Т)	53,3	33,3	13,4
4.0	Опока (О)	53,3	33,3	13,4

¹ Аунг Чжо Ньейн. Влияние вида пуццолановой добавки на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 3(252). С. 7-9.

Изучены свойства гипсоцементно-пуццоланового теста с различными активными минеральными добавками (таблица 3.4) [185] ²

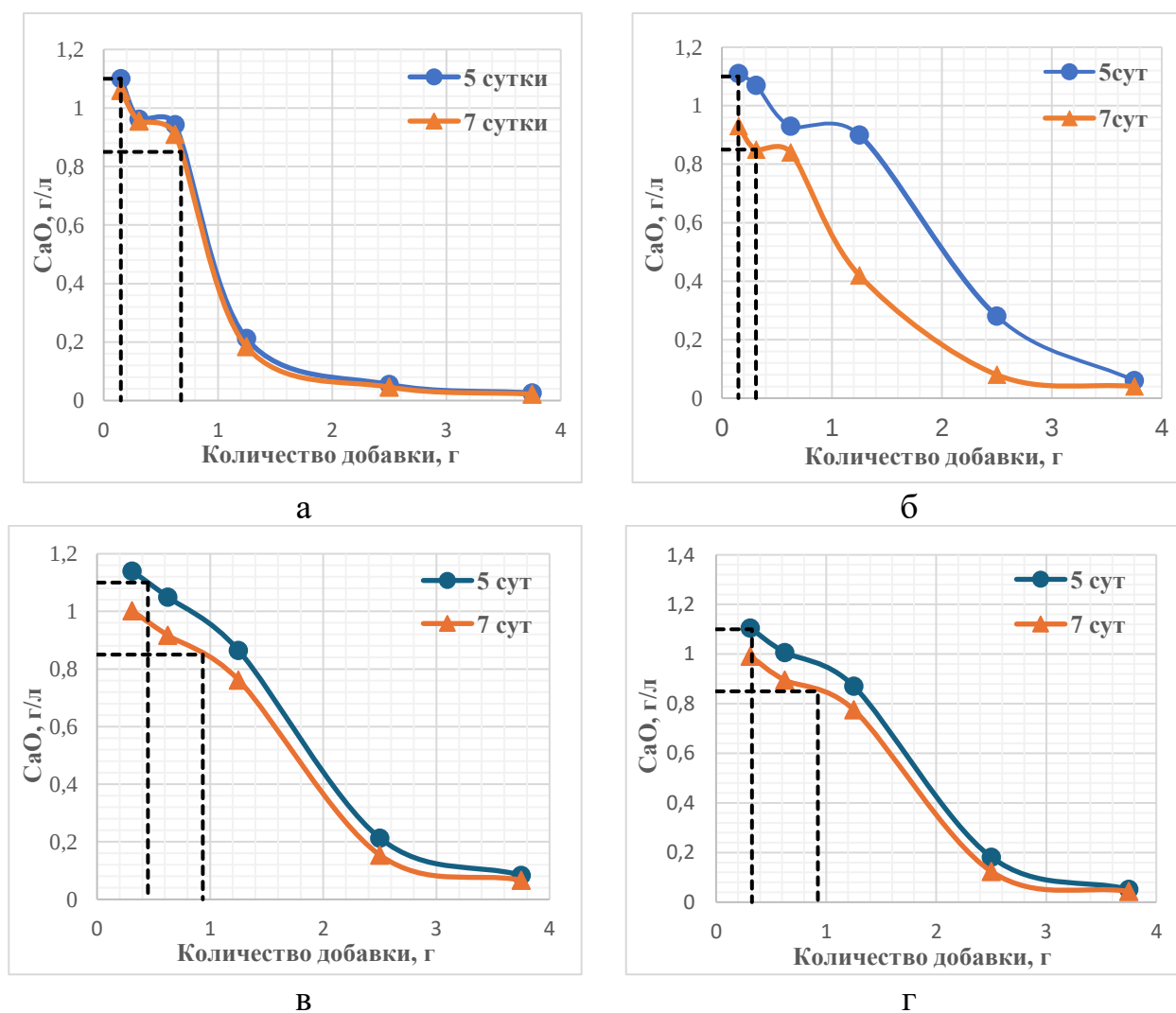


Рисунок 3.1 – Поглощение оксида кальция из раствора с ПЦ и ГВ и АМД: метакраолин – а; микрокремнезем– б; трепел – в; опока – г

Таблица 3.4 – Свойства ГЦПВ с разными активными минеральными добавками

Составы	Вид АМД	Нормальная густота НГ, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
1.0	Метакраолин (М)	46,5	1,5	3,0
2.0	Микрокремнезем (Мк)	38,5	2,5	3,5
3.0	Трепел (Т)	42,3	2,0	3,0
4.0	Опока (О)	42,4	2,0	3,0

² Аунг Чжо Ньейн. Влияние вида активной минеральной добавки на свойства ГЦПВ/Аунг Чжо Ньейн, А.А. Китаева, Е.Н. Потапова / В сб. Химия и химическая технология в XXI веке. Т. 1. - Томск: Изд-во ТПУ. 2023. С.64-66.

Наибольшей водопотребностью характеризуется гипсоцементно-пуццолановое тесто с метакеаолином – 46,5 %. ГЦПВ с трепелом и опокой имеют практически одинаковые значения НГ – 42,3-42,4 %. А вот для состава с АМД микрокремнезем характерно наименьшее значение водопотребности – 38,5 %. Известно [184], что метакеаолин характеризуется высокой дисперсностью и очень малым размером частиц, и поэтому в его присутствии сильно возрастает водопотребность системы. При этом добавки метакеаолин и микрокремнезем сами по себе имеют разное «происхождение» и разную плотность, что по-видимому и отражается на свойствах гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с этими АМД. Сроки схватывания у всех ГЦПВ очень низкие – начало 1,5-2 мин, конец – 3-3,5 мин.

Незначительная разница в значениях нормальной густоты гипсоцементного теста ведет к различию в прочностных показателях затвердевшего камня (рисунок 3.2).

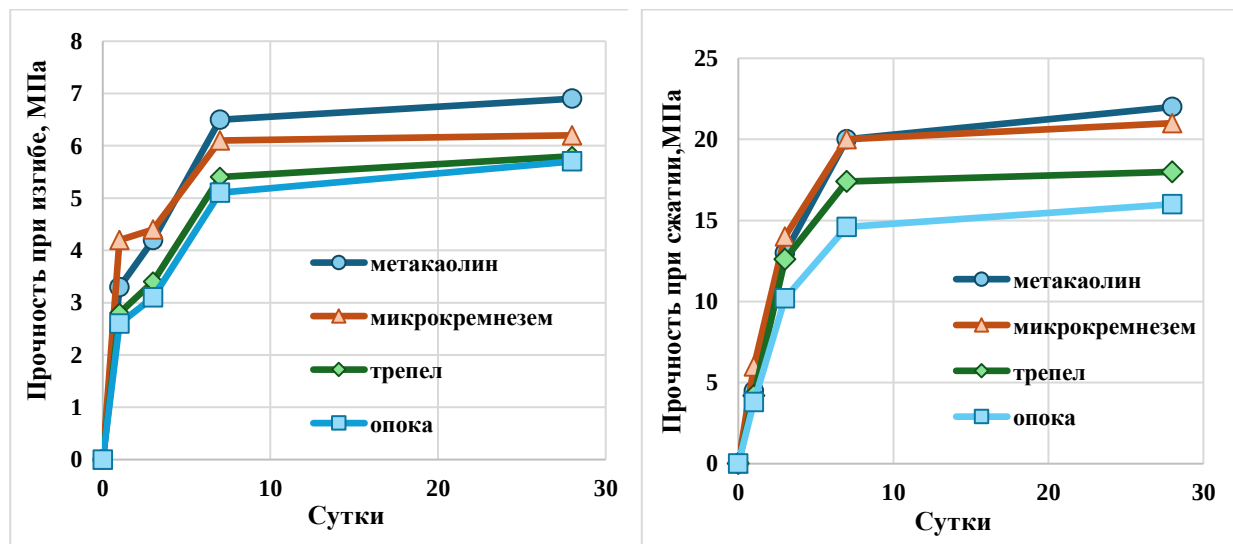


Рисунок 3.2 – Прочность при изгибе и сжатии составов ГЦПВ с различными АМД

Полученные результаты показывают, что в 1 сут прочность при изгибе наибольшая у состава ГЦПВ с АМД Мк 4,2 МПа. К 3-м сут уже проявляется прочность с АМД М догоняет, а затем и перегоняет состав ГЦПВ с АМД Мк, достигая к 28 сут 7 МПа. В то же время составы с АМД О и АМД Т

характеризуются на 28 сут примерно одинаковыми значениями прочности – 5,7-5,8 МПа. Аналогично и для прочности при сжатии – в возрасте 1 сут прочности примерно одинаковые, но к 3, и особенно, к 7 сут разница в значениях уже велика (составляет 5-6 МПа).

Разная водопотребность ГЦПВ с разными АМД ведет соответственно, и к разным свойствам затвердевшего вяжущего (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Свойства затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового камня с разными активными минеральными добавками

Составы	Вид АМД	Свойства ГЦП-камня, 28 сут		
		Водопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр
1.0	Метакаолин (М)	14,0	18,0	0,82
2.0	Микрокремнезем (Мк)	13,0	19,0	0,80
3.0	Трепел (Т)	16,0	24,0	0,78
4.0	Опока (О)	16,8	25,0	0,75

Полученные результаты показывают, что при использовании в качестве активной минеральной добавки метакаолина и микрокремнезема получаются водостойкие материалы – коэффициент размягчения составляет 0,80-0,82. В случае использования трепела и опоки водостойкость несколько ниже – 0,75-0,78. Однако все вяжущие характеризуются очень короткими сроками схватывания, поэтому для работы с ними требуется введение добавок-замедлителей схватывания.

3.3 Влияние SikaRetarder-12 на свойства ГЦПВ с различными активными минеральными добавками

Далее было проведено исследование состава ГЦПВ с полученным соотношением компонентов вяжущего. Для увеличения сроков схватывания вяжущего использовали замедлитель сроков схватывания SikaRetarder-12 в количестве 0,1-0,5 %.

С увеличением количества замедлителя наблюдалось не только отдаление сроков схватывания, но и уменьшение водопотребности. Можно предположить, что добавка SikaRetarder-12, представляющая собой водный раствор модифицированных полисахаридов и натриевых солей, по-разному влияет на гипсовую и портландцементную часть вяжущего. Модифицированные полисахариды за счет разветвленных цепочек моносакхаридных остатков, соединенных гликозидной связью, осаждаются на активных центрах исходного вяжущего, как бы блокируя их, что не позволяет воде подойти к этим активным центрам. Натриевые соли в воде диссоциируют на катионы и анионы и также присаживаются на активные центры вяжущего, в результате чего наблюдается электростатическое отталкивание однозарядных частиц, система разжижается, что и приводит к снижению количества воды, необходимой для получения заданной удобоукладываемости (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Свойства ГЦПВ в присутствии замедлителя

Вид АМД	Кол-во SikaRetarder, %	Состав ГЦПВ	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
М	0	1.0	46,5	1,5	3,5
	0,1	1.1	45,3	2,5	4,0
	0,3	1.2	43,8	3,5	5,0
	0,5	1.3	42,1	4,5	6,0
Мк	0	2.0	38,5	2,5	3,5
	0,1	2.1	37,4	3,5	4,5
	0,3	2.2	36,1	4,0	5,5
	0,5	2.3	32,9	5,0	6,5
Т	0	3.0	42,3	2,0	3,0
	0,1	3.1	42,1	2,0	3,0
	0,3	3.2	41,3	2,5	3,5
	0,5	3.3	40,2	2,5	3,5
О	0	4.0	42,4	2,0	3,0
	0,1	4.1	42,2	2,0	3,0
	0,3	4.2	41,1	2,5	3,5
	0,5	4.3	40,0	2,5	3,5

Состав ГЦПВ с микрокремнеземом (состав 2.0) обладает меньшей водопотребностью (38,5 %) по сравнению с остальными рассматриваемыми в

работе ГЦПВ с активными минеральными добавками. А наибольшей водопотребностью (46,5 %) характеризуется состав с АМД метакаолин (состав 1.0), что связано с большей удельной поверхностью и меньшими размерами частиц добавки. При введении добавки SikaRetarder наблюдается снижение значений НГ, причем в наибольшей степени нормальная густота снижается для состава 2 с микрокремнеземом.

Сроки схватывания ГЦПВ изменяются незначительно, причем для составов с АМД трепел (составы 3) и опока (составы 4) практически не изменяются.

Определена прочность гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в присутствии добавки SikaRetarder (рис. 3.3). Согласно результатам, добавление даже 0,1% SikaRetarder увеличивает прочность как при сжатии, так и при изгибе. Прочность должна повышаться при уменьшении количества воды для смешивания.

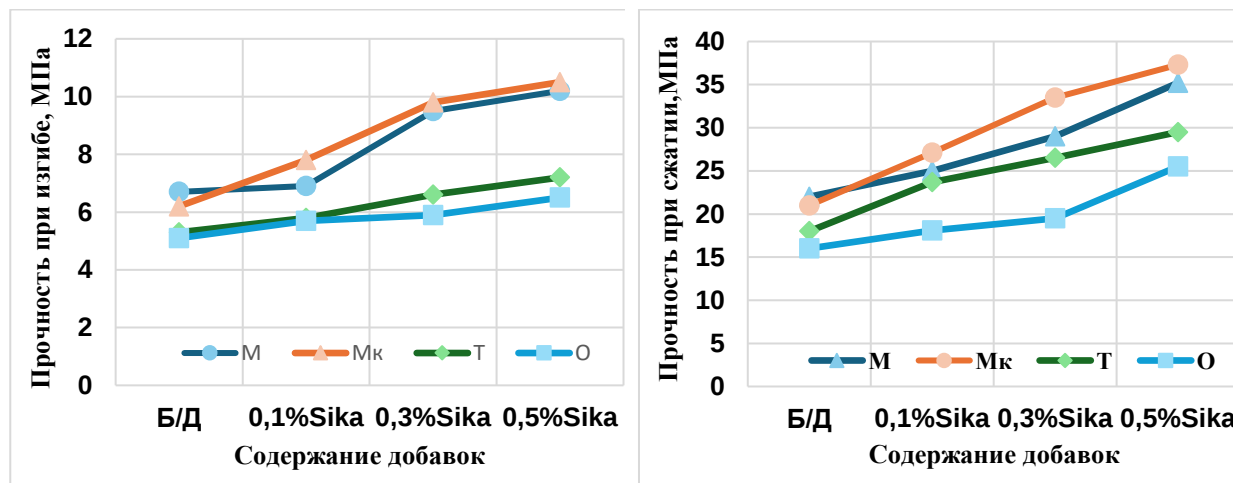


Рисунок 3.3 – Влияние замедлителя на прочностные показатели при изгибе и сжатии составов ГЦПВ (28 сут твердения)

Набор прочности образцами происходит интенсивно, несмотря на то, что добавка SikaRetarder, образуя вокруг частиц компонентов ГЦПВ слой, препятствующий контактированию их между собой и водой.

С увеличением содержания добавки SikaRetarder происходит повышение водостойкости образцов (таблица 3.7). Это можно объяснить

уменьшением количества воды затворения, что снижает пористость и приводит к повышению прочности. На 28 сут твердения образцы ГЦПВ с микрокремнеземом обладают высокой водостойкостью, значение коэффициента размягчения составляет 0,89 (состав 2.3). Немного ниже – 0,88 – коэффициент размягчения образцов ГЦПВ с метакаолином (состав 1.3). Водопоглощение примерно в 3 раза меньше, чем у затвердевших образцов на основе гипсового вяжущего Г-5, которое входит в состав ГЦПВ. Составы ГЦПВ с трепелом и опокой в присутствии SikaRetarder также являются водостойкими, значение коэффициента размягчения несколько ниже и составляет 0,84 и 0,80, соответственно для составов 3.3, 4.3.

Таблица 3.7 – Свойства затвердевшего ГЦПВ в возрасте 28 сут

Вид АМД	Кол-во SikaRetarder, %	Состав ГЦПВ	Водопоглощение, %	Пористость, %	Кр*
М	0	1.0	14,0	18,0	0,82
	0,1	1.1	13,8	16,8	0,83
	0,3	1.2	10,3	15,3	0,85
	0,5	1.3	8,4	12,9	0,88
Мк	0	2.0	13,0	19,0	0,80
	0,1	2.1	12,5	17,2	0,82
	0,3	2.2	10,1	15,5	0,86
	0,5	2.3	8,3	12,2	0,89
Т	0	3.0	16,0	19,6	0,78
	0,1	3.1	13,6	17,4	0,79
	0,3	3.2	13,7	16,2	0,82
	0,5	3.3	11,2	13,4	0,84
О	0	4.0	16,8	20,8	0,75
	0,1	4.1	16,2	19,8	0,78
	0,3	4.2	15,6	19,2	0,79
	0,5	4.3	11,8	14,8	0,80

* Кр – коэффициент водостойкости (размягчения)

Полученные результаты показывают, что в присутствии SikaRetarder для всех составов ГЦПВ снижается пористость затвердевшего камня, что приводит к повышению прочности и водостойкости.

3.4 Выводы

1. Разработаны составы ГЦПВ на различных АМД, портландцементе ЦЕМ I 42,5 и гипсовом вяжущем Г-5. С целью замедления сроков схватывания и модифицирования состава была введена добавка SikaRetarder-12 в количестве от 0,1 до 0,5 % от массы сухой смеси.

2. Соотношение компонентов ГЦПВ, составленного из Г-5, ЦЕМ-I 42,5Н и АМД_М следующее, мас. %: ГВ 53,33; ПЦ 33,33; АМД_М 13,33. Нормальная плотность ГЦП-теста такого состава с 0,5 % добавкой составляет 42,1 %, что ниже, чем у бездобавочного состава. Начало схватывания происходит через 4,5 мин, конец – 6 мин. Затвердевшие образцы характеризуются прочностью при сжатии 35,2 МПа, при изгибе 10,2 МПа. Коэффициент размягчения составляет 0,82, водопоглощение 14,0 %.

3. Состав ГЦПВ с АМД_Т, мас. %: ГВ 53,33; ПЦ 33,33; АМД_Т 13,33. Нормальная плотность составляет 40,2 %; в случае бездобавочного состава - 42,3 %. Начало схватывания – 2,5 мин, конец – 3,5 мин. Прочность ГЦП-камня при сжатии 29,5 МПа, при изгибе 7,2 МПа. Коэффициент размягчения 0,78, величина водопоглощения 16,0 %.

4. Состав ГЦПВ с АМД_О, мас. %: ГВ 53,33; ПЦ 33,33; АМД_О 13,33. Нормальная плотность составляет 40,0 %; для бездобавочного состава – 42,4 %. Начало схватывания – 2,5 мин, конец – 3,5 мин. Прочность ГЦП-камня при сжатии 21,2 МПа, при изгибе 6,5 МПа. Коэффициент размягчения 0,75, величина водопоглощения 16,8 %.

5. Состав ГЦПВ с АМД_{МК}, мас. %: ГВ 57,14; ПЦ 35,71; АМД_{МК} 7,14. Нормальная плотность составляет 32,9 %; бездобавочного состава – 38,5 %. Начало схватывания – 5 мин, конец – 6,5 мин. Прочность ГЦП-камня при сжатии 37,3 МПа, при изгибе 10,5 МПа. Коэффициент размягчения 0,80, величина водопоглощения 13,0 %.

6. Эффективность действия добавки SikaRetarder-12 зависит от состава ГЦПВ – наиболее интенсивно снижается НГ и сроки схватывания в составах с АМД микрокремнезем и метакаолин. Для этих же составов характерна и

наибольшая прочность (прочность при сжатии – 52 и 50 МПа соответственно). Свойства ГЦПВ с опокой и трепелом примерно одинаковые.

7. В зависимости от наличия в регионе той или иной активной минеральной добавки (АМД), гипсового вяжущего Г-5 и рядового портландцемента можно получить водостойкое гипсовое вяжущее.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СВОЙСТВА ГЦПВ

4.1 Влияние модифицирующих добавок на свойства ГЦПВ

с гипсовым вяжущим Г-5

Поскольку составы ГЦПВ с АМД микрокремнезем и метакаолин характеризовались повышенной прочностью и водостойкостью, далее изучали влияние вида цемента именно на составы с этими АМД. В качестве цементов использовали ЦЕМ-1 42,5Н и ЦЕМ-1 52,5Н (далее, 42,5 и 52,5), белый портландцемент (БПЦ) и сульфатостойкий портландцемент (ССЦ) [186]³

Подбор оптимального количества метакаолина и микрокремнезема в составе ГЦПВ проводили по методике [119]. Полученные результаты представлены на рис. 4.1 и 4.2.

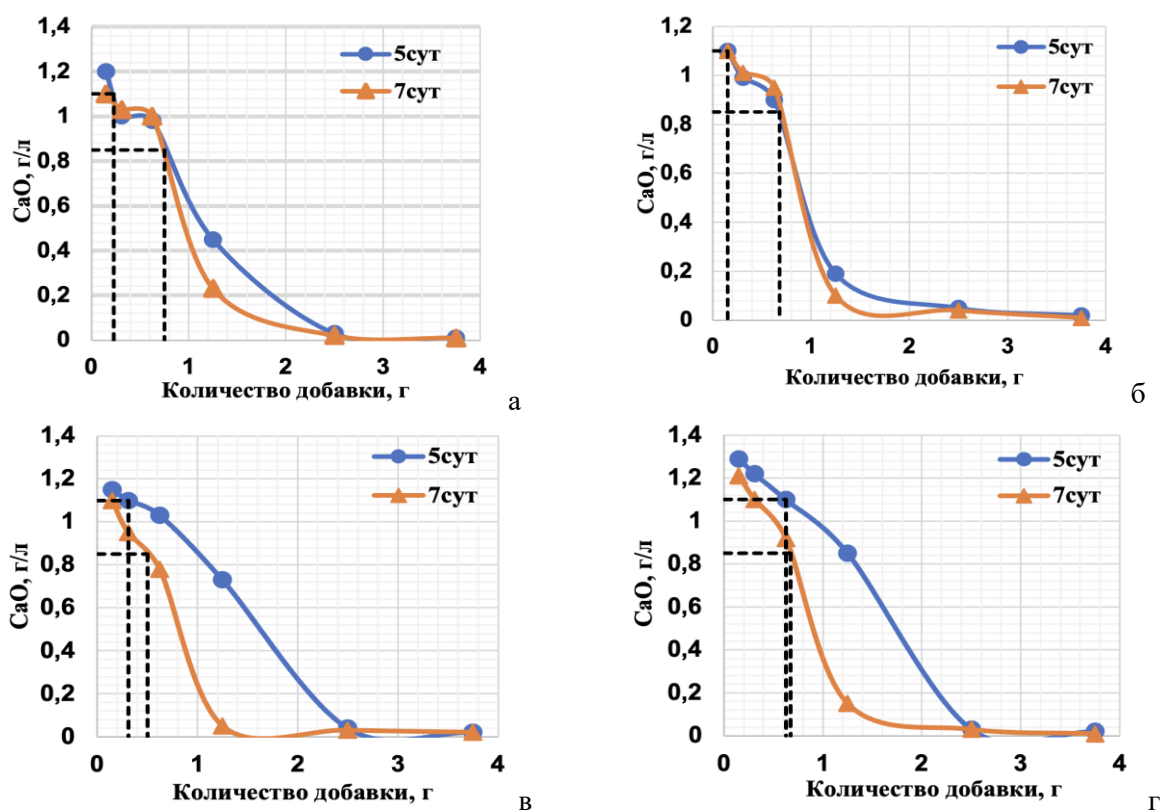


Рисунок 4.1– Поглощение оксида кальция из раствора ГВ с метакаолином и ПЦ: а – ПЦ 42,5; б – ПЦ 52,5; в – БПЦ; г – ССЦ

³ Аунг Чжо Ньейн. Водостойкие композиции на основе гипсовых вяжущих, портландцемента и активных минеральных добавок / Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова, А.А. Китаева // Бутлеровские сообщения. 2025. Т.81. -№1. С. 51-62. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-1-51

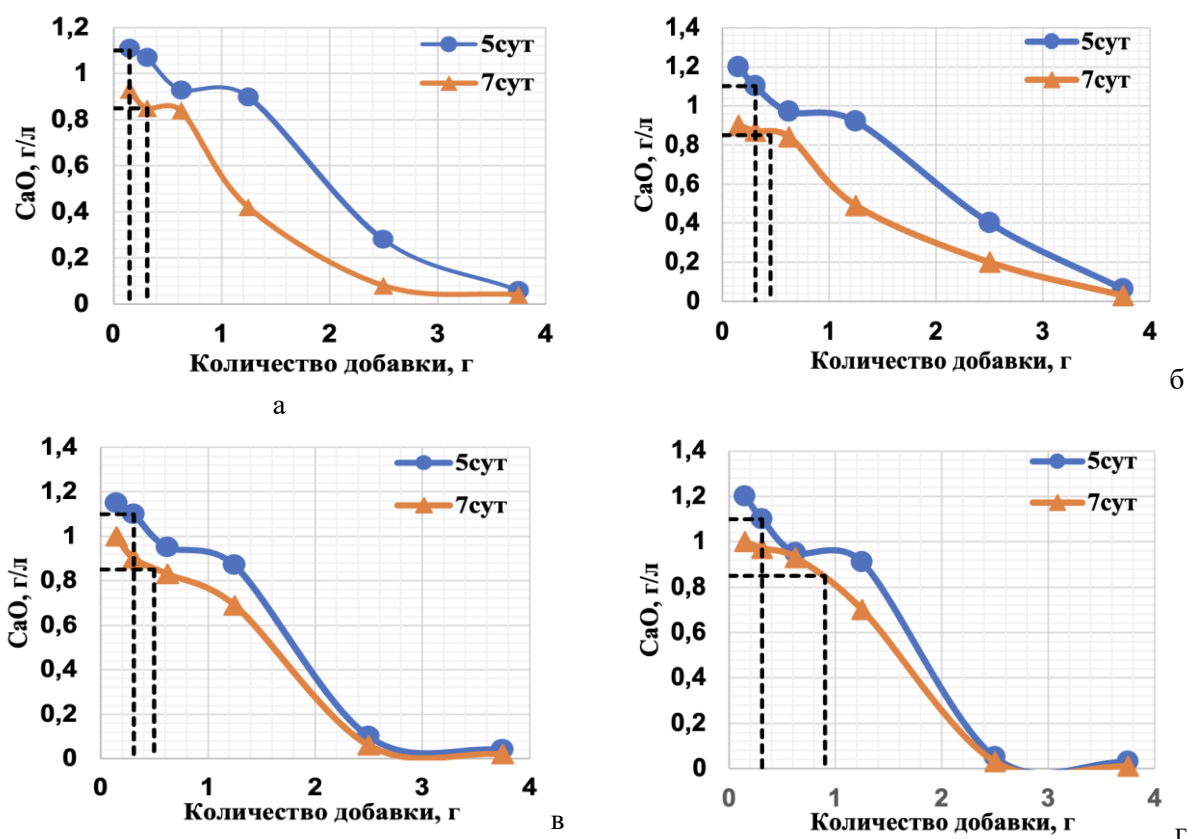


Рисунок 4.2 – Поглощение оксида кальция из раствора ГВ с микрокремнеземом и ПЦ: а – ПЦ 42,5; б – ПЦ 52,5; в – БПЦ; г – ССЦ

Графики были использованы для определения оптимального количества АМД. В таблице 4.1 приведены соотношения компонентов ГЦПВ.

Таблица 4.1 – Составы ГЦПВ с разными видами цементов

Состав	Гипсовое вяжущее	Цемент				АМД	
	Г-5	ПЦ 42,5	ПЦ 52,5	БПЦ	ССЦ	Мета-каолин	Микро-кремнезем
1.0	53,3	33,3				13,4	
5.0	53,3		33,3			13,4	
7.0	53,3			35,72		7,14	
9.0	57,14				33,3	13,4	
2.0	57,14	35,72					7,14
6.0	53,3		33,3				13,4
8.0	53,3			33,3			13,4
10.0	53,3				33,3		13,4

Как видно из полученных результатов, вид цемента практически не влияет на соотношение компонентов ГЦПВ.

4.1.1 Влияние добавки гиперпластификатора на свойства ГЦПВ

На современном этапе развития высокие требования предъявляются ко всем строительным материалам. Все сухие строительные смеси и бетоны должны быть долговечны, характеризоваться высокими физико-механическими свойствами и быть безопасными. Достичь требуемых характеристик возможно лишь при использовании различных модифицирующих функциональных добавок.

Гиперпластификатор Melflux 5581, водорастворимая добавка на основе сложных эфиров карбоксилата, был применен в количестве от 0,1 до 0,5% от массы связующего для изменения состава и структуры ГЦПВ. Данный пластификатор хорошо работает как с гипсовыми вяжущими, так и с цементными системами.

Изучение свойств гипсоцементно-пуццоланового теста (таблица 4.2) показало, что вид цемента не сильно влияет на значение нормальной густоты.

Таблица 4.2 – Свойства ГЦПВ в присутствии пластификатора

Цемент	Кол-во ГП, %	ГЦПВ с АМД метакраолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец			начало	конец
ПЦ 42,5	0	1.0	46,5	1,5	3,0	2.0	38,5	2,5	3,5
	0,1	1.4	43,0	1,5	3,0	2.4	36,0	1,5	2,5
	0,3	1.5	38,0	1,5	3,0	2.5	30,0	1,5	2,5
	0,5	1.6	34,0	1,5	3,0	2.6	25,0	1,5	2,5
ПЦ 52,5	0	5.0	46,0	2,0	3,0	6.0	42,0	1,5	2,5
	0,1	5.1	43,0	1,5	3,0	6.1	35,0	1,5	2,5
	0,3	5.2	37,0	2,0	3,0	6.2	31,0	1,5	2,5
	0,5	5.3	34,0	2,0	3,0	6.3	24,0	1,5	2,5
БПЦ	0	7.0	44,0	3,0	6,0	8.0	43,0	3,0	5,5
	0,1	7.1	39,0	3,0	6,0	8.1	38,0	3,0	5,5
	0,3	7.2	32,0	3,0	6,0	8.2	31,0	3,0	6,5
	0,5	7.3	28,0	3,0	6,0	8.3	26,0	3,0	6,5
ССЦ	0	9.0	45,0	2,5	5,0	10.0	47,0	2,5	4,0
	0,1	9.1	39,0	2,5	5,0	10.1	40,0	2,5	4,0
	0,3	9.2	33,0	2,5	5,0	10.2	32,0	2,5	4,5
	0,5	9.3	30,0	2,5	5,0	10.3	27,0	2,5	4,5

Наибольшее значение для состава с метакраолином 46,5 % характерно для состава 1.0 с ПЦ 42,5, а минимальное – для состава 2.0 с ПЦ 42,5 и

микрокремнеземом. Однако при введении пластификатора по-разному сокращается необходимое количество воды затворения: для ПЦ 42,5 – на 27 % при добавлении 0,5 % ГП; для ПЦ 52,5 – на 36 %; для БПЦ – на 36 % и для ССЦ – на 33 %. Для ГЦПВ с микрокремнеземом сохраняются аналогичные зависимости, но степень снижения НГ при введении 0,5 % пластификатора возрастает до 40-43 % [58] ⁴

Как было отмечено ранее: “В зависимости от вида активной минеральной добавки в составе ГЦПВ сроки схватывания вяжущего практически не изменяются. Причем для составов с ПЦ 42,5 и ПЦ 52,5 сроки схватывания довольно короткие, практически одинаковые и не зависят от класса цемента. Для составов с БПЦ начало схватывания составляет 3 мин, а конец схватывания – 5,5-6,5 мин. А для состава с ССЦ сроки схватывания еще немного уменьшается – начало 2,5 мин, конец – 4,0-5,0 мин” [58, 187] ⁵

Прочность затвердевших составов ГЦПВ определяли на 1, 3, 7 и 28 сут твердения (таблица 4.3, рисунок 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты испытаний ГЦПВ на прочность в присутствии пластификатора

Це- мент	Кол- во ГП, %	Прочность изгиб/сжатие, МПа									
		ГЦПВ с АДМ метакаолин					ГЦПВ с АДМ микрокремнезем				
		состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ 42,5	0	1.0	3,3/4,5	4,2/13	6,4/20	6,7/22	2.0	4,2/6	4,3/14	6,1/20	6,2/21
	0,1	1.4	4,2/ 12	5,4/ 15	6,5/ 24	7,5/ 29	2.4	4,1/ 13	5,6/ 16	6,8/ 23	6,6/ 26
	0,3	1.5	4,4/ 15	6,5/ 20	7,2/ 31	7,9/ 36	2.5	4,6/ 19	6,8/ 22	7,8/ 34	8,6/ 39
	0,5	1.6	4,6/ 16	6,6/ 22	7,4/ 36	10,1/ 43	2.6	5,6/ 22	6,9/ 25	8,6/ 38	10,1/ 41
ПЦ 52,5	0	5.0	3,2/ 4,4	3,9/ 12	5,2/ 16	6,6/ 21	6.0	3,9/5,6	4,2/ 12	6,2/ 20	6,2/ 21
	0,1	5.1	4/ 13	5,7/ 17	6,8/ 26	6,1/ 27	6.1	4,4/ 14	4,6/ 15	7/ 29	7,1/ 30
	0,3	5.2	5,2/ 16	6,4/ 22	7,3/ 33	8,4/ 38	6.2	5,8/ 20	6,6/ 27	7,8/ 39	8,8/ 43

⁴ Аунг Чжо Ньейн. Модифицирование состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова, А.А. Китаева // Техника и технология силикатов. 2023. Т. 30. № 1. С. 26-36.

⁵ Аунг Чжо Ньейн. Влияние вида цемента на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/Аунг Чжо Ньейн, А.А. Китаева, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 5 (267). С. 121-123.

Окончание таблицы 4.3

Це- мент	Кол- во ГП, %	Прочность изгиб/сжатие, МПа									
		ГЦПВ с АМД метакаолин					ГЦПВ с АМД микрокремнезем				
		состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
	0,5	5.3	5,9/ 17	6,6/ 24	8,4/ 37	8,6/ 39	6.3	6,6/ 24	7,1/ 30	9,1/ 40	10,3/ 45
БПЦ	0	7.0	3,8/ 6,5	5,8/ 19,3	6,4/ 21	7,4/ 23,0	8.0	4,4/ 8,5	4,6/ 16	6,4/ 21	6,3/ 22
	0,1	7.1	5,4/ 16	6,3/ 23	7,6/ 26	7,8/ 28	8.1	4,8/ 17	4,8/ 17	6,4/ 24	6,8/ 26
	0,3	7.2	4,9/ 18	6,8/ 26	8,5/ 37	10,6/ 40	8.2	5,8/ 21	6,9/ 25	8,8/ 39	9,8/ 40
	0,5	7.3	5,8/ 22	7,2/ 27	9/ 38	10,8/ 44	8.3	7,2/ 28	7,4/ 29	8,8/ 41	9,2/ 43
ССЦ	0	9.0	3,3/ 4,5	4,1/ 11	5,6/ 14,8	6,6/ 22,0	10.0	3,7/ 8	4,9/ 11	4,8/ 15	4,9/ 16
	0,1	9.1	4,2/ 11	5,6/ 16	6,6/ 26	8,7/ 32	10.1	4,1/ 10	5,1/ 15	6,8/ 22	6,6/ 23
	0,3	9.2	4,1/ 12	6,8/ 24	9,3/ 37	8,6/ 38	10.2	4,2/ 12	6,4/ 21	6,6/ 27	6,8/ 28
	0,5	9.3	5,1/ 15	6,9/ 26	9,3/ 38	9,2/ 40	10.3	4,2/ 14	6,1/ 24	7,2/ 32	7,8/ 33

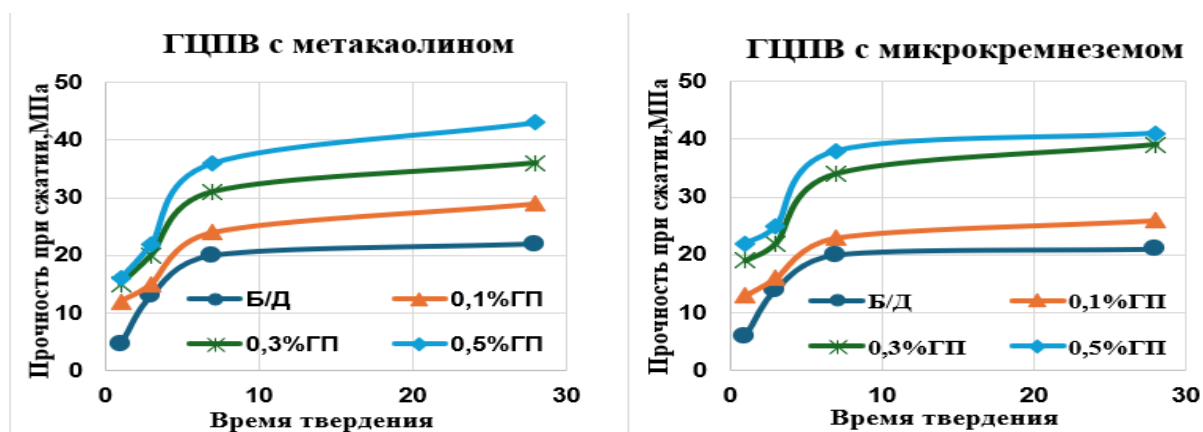


Рисунок 4.3 – Кинетика набора прочности ГЦПВ с ЦЕМ I 42,5Н

Прочность при изгибе и сжатие повышается, когда добавляется пластифицирующий ингредиент для снижения значения нормальной густоты. На рисунке 4.3. представлены типичные кинетические кривые набора прочности для состава ГЦПВ – Г-5-ПЦ 42,5 с АМД метакаолин и микрокремнезем.

Результаты, представленные в таблице 4.3 и на рисунке 4.4, свидетельствуют о том, что прочность модифицированных составов уже определяется характеристиками введенного цемента [188, 189] ⁶⁷.

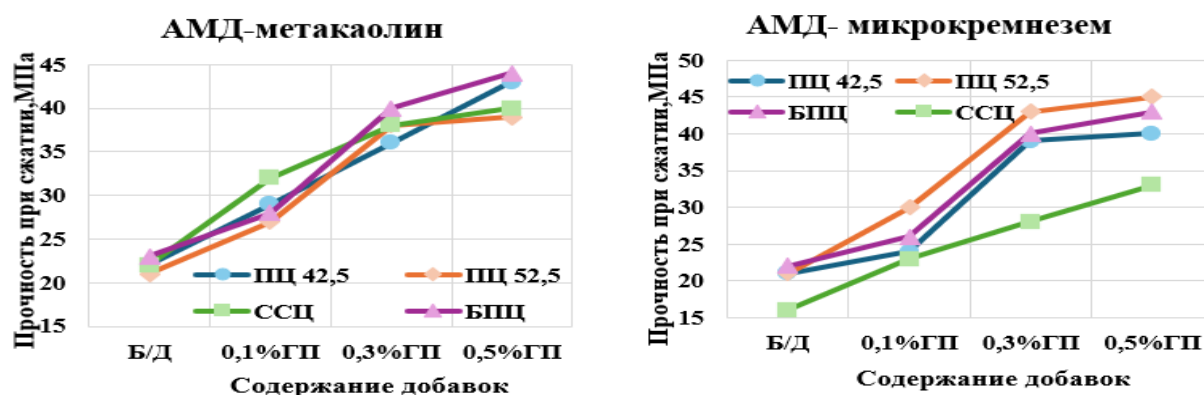


Рисунок 4.4 – Влияние гиперпластификатора на прочность при сжатии составов ГЦПВ

Композиция с максимальной прочностью при сжатии для ГЦПВ с метакаолином в возрасте 28 сут составляет 7,3 МПа (44,0 МПа). ГЦПВ с ПЦ 52,5 и составу 6,3 до 45,0 МПа микрокремнезем обладает максимальной прочностью для ГЦПВ в АМД.

Прочность гипсоцементно-пуццоланового вяжущего определяется многими факторами – количеством цемента в ГЦПВ, содержанием алита в цементе (количеством образовавшегося портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, видом активной минеральной добавки. Если микрокремнезем состоит на 92-98 % из SiO_2 в стеклообразном состоянии, то метакаолин представлен $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 в аморфном состоянии, поэтому скорость взаимодействия этих активных минеральных добавок с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет различной, как будут различаться и другие свойства, помимо прочности (таблица 4.4).

Наибольшее содержание алита содержится в ПЦ 52,5 (67,0 %), а наименьшее – ССЦ (65,1 %), а следовательно и в составе с ССЦ будет

⁶ Кашенкова, Е.С. Влияние вида цемента на структуру гипсоцементного-пуццоланового вяжущего/ Е.С. Кашенкова, Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 3(252). С. 76-78.

⁷ Аунг Чжо Ньейн. Влияние пластифицирующей добавки на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое, Е.Н. Потапова / Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв. 2021 г. Минск : БГТУ. 2021. С. 324-327.

образовываться меньше портландита, который вступать в реакцию с SiO_2 и образовывать меньшее количество дополнительных гидросиликатов кальция (ГСК).

Таблица 4.4 – Свойства затвердевшего ГЦПВ в возрасте 28 сут

Цемент	Кол-во ГП, %	ГЦПВ с АМД метакаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	Волопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр	Состав	Волопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр
ПЦ 42,5	0	1.0	14,0	18,0	0,82	2.0	13,0	19,0	0,80
	0,1	1.4	12,0	15,0	0,84	2.4	11,0	18,0	0,82
	0,3	1.5	8,7	10,0	0,86	2.5	7,0	13,0	0,85
	0,5	1.6	5,4	7,0	0,90	2.6	5,2	7,0	0,92
ПЦ 52,5	0	5.0	15,0	19,0	0,78	6.0	13,0	18,0	0,80
	0,1	5.1	13,0	16,0	0,82	6.1	10,0	17,0	0,82
	0,3	5.2	9,8	11,0	0,84	6.2	8,4	12,0	0,84
	0,5	5.3	6,9	10,0	0,84	6.3	5,1	7,2	0,90
БПЦ	0	7.0	13,0	16,0	0,82	8.0	9,8	15,0	0,82
	0,1	7.1	12,0	15,0	0,84	8.1	8,8	13,0	0,86
	0,3	7.2	7,7	9,5	0,88	8.2	6,2	8,5	0,88
	0,5	7.3	5,6	7,0	0,90	8.3	5,2	7,0	0,92
ССЦ	0	9.0	15,0	24,0	0,74	10.0	16,0	25,0	0,72
	0,1	9.1	12,0	18,0	0,80	10.1	15,0	20,0	0,78
	0,3	9.2	9,8	13,0	0,84	10.2	11,0	14,0	0,84
	0,5	9.3	7,8	10,0	0,86	10.3	8,2	11,0	0,84

Поэтому в случае АМД микрокремнезем меньшие значения прочности характерны для составов с ССЦ. Метакаолин помимо аморфного оксида кремния содержит и оксид алюминия, который, также как и C_3A цемента, будет вступать в реакцию и образовывать дополнительные гидроалюминаты кальция (ГАК), которые также будут уплотнять структуру, снижать пористость и повышать прочность и водостойкость.

Как видно из полученных данных, с увеличением содержания пластифицирующей добавки Melflux 5581 от 0,1 до 0,5 % возрастает прочность и при изгибе и сжатии, повышается водостойкость, снижается водопоглощение и пористость затвердевшего гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Коэффициент размягчения образцов ГЦПВ с метакаолином в присутствии пластификатора изменяется от 0,80 до 0,90, у образцов ГЦПВ с микрокремнеземом – в пределах 0,78-0,92.

4.1.2 Влияние добавки редиспергирующий полимерных порошков на свойства ГЦПВ

Для модифицирования состава и структуры гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовали редиспергирующий полимерных порошок (РПП) Vinnapas LL 5999/1. РПП вводили в количестве от 0,1 до 0,7 % от массы вяжущего.

Изучение свойств гипсоцементно-пуццоланового теста в присутствии РПП показало (таблица 4.5), что малое введение полимерной дисперсии (0,1 мас. %) приводит к снижению значений нормальной густоты цементного теста, однако при увеличении содержания РПП (0,3 мас. % и более) водопотребность смеси начинает повышаться. Наибольшее значение НГ для всех составов ГЦПВ наблюдается при введении 0,7 мас. % полимерной дисперсии.

Таблица 4.5 – Свойства ГЦПВ с РПП

Цемент	Кол-во РПП, %	ГЦПВ с АМД метакаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец			начало	конец
ПЦ 42,5	0	1.0	46,5	1,5	3,0	2.0	38,5	2,5	3,5
	0,1	1.7	46,0	1,5	3,0	2.7	39,0	2,5	3,5
	0,3	1.8	46,5	2,0	3,5	2.8	39,5	2,5	4,0
	0,5	1.9	46,7	2,0	4,0	2.9	39,7	2,5	4,0
	0,7	1.10	47,0	2,0	3,5	2.10	40,0	2,5	4,5
ПЦ 52,5	0	5.0	46,2	2,0	3,0	6.0	42,0	1,5	2,5
	0,1	5.4	45,5	2,5	4,5	6.4	42,7	1,5	2,5
	0,3	5.5	45,7	2,5	4,5	6.5	43,1	2,0	3,5
	0,5	5.6	45,9	3,0	4,5	6.6	43,3	2,0	3,5
	0,7	5.7	46,2	3,0	4,5	6.7	43,5	2,0	3,5
БПЦ	0	7.0	44,0	3,0	6,0	8.0	43,0	3,0	5,5
	0,1	7.4	43,5	3,5	6,0	8.4	42,7	2,5	4,0
	0,3	7.5	43,7	4,0	6,5	8.5	42,9	2,5	4,0
	0,5	7.6	44,0	4,0	6,5	8.6	43,4	3,0	4,5
	0,7	7.7	44,5	4,0	7,0	8.7	43,5	3,0	4,5
ССЦ	0	9.0	45,0	2,5	5,0	10.0	47,0	2,5	4,0
	0,1	9.4	43,5	2,5	4,5	10.4	46,5	3,0	4,5
	0,3	9.5	43,9	3,0	4,5	10.5	46,8	3,0	4,5
	0,5	9.6	44,2	3,0	5,0	10.6	46,9	3,5	5,5
	0,7	9.7	44,4	3,0	5,0	10.7	47,0	3,5	5,5

Сроки схватывания ГЦПВ с добавками РПП короткие, но различаются в зависимости от вида используемого цемента – от 1,5-4,0 мин начало и 3,0-6,5 мин конец. Повышение содержания РПП в составе композиции ведет у некоторому небольшому росту значений как начала, так и конца сроков схватывания.

В полимерцементных композициях прочных химических связей не наблюдается, взаимодействие имеет коагуляционный характер, основанный на слабых водородных и ван-дер-ваальсовых связях [145].

При гидратации цемента создается щелочная среда, и гидроксильные ионы, которые уже могут вступать в реакцию с цементным камнем, влияют на образование частично гидролизованного полимера. Поэтому от щелочности образующейся среды будет гидролизироваться большее или меньшее количество полимера, что и будет отражаться на живучести формирующейся системы.

В полимерцементной композиции жесткие кристаллизационные контакты через пленку полимера заменяются на более подвижные конденсационно-коагуляционные, что приводит к улучшению деформативности, снижению хрупкости и повышению ударной вязкости [145].

Введение к ГЦПВ добавки РПП не однозначно влияет на прочность гипсовых композиций (таблица 4.6, рисунок 4.5). Полученные результаты показывают, что для составов с АМД метакеолин наибольшие значения прочности 24,0-25,0 МПа характерны при введении 0,5 мас. % добавки. Повышение концентрации РПП до 0,7 мас. % ведет к снижению прочностных показателей.

Для составов ГЦПВ с АМД микрокремнезем наибольшие значения прочностных показателей достигаются при введении 0,7 мас. % полимера. В целом значения прочности выше, чем у составов с АМД метакеолин и составляют 22-26 МПа.

Если сравнивать прочность ГЦПВ в зависимости от вида используемого цемента, то для обоих составов с метаксаолином и микрокремнеземом наибольшая прочность характерна при введении БПЦ (рисунок 4.6).

Таблица 4.6 – Результаты испытаний ГЦПВ с РПП на прочность

Це- мен т	Кол- во РПП , %	Прочность изгиб/сжатие, МПа									
		ГЦПВ с АД метаксаолин					ГЦПВ с АД микрокремнезем				
		соста в	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	соста в	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ 42,5	0	1.0	3,3/4, 5	4,2/1 3	6,4/2 0	6,7/2 2	2.0	4,2/ 6	4,3/1 4	6,1/2 0	6,2/2 1
	0,1	1.7	3,5/ 5	4,7/ 13	6,1/ 21	6,5/ 22	2.7	4,8/ 7	5,1/ 15	5,9/ 19	6,3/ 21
	0,3	1.8	3,5/ 6	4,8/ 14	6,4/ 22	6,1/ 23	2.8	4,1/ 9	5,3/ 16	6,2/ 20	6,3/ 21
	0,5	1.9	4,5/ 9	5,2/ 16	6,6/ 24	6,3/ 24	2.9	4,8/ 12	5,4/ 17	6,4/ 22	6,4/ 25
	0,7	1.10	3,9/ 8	5,1/ 15	6,4/ 20	5,8/ 22	2.0	4,2/ 12	5,8/ 18	6,5/ 23	6,4/ 26
ПЦ 52,5	0	5.0	3,2/ 4,4	3,9/ 12	5,2/ 16	6,6/ 21	6.0	3,9/ 5,6	4,2/ 12	6,2/ 20	6,2/ 21
	0,1	5.4	3,4/ 5	4,5/ 14	5,3/ 17	6,5/ 22	6.4	4,0/ 5,8	4,2/ 13	5,9/ 21	6,2/ 21
	0,3	5.5	3,6/ 7	4,7/ 15	5,6/ 20	6,7/ 23	6.5	4,2/ 8	5,2/ 14	6,4/ 21	6,4/ 22
	0,5	5.6	4,2/ 9	4,8/ 17	6,2/ 24	6,8/ 25	6.6	4,2/ 9	5,7/ 15	6,5/ 23	6,4/ 23
	0,7	5.7	3,9/ 7	4,4/ 14	5,8/ 22	6,6/ 23	6.7	3,9/ 8	5,6/ 15	5,8/ 19	6,6/ 23
БП Ц	0	7.0	3,8/ 6,5	5,8/ 19,3	6,4/ 21	7,4/ 23,0	8.0	4,4/ 8,5	4,6/ 16	6,4/ 21	6,3/ 22
	0,1	7.4	4,3/ 8	4,7/ 20	6,4/ 21	6,5/ 24	8.4	4,4/ 9,5	4,5/ 15	4,7/ 16	6,4/ 22
	0,3	7.5	5,3/ 9	4,9/ 21	6,5/ 22	6,6/ 25	8.5	4,2/ 12	4,5/ 14	4,5/ 16	6,4/ 23
	0,5	7.6	5,1/ 11	5,1/ 23	6,7/ 24	6,9/ 26	8.6	4,2/ 11	4,3/ 18	4,7/ 18	6,9/ 24
	0,7	7.7	4,9/ 12	4,8/ 17	5,5/ 18	6,4/ 22	8.7	4,1/ 11	4,7/ 15	5,4/ 18	6,9/ 25
СС Ц	0	9.0	3,3/ 4,5	4,1/ 11	5,6/ 14,8	6,6/ 22,0	10.0	3,7/ 8	4,9/ 11	4,8/ 15	4,9/ 16
	0,1	9.4	3,4/ 8	3,9/ 11	5,4/ 16	6,5/ 22	10.4	2/ 7	4/ 10	3,8/ 10	5,2/ 17
	0,3	9.5	3,3/ 8	4,1/ 12	5,4/ 19	5,8/ 23	10.5	2,1/ 7	4,1/ 11	4/ 11	5,2/ 18
	0,5	9.6	3,1/ 7	4,3/ 13	6,3/ 24	6,5/ 24	10.6	1,9/ 6	4,3/ 12	4,8/ 15	5,3/ 19
	0,7	9.7	3,1/ 6	4,1/ 11	5,6/ 19	5,6/ 20	10.7	1,8/ 6	4,5/ 13	5,1/ 16	5,3/ 22

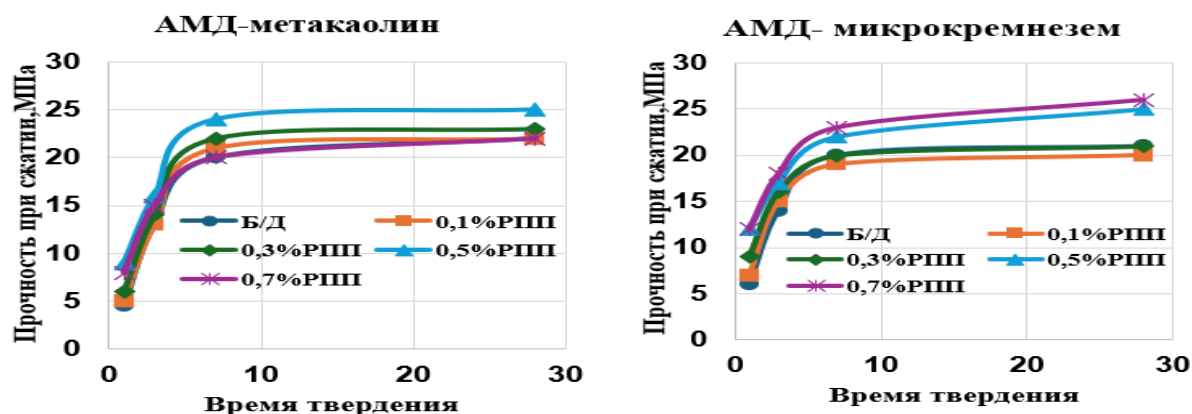


Рисунок 4.5 – Влияние РПП на прочность ГЦПВ с ЦЕМ I 42,5Н

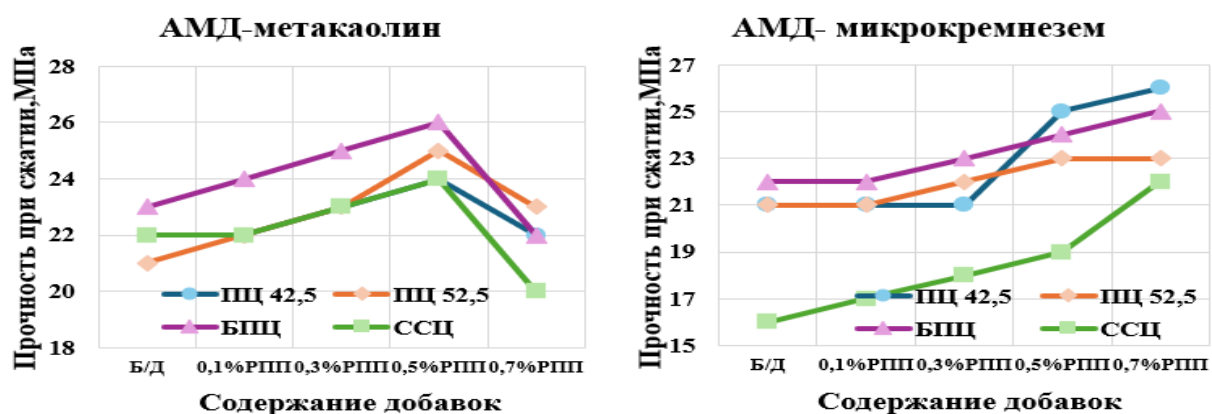


Рисунок 4.6 – Влияние модифицирующих добавок РПП на прочность при сжатии составов ГЦПВ с разными цементами. Твердение 28 сут.

Формирование подвижных конденсационно-коагуляционных контактов обуславливает снижению пористости затвердевшего ГЦПВ-камня, что ведет к уменьшению водопоглощения и росту водостойкости гипсовых композиций (таблица 4.7).

С повышением содержания РПП в составе ГЦПВ увеличивается коэффициент водостойкости. Наибольшая водостойкость характерна составам с АД микрокремнезем – до 0,94 в составах с ПЦ 42,5 и БЩ.

Таблица 4.7 – Свойства затвердевшего ГЦПВ в возрасте 28 сут

Цемент	Кол-во РПП, %	ГЦПВ с АД метакаолин				ГЦПВ с АД микрокремнезем			
		Состав	Водопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр	Состав	Водопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр
	0	1.0	13,0	16,0	0,78	2.0	13,0	19,0	0,80

Окончание таблицы 4.7

Цемент	Кол-во РПП, %	ГЦПВ с АМД метакаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	Водопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр	Состав	Водопоглощение, %	Пористость, %	Водостойкость, Кр
ПЦ 42,5	0,1	1.7	13,0	18,0	0,80	2.7	14,0	16,0	0,82
	0,3	1.8	10,0	13,0	0,82	2.8	12,0	16,0	0,88
	0,5	1.9	8,0	10,0	0,86	2.9	13,0	11,0	0,88
	0,7	1.10	9,0	12,0	0,84	2.10	7,2	8,0	0,94
ПЦ 52,5	0	5.0	15,0	16,0	0,78	6.0	13,0	18,0	0,80
	0,1	5.4	14,0	19,0	0,78	6.4	14,0	18,0	0,80
	0,3	5.5	9,0	11,0	0,84	6.5	8,7	13,0	0,84
	0,5	5.6	9,0	8,8	0,88	6.6	10,0	12,0	0,86
	0,7	5.7	7,0	10,0	0,84	6.7	6,0	8,0	0,90
БПЦ	0	7.0	13,0	16,0	0,80	8.0	9,8	15,0	0,82
	0,1	7.4	7,1	10,0	0,90	8.4	10,5	15,0	0,86
	0,3	7.5	6,5	9,5	0,90	8.5	9,5	14,0	0,90
	0,5	7.6	9,5	11,0	0,82	8.6	11,	15,0	0,90
	0,7	7.7	11,0	10,0	0,80	8.7	5,6	7,0	0,94
ССЦ	0	9.0	15,0	24,0	0,74	10.0	16,0	25,0	0,72
	0,1	9.4	13,0	19,0	0,84	10.4	11,0	15,0	0,80
	0,3	9.5	11,0	18,0	0,86	10.5	9,0	14,0	0,84
	0,5	9.6	6,4	9,0	0,9	10.6	12,0	15,0	0,85
	0,7	9.7	8,8	16,0	0,84	10.7	7,5	14,0	0,85

4.1.3 Изучение состава и структуры

гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Изучены состав и структура ГЦПВ, твердевшего 28 сут. ГЦП-камень содержит следующие гидратные фазы: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,608; 4,281; 3,822; 3,064; 2,878; 2,679; 2,082; 1,898; 1,877; 1,810; 1,664$ и $1,620 \text{ \AA}$); этtringит ($d = 9,699; 5,608; 4,957; 3,869; 3,472; 3,244; 2,556; 2,212$ и $2,149 \text{ \AA}$); гидроалюминат кальция состава C_4AH_{19} , ($d = 3,869; 2,886; 2,878; 2,556; 2,491; 1,664$ и $1,620 \text{ \AA}$); гидросиликаты кальция C-S-H (I) ($d = 3,064; 2,775; 1,810$ и $1,664 \text{ \AA}$) и в виде примесей SiO_2 (вероятно из метакаолина) ($d = 3,339; 2,491; 2,356; 2,082; 1,810; 1,664$ и $1,436 \text{ \AA}$) ((рисунок 4.7, а).

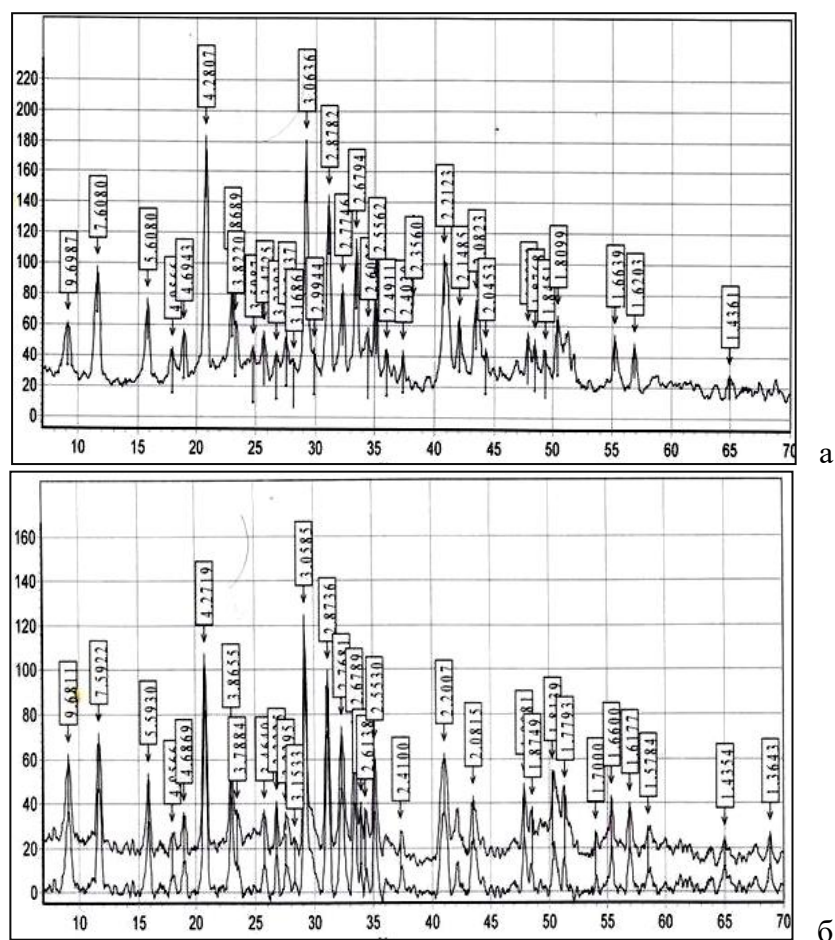


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма ГЦПВ с Г-5:
а – без добавок, б – с гиперпластификатором

Добавление к ГЦПВ модифицирующих добавок не меняет фазовый состав новообразований, а изменяет только соотношение между фазами (см. рисунок 4.7, б).

Проведенные электронно-микроскопические исследования подтвердили результаты рентгенофазового метода анализа. Продуктами гидратации ГЦПВ являются двугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроалюминаты и гидросиликаты кальция ГАК и ГСК [75, 190]⁸⁹.

⁸ Potapova, E. Influence of additives on the structure and properties of gypsum-cement-pozzolan / E. Potapova, Aung Kyaw Nian, E. Tsvetkova, H.-B. Fischer / B P International. In the book: Research Developments in Science and Technology. 2022. Vol. 5. Chapter 1. Pp. 1-9. <https://doi.org/10.9734/bpi/rdst/v5/15957D>

⁹ Potapova, E. Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolan binder / E. Potapova, Aung Kyaw Nian, E. Tsvetkova and H.-B. Fischer / MATEC Web of Conferences. 2020. № 329. 04007. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202032904007>

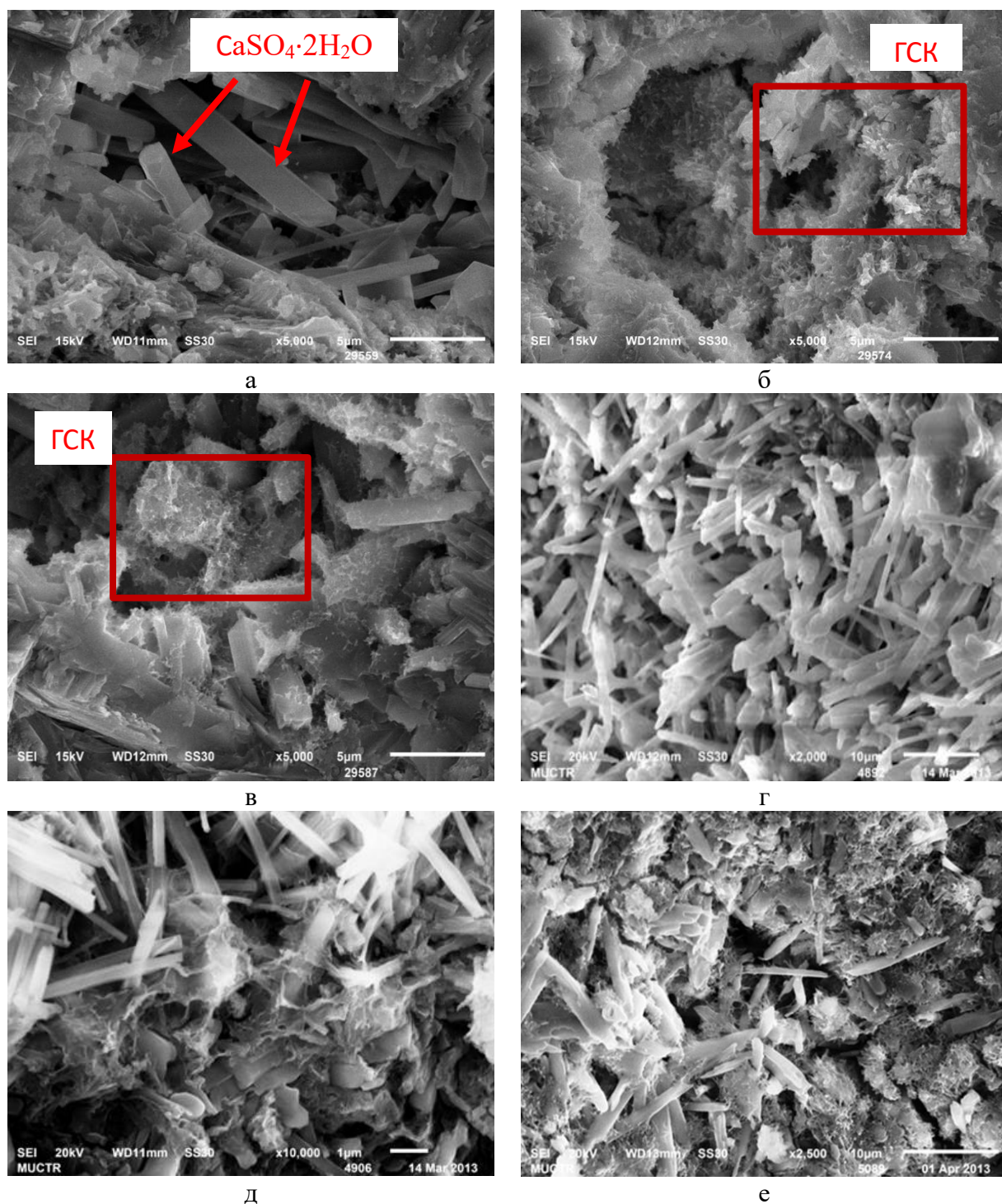


Рисунок 4.8 – Микроструктура ГЦПВ, 28 сут твердения:

а–г – ГЦПВ без добавок; д – ГЦПВ + 0,2 % ГП; е – ГЦПВ + 0,5 % РПП

В бездобавочном ГЦП камне кристаллы дигидрата сульфата кальция занимают большой объем и, как-бы лежат по всему объёму. Кристаллы дигидрата как-бы утоплены в массе гидросиликатов. Кристаллы этрингита кристаллизуются в виде мельчайших волокон с размером $l = 1,2-1,7$ мкм и $d = 0,07-0,2$ мкм (рисунок 4.8 а, б, в, г).

Размер и тип гидратных новообразований различаются в зависимости от вида применяемых цементов. Гипсоцементный камень на основе ГЦПВ с ПЦ имеет кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде гексагональных призм длиной 12–15 мкм. Встречаются кристаллы этtringита размером менее 1 мкм и их довольно мало.

Из пленок C-S-H, полученных пуццолановым способом, гидросиликаты кальция выделяется в виде ячеисто-губчатой структуры. В случае ГЦПВ с ССЦ кристаллы дигидрата сульфата кальция имеют размеры 10–15 мкм, а для ГЦПВ с БПЦ размеры кристаллов уменьшаются до 8–10 мкм.

Как было отмечено ранее: «Активная минеральная добавка взаимодействуя с портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, являющемся нежелательным компонентом затвердевшего цемента, участвует в дополнительном образовании гидросиликатов кальция, которые уплотняют структуру и приводят к повышению прочности». От вида и активности АМД в большей степени зависят свойства гипсоцементно-пуццоланового, но не его структура.

Действие модифицирующих полимерных добавок сводится к уменьшению числа зародышей, замедлению их роста и образованию на зернах агрегата адсорбционной (молекулярной) пленки. Поверхностно-активные вещества образуют вследствие явления избирательной адсорбции пленки на гранях кристаллов, вырастающих из раствора, причем главным образом, на гранях с большой поверхностной активностью. Эти пленки задерживают скорость роста кристаллов, а также влияют на их форму, приближая её к глобулярной, путем уменьшения роста в каком-либо направлении.

Это обуславливает уменьшение размеров и формы кристаллов, в первую очередь, дигидрата сульфата кальция. В присутствии гиперпластификатора размер кристаллов снижается до 7–13 мкм, но при этом соотношение длина/толщина (l/d) не изменяется (см. рисунок 4.8, д). Редиспергируемый полимерный порошок незначительно уменьшает длину кристаллов (до 9–14 мкм), но существенно их толщину – до 0,4–1,5 мкм (см. рисунок 4.8, е).

Габитус кристаллов этtringита изменяется в меньшей степени. Пластификатор практически не оказывает влияния на строение кристаллов,

РПП способствует формированию более коротких и толстых кристаллов.

Изменение морфологии кристаллов в присутствии полимерных добавок отражается на прочностных характеристиках и других свойствах вяжущего, что и доказано проведенными исследованиями» [75].

4.2 Модифицирование состава ГЦПВ на основе гипсового вяжущего

Г-16, различных портландцементов и активных

минеральных добавок

Далее были изучены составы с гипсовым вяжущим Г-16, АМД метакаолином и микрокремезем и цементами – ЦЕМ-1 42,5Н, ЦЕМ-1 52,5Н, ПЦ и ССЦ [187]. Полученные результаты представлены в таблице 4.8 и на рисунках 4.9- 4.10.

Таблица 4.8 – Результаты испытаний ГЦПВ с гипсовым вяжущим Г-16

Гипсовое вяжущее	Цемент				Активная минеральная добавка			
	ЦЕМ I 42,5Н	ЦЕМ I 52,5Н	БПЦ	ССЦ	Мета-каолин	Состав	Микро-кремнезем	Состав
Г-16	33,3				13,3	11.0		
53,3		33,3			13,3	12.0		
53,3			35,72		7,14	13.0		
57,14				35,72	7,14	14.0		
53,3	33,3						13,3	15.0
53,3		33,3					13,3	16.0
53,3			33,3				13,3	17.0
53,3				33,3			13,3	18.0

4.2.1 Влияние добавки гиперпластификатора на свойства ГЦПВ

Нормальная густота гипсоцементно-пуццоланового теста с гипсовым вяжущим Г-16 изменяется в пределах 38,5-40,0 %, что существенно ниже, чем в случае составов с Г-5.

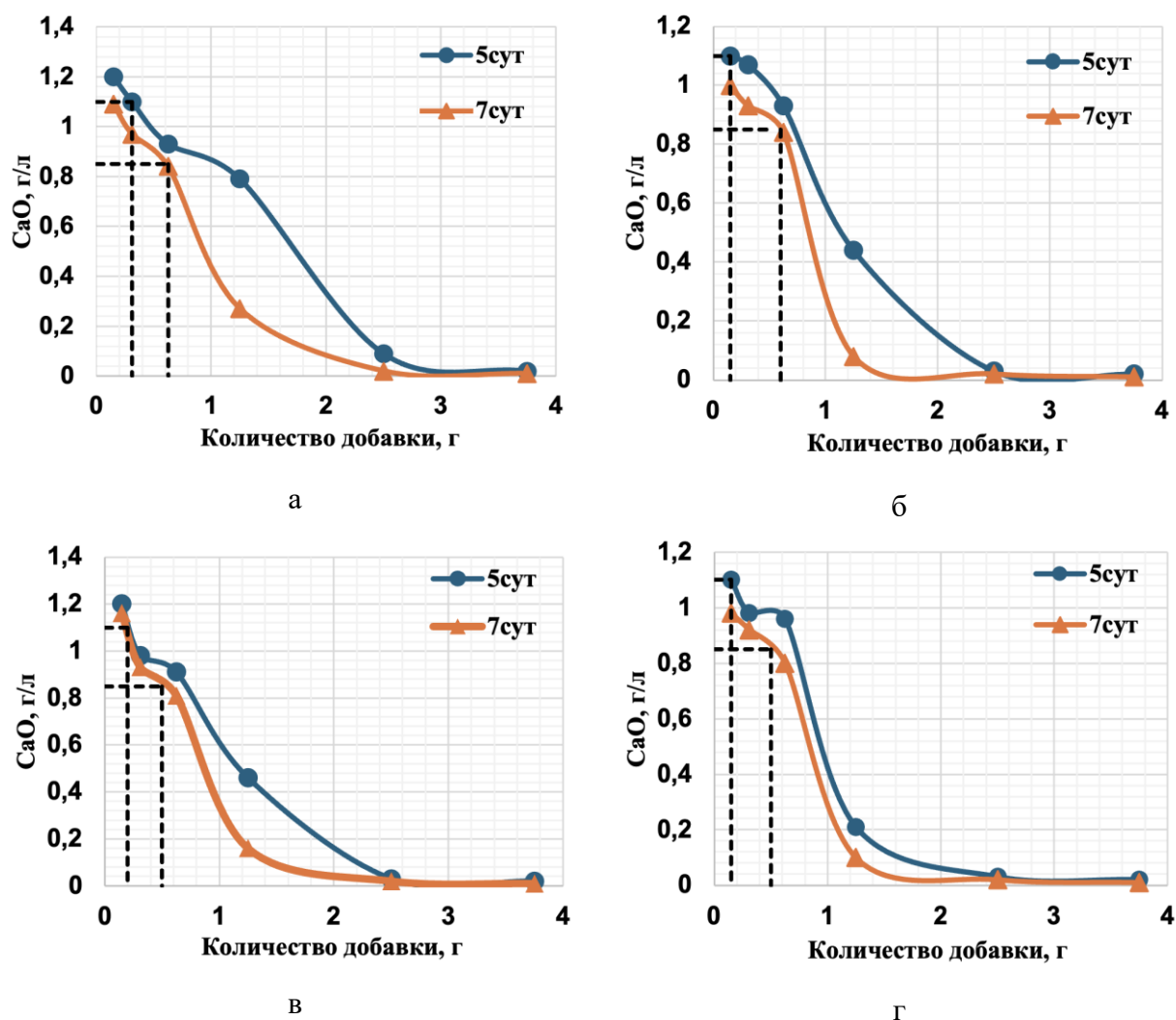
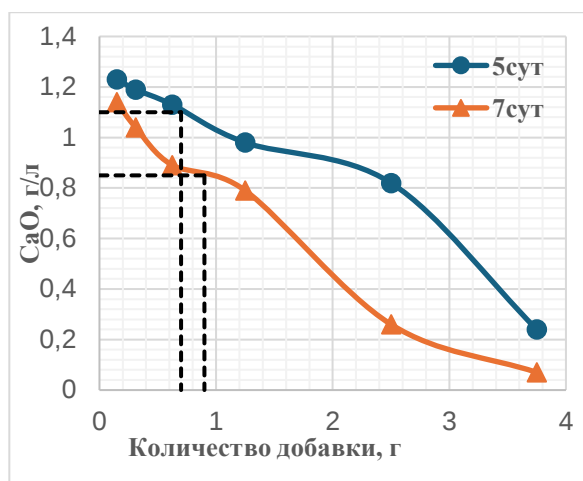


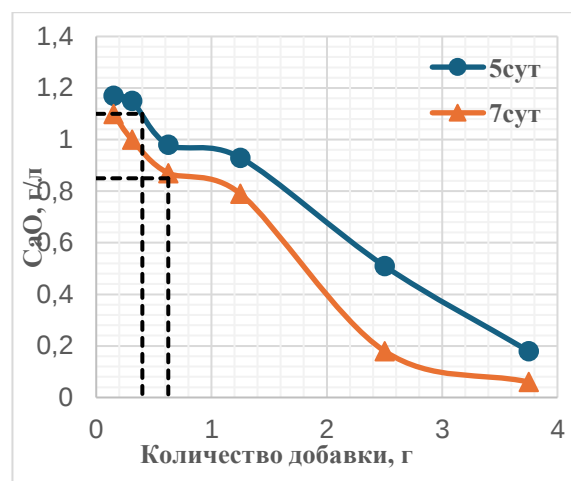
Рисунок 4.9 – Поглощение оксида кальция из раствора ГВ (Г-16) с метакатином и ПЦ: а – ЦЕМ-1 42,5Н; б – ПЦ ЦЕМ-1 52,5Н; в – БПЦ; г – ССЦ

Для снижения водопотребности исследуемых композиций использовали гиперпластификатор Melflux 5581, который вводили в состав вяжущей композиции в количестве 0,1; 0,3 и 0,5 % от массы композиции. Результаты исследования влияния гиперпластификатор Melflux 5581 на нормальную густоту исследуемых композиций представлены в таблице 4.9.

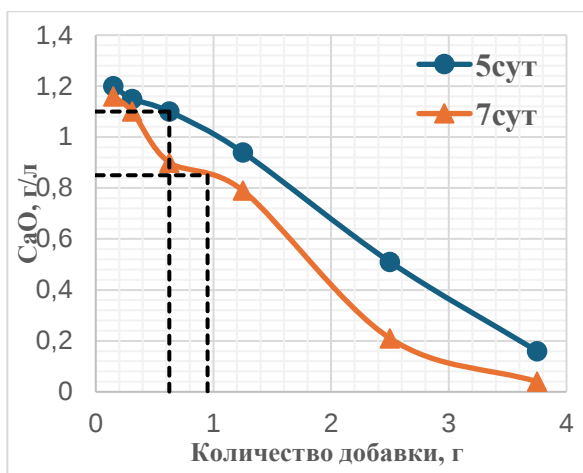
Как и ожидалось, с увеличением содержания гиперпластификатора в вяжущей композиции до 0,5 мас. %, нормальная густота снижается. Для АМД метакатином с ПЦ 42,5 и 52,5 с 40,0 до 27,0-28 %, а в случае составов с ССЦ и БПЦ – до 23-24 %. Для ГЦПВ с АМД микрокремнеземом водопотребность системы снижается еще в большей степени.



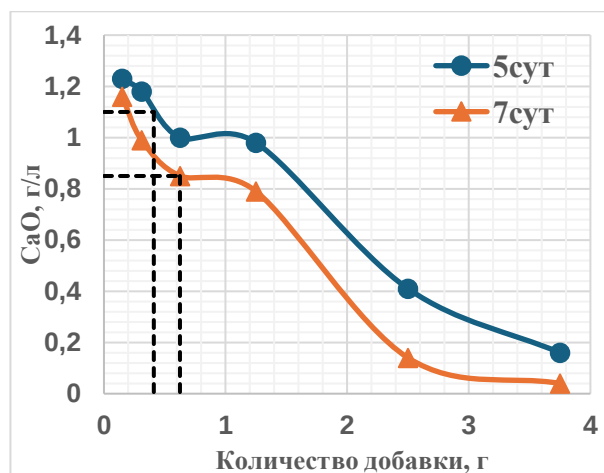
а



б



в



г

Рисунок 4.10 – Поглощение оксида кальция из раствора ГВ (Г-16) с микрокремнеземом и ПЦ: а – ЦЕМ-1 42,5Н; б – ПЦ ЦЕМ-1 52,5Н; в – БПЦ; г – ССЦ

Таблица 4.9 – Свойства ГЦПВ с гипсовым вяжущим Г-16

Цемент	Кол-во ГП, %	ГЦПВ с АМД метаксаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец			начало	конец
ПЦ 42,5	0	11.0	40,0	3,0	4,0	15.0	37,0	3	3,5
	0,1	11.1	38,0	2,5	3,5	15.1	35,0	3,5	4,5
	0,3	11.2	32,0	2,5	4,0	15.2	29,0	3,5	5
	0,5	11.3	28,0	3,0	4,0	15.3	24,0	3,5	5
ПЦ 52,5	0	12.0	40,0	2,5	4,0	16.0	37,0	2	4,5
	0,1	12.1	37,0	2,5	4,0	16.1	34,0	2	4,5
	0,3	12.2	29,0	2,0	4,0	16.2	26,0	3	4,5
	0,5	12.3	27,0	2,0	4,0	16.3	20,0	3	4,5

Окончание таблицы 4.9

Цемент	Кол- во ГП, %	ГЦПВ с АМД метаксаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец			начало	конец
БПЦ	0	13.0	38,5	2,5	7,0	17.0	42,0	3,5	8,5
	0,1	13.1	34,1	3,5	7,5	17.1	36,1	3,5	10
	0,3	13.2	26,7	4,0	7,5	17.2	25,0	4,5	9,5
	0,5	13.3	24,0	6,0	9,5	17.3	21,0	8,5	10
ССЦ	0	14.0	39,0	5,0	8,0	18.0	42,1	5	8,5
	0,1	14.1	32,6	5,5	8,0	18.1	39,0	5,5	8
	0,3	14.2	26,1	6,5	8,5	18.2	27,0	6,5	8,5
	0,5	14.3	23,0	8,0	10,0	18.3	21,0	7	9,5

Снижение водопотребности вяжущих композиций в присутствии пластифицирующих добавок объясняется адсорбционным модифицированием поверхности частиц твердой фазы. Адсорбционные пленки на поверхности частицы твердеющего вяжущего предотвращают их начальную флокуляцию, иммобилизованная во флоккулах вода высвобождается, увеличивая подвижность вяжущей системы.

Как показывают полученные результаты, присутствие гиперпластификатора в составе композиции с портландцементом обуславливает довольно короткие, практически одинаковые и не зависящие от класса цемента сроков и начала и конца схватывания. Причем с увеличением содержания добавки в вяжущей композиции замедляющее действие усиливается. Этот результат можно объяснить диспергирующим действием гиперпластификатора, следствием которого является увеличение числа частиц твердой фазы в единице объема дисперсии, что и способствует некоторому ускорению процесса структурирования.

Влияние гиперпластификатора на прочностные характеристики исследуемых композиций оценивали по величине предела прочности при изгибе и сжатии на малых образцах-балочках 1х1х3 см, приготовленных из

теста нормальной густоты, и твердевших в воздушно-влажных условиях, испытания проводили после 1, 3, 7 и 28 суток твердения (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Результаты испытаний ГЦПВ

Цемент	Кол- во ГП, %	Прочность изгиб/сжатие, МПа									
		ГЦПВ с АМД метакаолин					ГЦПВ с АМД микрокремнезем				
		состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ 42,5	0	11.0	3,6/ 10	4,6/ 15	6,2 /30	7,5/ 32,4	15.0	2,3/ 8	4,3/ 12	5,6/ 22	7,8/ 30,3
	0,1	11.1	3,8/ 12	4,9/ 17	6,3/ 32	7,8/ 34,7	15.1	3,8/ 10	4,3/ 13	5,7/ 25,4	9/ 32,9
	0,3	11.2	4,6/ 15	5,1/ 21	8,8/ 44	11,2/ 53,7	15.2	4,4/ 12	5,7/ 26	8,2/ 53,7	12,7/ 54,6
	0,5	11.3	5,2/ 19	5,6/ 24	9,8/ 48,3	12/ 53,4	15.3	4,5/ 13	5,9/ 27	11,2/ 46,2	14,8/ 61,4
ПЦ 52,5	0	12.0	3,7/ 11	4,5/ 14	7,7/ 36,2	8,4/ 39,7	16.0	4,2/ 11	3,3/ 13	5,3/ 34	6,3/ 40,3
	0,1	12.1	3,8/ 12	4,6/ 15	8,4/ 46	9,3/ 50,4	16.1	4,1/ 12	4,5/ 14	6/ 36,6	7,8/ 44
	0,3	12.2	4,4/ 14	6,1/ 25	8,8/ 48,8	12,6/ 55,5	16.2	4,5/ 14	5,7/ 27	7,2/ 46,1	12,7/ 53,3
	0,5	12.3	5,3/ 18	5,8 /28	9,6/ 53,7	14,6/ 55,9	16.3	5,4/ 19	6/ 28	10/ 56,3	13,9/ 56,4
БПЦ	0	13.0	4,7/ 15	4,9/ 19	8,2/ 40	8,4/ 40,4	17.0	4,5/ 15	4,9/ 16	5,1/ 24,5	6,1/ 33,6
	0,1	13.1	4,8/ 15	5,5/ 21	12,8/ 46	12,9 /47	17.1	4,4/ 15	4,8/ 17	6,2/ 32	7,2/ 40
	0,3	13.2	4,8/ 16	5,8/ 28	13,2/ 52	13,5/ 56,2	17.2	4,9/ 18	6,2/ 29	10,8/ 48,5	10,9/ 58,7
	0,5	13.3	4,9/ 19	6,2/ 30	14,1/ 54,6	14,1/ 56,8	17.3	5,4/ 22	6,1/ 29	14,3/ 60	14,8/ 62
ССЦ	0	14.0	3,9/ 12	4,8/ 16	6,6/ 30	8,1/ 39	18.0	3,6/ 10	4,4 /14	5,5/ 30	6,7/ 40
	0,1	14.1	4,5/ 14	5/ 19	8,4/ 43	10/ 46,6	18.1	3,8/ 10	4,6/ 15	6,1/ 34	7,6/ 42
	0,3	14.2	4,6/ 15	5,6 /23	9,9/ 46	11,1/ 49	18.2	4,6/ 15	5,6/ 26	7,6/ 41	10,6/ 58
	0,5	14.3	4,7 /16	5,7/ 23	11,3/ 46,6	10,1 55	18.3	4,8/ 17	5,8/ 28	11,4/ 52	14,4/ 60

Полученные результаты показывают, что с увеличением содержания гиперпластификатора до 0,5 масс. % наблюдается закономерное увеличение предела прочности при сжатии исследуемых образцов (рисунок 4.11).

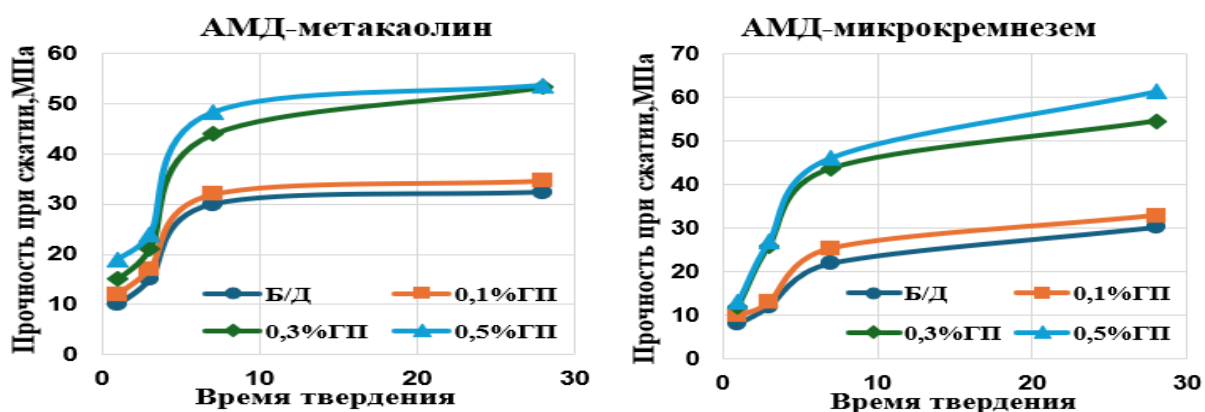


Рисунок 4.11 – Влияние гиперпластификатора на прочность при сжатии составов ГЦПВ с ЦЕМ I 42,5Н

При этом наибольшие значения характерны для ГЦПВ с БЩЦ – 56,8 МПа в присутствии метакаолина и 62 МПа – в составе с микрокремнеземом (рисунок 4.12).

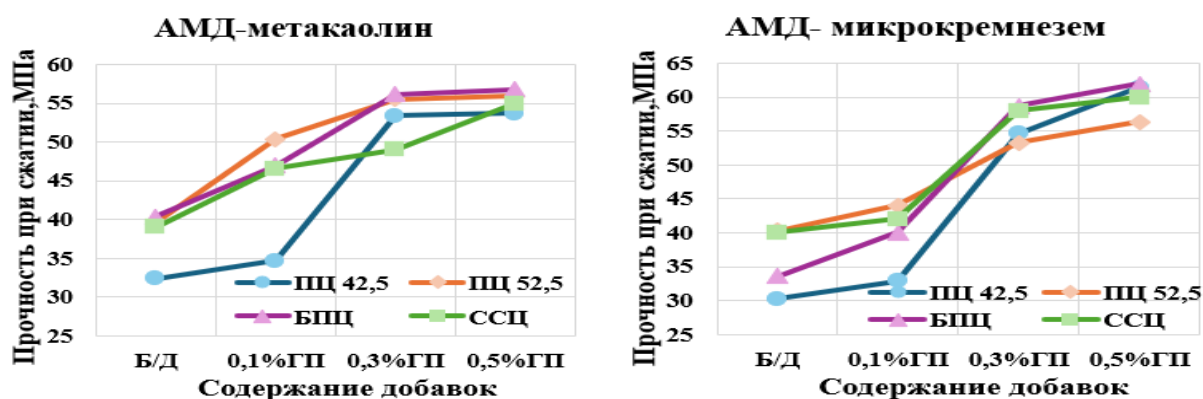


Рисунок 4.12 – Влияние гиперпластификатора на прочность при сжатии составов ГЦПВ с разными цементами. Твердение 28 сут.

Водостойкость исследуемых композиций оценивали по величине коэффициента размягчения K_p , который определяется как отношение прочности насыщенного влагой образца к прочности сухого образца (таблица 4.11). Известно, что водостойкими считаются материалы K_p , которых выше 0,8. Представленные результаты показывают, что с увеличением содержания гиперпластификатора до 0,5 масс. %, водостойкость вяжущей композиции увеличивается с 0,78-0,80 до 0,88-0,97 в составах с метакаолином и до 0,98 – в составе с микрокремнеземом, что можно объяснить сниженным водосодержанием вяжущего, и, как следствие, формированием более плотной

Таблица 4.11 – Свойства затвердевшего ГЦПВ в возрасте 28 сут

Цемент	Кол-во ГП, %	ГЦПВ с АМД метаксаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	Водо-погло-щение, %	Порис-тость, %	Водо-стой-кость, Кр	Состав	Водо-погло-щение, %	Порис-тость, %	Водо-стой-кость, Кр
ПЦ 42,5	0	11.0	13,6	16,4	0,78	12.0	13,8	15	0,80
	0,1	11.1	12,0	15,6	0,82	12.1	11,0	13,0	0,82
	0,3	11.2	8,7	10,8	0,84	12.2	7,5	8,5	0,85
	0,5	11.3	5,1	10,4	0,88	12.3	3	7,2	0,98
ПЦ 52,5	0	13.0	12,9	15,7	0,87	14.0	9,6	17	0,79
	0,1	13.1	9,4	13,3	0,91	14.1	6,6	13,5	0,83
	0,3	13.2	7,8	10,6	0,93	14.2	3,2	9,8	0,88
	0,5	13.3	2,1	9,5	0,94	14.3	3,1	8,7	0,93
БПЦ	0	15.0	12,5	21,0	0,80	16.0	8	21	0,81
	0,1	15.1	7,8	17,1	0,83	16.1	7,8	17,1	0,83
	0,3	15.2	5,0	12,4	0,94	16.2	5	12,4	0,94
	0,5	15.3	1,1	8,4	0,97	16.3	2,5	8,4	0,98
ССЦ	0	17.0	10,4	24,0	0,92	18.0	8,2	24	0,88
	0,1	17.1	6,4	18,0	0,94	18.1	6,4	18	0,92
	0,3	17.2	5,9	13,7	0,94	18.2	5,2	13,7	0,96
	0,5	17.3	5,3	10,0	0,96	18.3	2,7	10	0,98

структуры камня. Регулируя содержание гиперпластификатора можно изменять свойства затвердевшего вяжущего.

4.2.2 Влияние добавки редиспергирующий полимерных порошков на свойства ГЦПВ

Для улучшения свойств исследуемых композиций использовали редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5010N, который вводили в состав вяжущей композиции в количестве 0,1, 0,3; 0,5 и 0,7 % от массы композиции. Результаты исследования влияния РПП на нормальную густоту и сроки схватывания исследуемых композиций представлены в таблице 4.12.

При введении в состав ГЦПВ РПП изменяется нормальная густота и сроки схватывания (таблица 4.12). Для ряда составов ГЦПВ с метаксаолином при введении 0,1 мас. % добавки значение НГ падает, а при дальнейшем

повышении концентрации добавки начинает понемногу увеличиваться. При этом в абсолютном выражении водопотребность возрастает не значительно – для АМД метакаолин – с 40,0 до 42,0 % для состава с ПЦ 42,5, с 38,5 до 40,0 % для состава с БПЦ и с 37,0 до 37,4 % для состава с ССЦ.

Таблица 4.12 – Влияние РПП на свойства ГЦПВ на основе Г-16

Цемент	Кол-во РПП, %	ГЦПВ с АМД метакаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец			начало	конец
ПЦ 42,5	0	11.0	40,0	2,5	4,0	12.0	37,0	3,	3,5
	0,1	11.4	41,0	2	4	12.4	38,0	3	5
	0,3	11.5	41,3	2	4,5	12.5	38,5	2,5	5
	0,5	11.6	41,7	2	4	12.6	38,7	3	5,5
	0,7	11.7	42,0	2	4,5	12.7	39,0	3	5,5
ПЦ 52,5	0	13.0	40,0	2,5	4,	14.0	37,0	2,	4,5
	0,1	13.4	38,0	2,5	4,5	14.4	38,0	2,5	4,5
	0,3	13.5	38,4	2,5	4,5	14.5	38,3	2,5	4,5
	0,5	13.6	39,0	3	4,5	14.6	38,6	3	4,5
	0,7	13.7	39,3	3	4,5	14.7	38,9	3	4,5
БПЦ	0	15.0	38,5	2,5	7,	16.0	42,0	3,5	8,5
	0,1	15.4	38,7	3,5	8	16.4	42,0	4,5	10,5
	0,3	15.5	39,0	4	8,5	16.5	42,2	4,5	10,5
	0,5	15.6	39,5	4	8,5	16.6	42,4	4,5	11
	0,7	15.7	40,0	4	8	16.7	42,5	5,5	11
ССЦ	0	17.0	39,0	5,0	8,	18.0	42,5	5,	8,5
	0,1	17.4	37,0	5,5	7	18.4	41,5	5,5	9
	0,3	17.5	37,2	5	7	18.5	41,8	6	9
	0,5	17.6	37,4	5	7	18.6	41,9	6	8,5
	0,7	17.7	37,4	5	8	18.7	42,0	6	8,5

Для всех составов ГЦПВ с микрокремнеземом, кроме состава с ССЦ, с ростом содержания полимера водопотребность гипсоцементного теста возрастает. Это может быть связано с разным химико-минералогическим составом цемента. При этом в абсолютном выражении рост значений нормальной густоты составляет 0,5-1,9 %.

Сроки схватывания гипсоцементно-пуццолановых вяжущих в большей степени зависят от вида используемого цемента. Сроки схватывания для ПЦ 42,5 составляют 2-2,5 мин (начало) и 4-4,5 мин (конец) для АМД метакаолин и монотонно увеличиваются при переходе к ПЦ 52,5 и БПЦ. Причем зачастую они не зависят от содержания введенного полимера.

Для всех составов ГЦПВ с метакаолином наибольшие значения, как при изгибе, так и при сжатии, наблюдаются при добавлении в систему 0,5 мас. % РПП (рисунок 4.13, таблица 4.13).

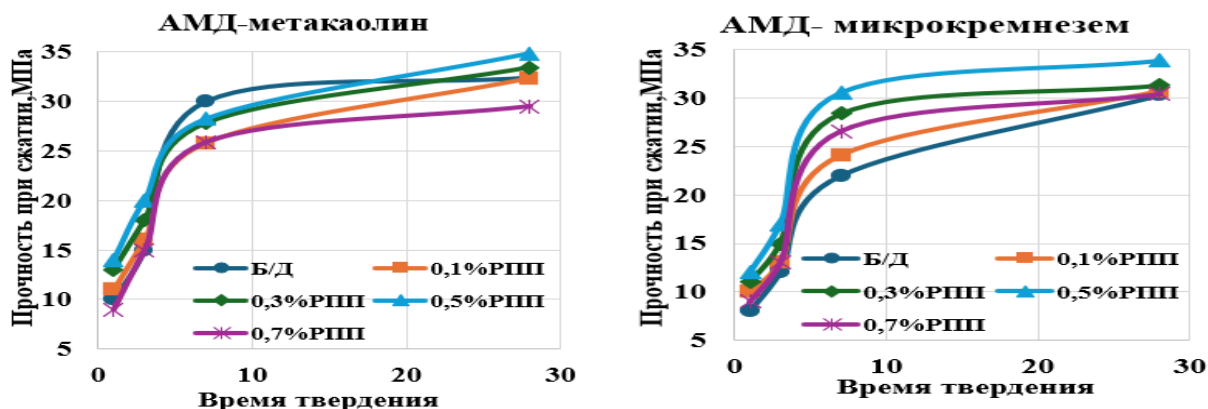


Рисунок 4.13 – Влияние модифицирующих добавок РПП на прочность при сжатии составов ГЦПВ с ЦЕМ I 42,5Н

Таблица 4.13 – Влияние РПП на прочностные характеристики ГЦПВ с гипсовым вяжущим Г-16

Цемент	Кол-во РПП, %	Прочность изгиб/сжатие, МПа									
		ГЦПВ с АМД метакаолин					ГЦПВ с АМД микрокремнезем				
		состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ 42,5	0	11.0	3,6/ 10	4,6/ 15	6,2/ 30	7,5/ 32,4	12.0	2,3/ 8	4,3/ 12	5,6/ 22	7,8/ 30,3
	0,1	11.4	3,3/ 11	4,6/ 16	5,8/ 25,8	7,2/ 31,3	12.4	2,8/ 10	4,3/ 13	5,5/ 24,1	7,2/ 28,7
	0,3	11.5	4,1/ 13	4,3/ 18	6,6/ 27,8	8,2/ 32,4	12.5	2,8/ 11	4,3/ 15	6,8/ 28,4	7,6/ 31,3
	0,5	11.6	4,1/ 14	5,4/ 20	6,4/ 28,2	8,8/ 34,8	12.6	3,2/ 12	4,4/ 17	6,9/ 30,6	8/ 33,9
	0,7	11.7	2,5/ 9	4,6/ 15	5,4/ 25,9	6,8/ 29,5	12.7	2,2/ 9	4,8/ 13	5,8/ 26,6	7,1/ 30,4
ПЦ 52,5	0	13.0	3,7/ 11	4,5/ 14	7,7/ 36,2	8,4/ 39,7	14.0	3,3/ 11	4,3/ 13	5,3/ 34	6,3/ 40,3
	0,1	13.4	3,8/ 11	4,5/ 15	7,3/ 34,7	7,5/ 37,9	14.4	3,3/ 11	4,2/ 14	5,7/ 25,5	6,4/ 36,9
	0,3	13.5	3,9/ 12	4,7/ 16	7,6/ 38,6	8,1/ 38,4	14.5	3,2/ 12	3,8/ 15	5,9/ 29,5	6,7/ 37,6
	0,5	13.6	3,6/ 11	4,8/ 19	7,3/ 39,9	9/ 41	14.6	3,6/ 13	3,9/ 17	6,3/ 33,9	6,8/ 48,3
	0,7	13.7	3,1/ 9	4,2/ 14	7,1/ 34,3	6,1/ 32,6	14.7	2,9/ 10	3,6/ 14	5,4/ 30,5	6,1/ 41,4

Окончание таблицы 4.13

Цемент	Кол- во РПП, %	Прочность изгиб/сжатие, МПа									
		ГЦПВ с АМД метакаолин					ГЦПВ с АМД микрокремнезем				
		состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	состав	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
БПЦ	0	15.0	4,7/ 15	4,9/ 19	8,2/ 40	8,4/ 40,4	16.0	4,5/ 15	4,9/ 16	5,1/ 24,5	6,1/ 33,6
	0,1	15.4	4,3/ 14	4,7/ 20	7/ 38,6	8/ 44	16.4	4,4/ 15	4,5/ 16	5,6/ 28,8	5,8/ 43
	0,3	15.5	4,3/ 15	5,1/ 21	6,9/ 46,9	8,9/ 47,5	16.5	4,6/ 16	4,5/ 17	5,6/ 29,9	6/ 43,2
	0,5	15.6	4,1/ 13	5/ 19	7,3/ 51,1	9,9/ 56,8	16.6	4,7/ 17	4,9/ 18	5,7/ 31,7	6,4/ 51,6
	0,7	15.7	3,9/ 12	4,8/ 15	6,8/ 47,7	9,1/ 48,3	16.7	4,1/ 15	4,5/ 17	5,6/ 28,9	6,1/ 42,9
ССЦ	0	17.0	3,9/ 12	4,8/ 16	6,6/ 30	8,1/ 39	18.0	3,6/ 10	4,4/ 14	5,5/ 30	6,7/ 40
	0,1	17.4	2,4/ 11	4,9/ 16	7,3/ 5,6	8,2/ 42	18.4	3,6/ 11	4,3/ 14	5,4/ 29,4	6,6/ 41,9
	0,3	17.5	3,9/ 14	4,8/ 17	7,6/ 35,8	8,8/ 43,6	18.5	3,7/ 13	4,5/ 15	6,1/ 31	6,7/ 42,6
	0,5	17.6	3,9/ 14	4,9/ 19	7,9/ 35,8	8,9/ 42,1	18.6	3,9/ 14	4,6/ 16	6,4/ 33	7,3/ 47,7
	0,7	17.7	2,5/ 10	4,3/ 15	7,5/ 35,3	8,7/ 40,4	18.7	3,7/ 11	4,2/ 13	6,1/ 28,6	6,3/ 43,6

При увеличении концентрации до 0,7 мас. % наблюдается понижение прочностных показателей.

В случае с АМД микрокремнезем большие прочности – при введении 0,7 % полимера. Аналогичные зависимости были установлены и для ГЦПВ с гипсовым вяжущим Г-5.

Таким образом, полученные результаты исследований показывают, что на тенденции изменения свойств гипсоцементно-пущолоанового вяжущего в большей степени влияет вид цемента, чем вид гипсового вяжущего.

Водостойкость затвердевших ГЦПВ с гипсовым вяжущим Г-16 хорошо коррелирует с их прочностными показателями (таблица 4.14, рисунок 4.14).

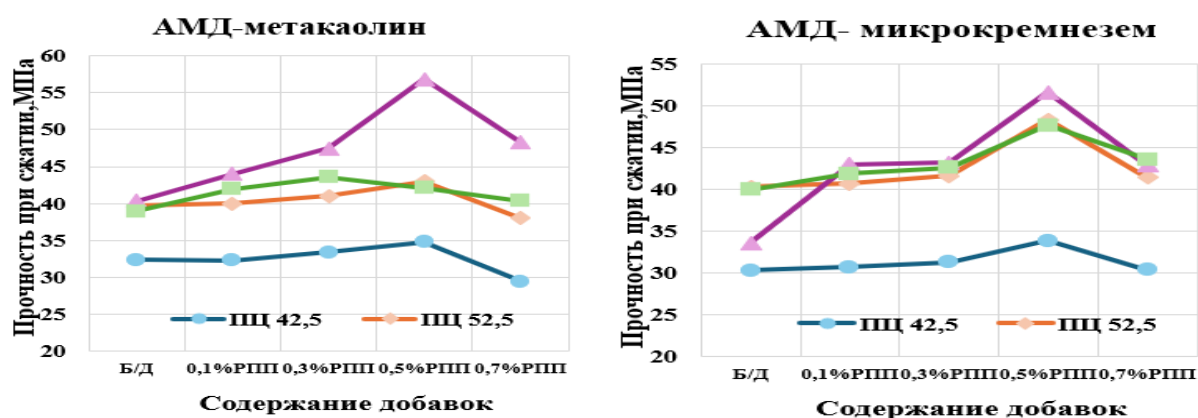


Рисунок 4.14 – Влияние модифицирующих добавок РПП на прочность при сжатии составов ГЦПВ с разными цементами. Твердение 28 сут

Таблица 4.14 – Влияние РПП Vinnapas 5010N на свойства гипсоцементно-пуццоланового камня (с гипсовым вяжущим Г-16)

Цемент	Кол-во РПП, %	ГЦПВ с АМД метакаолин				ГЦПВ с АМД микрокремнезем			
		Состав	Водо-поглощение, %	Пористость, %	Водо-стойкость, Кр	Состав	Водо-поглощение, %	Пористость, %	Водо-стойкость, Кр
ПЦ 42,5	0	11.0	13,6	16,4	0,78	12.0	13,8	15,0	0,80
	0,1	11.4	13,6	17,3	0,80	12.4	12,3	16,9	0,82
	0,3	11.5	9,8	13,4	0,82	12.5	12,4	16,6	0,88
	0,5	11.6	8,8	12,9	0,84	12.6	11,2	12,2	0,92
	0,7	11.7	9,9	13,2	0,84	12.7	13	17,9	0,88
ПЦ 52,5	0	13.0	12,9	15,7	0,84	14.0	9,6	17,0	0,79
	0,1	13.4	11,6	13,9	0,86	14.4	10,2	13,9	0,86
	0,3	13.5	9,2	13,7	0,87	14.5	10	13,0	0,86
	0,5	13.6	7,9	12,9	0,88	14.6	9,6	12,7	0,94
	0,7	13.7	9,0	13,2	0,82	14.7	12,4	15,2	0,88
БПЦ	0	15.0	12,5	21,0	0,80	16.0	8,0	21,0	0,81
	0,1	15.4	14,4	21,6	0,80	16.4	12,3	17,3	0,88
	0,3	15.5	12,6	16,8	0,82	16.5	11,4	16,9	0,92
	0,5	15.6	7,6	10,0	0,96	16.6	9,8	12,6	0,98
	0,7	15.7	13,2	19,8	0,82	16.7	12,6	18,3	0,86
ССЦ	0	17.0	16,0	30,0	0,80	18.0	8,2	24,0	0,88
	0,1	17.4	13,1	19,5	0,80	18.4	12,2	14,5	0,86
	0,3	17.5	8,9	18,2	0,86	18.5	11,0	14,3	0,94
	0,5	17.6	8,6	19,2	0,89	18.6	9,8	11,5	0,96
	0,7	17.7	12,4	19,0	0,82	18.7	12,4	17,5	0,84

Таким образом, полученные результаты позволяют установить оптимальное содержание РПП для состава с АМД метакаолин – 0,5 % от массы композиции, а для составов с микрокремнеземом – 0,7 мас. %. Такие

композиция имеет достаточно высокие прочностные характеристики и водостойки.

4.2.3 Изучение состава и структуры композиционных гипсовых вяжущих

Изучены состав и структура гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, твердевшего 28 сут.

Продуктами гидратации ГЦПВ являются дигидрат сульфата кальция, гидроалюминаты, гидросиликаты кальция и этtringита. Кроме того, размер и тип новообразований формованные изделия различаются в зависимости от состава различных портландцементов связующего.

В структуре ГЦПВ при введении 0,5 мас. % гиперпластификатора Melflux 5581 появляются кристаллы гидросиликатов кальция, видны единичные кристаллы этtringита (рисунок 4.15). C-S-H (I) кристаллизуются в виде бесцветных волокнистые кристаллов, закрученных листочков. Под электронным микроскопом обычно имеет вид волокон или крученой фольги.

Добавление РПП к ГЦПВ с портландцементом ЦЕМ-1 42,5Н замедляет процессы гидратации и затвердевания, что приводит к ухудшению кристаллизации. Введение в связующее комплекса добавок уменьшает размер кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не видны. Появляются четко закристаллизованные кристаллы этtringита (рисунок 4.16 - а, б).

Добавление РПП к ГЦПВ с портландцементом ЦЕМ-1 42,5Н замедляет процессы гидратации и затвердевания, что приводит к ухудшению кристаллизации. Введение в связующее комплекса добавок уменьшает размер кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не видны. Появляются четко закристаллизованные кристаллы этtringита (рисунок 4.16 - а, б).

При введении РПП к ГЦПВ с портландцементом ЦЕМ-1 52,5Н кристаллизуются кристаллы дигидрата сульфата кальция, встречаются кристаллы этtringита размером 3-5 мкм и менее 1 мкм (рисунок 4.16 - в, г).

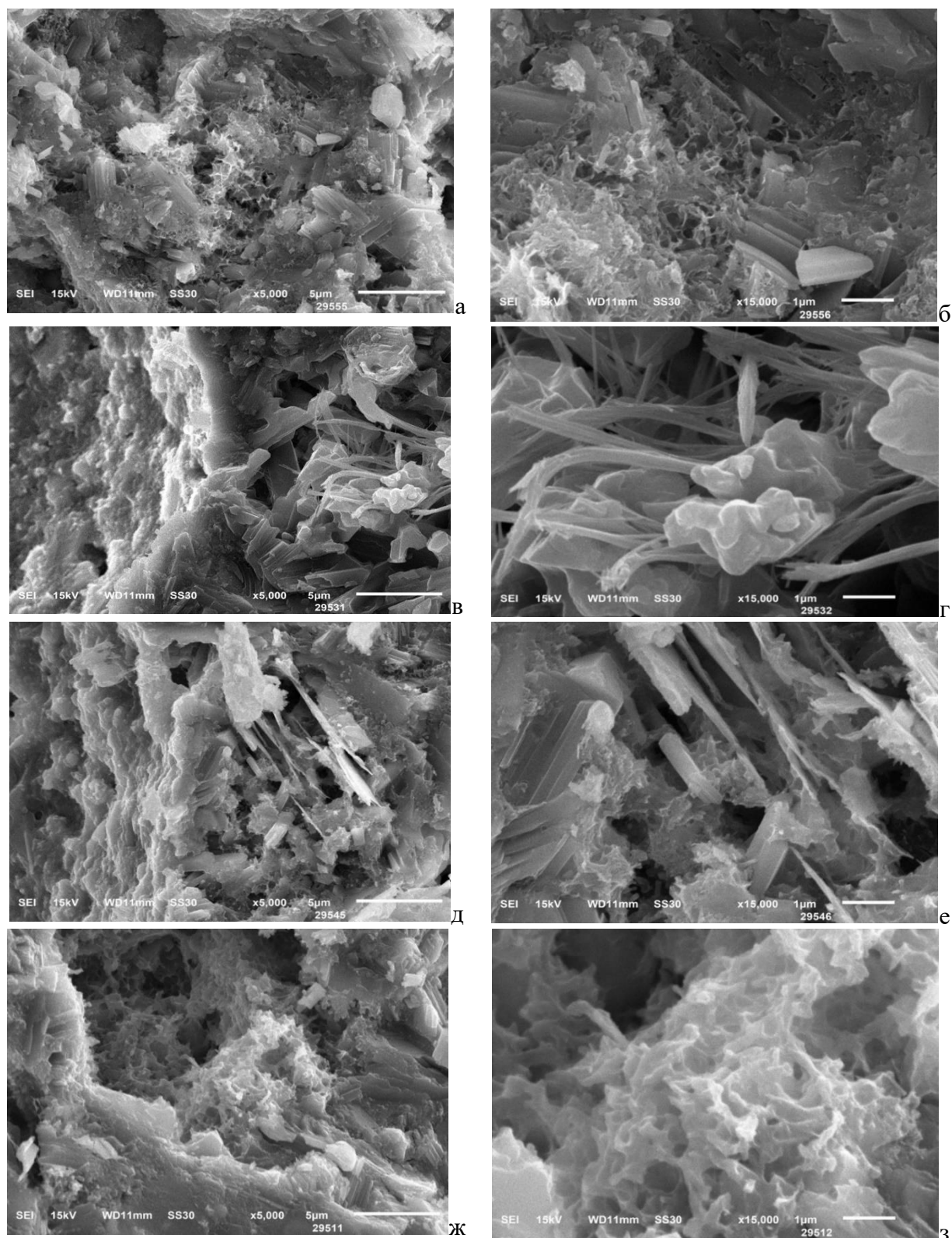


Рисунок 4.15 – Микроструктура ГЦП камня из Г-16, модифицированного гиперпластификатором. Цементы: ЦЕМ-1 42,5Н- а, б; ЦЕМ-1 52,5Н – в, г; БПЦ – д, е; ССЦ – ж, з после 28 суток твердения

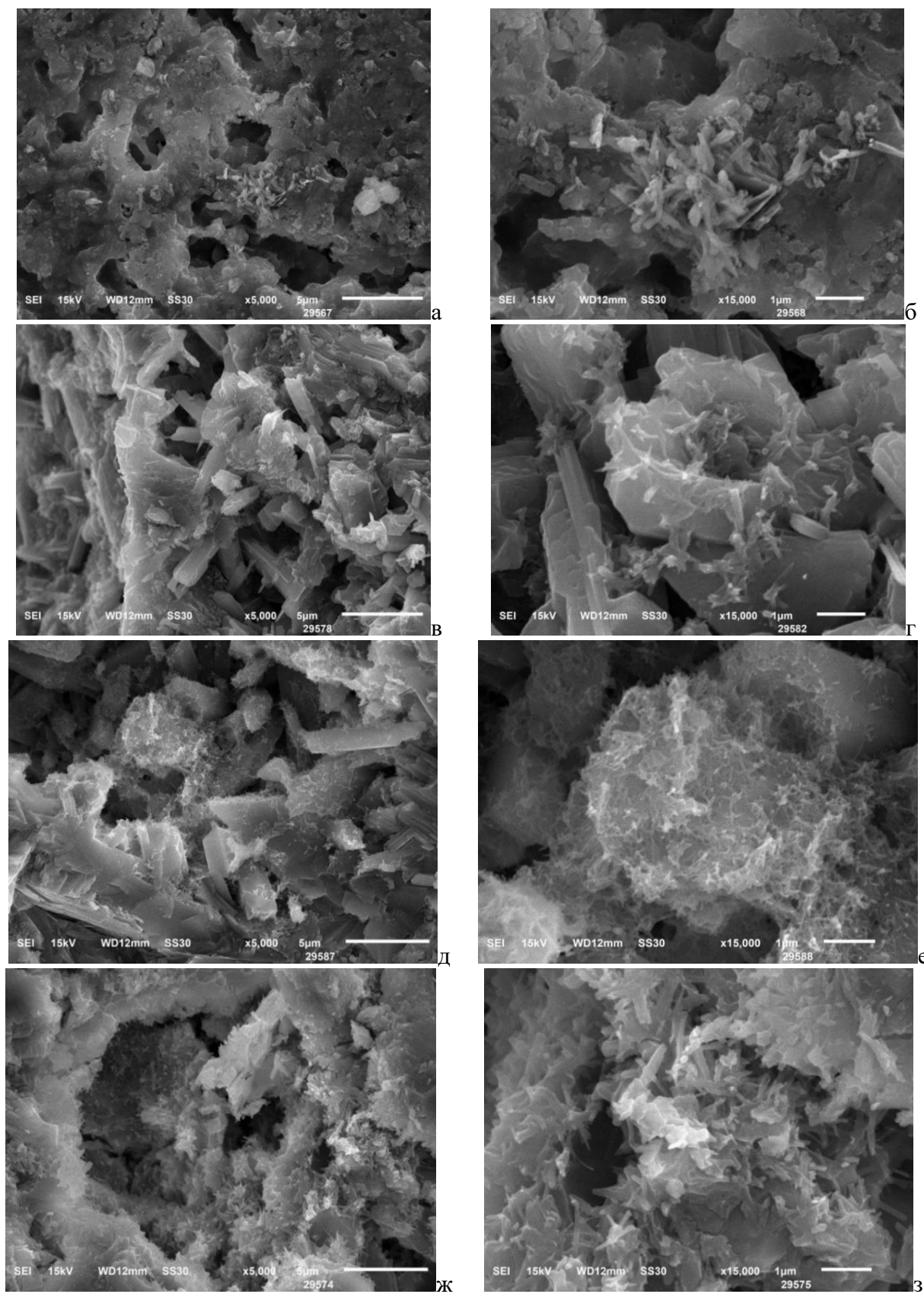


Рисунок 4.16 – Микроструктура ГЦП камня из Г-16, модифицированного РПП.

Цементы: ЦЕМ-1 42,5Н- а, б; ЦЕМ-1 52,5Н – в, г; БЩ – д, е; ССЦ – ж, з
после 28 суток твердения

Появляются четко закристаллизованные кристаллы гидросиликатов кальция (рисунок 4.16 - в, г).

Структура ГЦПВ с белым портландцементом, полученного путем механической активации, довольно мелкокристаллическая (рисунок 4.16 - д, е). Кристаллы гидросиликаты кальция имеют четко.

Изучение прочностных параметров затвердевшего вяжущего подтвердило предположение о том, что характер кристаллизации гидратных новообразований влияет на их свойства. Введение добавок, в частности суперпластификатора, приводит к увеличению прочности как на изгиб, так и на сжатие почти в 2 раза (таблица 4.10 и 4.13). Редиспергируемый полимерный порошок уплотняет структуру, что выражается в повышении водостойкости затвердевшего связующего.

4.3 Выводы

1. Разработаны составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего на основе α -полугидрата и β -полугидрата сульфата кальция, различных видов цемента (портландцемента, белого портландцемента, сульфатостойкого портландцемента) и активных минеральных добавок (метакаолина и микрокремнезема). Соотношение компонентов в ГЦПВ зависит от вида и свойств используемых материалов. Установлено, что прочность модифицированных составов определяется характеристиками введенного цемента. Вид используемого цемента в большей степени, чем вид гипсового вяжущего, влияет на свойства ГЦПВ.

2. Соотношение компонентов в составе ГЦПВ изменяется в пределах, мас. %: гипсовое вяжущее – 53,34-57,14; цемент – 33,33-35,72; АМД – 7,14-13,33. ГЦПВ с различными видами цемента и АМД даже при одинаковом соотношении исходных компонентов отличаются по свойствам. Составы с АМД микрокремнезем характеризуются меньшими значениями водопотребности гипсоцементного теста, по сравнению с составами с метакаолином. Это обуславливает меньшую пористость затвердевших

составов. При использовании в качестве АМД метакаолина, прочность гипсоцементно-пуццоланового вяжущего при сжатии в возрасте 28 сут твердения достигает 17–25 МПа, а коэффициент водостойкости изменяется в пределах 0,74–0,80. В случае применения микрокремнезема прочность немного снижается до 16–22 МПа, коэффициент водостойкости составляет 0,72–0,82.

3. Высокая дисперсность активных минеральных добавок приводит к увеличению значений нормальной густоты композиционного гипсового вяжущего, что в свою очередь обуславливает повышение пористости и уменьшение прочности затвердевшего гипсоцементного камня. С целью снижения водопотребности гипсоцементного теста вводили водоредуцирующую добавку (гиперпластификатор Melflux), в присутствии которой нормальная густота снижалась с 42,0–46,5 % до 25,0–34,0 %, прочность возрастала до 40–44 МПа, а коэффициент водостойкости увеличивался до 0,84–0,92.

4. Создание плотной и прочной матрицы композиционных гипсовых вяжущих с высокой адгезии к различным поверхностям невозможно без применение полимерного латекса. Добавление редиспергируемого полимерного порошка Vinnapas к гипсоцементно-пуццолановому вяжущему способствует формированию сложного органоминерального конгломерата, характеризующегося пониженной пористостью и повышенной водостойкостью затвердевшего вяжущего. Коэффициент водостойкости возрастает с 0,72 до 0,94.

5. Введение модифицирующих функциональных добавок к гипсоцементно-пуццолановому вяжущему изменяет характер кристаллизации гидратных новообразований затвердевшего вяжущего и приводит к существенному преобразованию его свойств, в первую очередь водопотребности, пористости, прочности и водостойкости. Это позволяет, прогнозируя характер изменения размера и формы кристаллов регулировать

физико-механические свойства материалов на микроструктурном уровне, получать гипсоцементно-пуццолановые вяжущие с заданными свойствами.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Поскольку гипсовые вяжущие чаще всего используются в различных сухих строительных смесях, то необходимо изучить влияние разных модифицирующих добавок на свойства ГЦПВ. Все сухие строительные смеси обязательно содержат функциональные добавки I очереди – водоудерживающие, водоредуцирующие и редиспергируемые полимерные порошки. Изучали влияние комплекса добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

5.1 Составление матрицы симплекс-решетчатого плана эксперимента

Для определения оптимального количества многофункциональных добавок в составе ГЦПВ использовали симплекс метод планирования эксперимента (таблица 5.1). Содержание модифицирующих добавок изменялось в следующих пределах: ГП (X_1) – 0,1-0,3 %; РПП (X_2) – 0,3-0,7 %; ЗС (X_3) – 0,5-0,9 %. Состав ГЦПВ был взят по таблице 3.3 – состав 1.0 с метакаолином и состав 2.0 с микрокремнеземом.

Таблица 5.1 – Матрица симплекс-решетчатого планирования эксперимента

Условные переменные			Реальные переменные*			Состав АМД-М	Состав АМД-Мк
X_1	X_2	X_3	ГП	РПП	ЗС		
0	0	0	0	0	0	1.0	2.0
1	0	0	0,3	0,3	0,5	1.11	2.11
0	1	0	0,1	0,7	0,5	1.12	2.12
0	0	1	0,1	0,3	0,9	1.13	2.13
0,5	0,5	0	0,2	0,5	0,5	1.14	2.14
0,5	0	0,5	0,2	0,3	0,7	1.15	2.15
0	0,5	0,5	0,1	0,5	0,7	1.16	2.16
0,33	0,33	0,33	0,17	0,43	0,63	1.17	2.17

* ГП – гиперпластификатор Melflux 5581, РПП – редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5999/1, ЗС – замедлитель схватывания SikaRetarder-12.

После эксперимента на основе собранных данных создаются уравнения регрессии (см. главу 2.2.7). Затем эти уравнения проверяются в программе Statistica, которая строит графики и определяет экстремальные значения.

5.2 Свойства ГЦПВ с ПЦ 42,5, АД метакаолин и комплексом функциональных добавок

После определения соотношения компонентов ГЦПВ с АД-метакаолин (см. таблицу 5.2.) в соответствии с матрицей симплекс-решетчатого плана были исследованы, приготовлены и заформованы составы 1.11–1.17. Вариации процентных соотношений применяемых добавок оказывают различное влияние на показатели исследуемых составов свойства. Изменения свойств показаны в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Свойства ГЦПВ с АД-метакаолин

№ состава	Состав ГЦПВ	Количество добавок, %			Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин.	
		ПЦ	РПП	ЗС		Начало	Конец
1.0	ГВ - 53,33 %, ПЦ - 33,33 %, АД-метакаолин - 13,33 %.	0	0	0	46,5	1,5	3,0
1.11		0,3	0,3	0,5	29,4	6,7	8,3
1.12		0,1	0,7	0,5	35,2	4,5	6,0
1.13		0,1	0,3	0,9	33,4	8,8	12,5
1.14		0,2	0,5	0,5	31,1	4,8	6,2
1.15		0,2	0,3	0,7	30,1	5,7	6,8
1.16		0,1	0,5	0,7	33,1	5,8	8,2
1.17		0,17	0,43	0,63	31,2	4,7	6,1

Влияние комплекса добавок на нормальную густоту составов ГЦПВ с АД-метакаолин выражается уравнением регрессии (5.1) вида:

$$НГ = 29,4x + 35,2y + 33,4z - 4,8xy - 5,2xz - 4,8yz + 4,8xyz \quad (5.1)$$

По этому уравнению регрессии был построен тернарный график, показывающий изменение значений нормальной густоты от процентного соотношения комплексных добавок (рисунок 5.1).

Из графика следует, что достижению самого низкого значения нормальной густоты (менее 29,5 %) способствует наибольшее содержание гиперпластификатора – 0,3 %, минимальное содержание редиспергируемого полимерного порошка – 0,3 %, и небольшое количество замедлителя схватывания – 0,6 %.

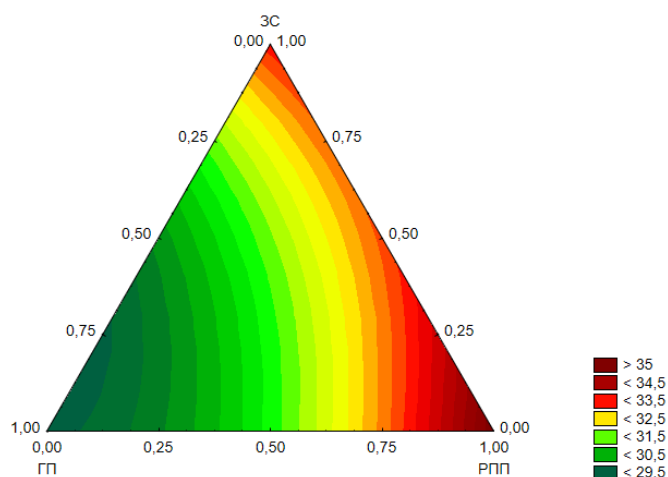


Рисунок 5.1 – Влияние комплекса добавок на нормальную густоту составов ГЦПВ с АМД-метакаолин

Увеличение количества РПП приводит к возрастанию значения НГ. При максимальном его содержании – 0,7 %, и минимальных концентрациях ГП и ЗС (0,1 % и 0,5 % соответственно) достигается наибольшее значение нормальной густоты (свыше 35 %) [58].

Уравнения регрессии, отражающие влияние комплекса добавок на сроки схватывания составов (5.2, 5.3), имеют вид:

$$НС = 6,7x + 4,5y + 8,8z - 3,2xy - 8,2xz - 3,4yz - 8,7xyz \quad (5.2)$$

$$КС = 8,3x + 6y + 11,5z - 3,8xy - 12,4xz - 2,2yz - 12,3xyz \quad (5.3)$$

Тернарные графики, построенные по уравнениям 5.2 и 5.3, показаны на рисунке 5.2.

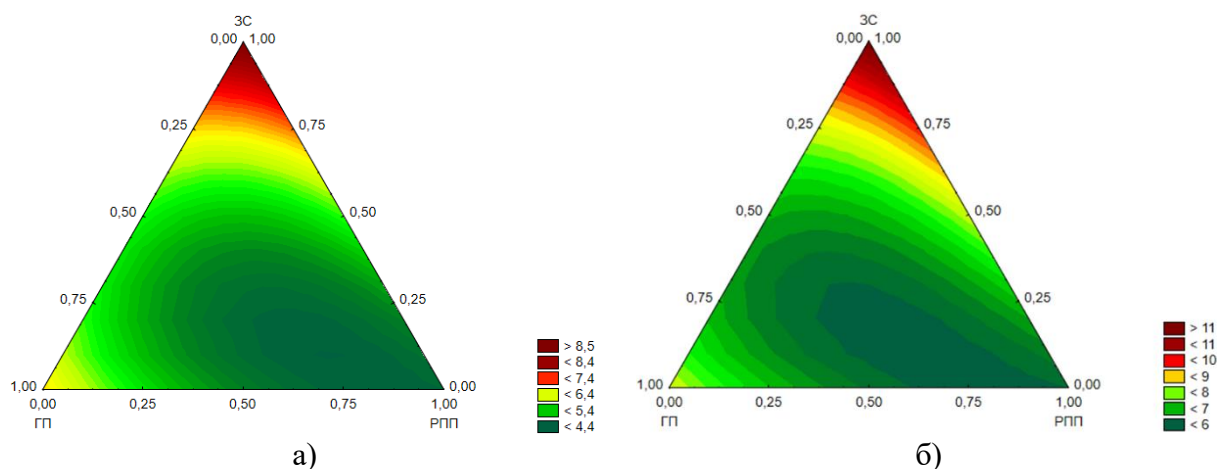


Рисунок 5.2 – Влияние комплекса добавок на сроки схватывания ГЦПВ с АМД-метакаолин: а – начало схватывания; б – конец схватывания

Анализ построенных графиков показывает, что сроки схватывания увеличиваются с повышением содержания замедлителя схватывания в составе. Наибольшее значение начала схватывания – более 8,5 мин – достигается при соотношении ГП, РПП и ЗС соответственно 0,1 %, 0,3 % и 0,9 %, то есть минимум ГП и РПП и максимум ЗС. На время конца схватывания оказывается аналогичное влияние.

Следующим этапом исследования являлось определение прочностных характеристик рассматриваемых составов на 1, 3, 7 и 28 сут. По полученным экспериментальным данным рассчитаны уравнения регрессии (5.4–5.9) и построены тернарные графики, отражающие изменения прочности при изгибе (рисунок 5.3) и прочности при сжатии (рисунок 5.4).

$$R1_{\text{изг}} = 5,6x + 4,9y + 3,1z - 2,6xy + 3xz + 6,8yz + 20,7xyz \quad (5.4)$$

$$R7_{\text{изг}} = 8,2x + 7,8y + 7,3z - 4xy + 1,8xz + 4,2yz + 27,3xyz \quad (5.5)$$

$$R28_{\text{изг}} = 8,7x + 8,3y + 8,0z - 3,2xy + 3,8xz + 3,4yz + 11,4xyz \quad (5.6)$$

$$R1_{\text{сж}} = 17,3x + 14,2y + 10,6z - 11,4xy + 5xz + 21,6yz + 102xyz \quad (5.7)$$

$$R7_{\text{сж}} = 41,2x + 38,7y + 39,0z - 35,0xy - 0,4xz - 8,2yz + 73,2xyz \quad (5.8)$$

$$R28_{\text{сж}} = 45,6x + 44,1y + 44,4z - 30,2xy + 16,8xz + 11,4yz + 19,5xyz \quad (5.9)$$

В среднем во все сроки твердения наибольшей прочностью при изгибе обладают образцы, соотношение добавок в которых следующее: 0,15 % ГП; 0,45 % РПП; 0,68 % ЗС.

В 1 сут влияние РПП в большом диапазоне концентраций на прочность при изгибе заметно больше, чем в остальные, следовательно, в конкретном случае он способствует набору ранней прочности. К 7 и 28 сут же более значимым становится воздействие ЗС как водоудерживающей добавки. Вследствие этого можно отметить еще одно соотношение добавок, при котором достигается максимальная прочность при изгибе: 0,19 % ГП; 0,35 % РПП; 0,70 % ЗС.

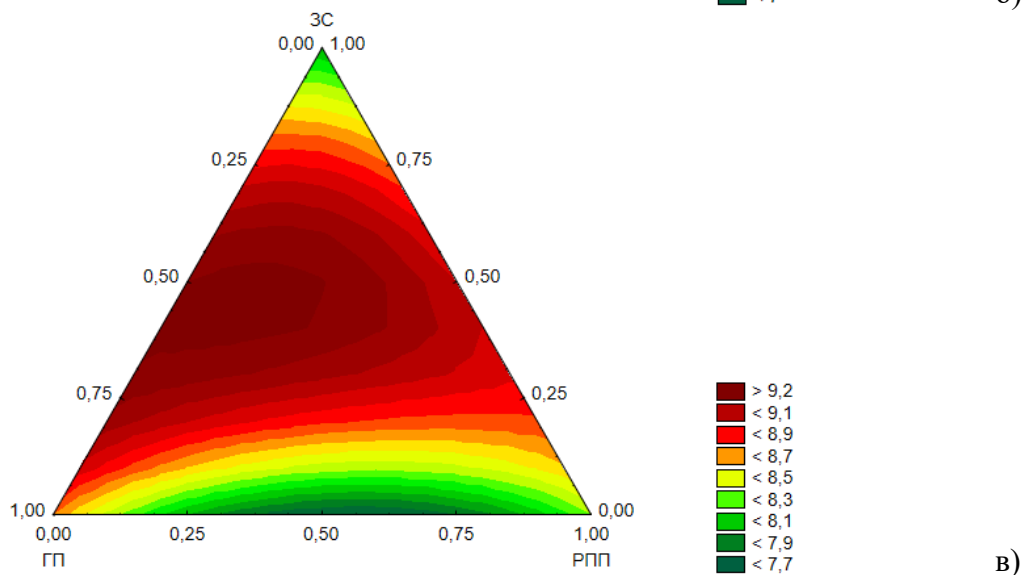
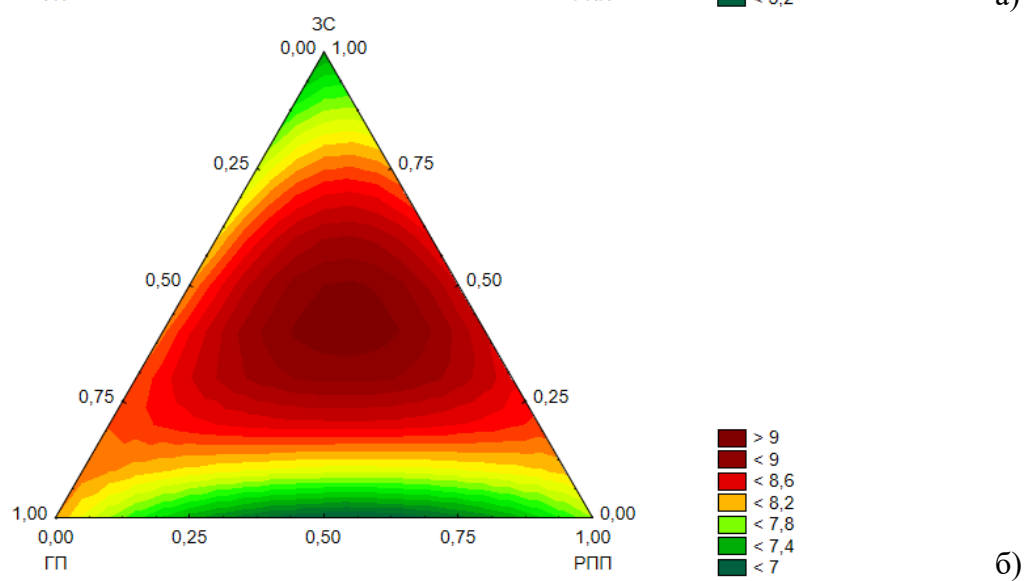
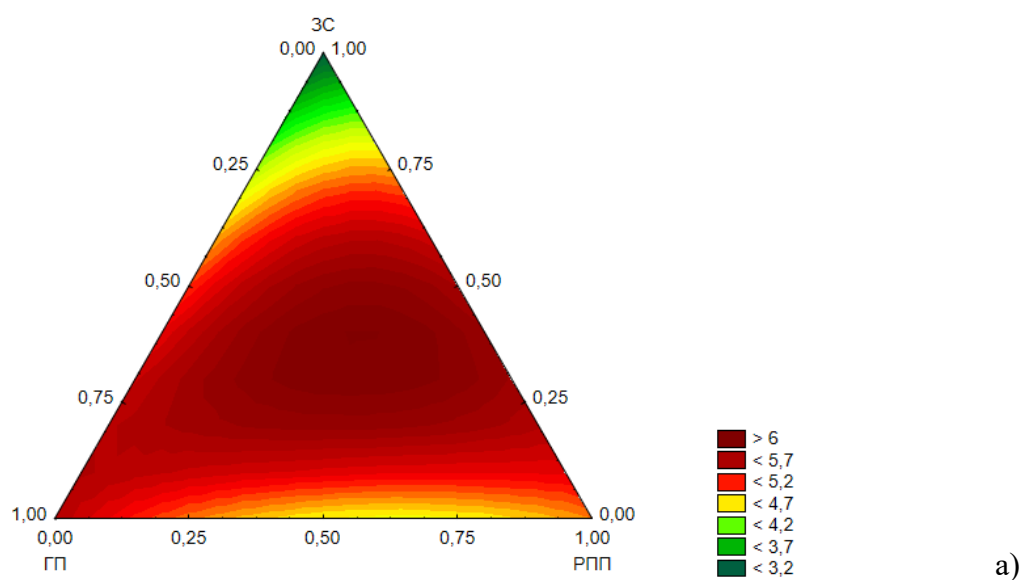


Рисунок 5.3 – Влияние комплекса добавок на прочностные показатели при изгибе ГЦПВ с АМД-метакаолин: а – 1 сут; б – 7 сут; в – 28 сут

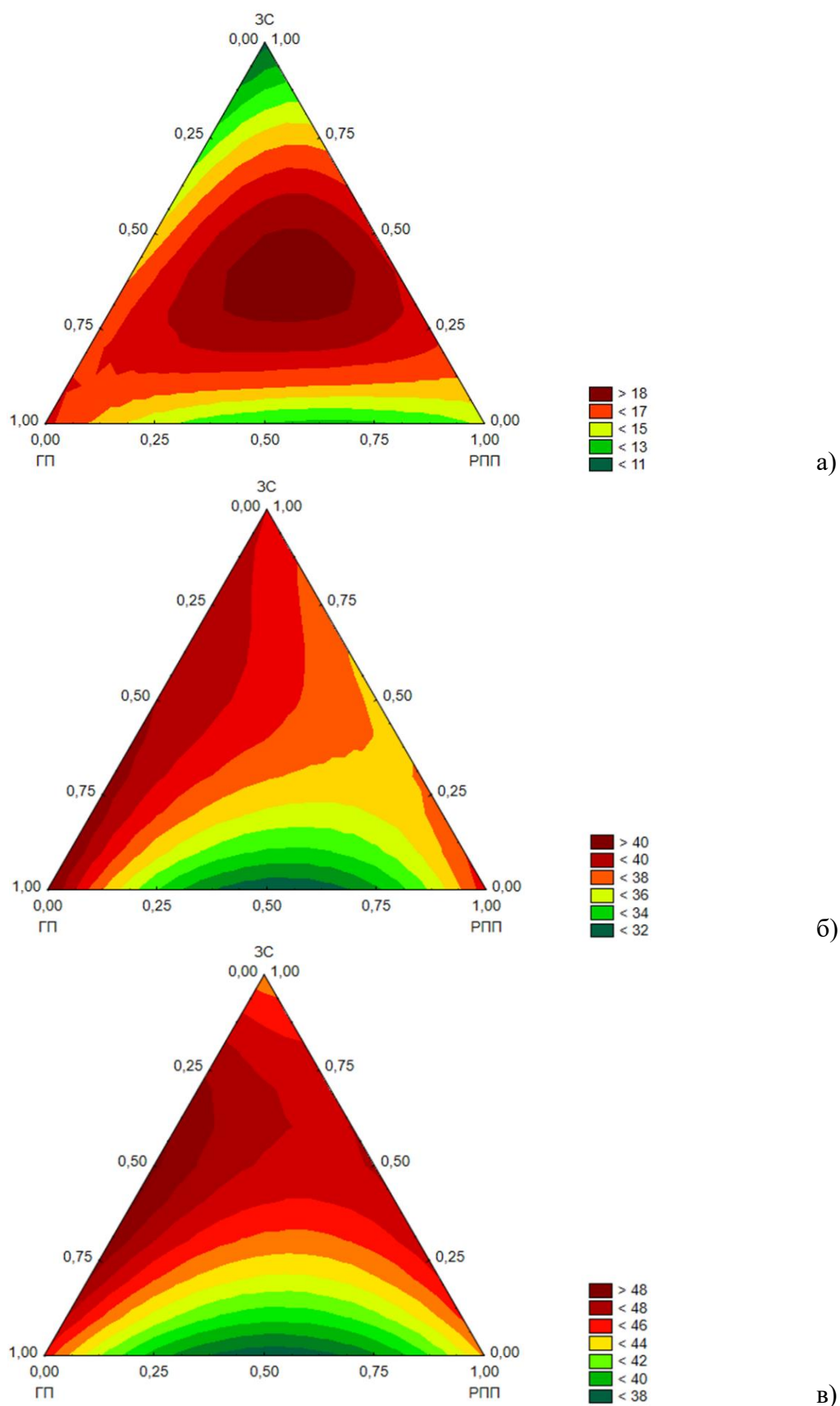


Рисунок 5.4 – Влияние комплекса добавок на прочностные показатели при сжатии ГЦПВ с АМД-метакаолин: а – 1 сут; б – 7 сут; в – 28 сут

На начальной стадии твердения максимальная прочность при сжатии (более 18 МПа) достигается составом с соотношением компонентов 0,15 % ГП; 0,45 % РПП; 0,68 % ЗС. К 7 сут влияние ЗС и ГП увеличивается: прочностью с выше 38 МПа обладают составы, в которых РПП < 0,50 %, ГП < 0,28 %, ЗС > 0,68%. То есть высокой прочностью при сжатии обладают составы с высоким содержанием ЗС, что к 28 суткам становится более явно выражено.

Прочностью 47–48 МПа обладают составы с 0,14 % ГП; 0,40 % РПП; 0,70 % ЗС. Больше 48 МПа достигается при 0,18 % ГП; 0,33 % РПП; 0,75 % ЗС. Как и в случае с прочностью при изгибе РПП отвечает за набор ранней прочности. Конечная прочность тем выше, чем больше ЗС в составе.

По данным, полученным при определении водопоглощения на 7 и 28 сут, составлены уравнения регрессии (5.10, 5.11) и построены графики (рисунок 5.5).

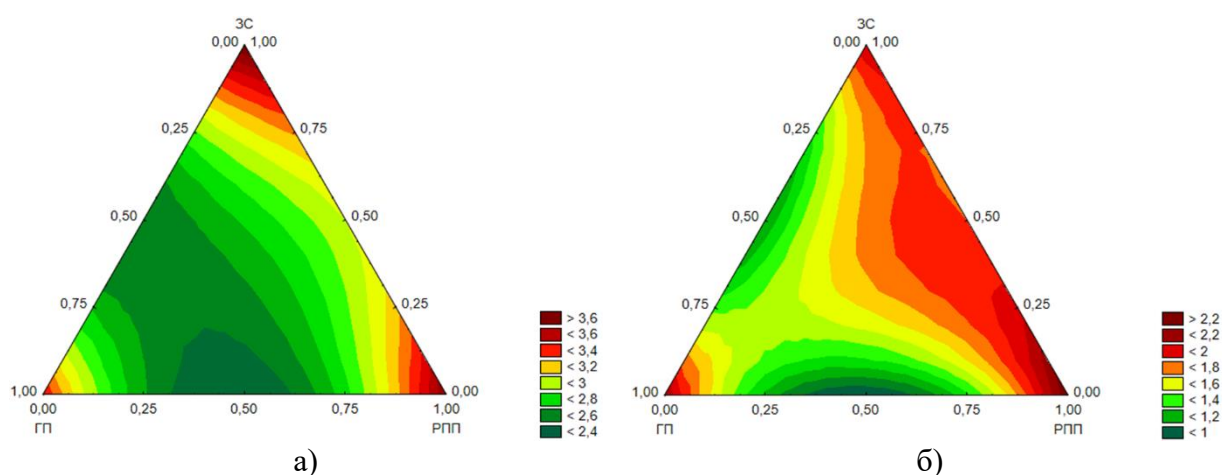


Рисунок 5.5 – Влияние комплекса добавок на водопоглощение ГЦПВ с АМД-метакаолин: а – 7 сут; б – 28 сут

$$W7 = 3,4x + 3,7y + 3,8z - 4,6xy - 4,4xz - 3yz + 8,1xyz \quad (5.10)$$

$$W28 = 2,1x + 2,3y + 2z - 5,2xy - 3,8xz - 1,4yz + 19,5xyz \quad (5.11)$$

На 7 сут низким водопоглощением (менее 3,2 %) обладают составы, в которых содержание ЗС лежит в пределах 0,5 – 0,8 %. Но самое минимальное значение (менее 2,4 %) достигается при соотношении добавок 0,21 % ГП; 0,45 % РПП; 0,55 % ЗС. К 28 сут количество поглощенной образцами воды

уменьшается. Следует отметить изменение степени влияния РПП на водопоглощение: в отличие от 7 сут, где практически при любой концентрации РПП достигаются низкие значения W , на 28 сутки этот диапазон сужается. При высоком содержании РПП в пределах 0,70 % наблюдаются низкие значения. Оптимальное водопоглощение (до 1,6 %) присуще составам со следующим содержанием компонентов: 0,13–0,28 % ГП; 0,35–0,6 % РПП; 0,5–0,85 % ЗС.

Водостойкость образцов также оценивается с помощью коэффициента водостойкости. По результатам экспериментов получены уравнения регрессии (5.12, 5.13) и построены тернарные графики (рисунке 5.6).

$$K_{в7} = 0,96x + 0,96y + 0,95z + 0,04xy - 0,14xz - 0,1yz + 0,15xyz \quad (5.12)$$

$$K_{в28} = 0,98x + 0,97y + 0,96z + 0,02xy - 0,12xz - 0,1yz + 0,33xyz \quad (5.13)$$

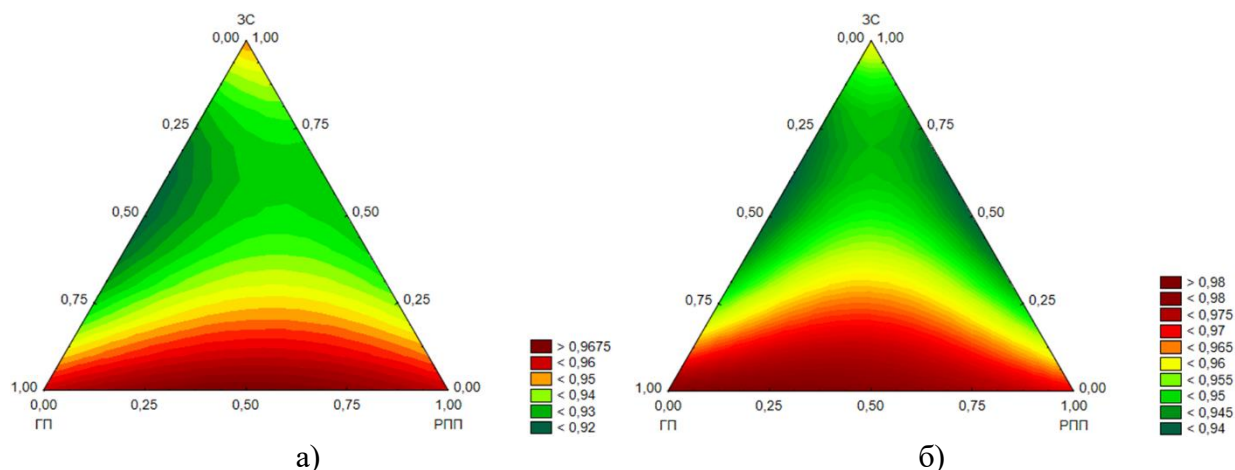


Рисунок 5.6 – Влияние комплекса добавок на коэффициент водостойкости ГЦПВ с АМД-метакаолин: а – 7 сут; б – 28 сут

Все составы обладают высокой водостойкостью. Как на 7 сут, так и на 28 сут наибольшие значения достигаются при одновременно низком содержании ЗС (0,50 – 0,65 %) и высоком ГП (0,18 – 0,30 %) на всем диапазоне значений РПП. Малые значения $K_{в}$ наблюдаются в случае низкой концентрации ГП и высокой ЗС: из-за недостатка ГП частицы вяжущих коагулируются, что ведет к уменьшению суммарной поверхности конгломератов (в сравнении с отдельными частицами), поэтому вода,

удерживаемая ЗС, будет «лишней», вследствие чего степень гидратации снизится, а структурообразование будет неполным [191]¹⁰.

Немаловажной характеристикой затвердевшего ГЦП-камня является пористость. По значениям, полученным в 28 сут, выведено уравнение регрессии (5.14) и построен график (рисунок 5.7).

$$П28 = 4,3x + 6,4y + 5,7z - 4,6xy + 7,2xz - 2,6yz - 36,9xyz \quad (5.14)$$

Минимальная пористость достигается в случае соотношения компонентов 0,1 % ГП; 0,4 % РПП; 0,5 % ЗС.

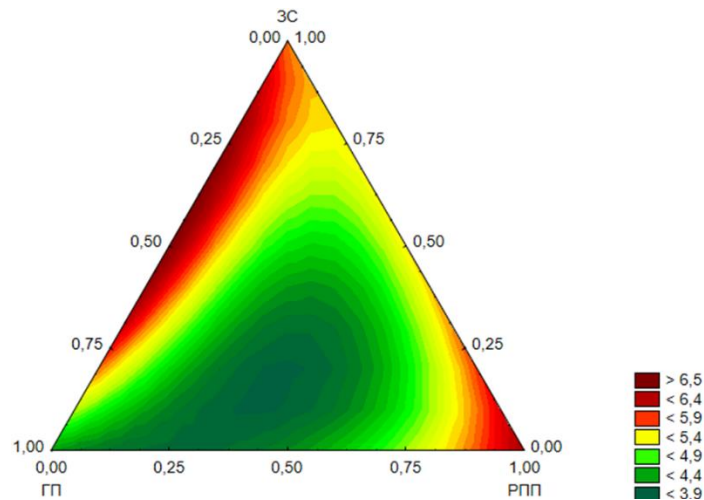


Рисунок 5.7 – Влияние комплекса добавок на пористость ГЦПВ с АМД-метакаолин

Большое значение пористости наблюдается при высокой концентрации ЗС и низкой ГП, так как образующиеся в системе конгломераты частиц вяжущих окружены молекулами ЗС, которые сорбировали воду. Из-за коагуляции частиц процесс гидратации протекает неполно, и сорбированная ЗС вода частично остается в системе незадействованной. Это влечет образование пор в структуре образующегося ГЦП-камня. В то же время недостаток ЗС означает преобладание стерического и гидрофобного эффекта ГП, вследствие чего частицы находятся далеко друг от друга, и малое количество удерживаемой воды, что ведет к неполному протеканию процесса гидратации и образованию пор.

¹⁰ Аунг Чжо Ньейн. Оптимизация состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова / III Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» 20-21 мая 2024 г. Ташкент. 2024. С. 21-22.

Так, полученные в ходе экспериментов данные по прочности, водопоглощению, водостойкости и пористости после проведенного анализа дают возможность определить составы с наилучшими показателями (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Экстремальные значения по уравнениям регрессии

Состав	Параметр	Экстремум	Значение	x	y	z	ГП	РПП	ЗС
ГВ - 53,3%, ПЦ - 33,3%, АМД-метакаолин - 13,3%.	Нормальная плотность	min	29,3	0,88	0	0,12	0,28	0,3	0,55
	Прочность при изгибе 1 сутки	max	6,1	0,19	0,38	0,44	0,15	0,45	0,68
	Прочность при изгибе 7 сутки	max	9,1	0,19	0,38	0,44	0,15	0,45	0,68
	Прочность при изгибе 28 сутки	max	9,3	0,38	0,13	0,50	0,19	0,35	0,70
	Прочность при сжатии 1 сутки	max	19,5	0,25	0,31	0,44	0,15	0,45	0,68
	Прочность при сжатии 7 сутки	max	40,3	0,63	0,01	0,38	0,23	0,30	0,65
	Прочность при сжатии 28 сутки	max	48,1	0,31	0,06	0,63	0,18	0,33	0,75
	Водопоглощение	min	1,2	0,56	0,38	0,06	0,21	0,45	0,55
	Водостойкость	max	0,99	0,56	0,38	0,06	0,21	0,45	0,55
	Пористость	min	3,9	0,44	0,38	0,19	0,19	0,45	0,58

Таким образом получено оптимальное соотношение модифицирующих добавок для ГЦПВ с метакаолином 0,19 % ГП; 0,40 % РПП; 0,64 % ЗС. Предположительные характеристики данного состава: $R_{28\text{изг}} - 9,3$ МПа, $R_{28\text{сж}} - 48,1$ МПа, $W_{28} - 1,2$ %, $K_{p28} - 0,99$, $P - 3,9$ % [192] ¹¹.

Свойства модифицированного ГЦПВ с полимерными волокнами

Помимо повышенной прочности на сжатие, композиционные материалы должны обладать такими высокими эксплуатационными свойствами, как прочность и растяжение, трещиностойкость, износостойкость, коррозионная стойкость, морозостойкость и т.д. Одним из путей решения задач по совершенствованию эксплуатационных характеристик материалов является

¹¹ Аунг Чжо Ньейн. Влияние модифицирующих добавок на свойства гипсоцементного-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое, Е.Н. Потапова/ Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2022. – С. 30-31.

их армирование различными видами фибр минерального или органического происхождения. Упрочнение волокнами основывается на предположении, что материал матрицы передает волокнам приложенную нагрузку посредством касательных сил, действующих по поверхности раздела.

Перспективность использования неметаллических волокон в качестве дисперсного армирования подтверждено исследованиями, выполненными зарубежными и отечественными учеными [193-195]. Первостепенную роль в создании композиционных материалов армированием волокнами играет правильный выбор волокон и вяжущего.

В качестве матрицы использовали разработанный состав ГЦПВ с метакаолином, модифицированный 0,19 % ГП; 0,40 % РПП и 0,64 % ЗС. В качестве полимерных волокон использовали полипропиленовые волокна – не модифицированные (состав I) и модифицированные специальными добавками для повышения адгезии (состав II).

Методом гелевой пиктометрии определена истинная плотность полипропиленовых волокон (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Плотность полипропиленовых волокон

№	Наименование волокна	Истинная плотность, г/см ³		
		диапазон	среднее значение	погрешность
I	Волокно не модифицированное	0,9097 – 0,9109	0,9103	0,0006
II	Волокно модифицированное	0,9108 – 0,9122	0,9115	0,0007

Площадь поверхности волокон, определенная по адсорбции азота (БЭТ), была рассчитана различными методами (таблица 5.5, рисунок 5.8).

Таблица 5.5 – Площадь поверхности волокон, определенная по адсорбции азота

Волокно	Площадь поверхности, м ² /г				Объем пор по t-методу, см ³ /г
	по одной точке P/P ₀ , однотоочный метод	по БЭТ	микропор	внешней поверхности	
I	0,1346	0,1060±0,0450	0,0410	0,1032	0,0000014
II	0,0994	0,1442±0,0020	0,0037	0,1024	0,000001

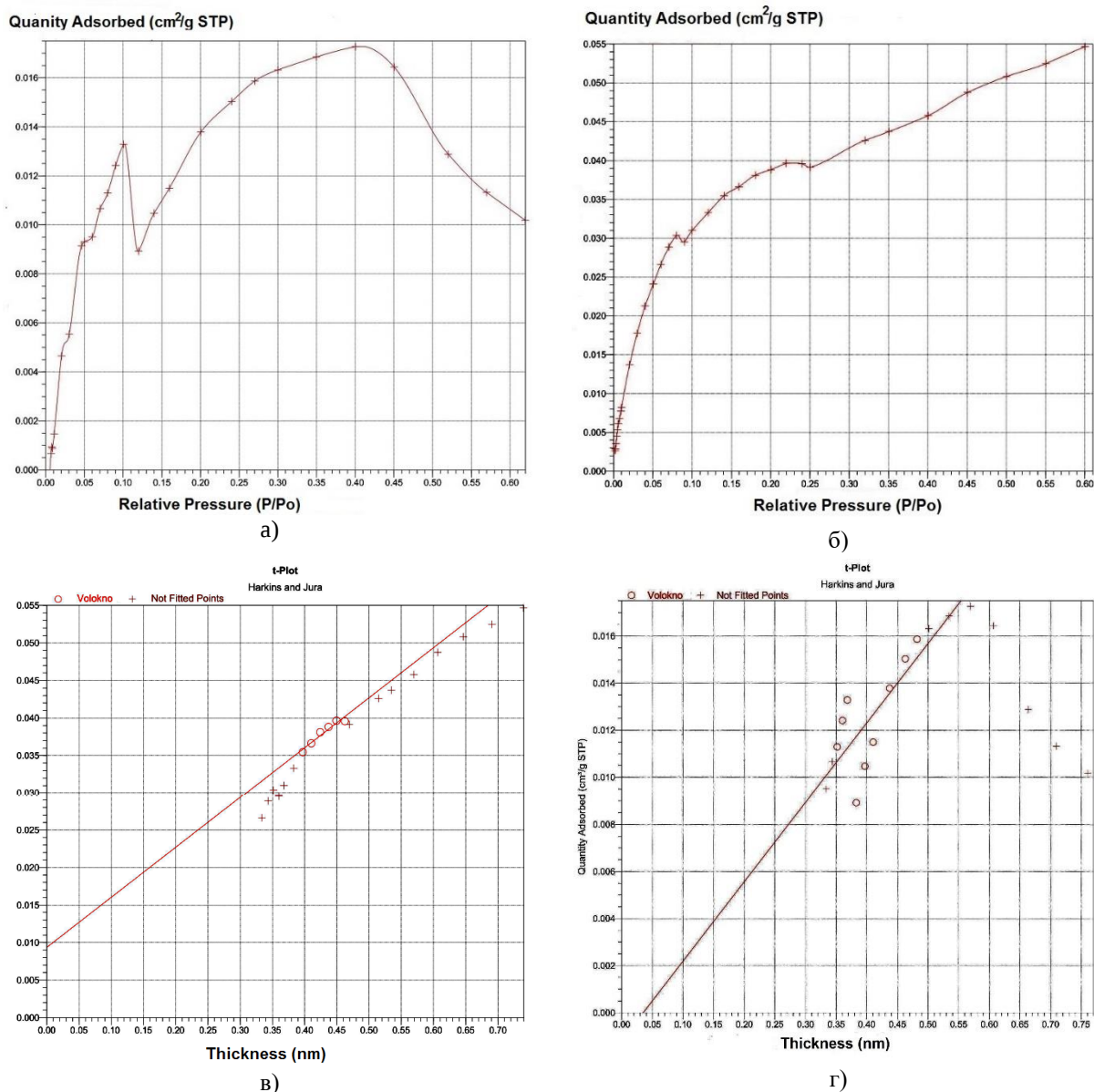


Рисунок 5.8 – Линейная диаграмма изотермы (а, б) и линии, по тангенсу угла которой, рассчитывают объем микропор по t-методу Harkins and Jura (в, г):

а, в – волокно I; б, г – волокно II

Полученные данные показывают, что как площадь поверхности волокон, так и объем пор различаются в зависимости от вида волокна. Волокно I имеет удельную поверхность по БЭТ $0,1060 \pm 0,045$ м²/г и очень малый объем пор – $0,0000014$ см³/г. При модифицировании волокна (волокно II) возрастает удельная поверхность по БЭТ – до $0,1442 \pm 0,0020$ м²/г, объем пор снижается до $0,000001$ см³/г. Изменение структурных характеристик волокон должно привести к изменению и свойств композитов на их основе.

Далее были проведены исследования влияния вида волокна на структуру и свойства затвердевшего композиционного ГЦПВ [196]¹². Волокна вводили в матрицу в количестве 0,4 мас. %. Введение волокон приводило к некоторому снижению водопотребности смеси с 31,2 до 29,4 %, сроки схватывания практически не изменялись. Прочность гипсового композита в присутствии волокон возрастала, особенно при изгибе (рисунок 5.9).

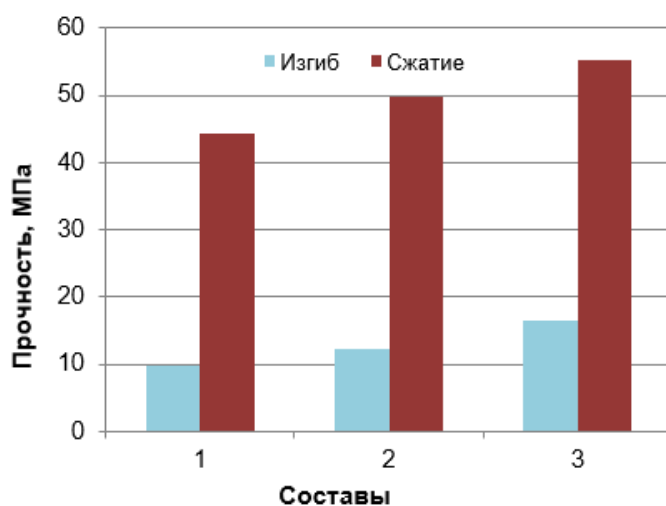


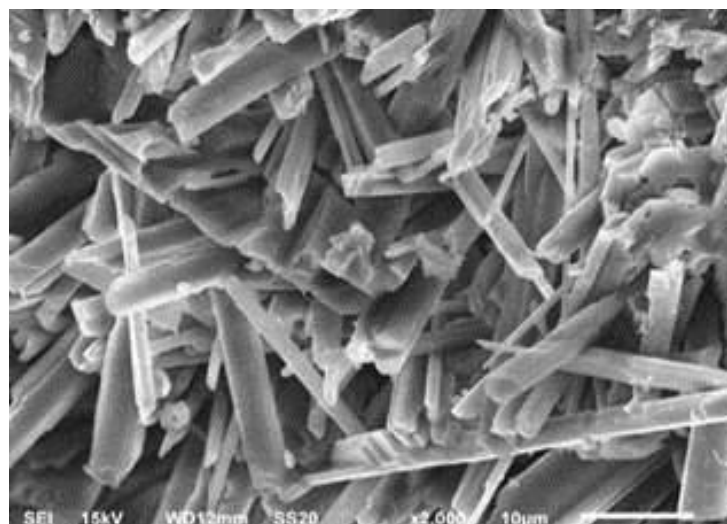
Рисунок 5.9 – Прочность затвердевшего композиционного гипсового вяжущего в возрасте 28 сут: 1 – без волокон; 2 – с не модифицированным полипропиленовым волокном I; 3 – с модифицированным полипропиленовым волокном II

Введение модифицированных волокон повышает прочность в большей степени за счет лучшей адгезии волокна к матрице, что подтверждается структурой гипсового композита, твердевшего 1 год (рисунок 5.10).

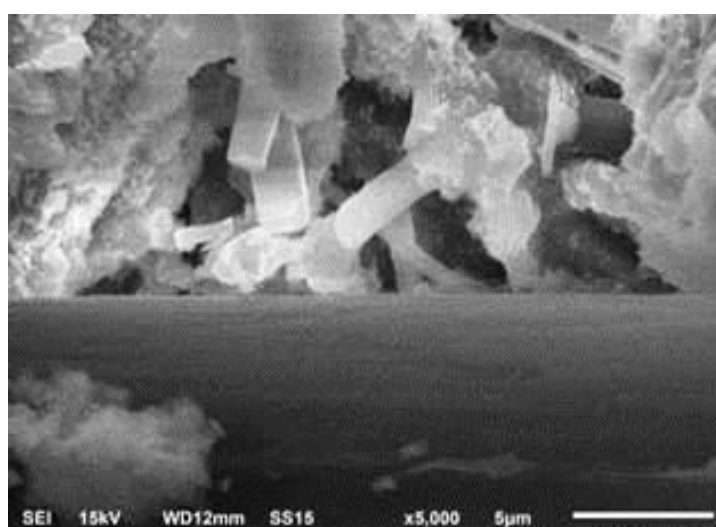
Введение волокон в матрицу композиционного гипсового вяжущего незначительно повышает (с 0,22 до 0,30) соотношение прочностей изгиб/сжатие, которое характеризует армирующую способность композиции (ожидать высокое значение этого соотношения априори было невозможно, поскольку волокна вводили в малой концентрации – 0,4 %).

Кроме того, добавление волокон в гипсоцементно-пуццолановое вяжущее приводит к повышению водостойкости, морозостойкости и коррозионной стойкости композиции (таблица 5.6).

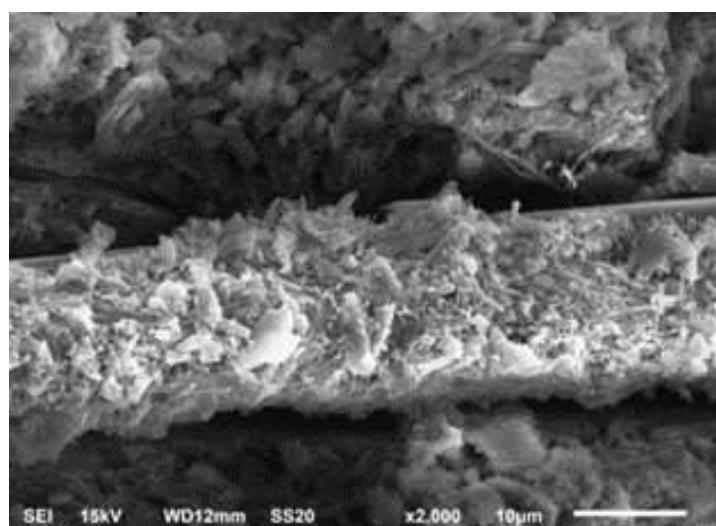
¹² Potapova, E. Gypsum composite reinforced with polymer fibers/ E. Potapova, E. Dmitrieva, A.K. Nian, E. Tsvetkova// Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910. – Pp. 880-886. <https://doi.org/10.4028/p-dgyem5>



а



б



в

Рисунок 5.10 – Микроструктура затвердевшего композиционного гипсового вяжущего: а – без волокон; б – с не модифицированным волокном I; в – с модифицированным волокном II. Твердение 1 год

Таблица 5.6 – Свойства композиционного гипсового камня с волокнами, твердевшего 28 сут

Составы *	Водостой- кость, K_p	Водопогло- щение, %	Пористость, %	Потеря прочности камня, % **	Коррозионная стойкость, $K_{к ст}$ ***
1	0,94	6,12	6,0	9,7	0,93
2	0,96	5,14	5,4	5,8	0,93
3	0,98	4,00	4,2	4,2	0,96

* - Составы: 1 – без волокна; 2 – с не модифицированным волокном; 3 – с модифицированным волокном;

** - Потеря прочности камня, % после 20 циклов замораживания-оттаивания;

*** - Коррозионная стойкость в 3% Na_2SO_4

Так коэффициент водостойкости повышается с 0,94 до 0,96 (с не модифицированным полипропиленовым волокном I) и до 0,98 (с модифицированным волокном II). Для этих же составов характерна меньшая открытая пористость (4,2-5,4 %) и ниже водопоглощение (4,00-5,14%).

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение полипропиленовых волокон в матрицу композиционного гипсового вяжущего приводит к упрочнению системы и повышению эксплуатационных свойств гипсового композита. Модифицирование состава полипропиленового волокна привело к изменению структурных характеристик волокна. Это обусловило повышение адгезии и стойкости волокон в матрице затвердевшего камня. Прочность гипсового композита при сжатии повысилась на 25 %, а при изгибе – в 1,5 раза. Водостойкость увеличилась с 0,94 до 0,98; коррозионная стойкость – с 0,93 до 0,96. Морозостойкость повысилась вдвое.

5.3 Свойства ГЦПВ с ПЦ 42,5, АМД микрокремнезем и комплексом функциональных добавок

Влияние различных соотношений модифицирующих добавок на свойства ГЦПВ показаны в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Свойства ГЦПВ с АМД-микрокремнезем

№ состава	Состав ГЦПВ	Количество добавок	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин.	
				Начало	Конец
2.0	ГВ - 57,14%, ПЦ - 35,71%, АМД-микрокремнезем - 7,14%.	ГП-0%; РПП-0%; ЗС-0%	38,5	2,5	3,5
2.11		ГП-0,3%; РПП-0,3%; ЗС-0,5%	22,4	6,6	8,2
2.12		ГП-0,1%; РПП-0,7%; ЗС-0,5%	26,5	5,0	6,4
2.13		ГП-0,1%; РПП-0,3%; ЗС-0,9%	24,0	8,3	10,3
2.14		ГП-0,2%; РПП-0,5%; ЗС-0,5%	23,3	4,8	6,2
2.15		ГП-0,2%; РПП-0,3%; ЗС-0,7%	21,2	5,8	7,0
2.16		ГП-0,1%; РПП-0,5%; ЗС-0,7%	23,9	5,5	6,5
2.17		ГП-0,17%; РПП-0,43%; ЗС-0,63%	22,8	5,3	7,2

Уравнение регрессии, отражающее влияние комплекса добавок на нормальную густоту, имеет вид (5.15):

$$НГ = 22,4x + 26,5y + 24z - 4,6xy - 8xz - 5,4yz + 13,5xyz \quad (5.15)$$

График, построенный по уравнению регрессии (рисунок 5.11), показывает, что минимальное значение НГ (до 21,25 %) достигается при минимальном содержании РПП в системе, соотношение компонентов тогда: 0,21 % ГП; 0,30 % РПП; 0,68 % ЗС.

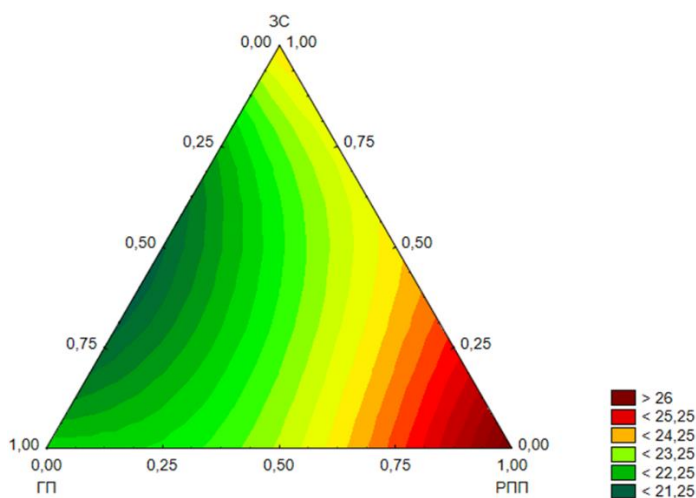


Рисунок 5.11 – Влияние комплекса добавок на нормальную густоту составов ГЦПВ с АМД-микрокремнезем

При концентрации РПП 0,55 % НГ увеличивается на 3 % относительно минимальной. Дальнейшее повышение доли РПП в комплексе добавок ведет к еще большему увеличению водопотребности.

По уравнениям регрессии, описывающим влияние комплекса добавок на сроки схватывания (5.16, 5.17) построены тернарные графики (рисунок 5.12).

$$HC = 6,6x + 5y + 8,3z - 4xy + 6,6xz - 4,6yz + 9,6xyz \quad (5.16)$$

$$KC = 8,2x + 6,4y + 10,3z - 4,4xy - 9xz - 7,4yz + 32,7xyz \quad (5.17)$$

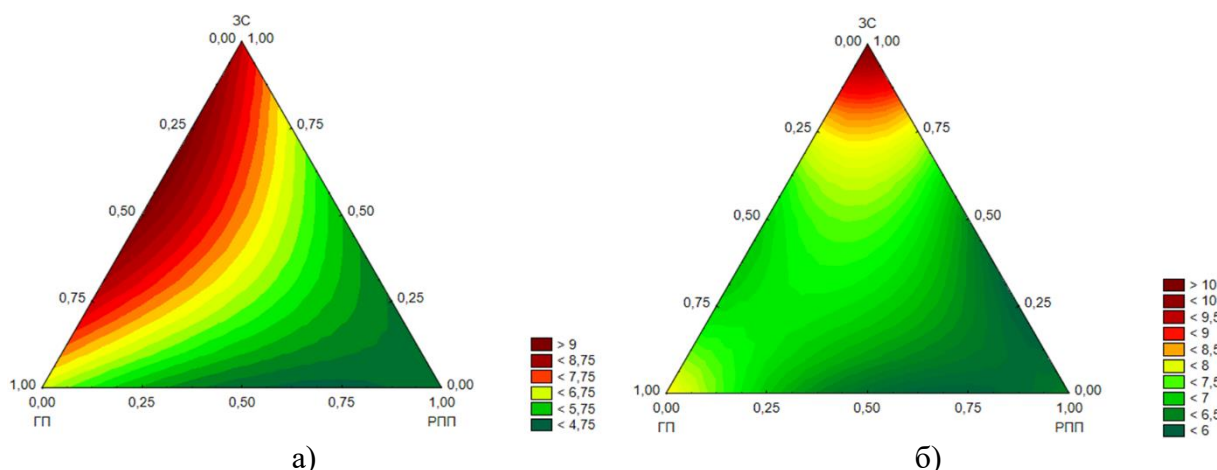
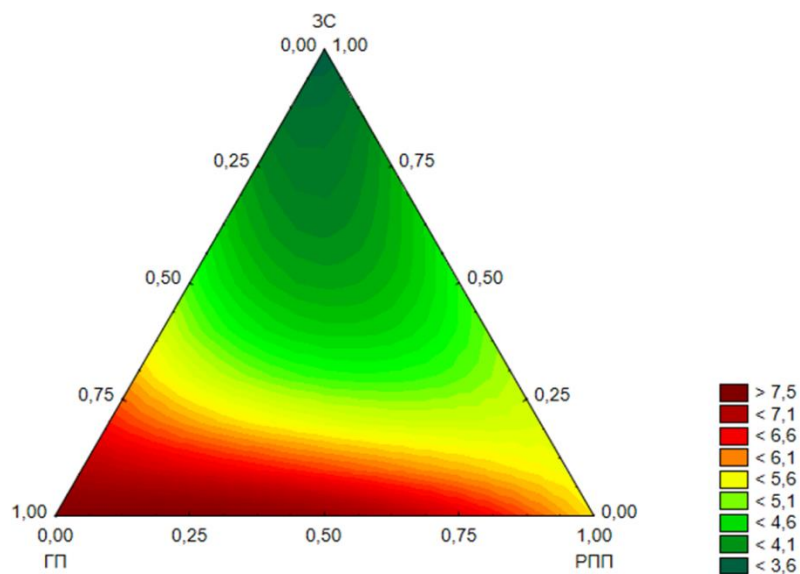


Рисунок 5.12. Влияние комплекса добавок на сроки схватывания ГЦПВ с АМД-микрокремнезем: а – начало схватывания; б – конец схватывания

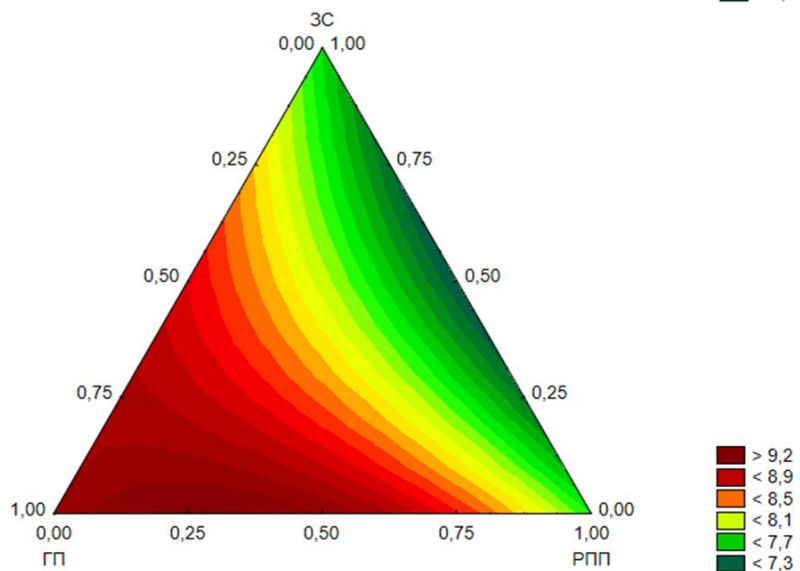
Уменьшению времени начала схватывания способствует содержание РПП более 0,43 %, увеличению же – повышение доли ЗС. Чем выше концентрация ЗС и меньше РПП, тем дольше ГЦПВ будет схватываться. Конец схватывания максимально долгий (более 9 мин) в случае, если ЗС более 0,80 %. Логично, что РПП ускоряет процесс схватывания, ведь при диспергировании в воде и по истечении короткого промежутка времени образуется латексная пленка, способствующая повышению вязкости системы и ее затвердеванию.

По полученным данным о прочности также составлены уравнения регрессии (5.18–5.23) и построены графики зависимости выходных величин (прочности при изгибе и сжатии) от соотношения модифицирующих добавок (рисунки 5.13, 5.14).

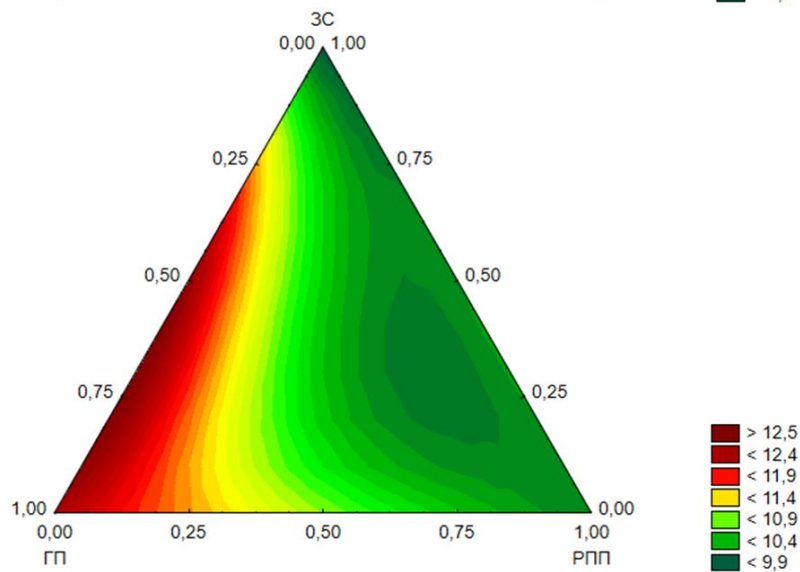
$$R1_{изг} = 7,7x + 5,7y + 3,5z + 2,8xy - 2,8xz + 0,8yz - 27,6xyz \quad (5.18)$$



а)

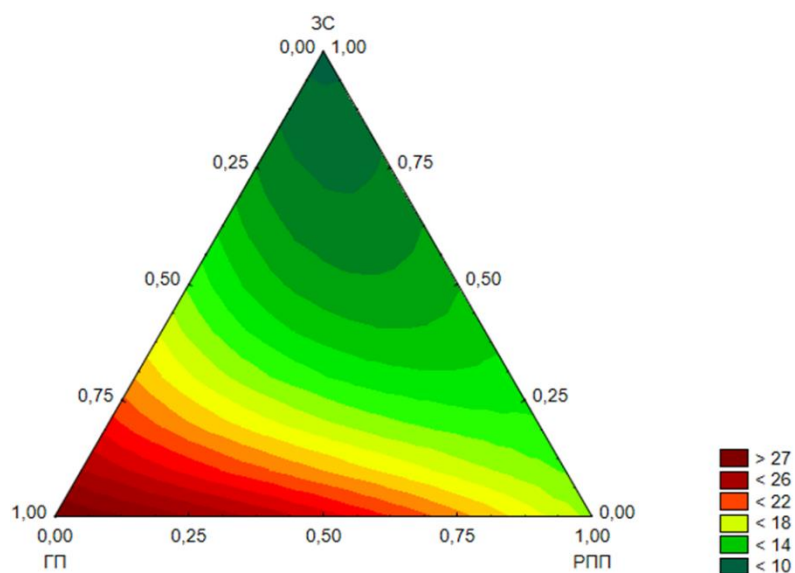


б)

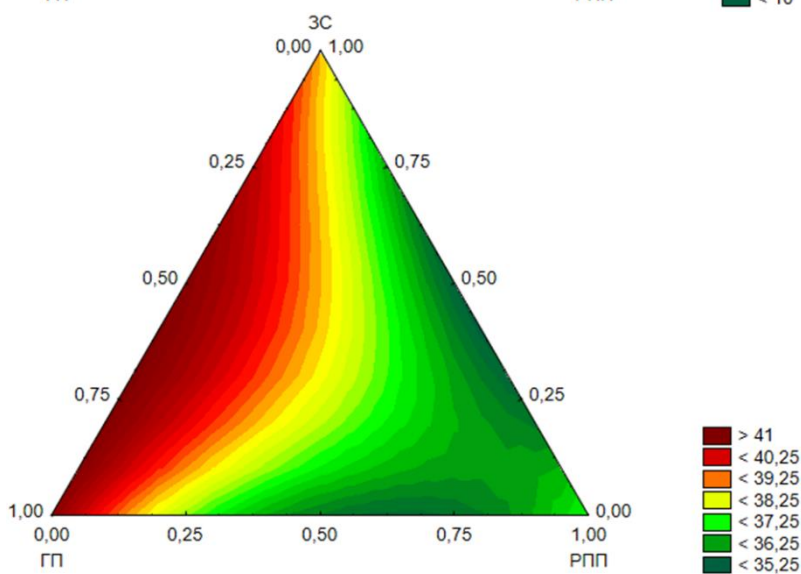


в)

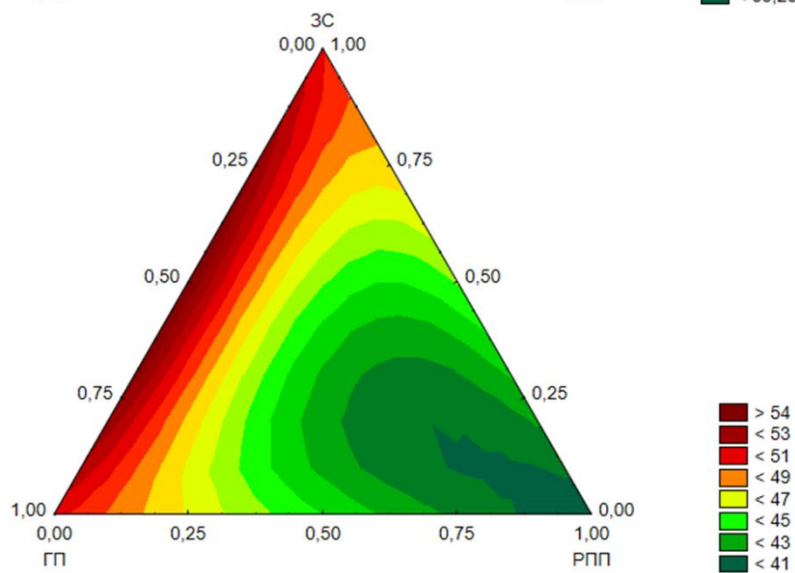
Рисунок 5.13. Влияние комплекса добавок на прочностные показатели при изгибе ГЦПВ с АМД-микрокремнезем: а – 1 сут; б – 7 сут; в – 28 сут



а)



б)



в)

Рисунок 5.14. Влияние комплекса добавок на прочностные показатели при сжатии ГЦПВ с АМД-микрокремнезем: а – 1 сут; б – 7 сут; в – 28 сут

$$R7_{\text{изг}} = 9x + 7,8y + 7,7z + 2,8xy + 1,4xz - 2,2yz - 2,4xyz \quad (5.19)$$

$$R28_{\text{изг}} = 12,3x + 10,1y + 9,8z - 1,2xy + 5,8xz + yz - 25,8xyz \quad (5.20)$$

$$R1_{\text{сж}} = 28x + 16,7y + 9,6z + 4,6xy - 12xz - yz - 72xyz \quad (5.21)$$

$$R7_{\text{сж}} = 41,2x + 37,1y + 38,8z - 13,8xy + 5,6xz - 11yz + 43,2xyz \quad (5.22)$$

$$R28_{\text{сж}} = 50,4x + 40,2y + 50,1z - 5,2xy + 15,4xz - 0,2yz - 132,6xyz \quad (5.23)$$

В 1 сут прочность при изгибе и сжатии минимальна (до 5,6 МПа и до 18 МПа соответственно) при концентрации ЗС более 0,65 %. Снижение прочности происходит вследствие замедления процесса гидратации добавкой-замедлителем в начальные сроки твердения. Максимальная прочность при изгибе (более 7,5 МПа) в 1 сут достигается при соотношении компонентов 0,23 % ГП; 0,45 % РПП; 0,50 % ЗС; при сжатии (более 27 МПа) в случае концентраций добавок 0,30 % ГП; 0,30 % РПП; 0,50 % ЗС. Так, в 1 сут за набор прочности отвечает РПП и ГП. К 7 сут кинетика твердения интенсифицируется и на прочность системы влияние оказывает ЗС и РПП – диапазон концентраций, при которых достигаются высокие значения прочностей, расширяется. Максимальная прочность при изгибе (более 9,2 МПа) наблюдается при 0,25 % ГП; 0,40 % РПП; 0,50 % ЗС. При сжатии (более 41 МПа) – 0,21 % ГП; 0,30 % РПП; 0,68 % ЗС.

К 28 сут область высоких прочностей стягивается к промежутку с низкими концентрациями РПП (до 0,40 %). Влияние ЗС продолжает возрастать и высокие прочности достигаются на всем диапазоне его концентраций, но при условии малого количества РПП. Так, максимальная прочность при изгибе (более 12,5 МПа) присуща составам с соотношением компонентов 0,21 % ГП; 0 % РПП; 0,68 % ЗС. При сжатии (более 54 МПа) – 0,20 % ГП; 0,30 % РПП; 0,70 % ЗС.

Таким образом выяснено, что на ранних сроках твердения набору высокой прочности способствует РПП посредством образования латексной пленки и последующим ее высыханием. ЗС, как известно, замедляет процесс гидратации вследствие удержания молекулами добавки необходимой для гидратации воды, но степень его воздействия со временем (после 3 сут)

снижается, и кинетика гидратации приходит в норму. ГП до 3 сут также замедляет процесс гидратации, так как адсорбирующиеся на частицах вяжущих молекулы добавки имеют гидрофобные боковые цепи, но после 3 сут гидратация и твердение восстанавливают свой темп.

Результаты испытаний по определению водопоглощения дали возможность составить уравнения регрессии (5.24, 5.25) и графики зависимостей исследуемой величины от соотношения функциональных добавок (рисунок 5.15).

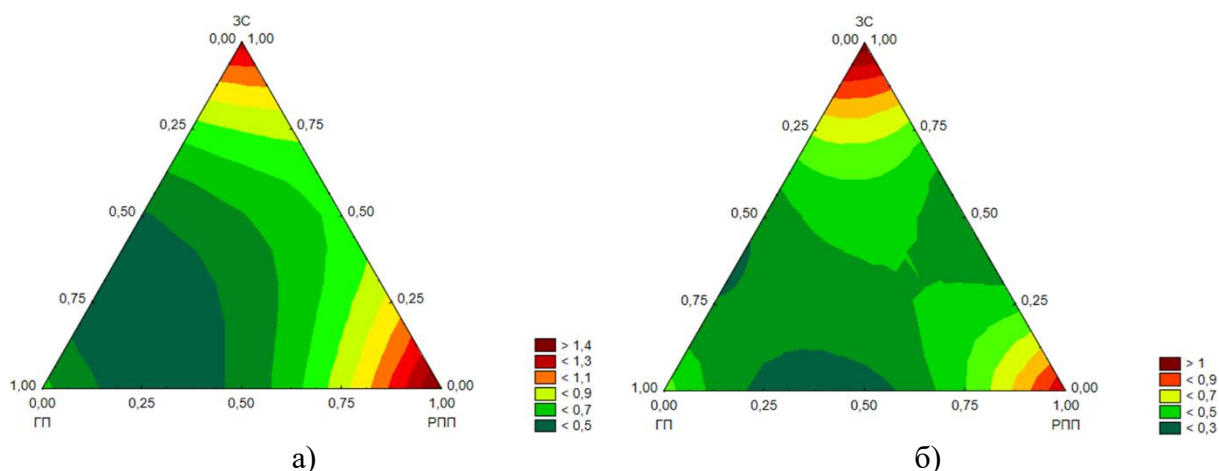


Рисунок 5.15. Влияние комплекса добавок на водопоглощение ГЦПВ с АМД-микрокремнезем: а – 7 сут; б – 28 сут

$$W7 = 0,63x + 1,44y + 1,25z - 2,02xy - 1,8xz - 2,46yz + 3,54xyz \quad (5.24)$$

$$W28 = 0,55x + 1,01y + 1,18z - 2,12xy - 2,14xz - 3,14yz + 8,07xyz \quad (5.25)$$

В целом практически во всем концентрационном поле значения водопоглощения низкие. На 7 сут минимальное W (до 0,5 %) достигается при соотношении компонентов 0,20 % ГП; 0,40 % РПП; 0,60 % ЗС; на 28 сут (до 0,3 %) – при 0,21 % ГП; 0,43 % РПП; 0,55 % ЗС или 0,23 % ГП; 0,30 % РПП; 0,65 % ЗС.

Высокие значения водопоглощения наблюдаются в области максимальной концентрации ЗС, а также в области с максимальным содержанием РПП, то есть по отдельности эти добавки положительно не влияют на водопоглощение.

Зависимость коэффициента водостойкости на 7 и 28 сут от соотношения модифицирующих добавок выражается уравнениями регрессии (5.26, 5.27) и графиками, представленными на рисунке 5.16.

$$K_{в7} = 0,99x + 0,95y + 0,97z + 0xy - 0,12xz + 0,12yz + 0,45xyz \quad (5.26)$$

$$K_{в28} = 0,99x + 0,99y + 0,99z + 0xy - 0,12xz - 0,2yz + 0,96xyz \quad (5.27)$$

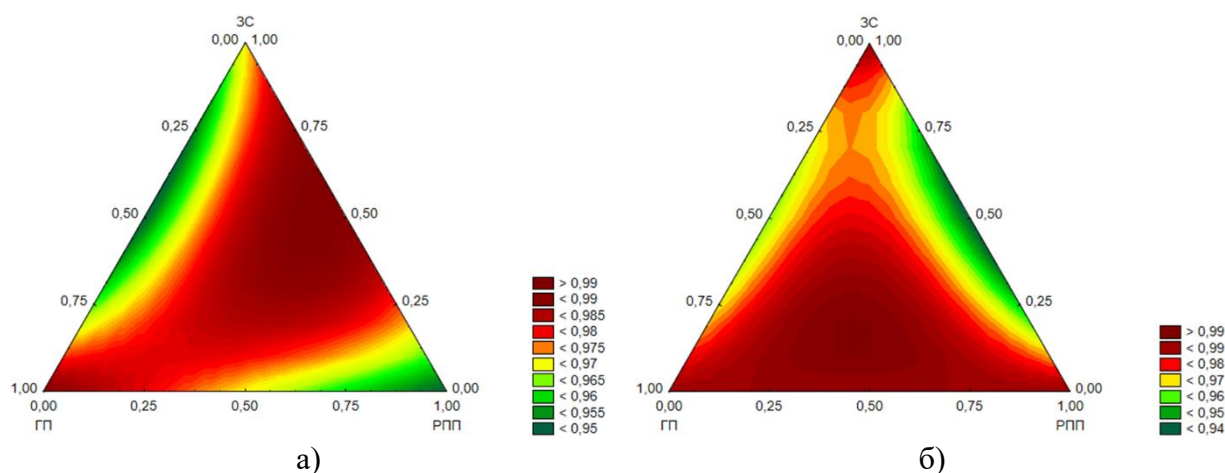


Рисунок 5.16. Влияние комплекса добавок на коэффициент водостойкости ГЦПВ с АД-микрокремнезем: а – 7 сут; б – 28 сут

Практически при всех соотношениях добавок достигается высокая водостойкость. На 7 сут коэффициент водостойкости 0,99 достигается при 0,11 % ГП; 0,45 % РПП; 0,73 % ЗС; на 28 сут – 0,19 % ГП; 0,45 % РПП; 0,58 % ЗС. Минимальные же значения на 7 сут (до 0,95) наблюдаются при низких концентрациях РПП, на 28 сут – при минимальной концентрации РПП и при максимальной. Оптимальный диапазон концентраций: РПП от 0,35 % и ГП от 0,13 %; ЗС от 0,50 %.

Уравнение регрессии (5.28), полученное по результатам определения пористости ГЦПВ с АД-микрокремнезем на 28 сут, и график (рисунок 5.17) приведены далее.

$$П_{28} = 2,9x - 6y + 3,9z - 1,4xy - 2,4xz - 3,8yz + 22,2xyz \quad (5.28)$$

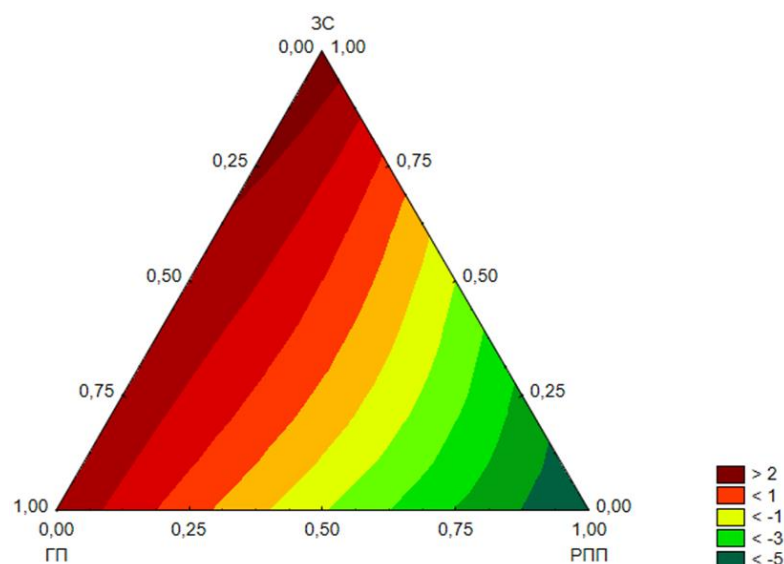


Рисунок 5.17. Влияние комплекса добавок на пористость ГЦПВ с АМД-микрокремнезем

Высокое значение пористости наблюдается в области низких концентраций РПП. Оптимальное значение (менее 1 %) присуще составам с соотношением компонентов 0,18 % ГП; 0,38 % РПП; 0,68 % ЗС.

После проведенного анализа данных по нормальной густоте, прочности, водостойкости, водопоглощения и пористости выберем экстремальные значения по уравнениям регрессии (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Экстремальные значения по уравнениям регрессии

Состав	Параметр	Экстремум	Значение	x	y	z	ГП	РПП	ЗС
ГВ - 57,1%, ПЦ - 35,7%, АМД-микрокремнезем - 7,1%.	Нормальная густота	min	21,2	0,56	0	0,44	0,21	0,30	0,68
	Прочность при изгибе 1 сутки	max	7,5	0,63	0,38	0	0,23	0,45	0,50
	Прочность при изгибе 7 сутки	max	9,2	0,75	0,25	0	0,25	0,40	0,50
	Прочность при изгибе 28 сутки	max	12,5	0,56	0	0,44	0,21	0,30	0,68
	Прочность при сжатии 1 сутки	max	27,2	1	0	0	0,30	0,30	0,50
	Прочность при сжатии 7 сутки	max	41,0	0,56	0	0,44	0,21	0,30	0,68
	Прочность при сжатии 28 сутки	max	54,1	0,50	0	0,50	0,20	0,30	0,70
	Водопоглощение	min	0,3	0,56	0,31	0,13	0,21	0,43	0,55
	Водостойкость	max	0,99	0,44	0,38	0,19	0,19	0,45	0,58
	Пористость	min	1,0	0,38	0,19	0,44	0,18	0,38	0,68

Оптимальное соотношение компонентов для ГЦПВ с микрокремнеземом 0,22 % ГП; 0,36 % РПП; 0,61 % ЭЦ. Предположительные характеристики состава: $R_{28\text{изг}} - 12,5$ МПа, $R_{28\text{сж}} - 54,1$ МПа, $W_{28} - 0,3$ %, $K_{p28} - 0,99$, П – 1,0 %.

5.4 Свойства ГЦПВ с БПЦ, СПЦ, АМД метаксаолин и комплексом функциональных добавок

Изучено влияние комплекса добавок на свойства составов ГЦПВ с различными видами цементами при помощи симплекс метода планирования эксперимента.

Исследуемые ГЦПВ имеют следующие составы:

1. Состав (7) (ГВ – 57,15%, БПЦ – 35,71%, АМД – 7,14%).
2. Состав (9) (ГВ – 53,34%, СПЦ – 33,33%, АМД – 13,33%).

Количества используемых добавок были следующие: ЭЦ – 0,1-0,5 %; РПП – 0,3–0,7 %; ГП – 0,1–0,3 (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Матрица симплекс-решетчатого планирования эксперимента

Условные переменные			Реальные переменные*			Состав с БПЦ	Состав с СПЦ
X_1	X_2	X_3	ГП	РПП	ЭЦ		
0	0	0	0	0	0	7.0	9.0
1	0	0	0,3	0,3	0,1	7.8	9.8
0	1	0	0,1	0,7	0,1	7.9	9.9
0	0	1	0,1	0,3	0,5	7.10	9.10
0,5	0,5	0	0,2	0,5	0,1	7.11	9.11
0,5	0	0,5	0,2	0,3	0,3	7.12	9.12
0	0,5	0,5	0,1	0,5	0,3	7.13	9.13
0,33	0,33	0,33	0,17	0,43	0,23	7.14	9.14

* ГП – гиперпластификатор, РПП – редиспергируемый полимерный порошок, ЭЦ – эфир целлюлозы.

После определения соотношения компонентов ГЦПВ с белым портландцементом и АМД-метаксаолин (см. таблицу 5.9.) в соответствии с матрицей симплекс-решетчатого плана были исследованы, приготовлены и заформованы составы 7,8–7,14. Изменения определяемых в первую очередь свойств показаны в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Свойства ГЦПВ с АМД-метакаолин

№ состава	Состав ГЦПВ	Количество добавок, %			Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин.	
		ПЦ	РПП	ЭЦ		Начало	Конец
7.0	ГВ - 57,15%, БПЦ - 35,71%, АМД-метакаолин - 7,14%.	0	0	0	44,0	3,0	6,0
7.8		0,3	0,3	0,1	41,0	2,0	3,5
7.9		0,1	0,7	0,1	41,0	2,0	3,0
7.10		0,1	0,3	0,5	38,0	1,5	3,0
7.11		0,2	0,5	0,1	37,0	1,5	2,5
7.12		0,1	0,5	0,3	37,0	1,5	3,0
7.13		0,2	0,3	0,3	37,0	2,0	3,5
7.14		0,17	0,43	0,23	36,0	2,0	4,0

По данным показателям проведенных исследований были рассчитаны уравнения регрессии, отражающие влияние комплекса добавок на показатель нормальной густоты для составов ГЦПВ с БПЦ и многофункциональными добавками выражается уравнением регрессии (5.29) вида:

$$НГ = 41x + 40y + 40z - 2xy - 10xz - 4yz - 15xyz \quad (5.29)$$

По этому уравнению регрессии был построен тернарный график, показывающий изменение значений нормальной густоты от процентного соотношения комплексных добавок (рисунок 5.18).

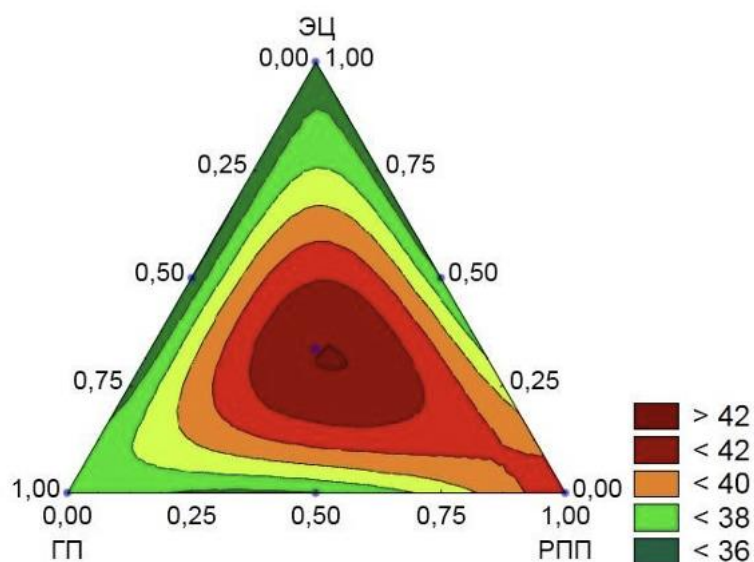


Рисунок 5.18. Влияние комплекса добавок на нормальную густоту составов ГЦПВ с БПЦ

По данным диаграмм следует, что достижению самого низкого значения нормальной густоты способствует наибольшее содержание гиперпластификатора – 0,2 %, минимальное содержание редиспергируемого полимерного порошка – 0,3 %, и небольшое количество эфира целлюлозы – 0,5 %. Увеличение количества РПП приводит к возрастанию значения НГ. При максимальном его содержании – 0,7 %, и минимальных концентрациях ГП и ЭЦ достигается наибольшее значение нормальной густоты.

Следующим этапом исследования являлось определение прочностных характеристик рассматриваемых составов на 1, 7 и 28 сут. По полученным экспериментальным данным рассчитаны уравнения регрессии (5.30–5.35) и построены тернарные графики, отражающие изменения прочности при изгибе (рисунок 5.19) и прочности при сжатии (рисунок 5.20).

$$R_{1_{\text{изг}}} = 3,03x + 3,19y + 2,57z - 0,12xy - 1,6xz - 0,76yz + 13,38xyz \quad (5.30)$$

$$R_{7_{\text{изг}}} = 8,35x + 5,35y + 5,4z - 4,88xy - 0,66xz + 7,98yz - 6,15xyz \quad (5.31)$$

$$R_{28_{\text{изг}}} = 9,03x + 8,85y + 7,31z + 2,32xy - 5,16xz - 0,96yz - 16,59xyz \quad (5.32)$$

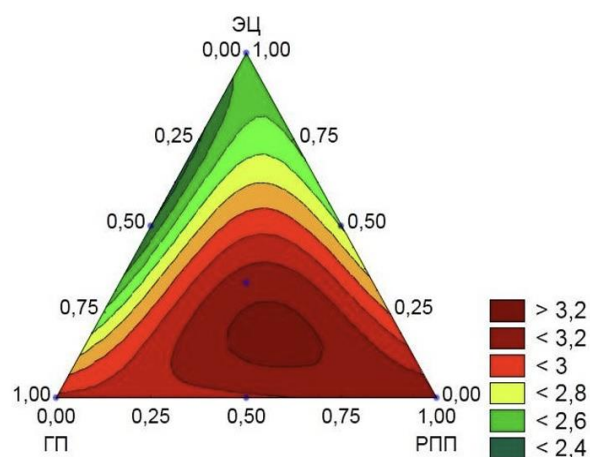
$$R_{1_{\text{сж}}} = 6,95x + 5,9y + 3,58z - 1,58xy - 2,26xz - 3,56yz + 28,23xyz \quad (5.33)$$

$$R_{7_{\text{сж}}} = 21,63x + 15,43y + 13,3z - 3,52xy - 18,14xz + 12,74yz - 88,98xyz \quad (5.34)$$

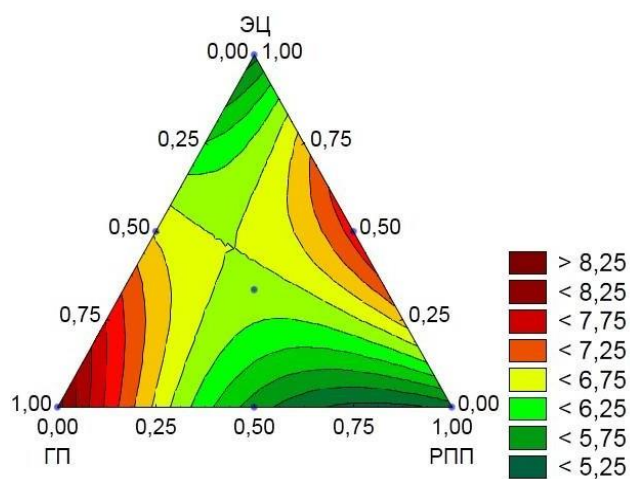
$$R_{28_{\text{сж}}} = 26,43x + 29,87y + 20,3z + 5,4xy - 15,86xz + 5,66yz - 88,29xyz \quad (5.35)$$

Анализируя влияние комплекса многофункциональных добавок на исследуемый состав ГЦПВ можно судить об увеличении показателей прочности на изгиб и сжатие при максимальном содержании ГП в 0,3 % в исследуемых составах. Прочностью 29 МПа обладают составы с 0,30 % ГП; 0,40 % РПП; 0,30 % ЭЦ.

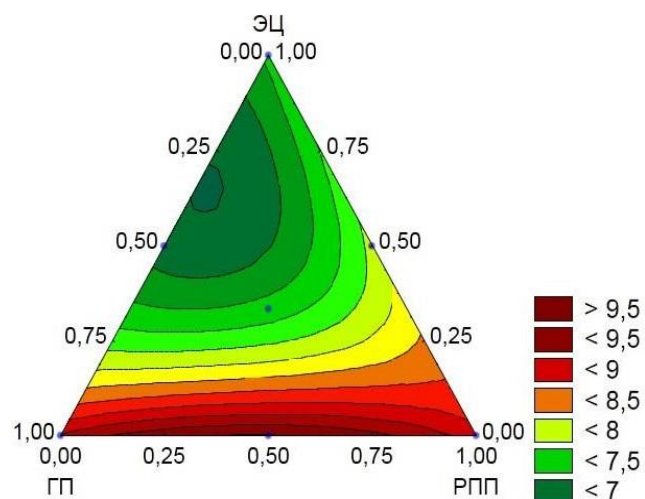
По данным, полученным при определении показатели пористости, водостойкости и водопоглощения на 28 сут, составлены уравнения регрессии (5.36, 5.38) и построены графики (рисунок 5.21).



а)

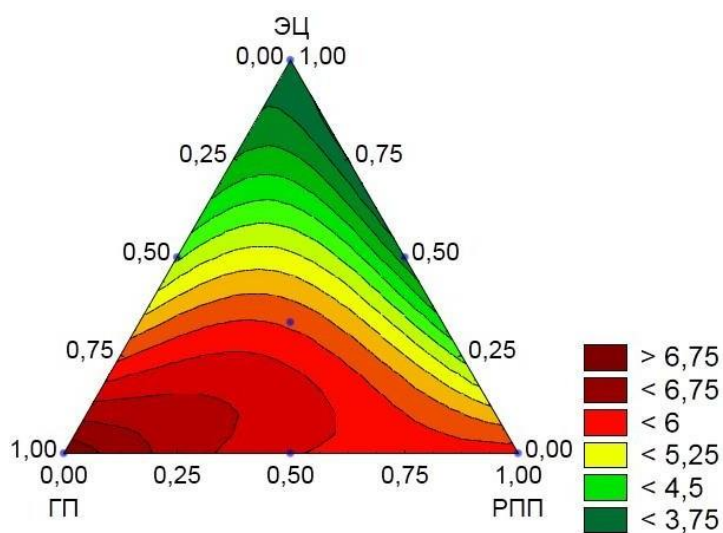


б)

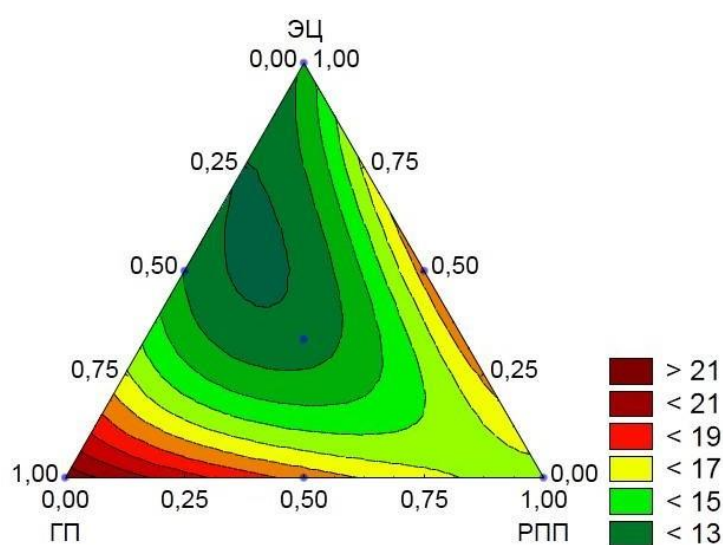


в)

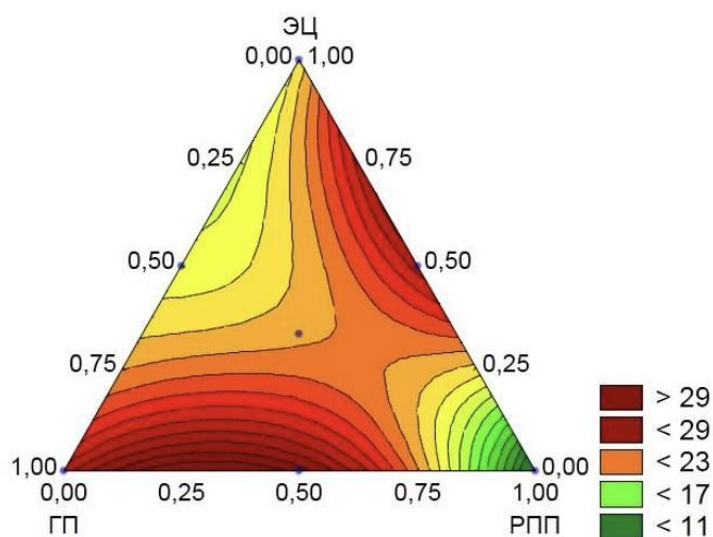
Рисунок 5.19 - Влияние комплекса добавок на прочностные показатели состава ГЦПВ с БПЦ при изгибе при твердении: а – 1 сут, б – 7 сут, в – 28 сут



а)

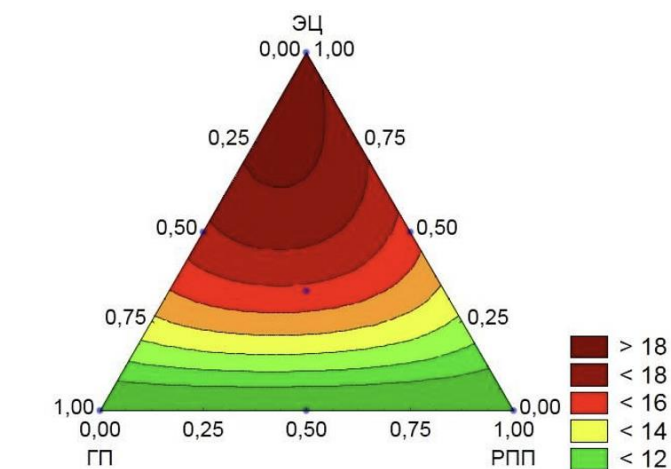


б)

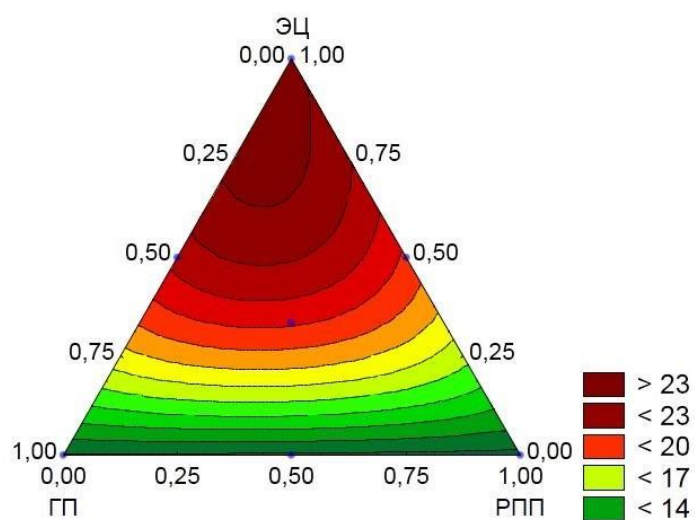


в)

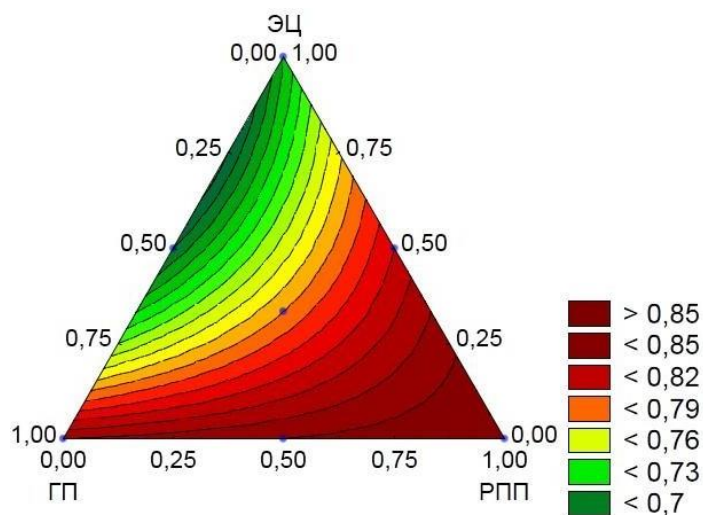
Рисунок 5.20 - Влияние комплекса добавок на прочностные показатели состава ГЦПВ с БПЦ при сжатии при твердении: а – 1 сут, б – 7 сут, в – 28 сут



а



б



в

Рисунок 5.21 – Изменение водопоглощения (а), пористости (б) и водостойкости (в) затвердевшего ГЦПВ с БПЦ в присутствии комплекса добавок

$$W_{28}=9,36x+9,17y+18,16z-0,06xy+11,96xz+7,38yz+37,47xyz \quad (5.36)$$

$$P_{28} = 11,96x+11,71y+23,19z-0,1xy+15,26xz+9,44yz+47,97xyz \quad (5.37)$$

$$K_{p28} = 0,83x+0,85y+0,71z-15xy-0,32xz+0,12yz+0,15xyz \quad (5.38)$$

Комплексное содержание количества модифицирующих добавок, соответствующих точке 0,5 в правой области диаграмм (рисунок 5.21 а, б) влияют на снижение водопоглощения и открытой пористости ГЦП камня исследуемых составов. Однако наилучшего показателя водостойкости можно добиться, используя количество модифицирующих добавок, при максимальном содержании ГП и 0,5% РПП на диаграмме (рисунок 5.21 в).

Таблица 5.11 – Экстремальные значения по уравнениям регрессии

Состав	Параметр	Экстремум	Значение	x	y	z	ГП	РПП	ЭЦ
ГВ – 57,15% , БПЦ – 35,71% , АМД – 7,14%	Нормальная густота	min	35,5	0,31	0,39	0,31	0,16	0,26	0,42
	Прочность при изгибе 1 сутки	max	3,2	0,34	0,48	0,18	0,17	0,29	0,37
	Прочность при изгибе 7 сутки	max	7,4	0	0,5	0,5	0,1	0,3	0,5
	Прочность при изгибе 28 сутки	max	9,3	0,65	0,35	0	0,23	0,24	0,3
	Прочность при сжатии 1 сутки	max	7	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Прочность при сжатии 7 сутки	max	21,6	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Прочность при сжатии 28 сутки	max	30	0,18	0,82	0	0,14	0,43	0,3
	Водопоглощение	min	9,2	0	1	0	0,1	0,5	0,3
	Водостойкость	max	0,9	0	1	0	0,1	0,5	0,3
	Пористость	min	11,7	0	1	0	0,1	0,5	0,3

Так, полученные данные по прочности, водопоглощению, водостойкости и пористости после проведенного анализа дают возможность определить составы с наилучшими показателями (таблица 5.11). Таким образом получено оптимальное соотношение модифицирующих добавок для ГЦПВ с БПЦ ГП- 0,2%; РПП- 0,33% и ЭЦ- 0,34%. Предположительные характеристики данного состава: $R_{28_{изг}} - 9,3$ МПа, $R_{28_{сж}} - 30,0$ МПа, $W_{28} - 9,2$ %, $K_{p28} - 0,9$, $P - 11,7$ %.

После определения соотношения компонентов ГЦПВ с сульфатостойким цементом и АМД-метакаолин (см. таблицу 5.6.) в соответствии с матрицей симплекс-решетчатого плана были исследованы, приготовлены и заформованы составы 9.8–9.14. В таблице 5.12 показаны изменения свойств, которые в основном определены.

Таблица 5.12 – Свойства ГЦПВ с АМД-метакаолин

№ состава	Состав ГЦПВ	Количество добавок, %			Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин.	
		ПЦ	РПП	ЭЦ		Начало	Конец
9.0	ГВ - 53,34%, ССЦ – 33,33%, АМД-метакаолин – 13,33%.	0	0	0	45,0	2,5	5,0
9.8		0,3	0,3	0,1	35,0	2,0	2,5
9.9		0,1	0,7	0,1	44,0	2,0	3,0
9.10		0,1	0,3	0,5	42,0	2,0	3,0
9.11		0,2	0,5	0,1	38,0	1,5	2,5
9.12		0,1	0,5	0,3	40,0	1,5	2,5
9.13		0,2	0,3	0,3	38,0	1,5	3,0
9.14		0,17	0,43	0,23	39,0	2,0	3,5

По данным показателям проведенных исследований были рассчитаны уравнения регрессии, отражающие влияние комплекса добавок на показатель нормальной густоты для составов ГЦПВ с ССЦ и многофункциональными добавками выражается уравнением регрессии (5.39) вида:

$$НГ = 35x + 44y + 42z - 6xy - 2xz - 12yz + 24xyz \quad (5.39)$$

По этому уравнению регрессии был построен тернарный график, показывающий изменение значений нормальной густоты от процентного соотношения комплексных добавок (рисунок 5.22).

Диаграмма зависимости влияния комплекса добавок на нормальную густоту, отражает зависимость изменения показателей нормальной густоты на рис 5.18. Анализируя влияние многофункциональных добавок на ГЦПВ с ССЦ, можно судить о снижении показателей нормальной густоты при максимальном содержании ГП в 0,3 % в нижней области диаграммы. Увеличение количества РПП и ЭЦ приводит к возрастанию значения НГ. При

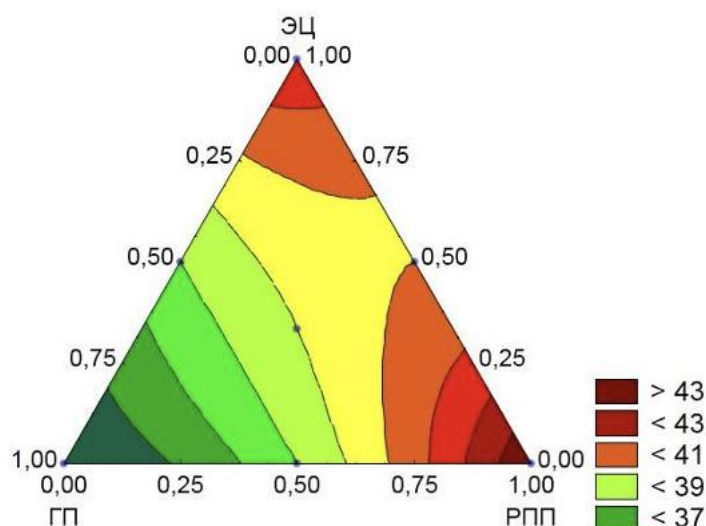


Рисунок 5.22. Влияние комплекса добавок на нормальную густоту составов ГЦПВ с ССЦ

максимальном его содержании – 0,7 %, и максимальных концентрациях ЭЦ (0,5 % соответственно) достигается наибольшее значение нормальной густоты.

Следующим этапом исследования являлось определение прочностных характеристик на 1, 7 и 28 сут. По полученным экспериментальным данным рассчитаны уравнения регрессии (5.40–5.45) и построены тернарные графики, отражающие изменения прочности при изгибе (рисунок 5.23) и прочности при сжатии (рисунок 5.24).

$$R_{1\text{изг}} = 3,33x + 2,8y + 1,93z - 2,62xy - 2,8xz - 0,82yz + 10,71xyz \quad (5.40)$$

$$R_{7\text{изг}} = 7,52x + 4,96y + 5,62z + 1,72xy - 8,16xz + 1,12yz + 30,45xyz \quad (5.41)$$

$$R_{28\text{изг}} = 10,67x + 9,04y + 7,27z - 9,02xy + 0,4xz - 1,94yz + 2,97xyz \quad (5.42)$$

$$R_{1\text{сж}} = 6,05x + 8,78y + 1,9z - 13,78xy - 8,02xz - 3,36yz + 29,4xyz \quad (5.43)$$

$$R_{7\text{сж}} = 21,17x + 21,6y + 12,6z - 34,34xy - 8,62xz - 25,6yz + 54,84xyz \quad (5.44)$$

$$R_{28\text{сж}} = 29,85x + 29,48y + 21,7z - 19,74xy + 3,62xz - 22,36yz - 97,08xyz \quad (5.45)$$

Анализируя прочностные показатели на сжатие, можно судить о положительном влиянии введения комплекса добавок в количестве, отвечающем нижней области диаграмм, на конечную прочность в возрасте 28 сут. Конечная прочность тем выше, чем больше ГП и РПП в составе.

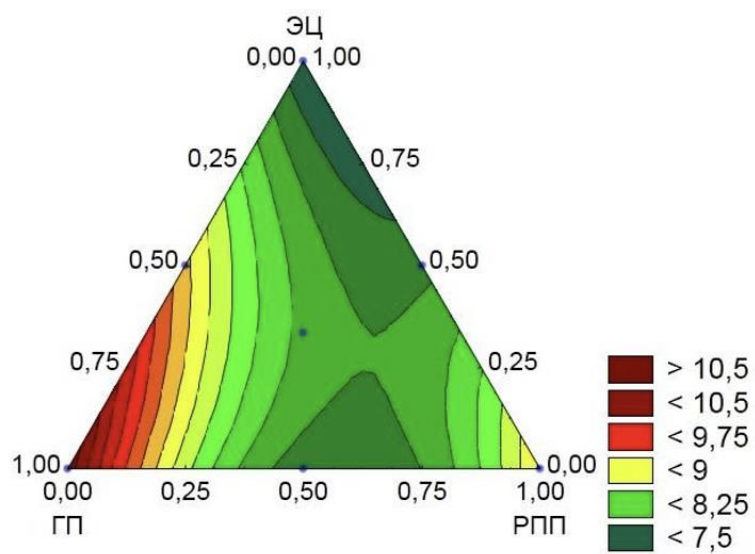
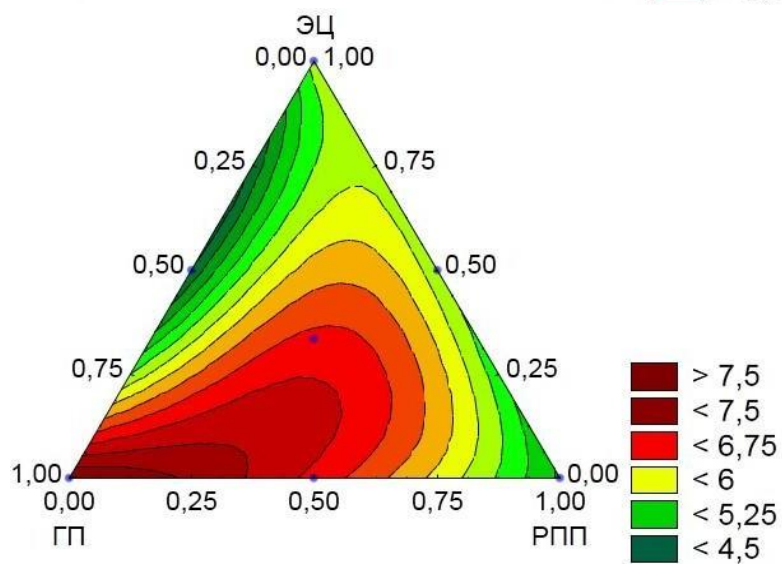
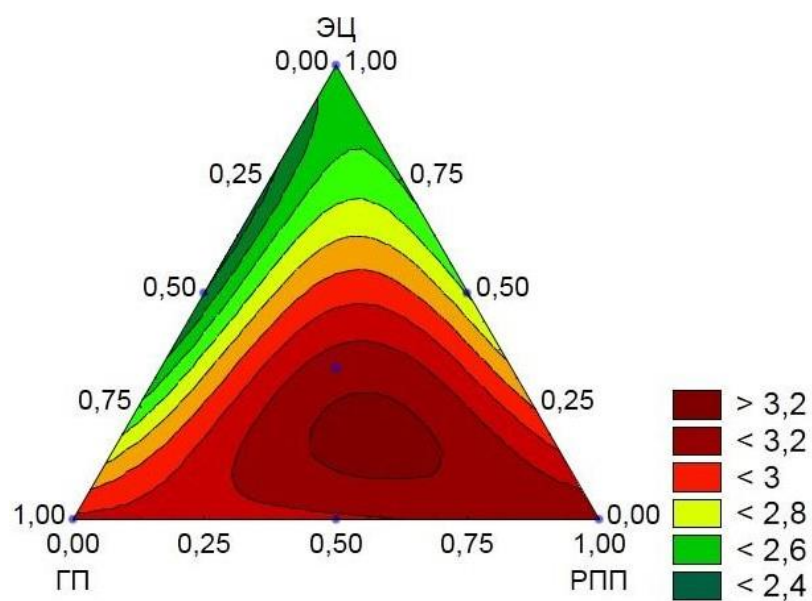


Рисунок 5.23. Влияние комплекса добавок на прочностные показатели состава ГЦПВ с ССЦ при изгибе притвердении: а – 1 сут, б – 7 сут, в – 28 сут

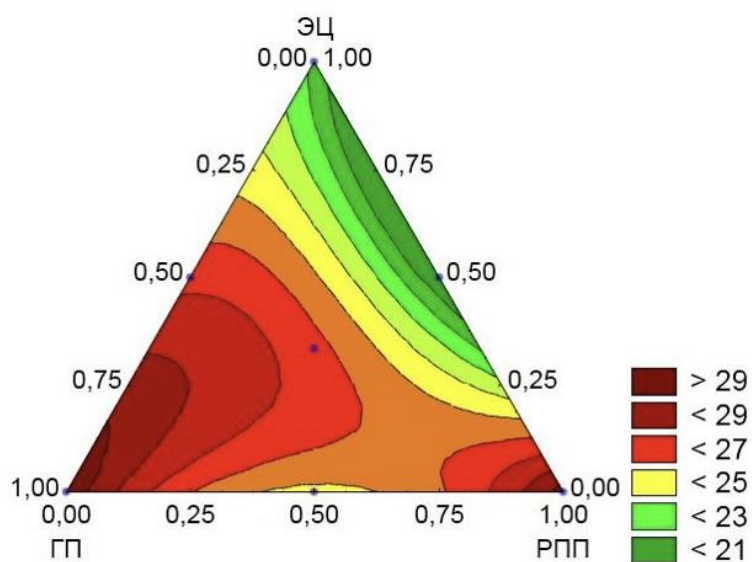
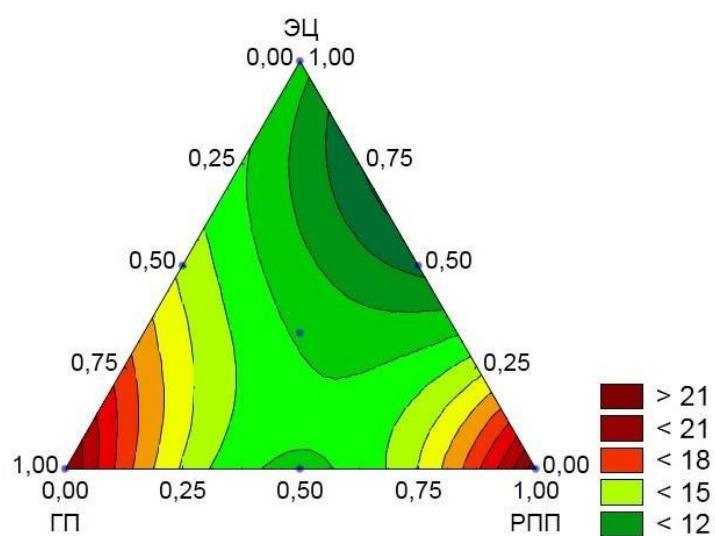
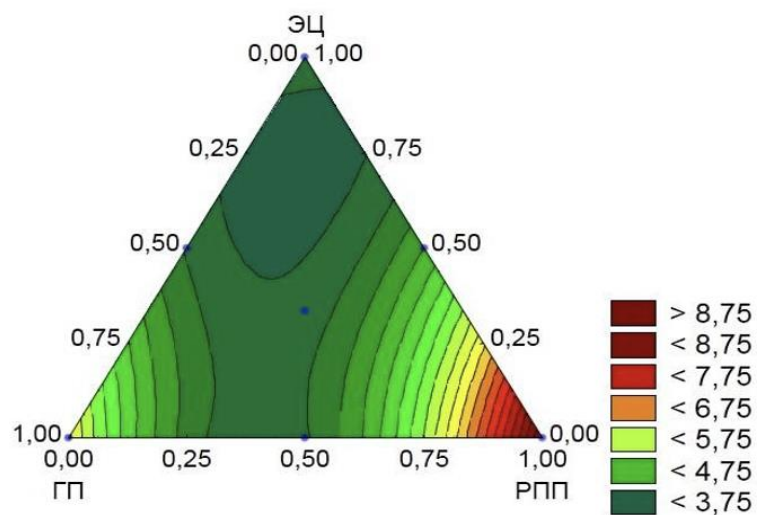


Рисунок 5.24. Влияние комплекса добавок на прочностные показатели состава ГЦПВ с ССЦ при сжатии при твердении: а – 1 сут, б – 7 сут, в – 28 сут

По данным, полученным при определении водопоглощения на 28 сут, составлены уравнения регрессии (5.46, 5.48) и построены графики (рисунке 5.25).

$$W_{28}=8,74x+10,71y+14,57z-6,98xy+5,86xz+3,6yz-67,11xyz \quad (5.46)$$

$$П_{28} = 11,16x+13,68y+18,61z-8,92xy+7,66xz+4,62yz-86,31xyz \quad (5.47)$$

$$K_{в28} = 0,91x+0,89y+0,73z-0,4xy+0,12xz-0,4yz+1,95xyz \quad (5.48)$$

Анализируя диаграммы, можно судить о негативном влиянии количества ЭЦ, отвечающего верхней области диаграммы на открытую пористость образцов, что может говорить о слишком сильной водоудерживающей способности смеси при данном количестве добавки. В свою очередь, большое количество воды в системе мешает образованию плотной структуры, при испарении лишней влаги, при образовании структуры, мы наблюдаем увеличение пористости ГЦП камня.

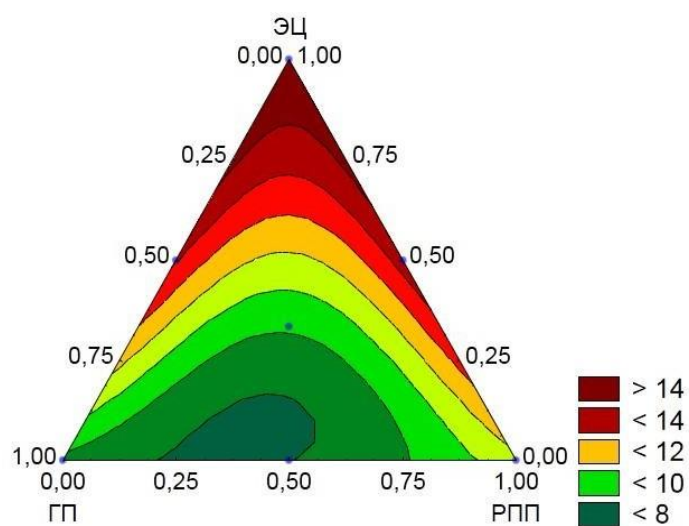
Так, полученные в ходе экспериментов данные по прочности, водопоглощению, водостойкости и пористости после проведенного анализа дают возможность определить составы с наилучшими показателями (таблица 5.10). Таким образом получено оптимальное соотношение модифицирующих добавок для ГЦПВ с ССЦ 0,3 % ГП; 0,25 % РПП; 0,3 % ЭЦ. Предположительные характеристики данного состава: $R_{28_{изг}} - 10,7$ МПа, $R_{28_{сж}} - 29,9$ МПа, $W_{28} - 7,8$ %, $K_{p28} - 0,9$, $П - 9,9$ %.

5.5 Влияние винной кислоты на свойства ГЦПВ с комплексом добавок

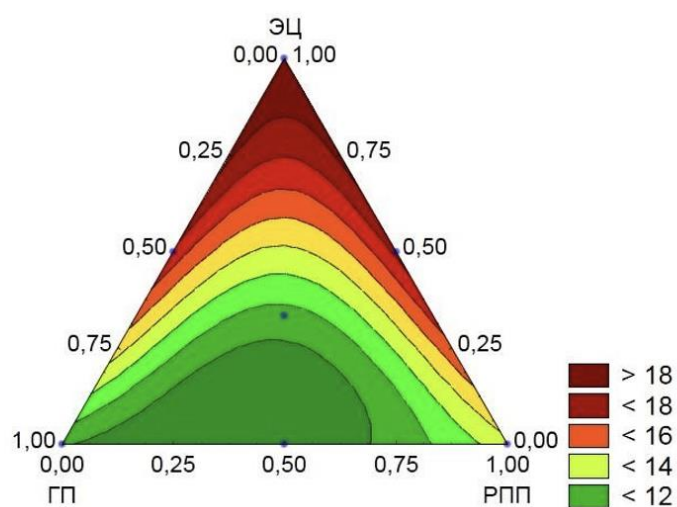
Изучены следующие составы:

Состав 19. ГВ – 57,15 %, БПЦ – 35,71 %, АМД – 7,14 % и комплекс добавок: ГП - 0,2 %; РПП - 0,33 % и ЭЦ - 0,34 %.

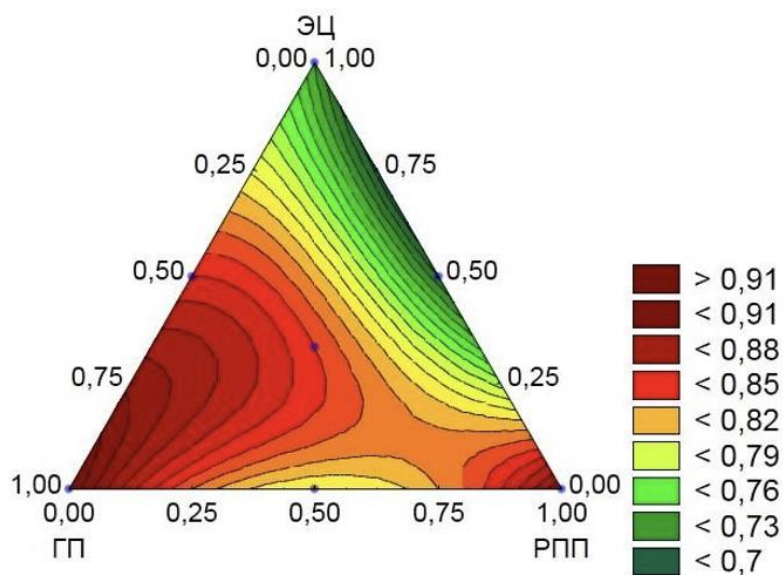
Состав 20. ГВ – 53,34 %, ССЦ – 33,33 %, АМД – 13,33 % и комплекс добавок: ГП - 0,3 %; РПП - 0,25 % и ЭЦ - 0,3 %.



а)



б)



в)

Рисунок 5.25. Изменение водопоглощения (а), пористости (б) и водостойкости (в) затвердевшего ГЦПВ с ССЦ в присутствии комплекса добавок

Таблица 5.13 – Экстремальные значения по уравнениям регрессии

Состав	Параметр	Экстремум	Значение	x	y	z	ГП	РПП	ЭЦ
ГВ - 53,34%, ССЦ – 33,33%, АМД-метакаолин – 13,33%.	Нормальная густота	min	35	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Прочность при изгибе 1 сутки	max	2,8	0	1	0	0,1	0,5	0,3
	Прочность при изгибе 7 сутки	max	7,5	1	0	0	0,3	0,2	0,3
	Прочность при изгибе 28 сутки	max	10,7	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Прочность при сжатии 1 сутки	max	6,1	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Прочность при сжатии 7 сутки	max	21,2	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Прочность при сжатии 28 сутки	max	29,9	1	0	0	0,3	0,1	0,3
	Водопоглощение	min	7,8	0,55	0,39	0,06	0,21	0,25	0,32
	Водостойкость	max	0,9	0	1	0	0,1	0,5	0,3
	Пористость	min	9,9	0,55	0,39	0,06	0,21	0,25	0,32

В зависимости от применяемых добавок и гидравлического компонента изменяются такие показатели смеси, как нормальная густота, сроки схватывания, прочность на изгиб и сжатие, водостойкость, водопоглощение, пористость. Были использовали от 0,1 % до 0,4 % замедлитель-добавки (винной кислоты) для полученных комплексных составов представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14. Влияние винной кислоты на свойства ГЦПВ с комплексом добавок

Кол-во ВК, %	ГЦПВ с БПЦ				ГЦПВ с ССЦ			
	Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец			начало	конец
0	19	37,0	2,0	3,0	20	36,5	1,5	2,0
0,1	19.1	37,0	20,0	30,0	20.1	36,5	40,0	45,0
0,2	19.2	36,5	20,0	35,0	20.2	36,0	45,0	55,0
0,3	19.3	36,0	30,0	40,0	20.3	35,5	60,0	75,0
0,4	19.4	36,0	40,0	50,0	20.4	35,5	80,0	95,0

При введении винной кислоты наблюдалось изменение сроков схватывания от 1 мин до 20 мин, что позволяет работать с этим вяжущим. В зависимости от преследуемых целей изменяя процент добавки можно изменять и время работы с вяжущим. Так при максимальном значении в 0,4 %

добавки винной кислоты в составе с ССЦ сроки схватывания позволяют работать с составом до 80 мин.

Так же можно говорить о том, что данная добавка не обладает водоудерживающей способностью и снижает значения нормальной густоты. При 0,4 % снижается водогипсовое соотношение в составе с ССЦ с 36,5 до 35,5 %, в составе с БПЦ 37 до 36. Данную особенность можно оценивать с положительной стороны так как при малом соотношении ГЦПВ с водой должно наблюдаться повышение прочности материала.

По полученным данным о нормальной густоте для заданных составов, были приготовлены образцы для испытаний на прочность. В соответствии с методикой эксперимента, испытания проведены на 1, 3, 7 и 28 сут. после приготовления образцов. Результаты представлены на рисунках 5.26-5.27.

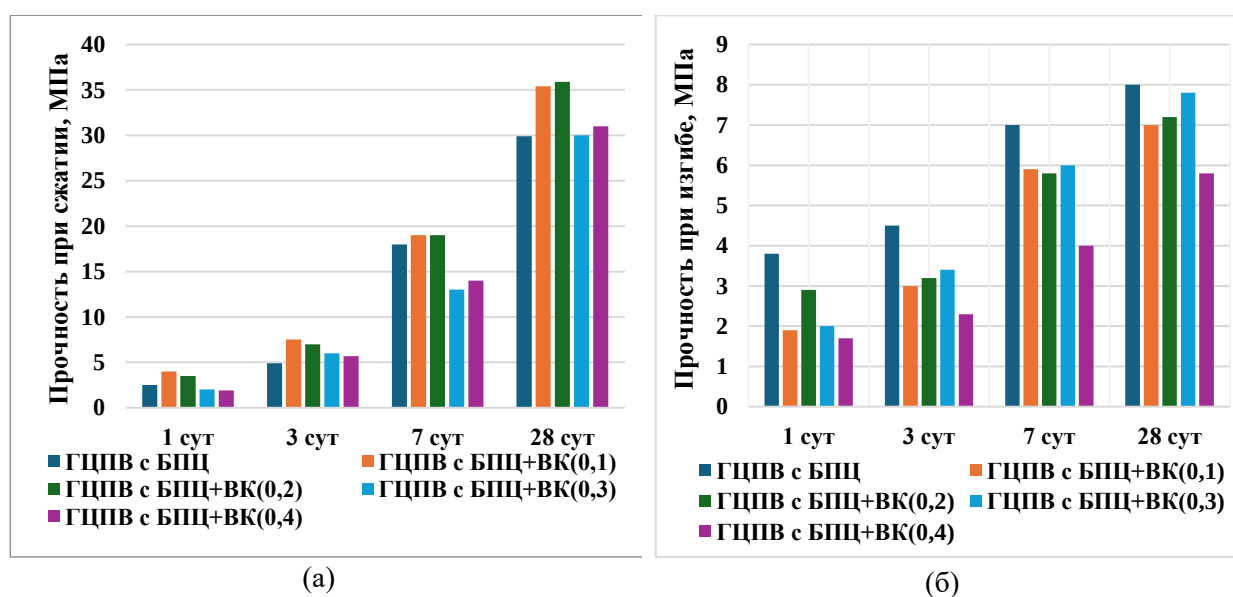


Рисунок 5.26 – Влияние продолжительности твердения на прочность ГЦПВ с БПЦ в присутствии винной кислоты от 0,1-0,4% и комплексных multifunctional additives: а) при сжатии; б) при изгибе

По результатам изучения прочности составов на 28 сутки, наибольшими прочностными характеристиками при сжатии в 35,9 МПа характеризуется состав ГЦПВ с БПЦ и добавкой винной кислоты 0,1%. Наибольшими прочностными характеристиками при изгибе в 37,0 МПа характеризуются состав ГЦПВ с ССЦ и добавкой винной кислоты 0,1%.

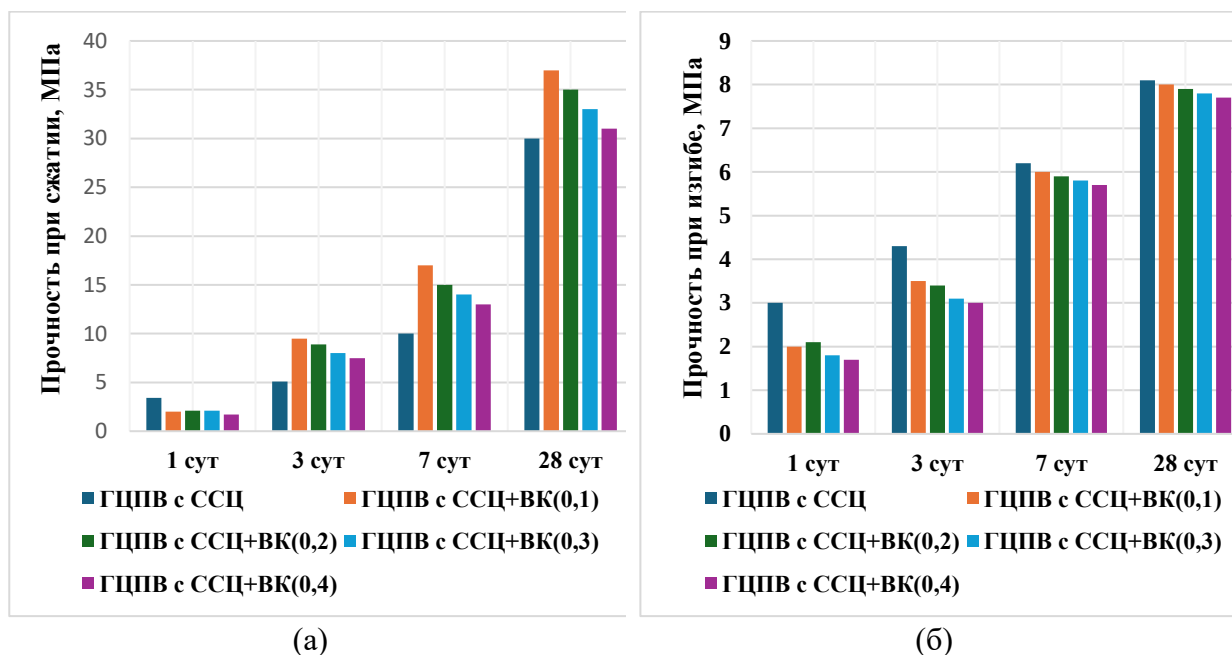


Рисунок 5.27 – Влияние продолжительности твердения на прочность ГЦПВ с ССЦ в присутствии винной кислоты от 0,1-0,4 % и комплексных многофункциональных добавок: а) при сжатии; б) при изгибе

Микроструктура ГЦПВ без добавок плотная, кристаллы дигидрата сульфата кальция имеют размер 5-12 мкм, гидросиликаты кальция не видны, имеются единичные кристаллы этtringита размером менее 1 мкм (рисунок 5.28 а, б).

Как было отмечено ранее: «Структура цементного камня состава с БПЦ к 28 сут менее плотная». Кристаллы прорастают внутрь пор, что в свою очередь можно оценивать, как постепенное уплотнение структуры материала с течением времени (рисунок 5.28 в, г). Так же во втором составе кристаллы гипса имеют меньшие размеры до 3 нм, и они более различимы на некоторых участках, чем в других исследуемых составах, что свидетельствует о меньшем количестве образования других фаз в системе, и как следствие можно судить о меньшей водостойкости данного состава.

В составе с ССЦ структура плотная с большим количеством контактов между кристаллами, кристаллы покрыты твердым гелем гидросиликатов

кальция, что свидетельствует о большей прочности данного состава (рисунок 5.28 д, е).

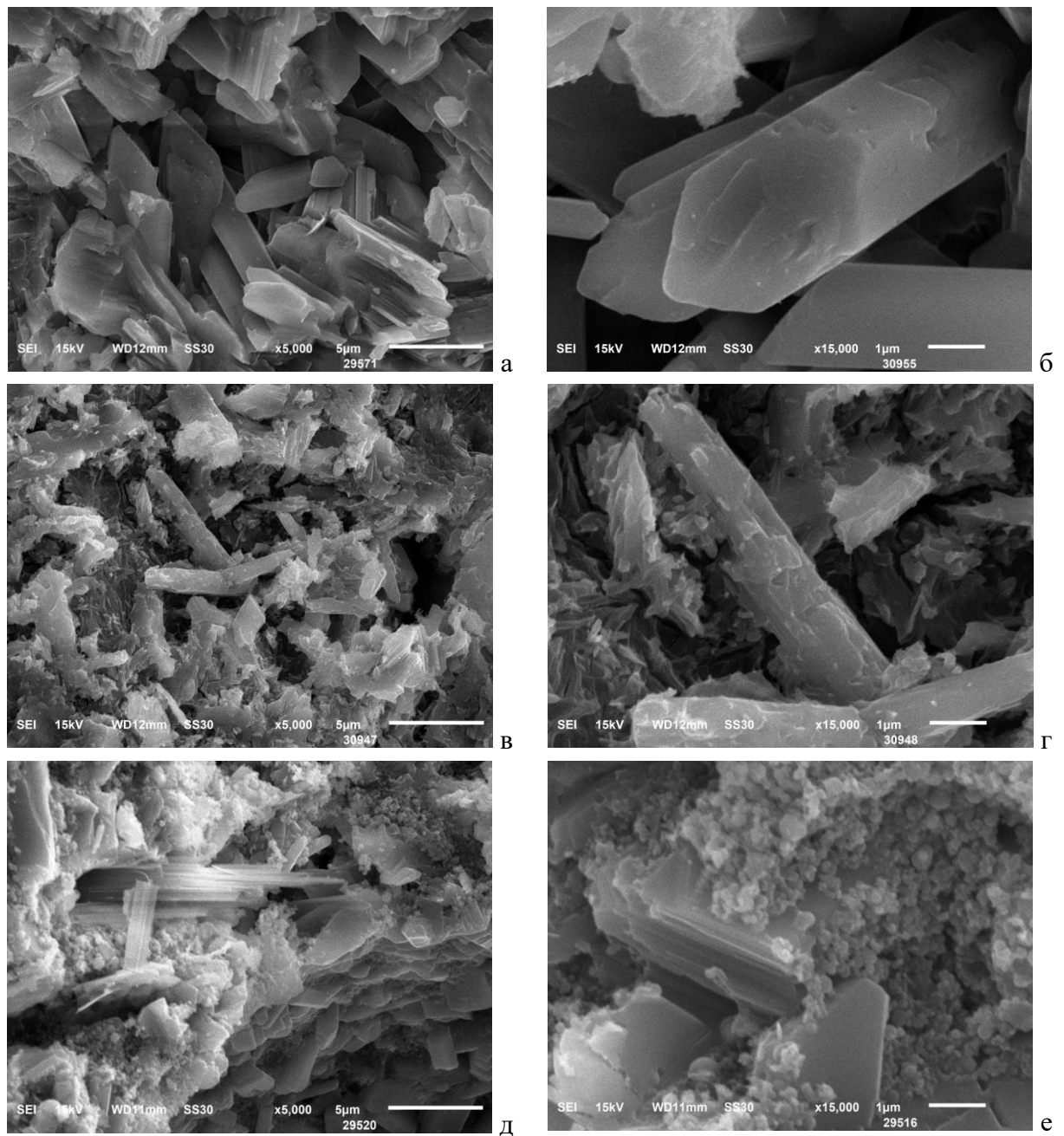


Рисунок 5.28 – Влияние вида цемента на структуру ГЦПВ, твердевшего 28 сут:

ПЦ – а, б; БПЦ – в, г; ССЦ – д, е

Увеличение: а, в, д – $\times 5\,000$; б, г, е – $\times 15\,000$

Таким образом, в ходе исследования было показано, что использование различных видов цементов и комплекса модифицирующих добавок в составах ГЦПВ оказывает большое влияние на структуру затвердевшего материала.

Исследования структуры комплексных составов ГЦПВ позволило определить, что при использовании в качестве цемента ССЦ формируется наиболее плотная структура, каркас которой составляют кристаллы двуводного сульфата кальция, между которыми располагаются гидратные новообразования цементного камня. Кристаллов этtringита не наблюдается.

Таким образом, мы можем прогнозировать большую прочность и водостойкость состава с ССЦ в сравнении с остальными составами, что и было доказано в ходе дальнейших исследований [188]¹³.

5.6 Выводы

1. Методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента изучено влияние модифицирующих добавок (водоредуцирующей, водоудерживающей, замедлителя схватывания, редиспергируемого полимерного порошка) на свойства ГЦПВ с различными видами цементов и АМД - микрокремнезем и метакаолин.

2. Установлено, что для ГЦПВ с ПЦ и АМД-метакаолин прочность при изгибе составляет 9,3 МПа, при сжатии 48,1 МПа, водопоглощение 1,2 %, водостойкость 0,99 и пористость 3,9 % достигаются при следующем содержании модификаторов – 0,19 % ГП; 0,40 % РПП; 0,64 % ЗС. Для ГЦПВ с ПЦ и АМД-микрокремнезем в присутствии комплекса добавок 0,22 % ГП; 0,36 % РПП и 0,61 % ЗС прочность при изгибе составляет 12,5 МПа, при сжатии 54,1 МПа, водопоглощение 0,3%, водостойкость 0,99 и пористость 1 %.

3. При замене замедлителя схватывания SikaRetarder-12 на эфир целлюлозы Mecellose FMC 7550 процессы гидратации и твердения замедляются, что приводит к росту значений пористости и водопоглощения и снижению прочности. Для состава ГЦПВ с БПЦ и АМД-метакаолин наилучшие показатели $R_{28,изг}$ – 9,3 МПа, $R_{28,сж}$ – 30,0 МПа, W_{28} – 9,2 %, K_{p28} – 0,9, P – 11,7 % достигнуты при модифицировании состава 0,2 % ГП, 0,33 %

¹³ Кашенкова Е.С., Аунг Чжо Ньсин, Потапова Е. Н. Влияние вида цемента на структуру гипсоцементного-пуццоланового вяжущего// Успехи в химии и химической технологии, 2022. Том 36. № 3(252). С. 76-78.

РПП и 0,34 % ЭЦ. В случае состава ГЦПВ с ССЦ при введении 0,3 % ГП, 0,25 % РПП и 0,3 % ЭЦ можно достичь $R_{28_{изг}} = 10,7$ МПа, $R_{28_{сж}} = 29,9$ МПа, $W_{28} = 7,8$ %, $K_{p28} = 0,9$, $\Pi = 9,9$ %.

4. Введение полипропиленовых волокон в матрицу композиционного гипсового вяжущего приводит к упрочнению системы и повышению эксплуатационных свойств гипсового композита. Модифицирование состава полипропиленового волокна привело к изменению структурных характеристик волокна, что обусловило повышение адгезии и стойкости волокон в матрице затвердевшего камня. Прочность гипсового композита при сжатии повысилась на 25 %, а при изгибе – в 1,5 раза. Водостойкость увеличилась с 0,94 до 0,98; коррозионная стойкость – с 0,93 до 0,96. Морозостойкость повысилась вдвое.

5. При введении добавки-замедлителя схватывания и твердения винной кислоты, помимо сроков схватывания следует обращать внимание и на прочность затвердевших вяжущих. В ранние сроки твердения добавление винной кислоты ведет к снижению прочности как при изгибе, так и при сжатии. При этом происходит замедление сроков схватывания от 2,0 мин до 40-50 мин для состава ГЦПВ с БПЦ и от 1,5 мин до 80-95 мин для состава ГЦПВ с ССЦ. В возрасте 28 сут составы, модифицированные 0,1-0,2 % винной кислоты, имеют прочность 35-37 МПа.

6. Составы ГЦПВ с модифицирующими добавками, согласно электронно-микроскопическому анализу, характеризуются плотной и прочной структурой, этtringита не наблюдается, кристаллы двугидрата сульфата кальция покрыты мелкими кристаллами гидросиликатов кальция. Такая структура способствует повышенной прочности и водостойкости.

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ВИДА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Ранее, в качестве гипсовой составляющей в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем использовали низкообжиговые вяжущие – α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которые выпускаются в промышленном масштабе при использовании природного сырья – гипсового камня. Существует многотоннажный отход промышленности – фосфогипс, который однако в настоящее время в промышленном масштабе практически не задействован [197]. Поэтому представляется интересным получение высокотемпературного вяжущего – ангидрита и использование его в составе композиционного ангидритцементно- пуццоланового вяжущего (АЦПВ). Для сравнения свойств полученного АЦПВ ангидритовое вяжущее получали также и из гипсового камня.

6.1 Получение ангидритового вяжущего из фосфогипса и гипсового камня

Ангидритовое вяжущее было получено из гипсового камня и фосфогипса путем обжига в муфельной печи при температурах 800, 850, 900 и 950 °С время изотермической выдержки составляло 1,5 ч. Также был проведен обжиг исходного гипсового сырья при температуре 400 °С. Полученное вяжущее было измельчено в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито 02.

На рентгенограмме продуктов обжига фосфогипса видны дифракционные отражения следующих минералов: безводного сульфата кальция (3,897; 3,515; 3,136 Å), полуводного сульфата кальция (6,0145; 3,012 Å) (рисунок 6.1). Дифракционные отражения, соответствующие полуводному сульфату кальция, наблюдаются только у фосфогипса, обожженного при 400°С.

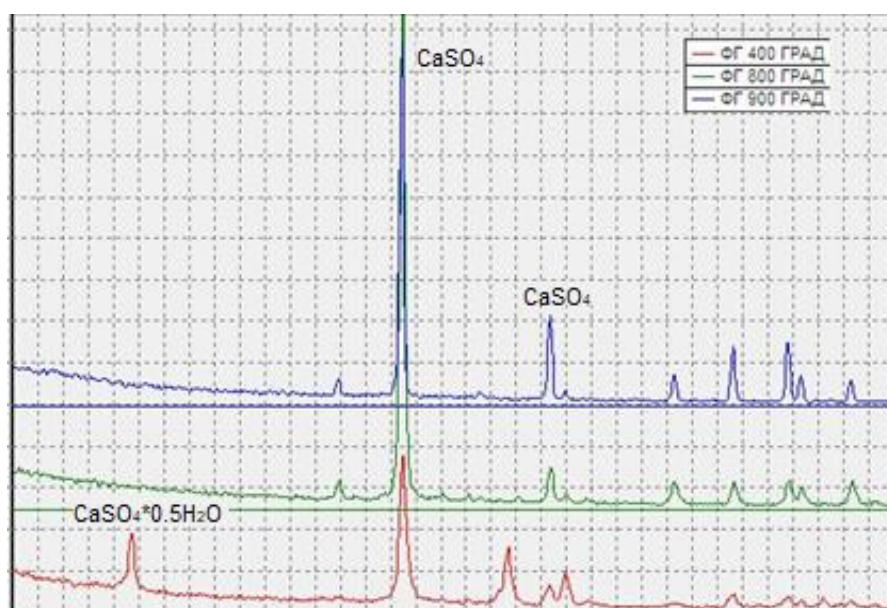


Рисунок 6.1 – Рентгенограмма продуктов обжига фосфогипса

На рентгенограмме продуктов обжига гипсового камня выделяются дифракционные отражения, присущие следующим минералам: гипсовый ангидрит CaSO_4 (3,495; 2.848 Å) и полуводный гипс (6,013; 3,012 Å). При этом стоит отметить, что фаза полугидрата присутствует только при температуре обжига 400°C, при этом интенсивность пиков невысокая, что косвенно свидетельствует о небольшом количестве минерала (рисунок 6.2).

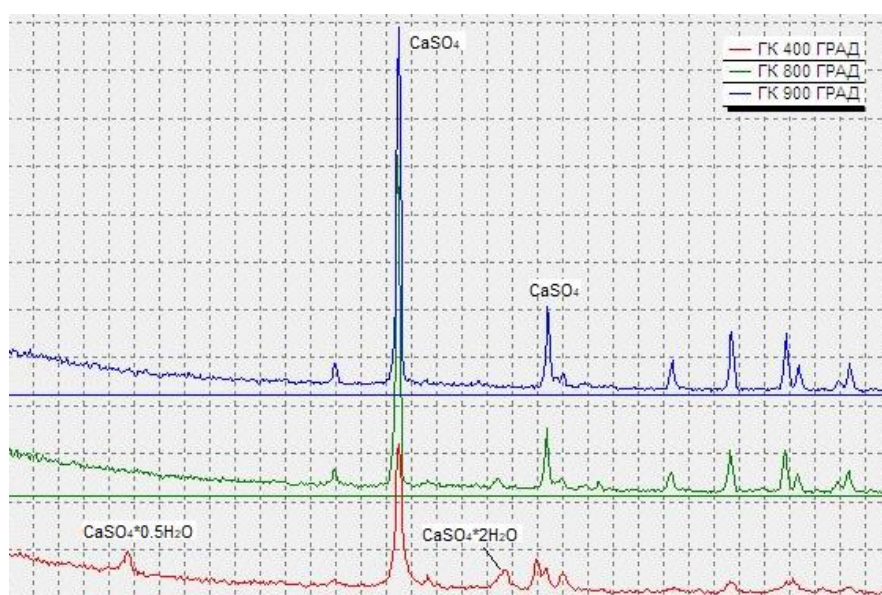
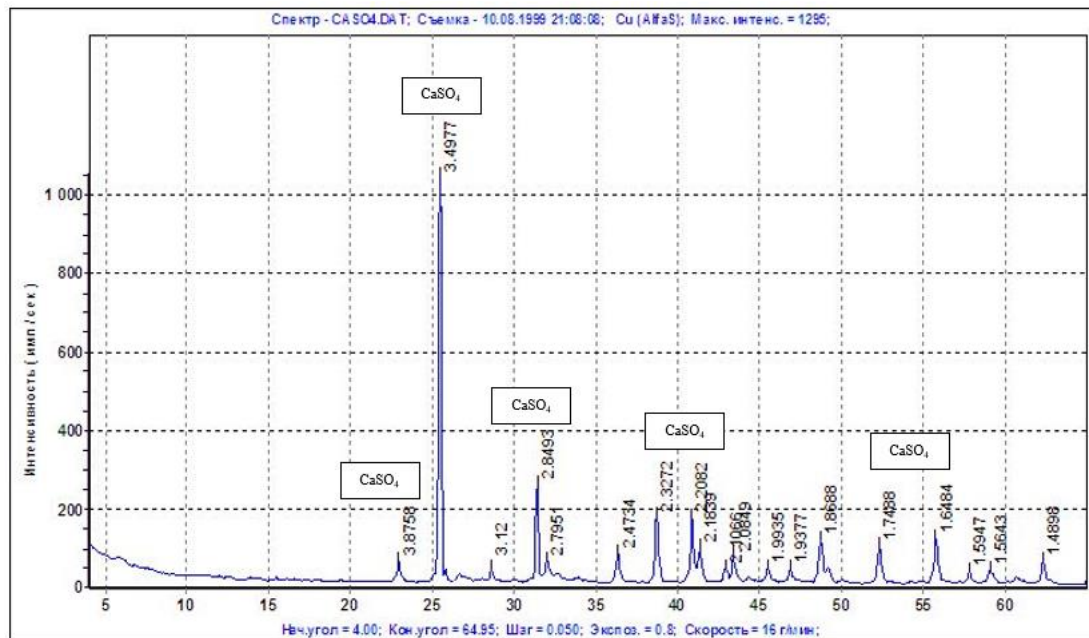
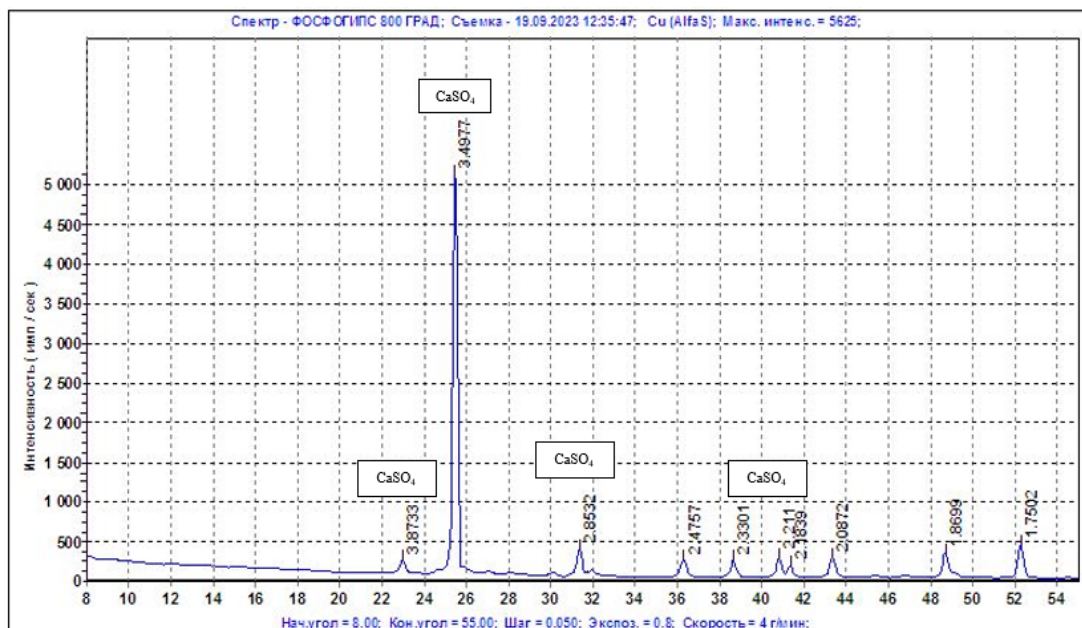


Рисунок 6.2 – Рентгенограмма продуктов обжига гипсового камня при различных температурах

Сравнение рентгенограмм ангидритового вяжущего, полученного из гипсового камня и фосфогипса (рисунок 6.3) показывает, что основная фаза – это безводный ангидрит CaSO_4 . Однако интенсивность дифракционных отражений разная, что может говорить о разности структуры.



а



б

Рисунок 6.3 – Рентгенограммы ангидритового вяжущего из гипсового камня – а; ангидритового вяжущего из фосфогипса – б

Для анализа формирующейся структуры ангидритовых вяжущих был проведен ИК-анализ (рисунок 6.4).

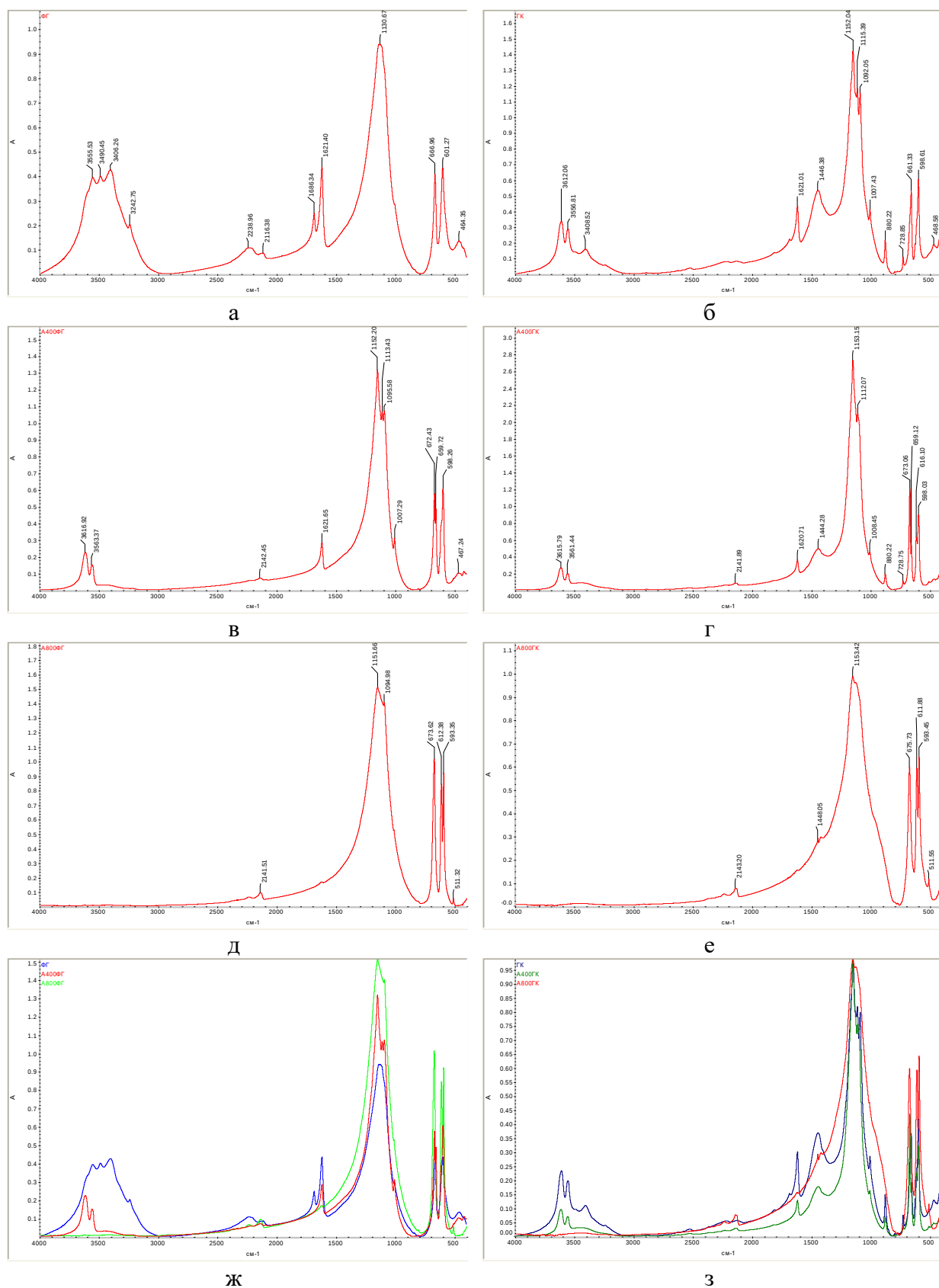


Рисунок 6.4 – Инфракрасные спектрограммы вяжущего, полученного из фосфогипса (а, в, д, ж) и гипсового камня (б, г, е, з); а, б – исходные составы; обожженные при 400 °С – в, г; при 800 °С – д, е

И хотя ИК спектры исходных материалов различаются между собой, но уже при обжиге при температуре 400 °С, а тем более, при 800 °С – кривые очень похожи. Поэтому можно предположить, что ангидритовое вяжущее из фосфогипса можно будет применять в составе ангидритцементно-пуццоланового вяжущего

6.2 Определение состава ангидритцементно-пуццоланового вяжущего

Для создания ангидритцементно-пуццоланового вяжущего (АЦПВ) использовали портландцемент ЦЕМ-1 42,5Н, активные минеральные добавки метакеолин и микрокремнезем и ангидритовое вяжущее, полученное из фосфогипса и гипсового камня.

Подбор оптимального количества метакеолина и микрокремнезема в составе АЦПВ с ангидритовыми вяжущими, полученными из фосфогипса и гипсового камня, проводили по методике [119]. Определение содержания СаО в суспензиях на основе цемента, обожженных при разных температурах гипсового камня, фосфогипса и активных минеральных добавок метакеолин и микрокремнезем показало, что независимо от температуры термической обработки гипсового камня и фосфогипса, составы с метакеолином имеют состав, мас. %: АВ – 53,33; ПЦ – 33,34; АМД 0 13,33; составы с микрокремнеземом, мас. %: АВ – 50,00; ПЦ – 31,25; АМД – 18,75 (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Составы АЦПВ [195]

№	АВ из фосфогипса	АВ из гипсового камня	ПЦ 42,5	АМД метакеолин	АМД микрокремнезем
21.	53,33%		33,34%	13,33%	
23.	50,00%		31,25%		18,75%
23.		53,33%	33,34%	13,33%	
24.		50,00%	31,25%		18,75%

Далее были составлены АЦПВ и изучены их свойства.

6.3 Свойства ангидритоцементно-пуццолановых вяжущих

Далее, для удобства отдельно приведены свойства АЦПВ с активными минеральными добавками метакеолин и микрокремнезем.

Свойства АЦПВ с добавкой метакеолин

Поскольку ангидритовые вяжущие получают при температурах до 1000 °С, то изучали свойства АЦПВ с ангидритовым вяжущим (АВ), полученным при температурах 400, 800, 850 и 900 °С.

С увеличением температуры обжига гипсового камня (ГК) с 400 до 900 °С, значения нормальной густоты вяжущего снижаются с 57,5 до 42,5 % (таблица 6.2). Для вяжущего с фосфогипсом (ФГ) сохраняется такая же тенденция, но водопотребность вяжущего несколько выше – для ФГ₄₀₀ НГ=62,5 %, а для ФГ₉₀₀ – 42,5 %.

Таблица 6.2 – Нормальная густота и сроки схватывания АЦПВ с АМД метакеолин

№	Температура обжига, °С	Вид гипсового материала	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
23.1	400	гипсовый камень	57,5	4,0	7,0
21.1	400	фосфогипс	62,5	6,5	14,5
23.2	800	гипсовый камень	52,5	60	более 180
21.2	800	фосфогипс	62,5	65	более 180
21.3	850	фосфогипс	42,5	55	более 180
23.3	850	гипсовый камень	40,0	50	более 180
21.4	900	фосфогипс	45,0	65	более 180
23.4	900	гипсовый камень	42,5	60	более 180

АЦПВ с АВ, полученным из ГК и ФГ, обожженных при 400 °С, характеризуются короткими сроками схватывания: начало 4,0-6,5 мин, конец – 7,0-14,5 мин. В то время как при обжиге при температуре 800 °С и более

сроки схватывания существенно удлиняются: начало составляет 50-65 мин, а окончание – более 180 мин.

Прочностные характеристики вяжущих на основе метакеолина приведены на рисунках 6.5-6.8.

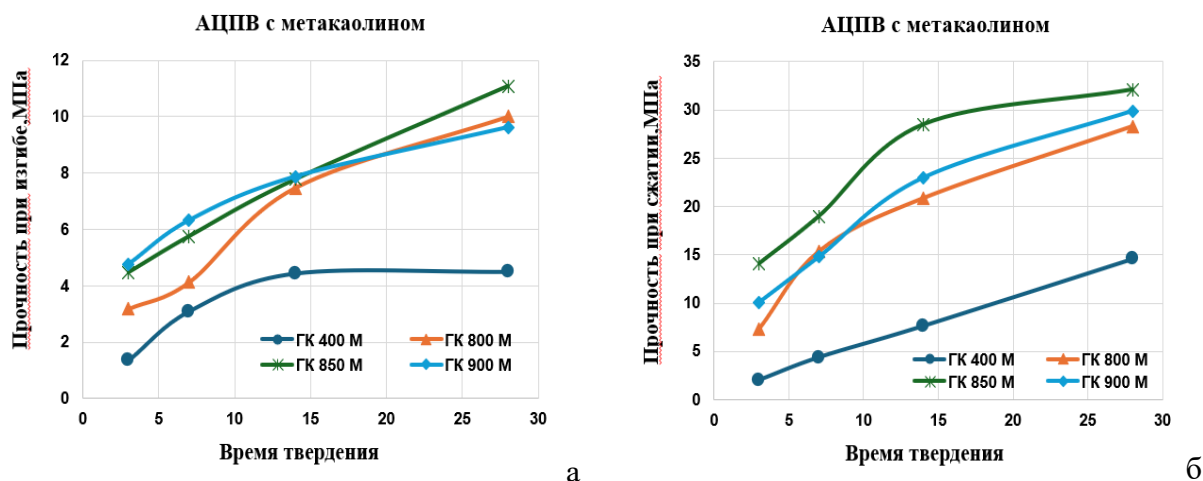


Рисунок 6.5 – Кинетика твердения АЦПВ с метакеолином при изгибе (а) и при сжатии (б). АВ из гипсового камня

АЦПВ в ранние сроки твердения (1 сут) практически не имеет прочности, а начиная с 3-х сут прочность начинает повышаться.

Согласно результатам сравнения, композиции, в которых используется ангидритовое вяжущее, полученное из гипсового камня, обладают самыми высокими показателями прочности. Важно учитывать температуру, при которой получено ангидритовое вяжущее. Наибольшей прочностью характеризуются составы, полученные при 800-850 °С (рисунок 6.6), что свидетельствует о том, температура термической обработки при получении ангидритового вяжущего играет большое значение.

Несколько по-иному протекает процесс твердения ангидритцементно-пуццоланового вяжущего с ангидритовым вяжущим, полученным из ФГ. Наибольшей прочностью при изгибе характеризуется состав с АЦПВ с ФГ₄₀₀. Повышение температуры обжига до 900 °С снижает прочностные показатели. Напротив, если до 14 сут твердения прочности примерно равны, то к 28 сут

наибольшее значение прочности характерно для составов АЦПВ с ангидритовым вяжущим, синтезированным при 850-900 °С (рисунок 6.7).

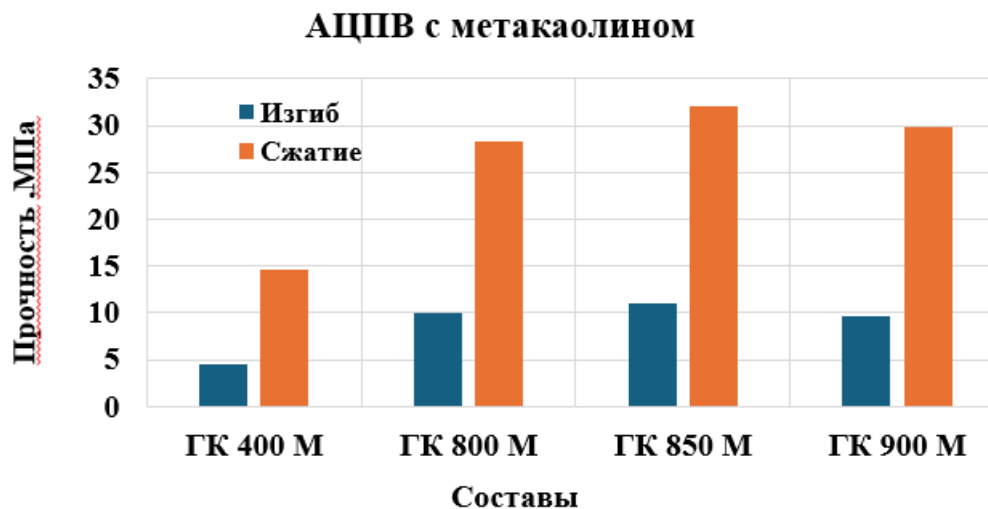


Рисунок 6.6 – Прочность составов АЦПВ с метаксаолином после 28 сут твердения. АВ из гипсового камня

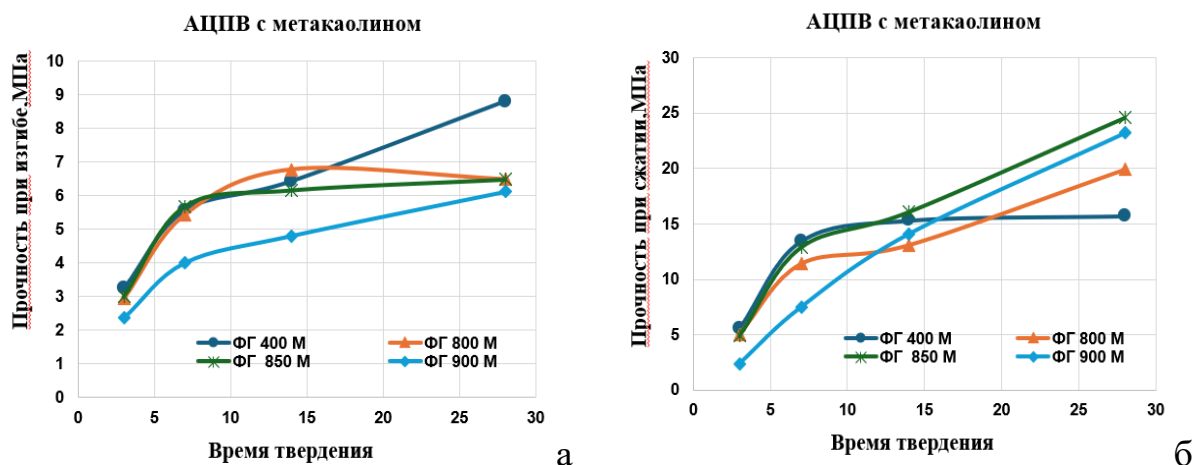


Рисунок 6.7 – Кинетика твердения АЦПВ с метаксаолином при изгибе (а) и при сжатии (б). АВ из фосфогипса

Если сравнивать прочностные показатели АЦПВ с ангидритовым вяжущим, полученным из ГК и ФГ, то видно (рисунок 6.8), что вяжущие из фосфогипса уступают по прочности [198, 199]^{14 15}

¹⁴ Аунг Чжо Ньейн. Состав и свойства ангидритцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н / Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXV Междунар. Науч.-прак. Конфер. студентов и молодых ученых. В 2 томах. Том 1 / ТПУ. – Томск : Изд-во ТПУ, 2024. – С. 37-38.

¹⁵ Аунг Чжо Ньейн. Исследование состава и структуры водостойких гипсовых вяжущих / Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Том 38. – № 2. – С. 37-39.

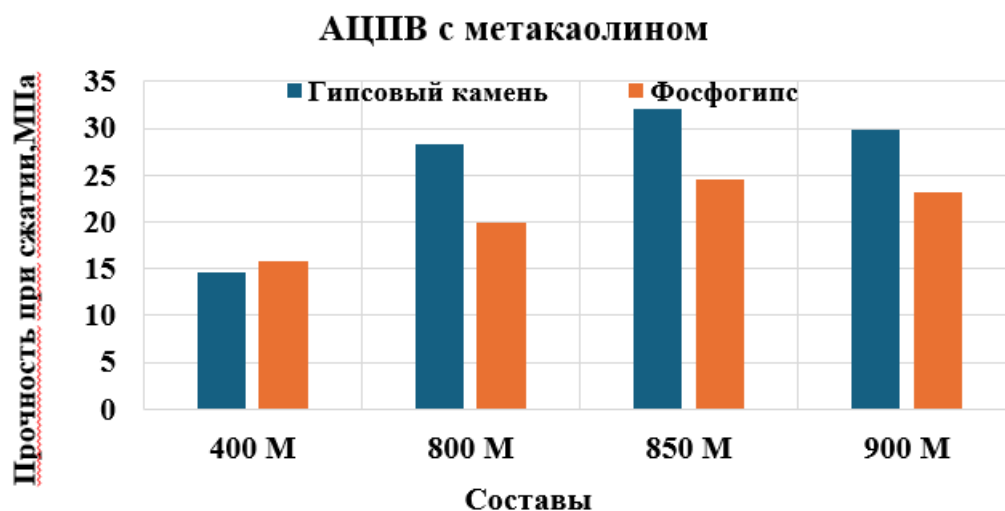


Рисунок 6.8 – Прочность составов АЦПВ после 28 сут твердения.
Ангидритовое вяжущее получено из гипсового камня (а) и фосфогипса (б)

Так, если прочность при сжатии АЦПВ_{ГК} в возрасте 28 сут достигает 32,1 МПа, то АЦПВ_{ФГ} – только 24,6 МПа, что вероятно может быть связано с наличием примесных элементов, в первую очередь P_2O_5 , который замедляет процессы схватывания и твердения вяжущего.

Свойства АЦПВ с добавкой микрокремнезем

Для АЦПВ с активной минеральной добавкой микрокремнезем характерны несколько более низкие значения водопотребности по сравнению с АМД метаксаолин (таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Нормальная густота и сроки схватывания АЦПВ с АМД микрокремнезем

№	Температура обжига, °С	Вид гипсового материала	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
22.1	400	Фосфогипс	54	4,5	10,5
24.1	400	Гипсовый камень	57	2,5	7,5
22.2	800	Фосфогипс	48	25,5	более 180
24.2	800	Гипсовый камень	50	16	более 180

Это, в первую очередь, связано с различной дисперсностью и разным составом активных минеральных добавок, о чем уже было сказано в Главе 3.

Сроки схватывания различаются для составов, полученных при 400 и 800 °С. Для ангидритовых вяжущих, полученных при 400 °С, конец схватывания составляет 7,5-10,5 мин, в то время как для вяжущих, синтезированных при 800 °С – более 180 мин.

Твердение ангидритоцементно-пуццоланового вяжущего с АМД микрокремнеземом несколько отличается от твердения вяжущего с метакеолином (рисунок 6.9).

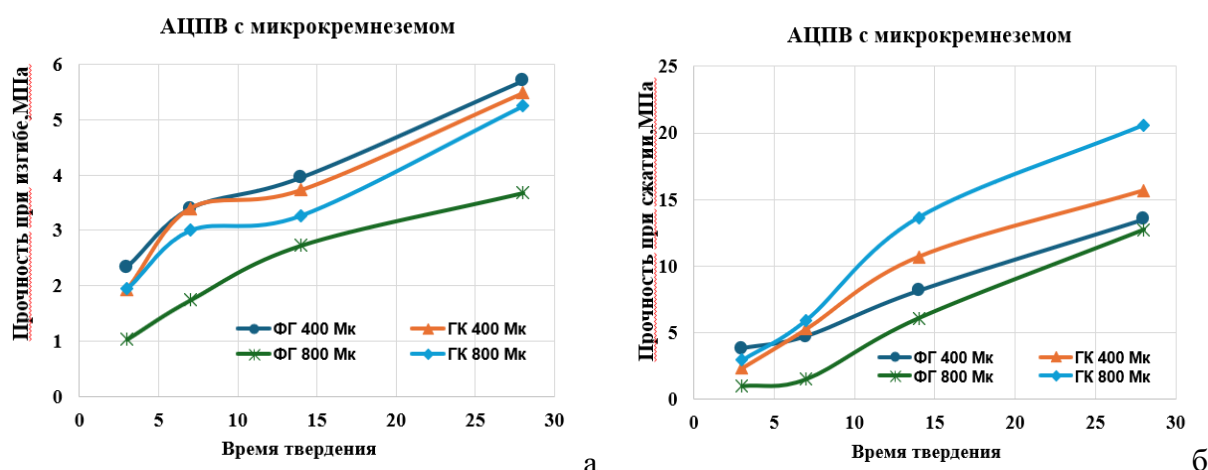


Рисунок 6.9 – Кинетика твердения АЦПВ с микрокремнеземом при изгибе (а) и при сжатии (б)

Максимальной прочностью при изгибе во все сроки твердения характеризуются составы с ангидритовым вяжущим, полученным из фосфогипса при 400 °С (5,7 МПа на 28 сут), а минимальной – из фосфогипса при 800 °С (3,7 МПа). Для АЦПВ с АВ из гипсового камня прочности близки.

Наибольшую прочность при сжатии имеют составы на основе АЦПВ с АВ из гипсового камня, причем более высокие значения у состава с ГК₈₀₀ – 20,6 МПа в 28 сут (рисунок 6.10).

Сравнивая прочностные показатели АЦПВ с метакеолином и микрокремнеземом следует отметить, что бо́льшая прочность образцов с метакеолином может быть обусловлена большей активностью метакеолина как активной минеральной добавки. Различия в прочностях образцов могут быть связаны с разным минералогическим составом использованных

гипсовых вяжущих. В составе обожженного фосфогипса отмечается большее количество дигидрата и полугидрата сульфата кальция по сравнению с образцом на основе гипсового камня.

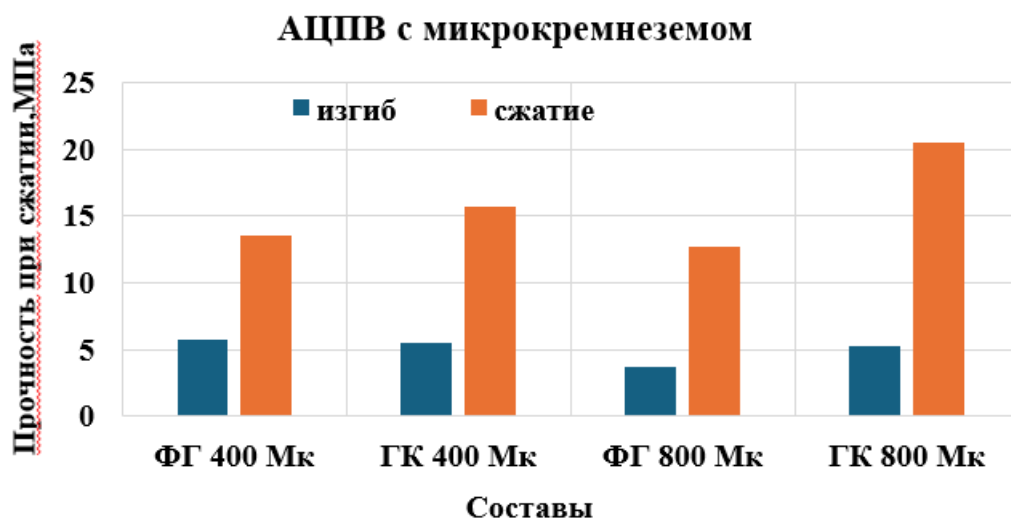


Рисунок 6.10 – Прочность составов АЦПВ с микрокремнеземом после 28 сут твердения

Различная прочность образцов на основе гипсовых компонентов, которые были обожжены при различных температурах, можно объяснить следующим: когда композиции на основе гипса гидратируются при температуре 400°C, гипсовый компонент представлен быстро схватывающимся и быстротвердеющим строительным гипсом, при этом при затворении АЦПВ водой, цемент и полугидрат сульфата кальция начинает взаимодействовать одновременно. В композициях на основе АЦПВ ангидрит, полученный при высокой температуре, гидратируется значительно медленнее, чем строительный гипс. Это подтверждается более высокой прочностью образцов из вяжущих, обожженных при 800 °C, на сроке в 6 мес.

6.4 Влияние пластифицирующей добавки на свойства ангидритоцементно-пуццоланового вяжущего

Для повышения прочностных показателей ангидритоцементно-пуццолановых вяжущих вводили пластифицирующую добавку Melflux 5581 в различном количестве. Количество пластификатора подбирали таким образом,

чтобы нормальная густота всех исследуемых составов была 48 % (как минимальная для изученных составов).

Снижение водопотребности вяжущего должно привести к уменьшению пористости АЦП-камня, а снижение пористости должно повышать прочностные показатели системы. Для составов АЦПВ без пластификатора, наибольшую прочность имели составы с активной минеральной добавкой метакеолин (рисунок 6.11).

В присутствии пластифицирующей добавки АЦПВ твердеет медленнее – в возрасте 1 и 3 сут прочности почти нет. К 7 сут твердения прочность при изгибе изменяется от 2,8 до 6,1 МПа. Меньшей прочностью характеризуются составы, полученные при 800 °С. Наибольшей прочностью при изгибе в возрасте 28 сут 9,0 МПа характеризуется состав АЦПВ с ГК₈₀₀ с метакеолитом, а наименьшей 4,9 МПа состав ГК₄₀₀ с метакеолитом.

Для прочности при сжатии характерны другие тенденции. В возрасте 7 сут прочность при сжатии изменяется от 1,1 МПа (состав АЦПВ с ФГ₄₀₀ с метакеолитом) до 11,7 МПа (состав АЦПВ с ФГ₈₀₀ с метакеолитом). И эта же тенденция сохраняется и к 28 сут.

В целом для АЦПВ с метакеолитом температура обжига гипсового камня не сильно влияет на прочностные показатели, в то же время для фосфогипса лучшая температура обжига составляет 800 °С. Для ангидритцементно-пуццоланового вяжущего с микрокремнеземом гипсовое вяжущее и фосфогипс лучше обжигать при 800 °С (рисунок 6. 12).

Если сравнивать прочностные характеристики АЦПВ без и с введением пластифицирующей добавки, то видно (рисунок 6.13), что в присутствии пластификатора прочность повышается.

Прочность образцов на основе фосфогипса, обожженного при 400°С, в среднем повысилась на 8,7 % при изгибе и на 7,7 % при сжатии; при 800 °С разница составила 11,4 % при изгибе и 18,1% при сжатии. Для образцов из гипсового камня повышение прочности составило: при 400°С – 19,3% при изгибе и 3,2 % при сжатии; при 800°С – 16,9 % при изгибе и 9 % при сжатии.

Далее определяли водостойкость (коэффициент размягчения) ангидритоцементно-пуццолановых вяжущих, твердевших 28 сут без введения и с введения пластифицирующей добавки (таблица 6.4).

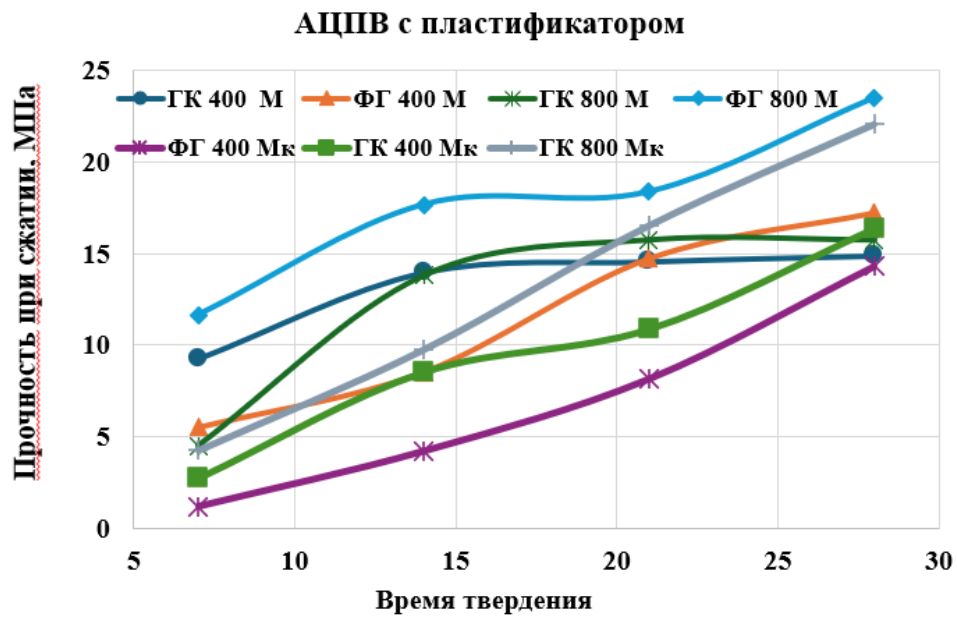
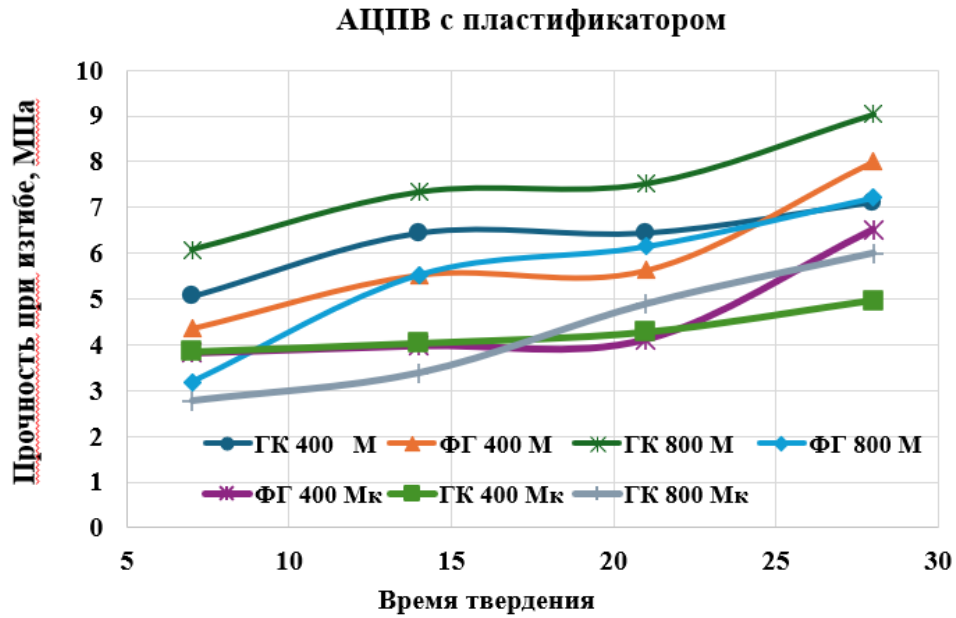


Рисунок 6.11 – Кинетика твердения АЦПВ с пластифицирующей добавкой

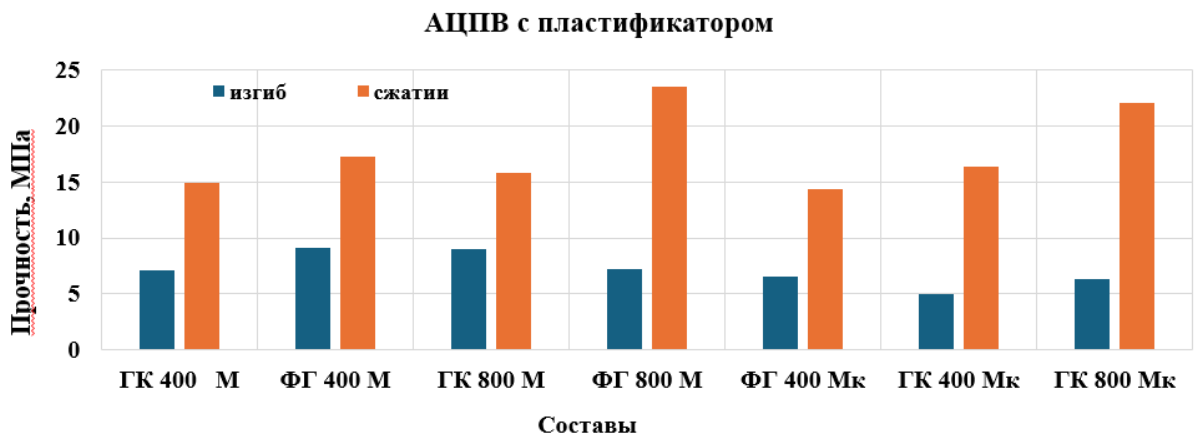


Рисунок 6.12 – Прочность составов АЦПВ с пластифицирующей добавкой.
28 сут твердения

Если сравнивать прочностные характеристики АЦПВ без и с введением пластифицирующей добавки, то видно (рисунок 6.13), что в присутствии пластификатора прочность повышается.

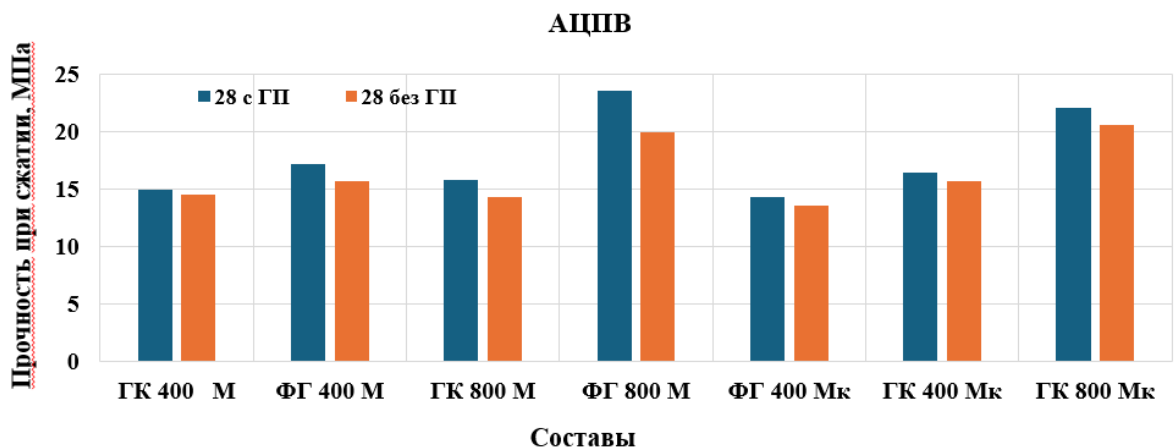


Рисунок 6.13 – Прочность при сжатии составов АЦПВ с различными ангидритовыми вяжущими

Полученные результаты показывают, что только в присутствии пластифицирующей добавки коэффициент размягчения всех составов больше 0,8, что позволяет считать разработанные ангидритоцементно-пущолоановые вяжущие водостойкими.

Таблица 6.4 – Водостойкость ангидритоцементно-пущолаановых вяжущих

Состав	Температура обжига, °С	Вид гипсового материала	Водостойкость, коэффициент размягчения Кр	
			без ГП	с ГП
23.1	400	гипсовый камень	0,70	0,79
21.1	400	фосфогипс	0,74	0,80
23.2	800	гипсовый камень	0,78	0,81
21.2	800	фосфогипс	0,76	0,80
21.3	850	фосфогипс	0,83	0,85
23.3	850	гипсовый камень	0,88	0,89
21.4	900	фосфогипс	0,89	0,90
23.4	900	гипсовый камень	0,90	0,92
22.1	400	Фосфогипс	0,70	0,78
24.1	400	Гипсовый камень	0,72	0,81
22.2	800	Фосфогипс	0,79	0,84
24.2	800	Гипсовый камень	0,80	0,85

6.5 Структура ангидритоцементно-пущолаанового вяжущего

Изучена микроструктура затвердевшего ангидритоцементно-пущолаанового вяжущего в возрасте 28 сут твердения.

Структура затвердевшего ангидритоцементно-пущолаанового вяжущего на основе ГК₄₀₀ и метакаолина (рисунок 6.14) довольно плотная с мелкими (5-7 мкм) кристаллами дигидрата сульфата кальция. Однако очень много кристаллов дигидрата и меньшего размера – до 2 мкм. Торцы кристаллов имеют не правильную форму – как будто продолжают расти.

Гидросиликаты кальция скорее всего представлены затвердевшим гидросиликатным гелем. Игольчатых кристаллов этtringита практически не наблюдается. Изредка встречаются единичные кристаллы длиной до 0,5 мкм и толщиной – менее 50 нм.

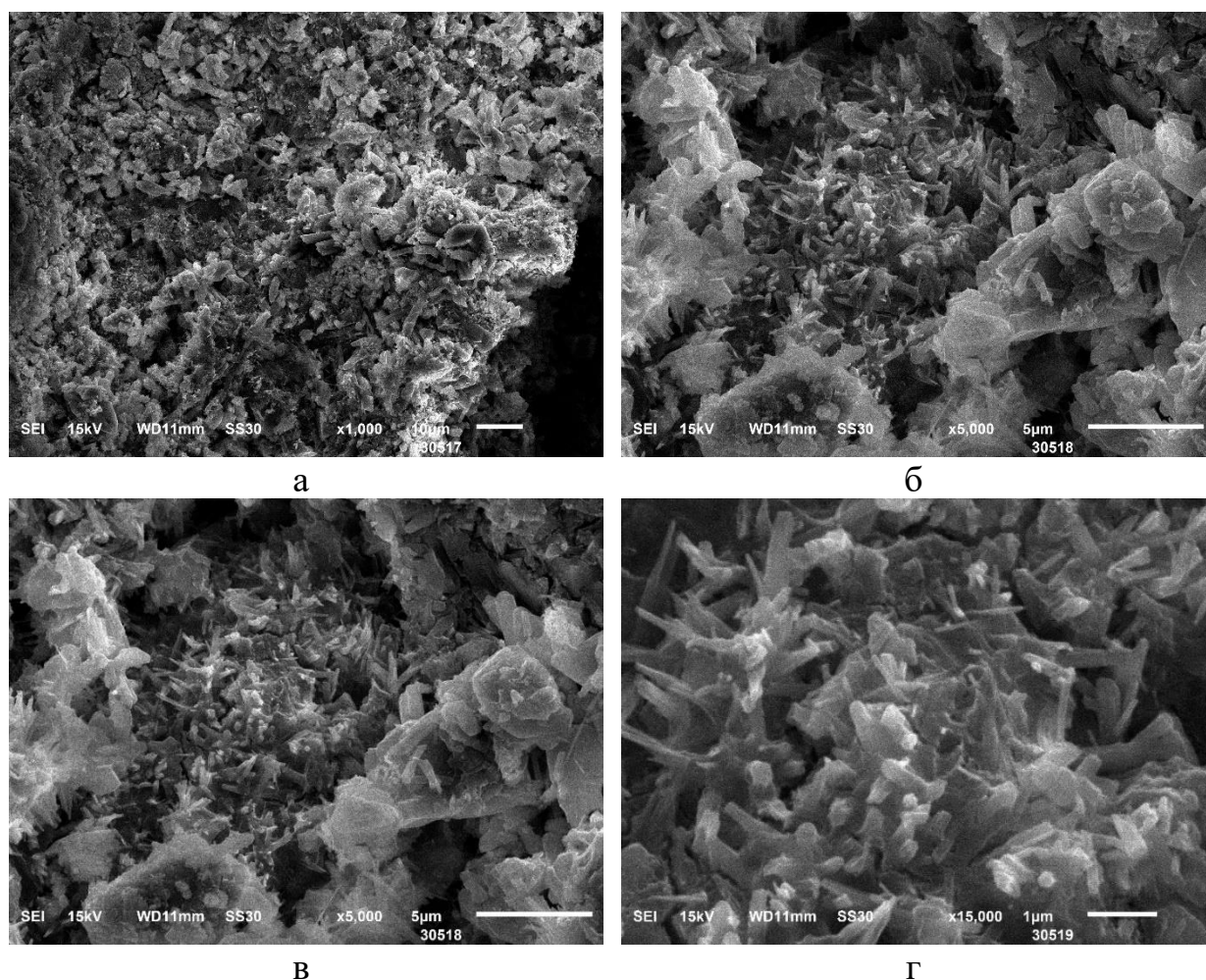


Рисунок 6.14 – Структура АЦПВ на основе метакаолина и ГК₄₀₀, 28 сут.

Увеличение: а – $\times 1000$; б – $\times 5000$; в – $\times 5000$; г – $\times 15000$

Для АЦПВ с ГК₈₀₀ и метакаолином (рисунок 6.15) также характерна плотная структура. Однако изредка появляются скопления волокнистых игольчатых кристаллов, не похожих на эттрингит размером порядка 5-10 мкм и диаметром 0,1 мкм и менее. Кристаллы дигидрата сульфата кальция более мелкие – длина – 2-3 мкм, толщина – менее 0,5 мкм.

В образце АЦПВ на основе ФГ₄₀₀ (рисунок 6.16) отмечается уже менее плотная структура. Присутствует значительное количество игольчатых кристаллов длиной 5-10 мкм и толщиной 0,2-0,3 мкм.

Структура АЦПВ с ФГ₈₀₀ и метакаолином (рисунок 6.17) еще менее спаянная, волокнистые кристаллы занимают довольно большую поверхность.

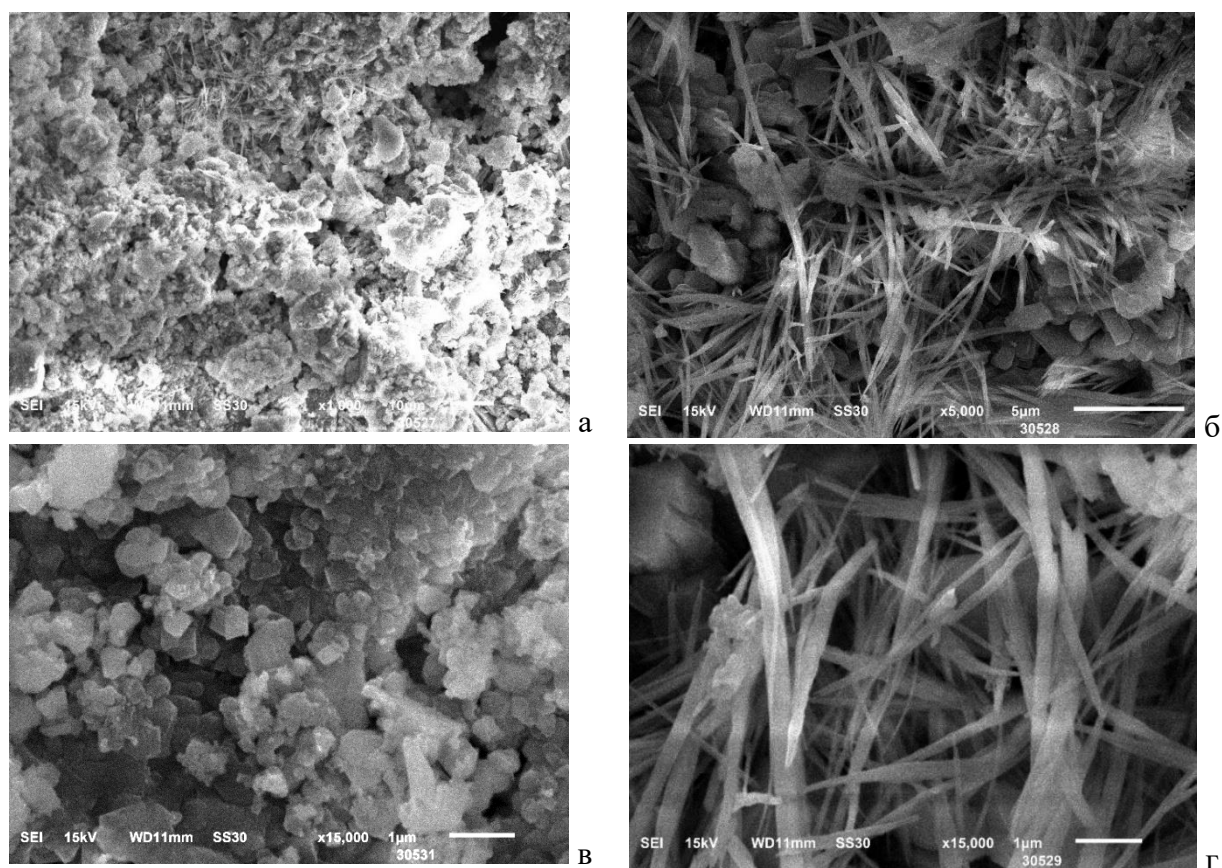


Рисунок 6.15 – Структура АЦПВ на основе метакаолина и ГК₈₀₀, 28 сут. Увеличение: а – $\times 1000$; б, в – $\times 5000$; г – $\times 15000$

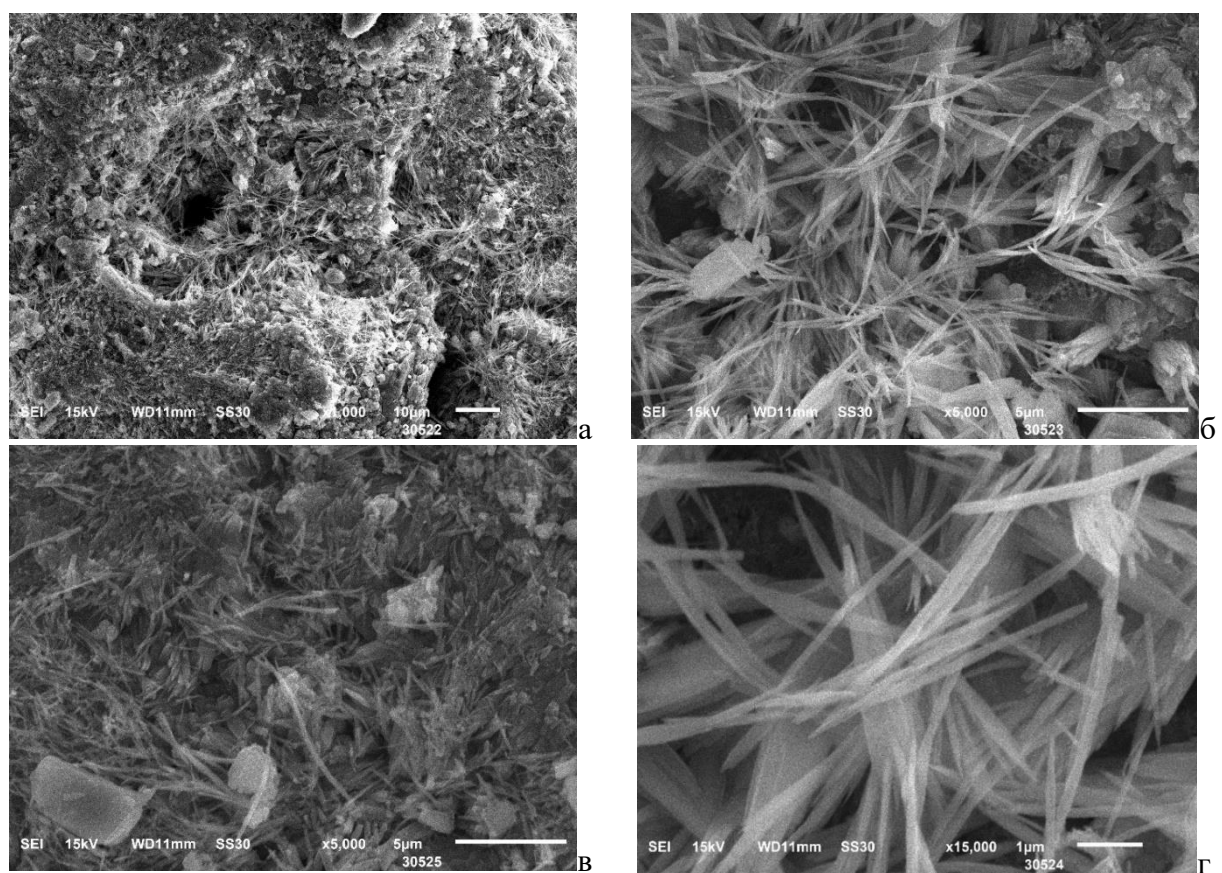


Рисунок 6.16 – Структура АЦПВ на основе метакаолина и ФГ₄₀₀, 28 сут. Увеличение: а – $\times 1000$; б, в – $\times 5000$; г – $\times 15000$

В присутствии пластифицирующей добавки микроструктура немного изменяется (рисунок 6.18). Структура АЦП камня с АВ из фосфогипса плотная, кристаллы дигидрата сульфата кальция имеют размер 2-5 мкм, кристаллы этtringита и гидросиликаты кальция не видны, имеются единичные кристаллы этtringита размером менее 1 мкм (рисунок 6.18 а, б).

Микроструктура АЦП камня с АВ из гипсового камня также плотная. Кристаллы двуводного сульфата кальция короткие, имеют размер 3-4 мкм (рисунок 6.18 в, г). Четко прослеживаются выкристаллизовавшиеся кристаллы гидросиликатов кальция.

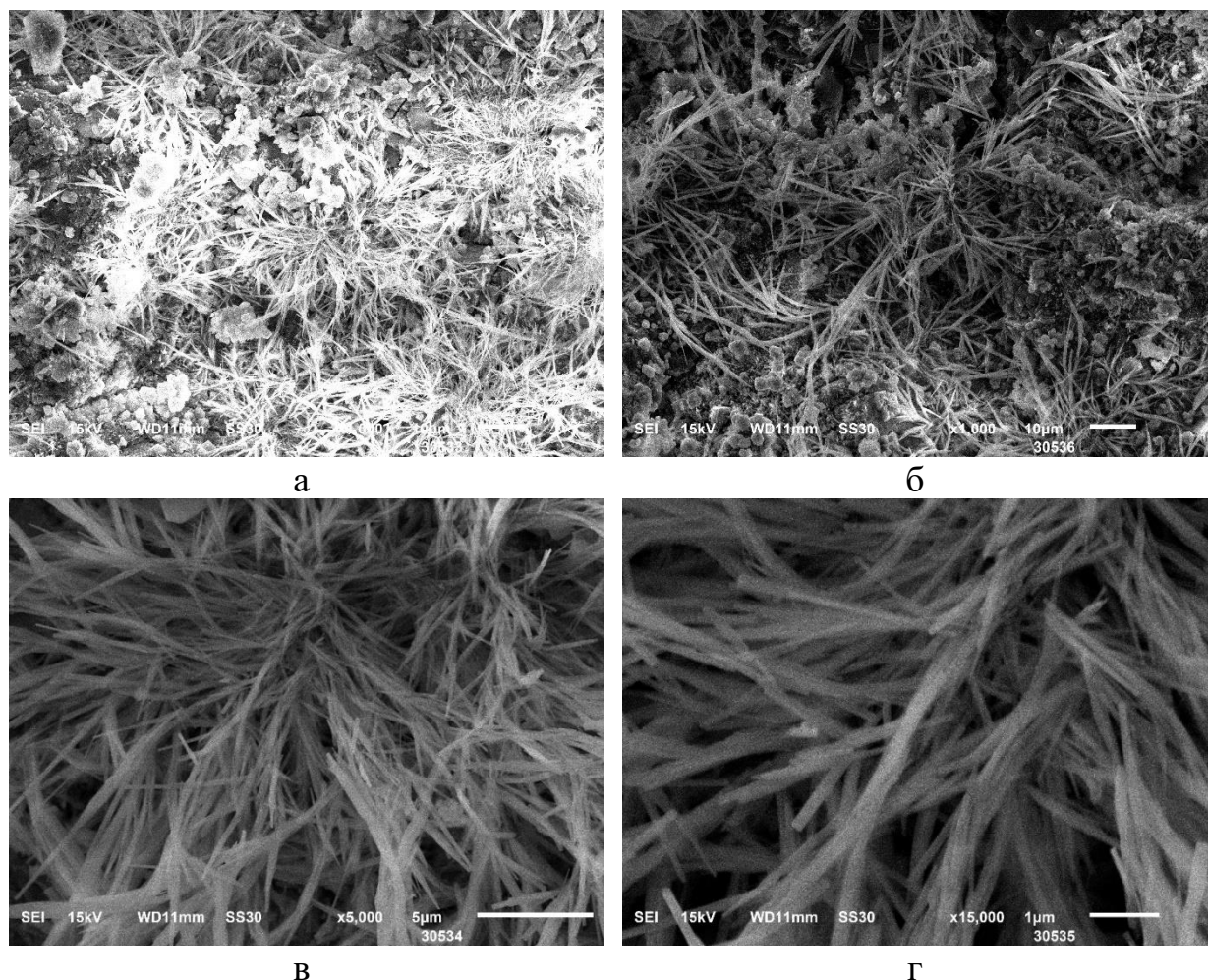


Рисунок 6.17 – Структура АЦПВ на основе метакеолина и ФГ₈₀₀, 28 сут.

Увеличение: а, б – $\times 1000$; в – $\times 5000$; г – $\times 15000$

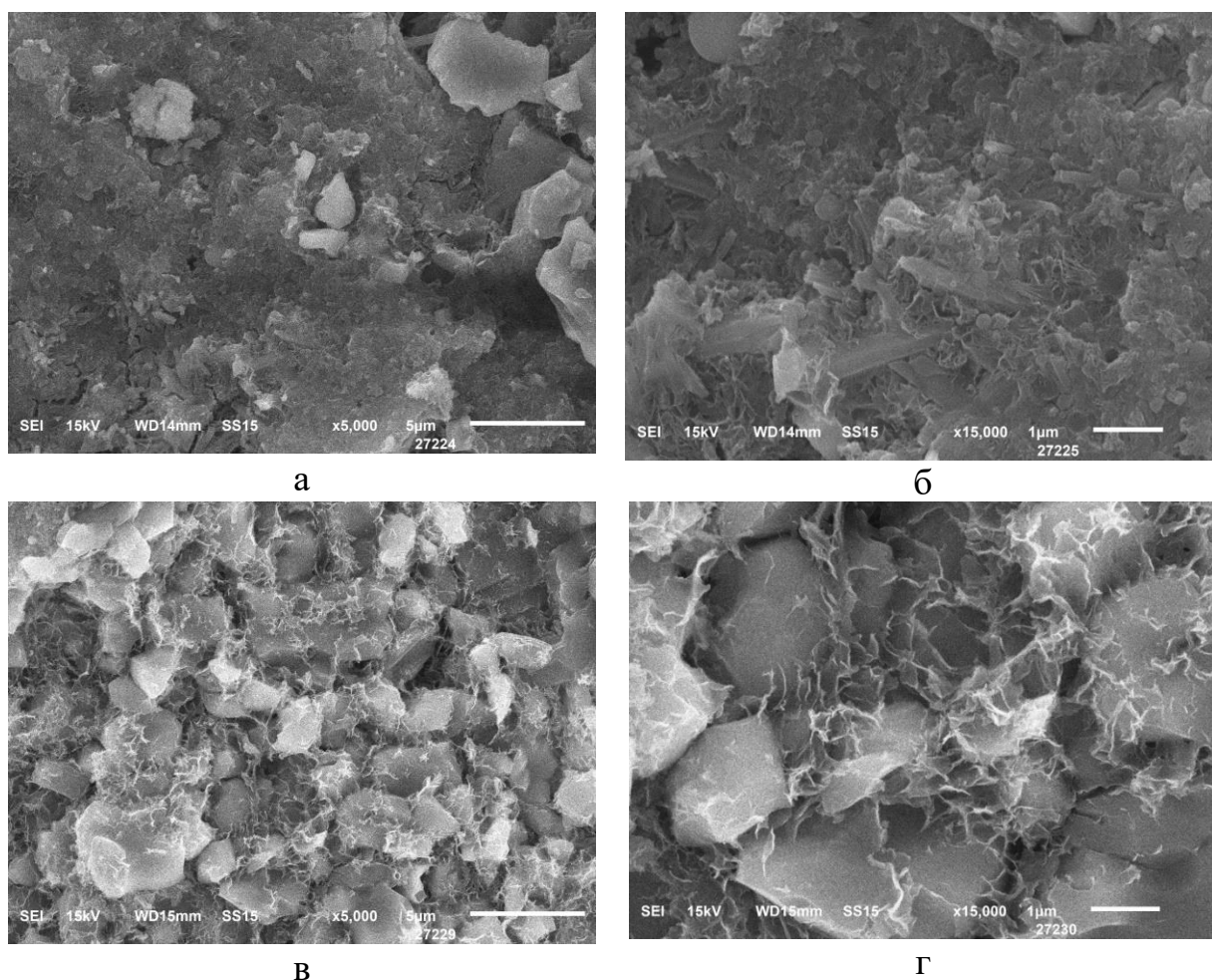


Рисунок 6.18 – Структура модифицированного ангидритоцементно-пуццоланового вяжущего с пластификатором на основе из ангидритового вяжущего фосфогипса (а, в) и из гипсового камня (с, г)

6.6 Выводы

1. Ангидритовое вяжущее было синтезировано из природного гипсового камня и фосфогипса, обожженных при температурах 400, 800, 850 и 900 °С. Наибольшие прочностные показатели характерны для АЦПВ, на основе ангидритового вяжущего, полученного при 800–850 °С.

2. Разработаны составы ангидритоцементно-пуццоланового вяжущего на основе ангидритового вяжущего, полученного из гипсового камня и фосфогипса, портландцемента и АМД – метакеолина и микрокремнезема. Состав АЦПВ с метакеолином, мас. %: АВ₈₀₀ - 53,33; ПЦ - 33,35; АМД - 13,35; состав АЦПВ с микрокремнеземом, мас. %: АВ₈₀₀ - 50,00; ПЦ - 31,25; АМД - 18,75.

3. Составы АЦПВ обуславливают разную водопотребность для получения теста нормальной густоты. Повышение температуры обжига с 400 до 900 °С, как ГК, так и ФГ, ведет к снижению значений нормальной густоты. Для АЦПВ с АМД метакаолин для АВГК НГ уменьшается с 57,5 до 42,5 %, а для АВ_{ФГ} – с 62,5 до 42,5 %. В случае АМД микрокремнезем различие в значениях не столь существенно – для АВ_{ГК} – с 57 до 50 %, для АВ_{ФГ} – с 54 до 48 %.

4. АЦПВ с АВ, полученным из ГК и ФГ, обожженных при 400 °С, характеризуются короткими сроками схватывания: начало 4,0-6,5 мин, конец – 7,0-14,5 мин. В то время как при обжиге при температуре 800 °С и более сроки схватывания АЦПВ существенно удлиняются: начало составляет 50-65 мин, а окончание – более 180 мин. Это подтверждает тот факт, что при температуре обжига 400 °С ангидритовое вяжущее представляет собой смесь растворимого ангидрита и полугидрата сульфата кальция, в то время как при температуре 800 °С получается вяжущее, содержащее только ангидрит.

5. Для протекания процессов гидратации и твердения АЦПВ не требуется наличие активатора твердения. Установлено, что прочность как при изгибе, так и при сжатии АЦПВ зависит от температуры получения ангидритового вяжущего. Наибольшей прочностью (при изгибе – 6,5-11,1 МПа и при сжатии – 24,6-32,1 МПа) характеризуются составы с ангидритовым вяжущим, полученным при 800-850 °С. При этом ангидритовые вяжущие, полученные из фосфогипса, уступают по прочности вяжущим, полученным из гипсового камня, что вероятно связано с наличием примесных элементов, в первую очередь Р₂О₅, который замедляет процессы схватывания и твердения цемента.

6. Введение пластифицирующей добавки к АПЦВ ведет к снижению водо-твердого отношения, что в свою очередь способствует снижению пористости, уплотнению затвердевшего материала, повышению прочности и водостойкости.

ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЛЕГКОГО ПЕНОБЕТОНА И ШТУКАТУРНЫХ СУХИХ СМЕСЕЙ

7.1 Разработка составов легкого пенобетона

Проведены исследования по разработке состава легкого бетона на основе минерального вяжущего и мелкодисперсных легковесных минеральных наполнителей для облегченных стеновых перегородок.

В качестве минерального вяжущего были выбраны разработанные составы ГЦПВ с активными минеральными добавками трепел и метакаолин. Для приготовления ГЦПВ использовали гипсовое вяжущее Г-5 Б II (Кнауф Гипс), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (филиал «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровском), трепел (Мурачевское месторождение, Калужская обл.), метакаолин (Журавлиный Лог, ООО «Пласт-Рифей»).

Разработаны составы ГЦПВ, мас. %:

- гипсовое вяжущее – 50,0; портландцемент – 31,25; трепел – 18,75;
- гипсовое вяжущее – 57,15; портландцемент – 35,71; метакаолин – 7,14.

В качестве мелкодисперсных легковесных минеральных наполнителей использовали гранулированное пеностекло с насыпной плотностью 70, 250-270 и 340 кг/м³ (таблица 7.1).

Определение пуццоланической активности различных фракций пеностекла «ускоренным» методом по ГОСТ Р 56593-2015 [200] показало, что пеностекло нельзя отнести к активным добавкам: фракция 340 – 3,5 мг/г добавки; фракция 270 – 3,1 мг/г добавки и фракция 70 – 9,85 мг/г добавки.

Были составлены гипсоцементно-пуццолановые вяжущие с трепелом и метакаолином. Пеностекло вводили в ГЦПВ в различном количестве от массы вяжущего (х частей на 1 часть ГЦПВ). Составы композиции «ГЦПВ – пеностекло» представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.1 - Технические характеристики гранулированного пеностекла

Свойства	Наименование пеностекла			
	Ед. изм.	PG 270	PG 340	PG 70
Фракционный состав	мм	0,25-0,5	0,1-0,3	0,07-0,15
Насыпная плотность	кг/м ³	270	340	70
Истинная (кажущаяся) плотность	г/см ³	0,6	0,65	0,07
Влага поверхностная, не более	%	0,5	0,5	0,5
Теплопроводность	Вт/м К	0,065	0,070	0,055
Температура размягчения	°С	900	900	900
рН водной вытяжки (10% суспензия)		7-8	7-8	7-8

Таблица 7.2 – Составы композиции «ГЦПВ – пеностекло»

Составы	Составы (частей на 1 часть ГЦПВ)			
	ГЦПВ	Пеностекло		
		PG 340	PG 270	PG 70
25	1	-	-	-
26	1	-	-	2
27	1	-	-	3
28	1	-	-	4
29	1	-	2	-
30	1	-	3	-
31	1	-	4	-
32	1	2	-	-
33	1	3	-	-
34	1	4	-	-
35	1	1/2	-	1/2
36	1	1	-	1
37	1	1	-	2
38	1	-	1/2	1/2
39	1	1	-	1,5
40	1	-	1	1,5
41	1	-	1	2
42	1	-	2	1,5

Изучены такие свойства композитов, как водопотребность, сроки схватывания вяжущего (начало и конец), плотность затвердевшего вяжущего

и прочность при изгибе и сжатии на 28 сут твердения (на малых образцах 1х1х3 см). Результаты исследований приведены в табл.7.3 и 7.4.

Таблица 7. 3 – Свойства композиции «ГЦПВ (АМД – трепел) – пеностекло»

Состав	Водо- потребность, %	Сроки схватывания, мин		Прочность 28 сут, МПа		Плотность, кг/м ³
		начало	конец	при изгибе	при сжатии	
25т	64,0	2	4	4,8	21	1 525
26т	55,6	3	4	3,9	3,2	560
27т	63,0	5	7	1,8	1,0	530
28т	76,3	6	9	1,5	0,9	430
29т	37,3	4	6	1,5	0,9	660
30т	41,0	6	7	1,2	0,7	490
31т	44,6	7	9	0,9	0,5	460
32т	37,3	4	6	2,7	1,1	690
33т	40,0	5	7	1,0	0,7	630
34т	44,0	7	9	1,0	0,6	600
35т	39,6	4	6	1,2	1,2	630
36т	49,0	6	8	1,2	0,9	440
37т	69,6	7	9	2,1	1,8	570
38т	40,6	4	6	1,2	0,9	570
39т	58,0	6	8	1,2	0,8	480
40т	58,0	5	8	1,5	0,9	490
41т	69,6	7	9	0,9	0,5	400
42т	73,0	7	9	0,9	0,5	430

Таблица 7.4 – Свойства композиции «ГЦПВ (АМД – метакаолин) – пеностекло»

Состав	Водо- потреб- ность, %	Сроки схватывания, мин		Прочность 28 сут, МПа		Плотность, кг/м ³
		начало	конец	при изгибе	при сжатии	
25м	49,0	1,5	2	5,4	31,9	1150
26м	51,6	2,0	4	3,5	3,5	530
27м	60,0	4,0	6	1,6	1,1	450
28м	73,3	6,0	9	1,4	1,0	320
29м	33,3	2,0	5	1,1	0,8	520
30м	37,0	5,0	7	0,9	0,7	470
31м	41,6	6,0	8	0,9	0,5	440
32м	33,3	2,0	5	1,2	0,8	580
33м	37,0	5,0	7	1,0	0,7	520

Окончание таблицы 7.4

Состав	Водо- потреб- ность, %	Сроки схватывания, мин		Прочность 28 сут, МПа		Плотность, кг/м ³
		начало	конец	при изгибе	при сжатии	
34м	40,0	6,0	8	0,8	0,5	480
35м	36,6	3,0	4	1,9	1,3	570
36м	45,0	4,0	5	1,3	0,8	500
37м	66,6	5,0	7	2,1	1,9	360
38м	36,6	3,0	4	1,3	1,0	550
39м	55,0	4,3	8	1,0	0,9	410
40м	55,0	5,0	8	1,2	0,9	390
41м	66,6	5,0	7	1,0	0,5	300
42м	70,0	6,0	9	1,0	0,5	340

Введение наполнителей приводит к снижению водопотребности, но практически не влияет на сроки схватывания. Прочность затвердевших смесей довольно маленькая, но удовлетворяет прочности для легких бетонов. Изменяются прочностные показатели затвердевшего вяжущего.

Далее для ряда составов, выделенных цветом в таблицах 7.3, 7.4 были заформованы стандартные образцы 40х40х160 мм и определены прочностные показатели в возрасте 28 сут. Результаты определения прочности при сжатии представлены на рисунках 7.1-7.2 и в таблице 7.5.

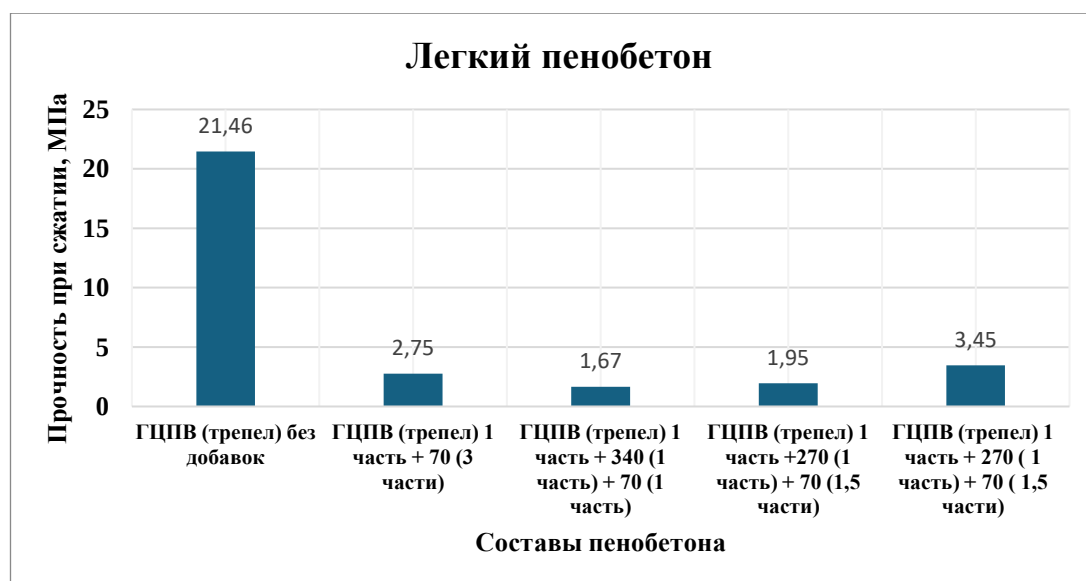


Рисунок 7.1 – Прочность при сжатии составов ГЦПВ с АМД трепел

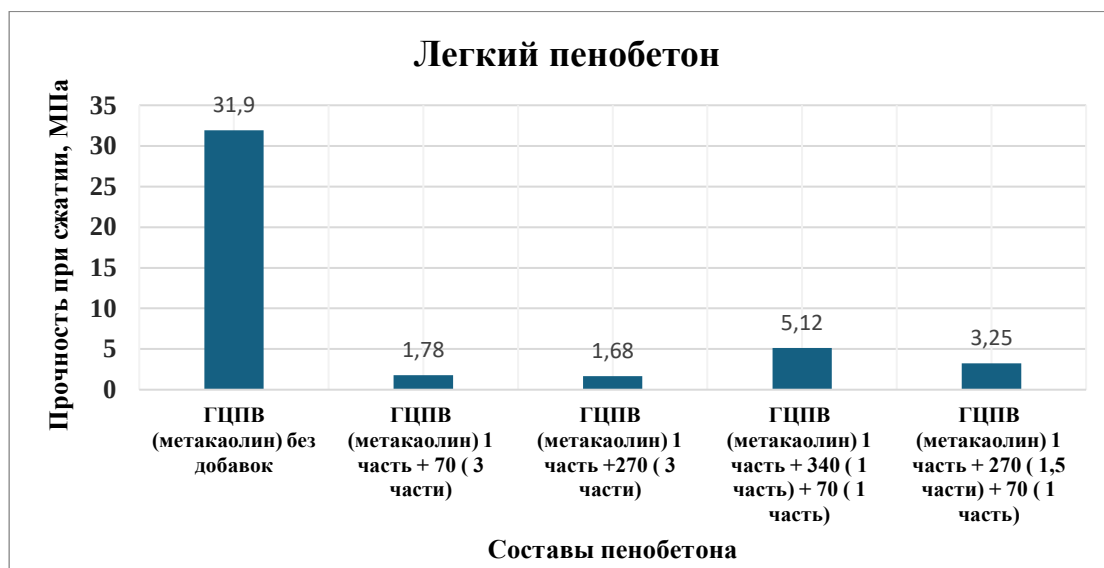


Рисунок 7.2 – Прочность при сжатии составов ГЦПВ с АМД метакаолин

Таблица 7.5 – Прочность бетонов на основе ГЦПВ с пеностеклом

Образец состава	27Т	36Т	39Т	40Т	27М	30М	39М	40М
Прочность, МПа	2,75	3,45	1,67	1,95	1,78	1,68	5,12	3,25

Результаты испытаний показали, что путем варьирования содержания различных фракций пеностекла можно добиться плотности смеси менее 500 кг/м³. Оптимальные характеристики были достигнуты при использовании пеностекла PG 70 и PG 270. Прочность при сжатии составила более 0,3 МПа, что соответствует требованиям к материалам для ненесущих конструкций.

Разработанный состав легкого бетона с пеностеклом обладает низкой плотностью и удовлетворительными прочностными характеристиками. Такой материал может быть использован для теплоизоляционных и звукоизоляционных перегородок, а также в других строительных сферах, требующих легковесных решений.

7.2 Свойства штукатурных сухих смесей с гипсоцементно-пуццолановым вяжущем

В качестве минерального вяжущего было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активной минеральной добавкой

микрокремнезем. Для приготовления ГЦПВ использовали гипсовое вяжущее Г-5 Б II (Кнауф Гипс), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (филиал «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровском), микрокремнезем МК-85 (НЛМК) при следующем соотношении компонентов, мас. %: гипсовое вяжущее – 57,15; портландцемент – 35,71; микрокремнезем – 7,14.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее было испытано в составе гипсовых штукатурных смесей согласно ГОСТ Р 58279-2018 по основным показателям качества штукатурных сухих смесей, штукатурных растворных смесей и затвердевших штукатурных растворов. В таблице 7.6 приведен состав разработанной штукатурной смеси.

Таблица 7.6 – Состав гипсопесчаной финишной штукатурки на основе гипсоцементного-пуццоланового вяжущего

Компоненты состава	Содержание, %
Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее	70
Известь гидратная	4
Кварцевый песок (0-0,63 мм)	20,37
Минеральный порошок	5
Функциональные добавки:	
Эфир целлюлозы — метилцеллюлоза	
Замедлитель схватывания — винная кислота	0,15
Эфир крахмала	0,05
Воздухововлекающая добавка	0,03

Показатели качества штукатурных сухих смесей:

- влажность штукатурной смеси – 0,3 % по массе;
- содержание зерен наибольшей крупности;
- насыпная плотность (при необходимости и по просьбе потребителя).

Показатели качества штукатурных растворных смесей:

- подвижность при испытании по ГОСТ Р 58276 составила 155 мм;
- начало схватывания растворной смеси составило 35 мин при производстве работ вручную;

- водоудерживающая способность составила 97,2 % (требование по ГОСТ 58279-2018 не менее 95%);
- предел прочности на изгибе на 3 сут – 1,75; 1,8; 1,74 МПа – среднее 1,76 МПа, предел прочности на сжатие – 3,53; 3,72; 3,63; 4,43; 3,61 и 4,15 МПа – среднее 4,01 МПа.

Показатели качества затвердевших штукатурных растворов после 7 сут твердения:

- прочность сцепления с основанием – 0,5 МПа;
- предел прочности на растяжение при изгибе – 2,21; 1,88; 2,9 МПа – среднее 2,33 МПа;
- предел прочности при сжатии – 7,31; 6,95; 9,15; 6,56; 8,06 и 6,51 МПа – среднее 7,42 МПа;
- средняя плотность – 1342,15; 1345,6 и 1355,6 кг/м³ – среднее 1347,6 кг/м³;
- стойкость к образованию трещин в возрасте 1 сут – трещин не обнаружено.

Согласно полученным результатам, предлагаемая композиция может быть использована в качестве гипсового вяжущего в сухих штукатурных смесях и удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 58279-2018 по основным показателям качества сухих штукатурных смесей, штукатурных растворных смесей и затвердевших штукатурных растворов.

7.3 Выводы

1. Разработаны составы легкого бетона на основе гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с АМД трепел и метакаолин и пеностекла различных фракций, обеспечивающие оптимальное сочетание низкой плотности (менее 500 кг/м³) и удовлетворительной прочности при сжатии (более 0,3 МПа), что соответствует требованиям для ненесущих конструкций.

2. Впервые установлены зависимости между содержанием пеностекла и механическими характеристиками ГЦПВ, что позволяет целенаправленно регулировать плотность и прочность материала для различных областей применения.

3. Проведенные испытания ГЦПВ с АМД микрокремнезем в качестве гипсового вяжущего в штукатурных сухих смесях показали, что разработанный состав ГЦПВ соответствует ГОСТ Р 58279-2018 и может быть применен в качестве гипсового вяжущего в штукатурных сухих строительных смесях. Использование водостойкого ГЦПВ вместо гипсового вяжущего в штукатурных сухих строительных смесях позволяет применять такие штукатурные растворы для наружного применения в условиях Республики Союз Мьянма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических методов доказана возможность разработки водостойких композиционных гипсовых вяжущих повышенной прочности и водостойкости – ГЦПВ на основе гипсового вяжущего α - и β -модификации и АЦПВ из ангидритового вяжущего, полученного из гипсового камня и фосфогипса, при использовании портландцемента, сульфатостойкого и белого цементов и активных минеральных добавок – метакеолина, микрокремнезема, трепела и опоки.

Выводы

1. Разработаны составы гипсоцементно-пуццолановых вяжущих на основе β -полугидрата сульфата кальция и различных активных минеральных добавок (метакеолина, микрокремнезема, трепела и опоки) и изучено их влияние на свойства вяжущего. Показано, что соотношение компонентов в составе вяжущего и свойства ГЦПВ зависят от пуццолановой активности активной минеральной добавки. Определено, что оптимальные составы ГЦПВ с метакеолитом в присутствии добавки SikaRetarder характеризуется прочностью при изгибе 10,2 МПа, при сжатии 35,2 МПа; коэффициентом водостойкости 0,88; водопоглощением – 8,4 %; а ГЦПВ с микрокремнеземом – прочностью при изгибе 10,5 МПа, при сжатии 37,3 МПа; коэффициентом водостойкости 0,89; водопоглощением – 8,3 %. Для составов с трепелом и опоккой эти показатели несколько ниже. В зависимости от наличия в регионе той или иной активной минеральной добавки, на основе гипсового вяжущего Г-5 и рядового портландцемента можно получить водостойкое гипсовое вяжущее.

2. Разработаны составы гипсоцементно-пуццолановых вяжущих на основе β - и α -полугидрата сульфата кальция, АМД (метакеолин и микрокремнезем) и различных видов цемента (ЦЕМ-I 42,5Н, ЦЕМ-I 52,5Н, БПЦ и ССЦ) и изучены их свойства в присутствии модифицирующих добавок – пластификатора Melflux 5581 и редиспергируемого полимерного порошка Vinnapas 5999/1. Соотношение компонентов в составе ГЦПВ изменяется в

пределах, мас. %: гипсовое вяжущее – 53,34-57,14; цемент – 33,33-35,72; АМД – 7,14-13,33. ГЦПВ с различными видами цемента и активной минеральной добавкой даже при одинаковом соотношении исходных компонентов отличаются по свойствам. Составы с АМД микрокремнезем характеризуются меньшими значениями водопотребности гипсоцементного теста, по сравнению с составами с метакатином, что обуславливает более низкую пористость затвердевших составов. При использовании в качестве АМД метакатиона прочность при сжатии в возрасте 28 сут твердения ГЦПВ с гипсовым вяжущим Г-5 в присутствии модифицирующих добавок достигает 22-44 МПа, коэффициент водостойкости изменяется в пределах 0,78-0,90. А для состава с вяжущим Г-16 прочность при сжатии повышается до 31-56 МПа, а водостойкость составляет 0,80-0,96. В случае применения АМД микрокремнезем прочность в зависимости от состава изменяется от 21 до 45 МПа, а коэффициент водостойкости – от 0,78 до 0,94 для гипсового вяжущего Г-5 и до 28-62 МПа и 0,82-0,98, соответственно, для гипсового вяжущего Г-16.

3. Введение модифицирующих функциональных добавок к ГЦПВ изменяет характер кристаллизации гидратных новообразований затвердевшего вяжущего и приводит к существенному преобразованию его свойств, в первую очередь водопотребности, пористости, прочности и водостойкости. Это позволяет, прогнозируя характер изменения размера и формы кристаллов регулировать физико-механические свойства материалов на микроструктурном уровне, получать гипсоцементно-пуццолановые вяжущие с заданными свойствами.

4. Методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента изучено влияние комплекса функциональных модифицирующих добавок (водоредуцирующей, водоудерживающей, замедлителя схватывания, редиспергируемого полимерного порошка) на свойства ГЦПВ с различными видами цементов и активными минеральными добавками. Полученные уравнения регрессии влияния добавок на нормальную плотность, сроки схватывания, водостойкость, водопоглощение, пористость, прочность при

изгибе и сжатии позволяют определить свойства при любой комбинации добавок и рассчитать экстремальные значения соответствующих свойств.

Установлено, что для ГЦПВ с ПЦ и АМД-метакаолин прочность при сжатии 48,1 МПа и водостойкость 0,99 достигаются при следующем содержании модификаторов – 0,19 % ГП; 0,40 % РПП; 0,64 % ЗС. Для ГЦПВ с ПЦ и АМД-микрокремнезем в присутствии комплекса добавок 0,22 % ГП; 0,36 % РПП и 0,61 % ЗС прочность, при сжатии 54,1 МПа, а водостойкость 0,99.

При замене добавки замедлителя схватывания SikaRetarder-12 на винную кислоту сроки схватывания значительно увеличиваются – с 1,5-2,0 до 40-95 мин. При этом в ранние сроки твердения происходит снижение прочности как при изгибе, так и при сжатии.

5. Разработаны составы ангидритоцементно-пуццолановых вяжущих на основе ангидритового вяжущего, полученного из гипсового камня и фосфогипса, цемента и активных минеральных добавок – метакаолина и микрокремнезема. Состав АЦПВ с метакаолином, мас. %: АВ₈₀₀ – 53,33; ПЦ – 33,35; АМД – 13,35; состав АЦПВ с микрокремнеземом, мас. %: АВ₈₀₀ – 50,00; ПЦ – 31,25; АМД – 18,75. Для протекания процессов гидратации и твердения АЦПВ не требуется наличие активатора твердения. Установлено, что прочность АЦПВ зависит от температуры получения ангидритового вяжущего. Наибольшей прочностью (при изгибе – 6,5-11,1 МПа и при сжатии – 24,6-32,1 МПа) характеризуются составы с ангидритовым вяжущим, полученным при 800-850 °С. Введение пластифицирующей добавки к АЦПВ приводит к снижению водо-твердого отношения, что в свою очередь способствует снижению пористости, уплотнению затвердевшего материала, повышению прочности и водостойкости. Только в присутствии пластифицирующей добавки коэффициент размягчения всех составов больше 0,8, что позволяет считать разработанные ангидритоцементно-пуццолановые вяжущие водостойкими.

6. Разработаны составы легкого бетона на основе гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с АМД трепел и метакаолин и пеностекла,

обеспечивающие оптимальное сочетание низкой плотности (менее 500 кг/м³) и удовлетворительной прочности при сжатии, что соответствует требованиям для ненесущих конструкций. Такой материал может быть использован для теплоизоляционных и звукоизоляционных перегородок.

7. Проведенные испытания ГЦПВ с АМД микрокремнезем в качестве гипсового вяжущего в штукатурных сухих смесях показали, что по основным показателям качества разработанный состав ГЦПВ соответствует ГОСТ Р 58279-2018 и может быть применен в качестве гипсового вяжущего в штукатурных сухих строительных смесях. Использование ГЦПВ вместо гипсового вяжущего позволяет применять такие штукатурные растворы для наружного применения в условиях Республики Союз Мьянма.

Перспективы и рекомендации дальнейшей разработки темы диссертации заключаются в дальнейшем исследовании и совершенствовании составов композиционных гипсовых вяжущих путем использования новых видов модификаторов и пластификаторов для создания эффективных составов с повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками применительно к производству в Республике Союз Мьянма.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГЦПВ	Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее
АЦПВ	Ангидритцементно-пуццолановое вяжущее
КГВ	Композиционное гипсовое вяжущее
КАВ	Композиционное ангидритовое вяжущее
КГПВ	Композиционное гипсополимерное вяжущее
ГИШВ	Гипсоизвестково-шлаковое вяжущее
НГВ	Неводостойкое гипсовое вяжущее
АМД	Активная минеральная добавка
ДТА	Дифференциально-термический анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
ИК	Инфракрасная спектроскопия
K_p	Коэффициент водостойкости (размягчения)
ГВ	Гипсовое вяжущее
ФГ	Фосфогипс
ГК	Гипсовый камень
АВ	Ангидритовое вяжущее
ГАК	Гидроалюминаты кальция
ГСК	Гидросиликаты кальция
ГП	Гиперпластификатор
РПП	Редиспергируемый полимерный порошок
ЗС	Замедлитель схватывания
ЭЦ	Эфир целлюлозы
М	Метакаолин
Т	Трепел
Мк	Микрокремнезем
О	Опока
ПЦ	Портландцемент
ССЦ	Сульфатостойкий цемент
БПЦ	Белый портландцемент
НГ	Нормальная густота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. Гончаров Ю.А. Гипсовые материалы и изделия нового поколения / Ю.А. Гончаров, Г.Г. Дубровина, А.Г. Губская, А.Ф. Бурьянов // Оценка энергоэффективности. Минск: Колорград. – 2016. – С - 336.
3. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев // – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
4. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник/ под общ. Ред. А.В. Ферронской. – М.: АСВ, 2004. – 485 с.
5. Rakhimov R.Z. History of science and technology / R.Z. Rakhimov, N.R. Rakhimova // : textbook. St. Petersburg, Lan' Publ. 2022. – 528 с.
6. Rakhimov R.Z. History of composite mineral binders / R.Z. Rakhimov, N.R. Rakhimova // : textbook. St. Petersburg, Lan' Publ., 2023. – 268 с.
7. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. – М.: Стройиздат, 1984. – 254 с.
8. Комаров, М.А. Синтез дигидрата сульфата кальция из техногенного сырья / М.А. Комаров, Н.Г. Короб, В.И. Романовский // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. – 2020. – № 16. – С. 76-82.
9. Nizevičienė D. The treatment of phosphogypsum with zeolite to use it in binding material / D. Nizevičienė, D. Vaičiukynienė, B. Michalik et al. // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 180. – P. 134–142.
10. Доманская И.К. Особенности формирования фазового состава гипсозольных вяжущих композиций / И.К. Доманская, О.А. Шадрина // Сборник трудов III Веймарской гипсовой конференции. 14–15 марта 2017 г. Веймар (Германия). – С. 226–234.
11. Неганова У.А. Исследование свойств гипсокерамического материала на основе техногенного ангидрита / У.А. Неганова, А.Ф. Гордина, Ю.Н. Гинчицкая, З.С. Саидова, А.М. Александров, Г.И. Яковлев //

Строительные материалы. – 2022. – № 1-2. – С. 70-75.
<https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-70-75>

12. Голик В.И. Сухие строительные смеси на основе отходов горного производства / В.И. Голик, Ю.И. Разоренов, В.И. Комащенко // Сухие строительные смеси. – 2017. – № 5. – С. 19-25.

13. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолновые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: 1971. – 318 с.

14. E. Potapova, Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolanic binder / E. Potapova, K. N. Aung, T. Elena, F. Hans-Betram // MATEC Web of Conferences. – 2020. – Vol. 329. – P. 04007.
<https://doi.org/10.1051/matecconf/202032904007>

15. Чернышева Н.В. Стеновые материалы на композиционном гипсовом вяжущем для малоэтажного строительства / Н.В. Чернышева, М.Ю. Дребезгова // Сухие строительные смеси. – 2015. – № 3. – С. 19–21.

16. Чернышева Н.В. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья / Н.В. Чернышева, В.С. Лесовик, М.Ю. Дребезгова // : монография. г. Белгород: Изд. БГТУ, 2015. – С. 321.

17. Гончаров Ю.А. Гипсовые материалы и изделия нового поколения / Ю.А. Гончаров, Г.Г. Дубровина, А.Г. Губская, А.Ф. Бурьянов // Оценка энергоэффективности. Минск: Колорград, 2016. – С. 336.

18. Petropavlovskaya V.B. Self-hardening of a gypsum / V. B. Petropavlovskaya, T. B. Novichenkova, A. F. Buryanov, K. S. Petropavlovskii // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 729: Structural and Smart Materials. – P. 517–521.

19. Зимакова Г.А. Гипсовые вяжущие, материалы и изделия на их основе / Г.А. Зимакова, Е.А. Каспер, О.С. Бочкарева // Тюмень: РИО ФГБОУ ВПОТюмГАСУ, 2014 г. – 89 с.

20. Новиченкова Т.Б. Применение пылевидных отходов базальтового производства в качестве наполнителя гипсовых композиций / Т.Б. Новиченкова, В.Б. Петропавловская, М.Ю. Завадько, А.Ф. Бурьянов, А.П. Пустовгар, К.С. Петропавловский // Строительные материалы. – 2018. – № 8. – С. 9-13. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-9-13>
21. Петропавловская В.Б. Использование минеральных ультрадисперсных модификаторов на основе отходов промышленности в гипсовых композитах / В.Б. Петропавловская // Строительные материалы. – 2018. – № 8. – С. 18-23. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-18-23>
22. D.-Y. Lei. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials / Lei D.-Y., Guo L.-P., Sun W., Liu J.-P., Miao C.-W., // Constr. Build. Mater. – 2017. Vol. – 153. P. – 765–773. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.166>
23. Petropavlovskaya V. Gypsum composites, improved by applying basalt dust / V. Petropavlovskaya, T. Novichenkova, K. Petropavlovskii, A. Buryanov. // MATEC Web Conf. International Science Conference SPbWOSCE-2017 «Business Technologies for Sustainable Urban Development». – 2018. – Vol. 170. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201817003009>.
24. Пагина Л.В. Модификация цементного вяжущего тонкомолотым базальтовым порошком / Л.В. Пагина, Д.А. Дадунашвили // Master's Journal. – 2016. - № 2. – С. 391-396.
25. Ерошкина Н.А. Свойства геополимерных вяжущих на основе дисперсных отходов добычи и переработки базальта / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин // Строительство, наука и образование. – 2015. – № 1. – С. 25-28.
26. Сизов Ю.В. Использование базальтовых отходов в качестве упрочняющей добавки для мелкозернистых бетонов / Ю.В. Сизов, Д.Г. Абрамов // Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и экологии: Сборник научных трудов и материалов III Международной научно-практической конференции с научной школой для молодежи. – Тверь: ТвГТУ, 2017. – С. 309-312.

27. Петропавловская В.Б. Модифицированные гипсовые композиты гидратационного твердения / В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова, М.Ю. Завадько // Инновации и моделирование в строительстве, материаловедении и образовании: Материалы международной заочной научно-практической конференции. – Тверь: ТвГТУ, 2017. – С. 80-87.
28. L. Wang, A novel approach for improving the water resistance of gypsum plaster by internal mixing hypromellose and external coating waterproofing agent / Wang L., Cao M., Li X., Du W., Wang X. // Constr. Build. Mater. – 2023. – 401. 132940, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat>.
29. L. Feng, Research on the thermal conductivity and water resistance of foamed phosphogypsum / Feng L., Jin K., Wang H. // Coatings. – 2021. – 11. – 802. <https://doi.org/10.3390/coatings11070802>.
30. Мухаметрахимов Р.Х. Роль активных минеральных добавок природного происхождения в формировании структуры и свойств гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / Р.Х. Мухаметрахимов, А.Р. Галаутдинов // Вестник технологического университета. – 2017. – № 6. – С. 60-63.
31. Панютин А.Г. Строительный гипс в стеновых конструкциях малоэтажных зданий / А.Г. Панютин. – М.: Госстройиздат, 1959. – 135 с.
32. Копелянский Г. Д. Заводы гипса и гипсовых изделий / Г. Д. Копелянский, С. С. Печуро // Москва; Ленинград: Гос. изд-во лит. по строительству и архитектуре. – 1952. – С. 175.
33. Печуро С.С. Производство гипсовых и гипсобетонных изделий и конструкций / С.С. Печуро. – М.: Высшая школа, 1971. – 224 с.
34. D. Liu, Effect of modifiers on crystalizing habit and mechanical strength of α -hemihydrate gypsum prepared from PG by an autoclaved method / Liu D., Wang Q., Xu G., Peng Y., Huang T., Yu X. // Constr. Build. Mater. – 2023. 366. 130114.

35. Y. Xie, Production and properties of the polyvinyl alcohol modified macro-defect-free α -hemihydrate gypsum composite / Xie Y., Yang L., Wang C., Feng X., Tang Z., Liu Z. // *Constr. Build. Mater.* – 2023. 375. 130721.
36. Mohammad Khalkhali, Bulk and surface properties of gypsum / Khalkhali Mohammad, Ma Xiaomin, Zhang Hao, Liu Qingxia // :A comparison between classical force fields and dispersion-corrected DFT calculations, *Compu. Mater. Sci.* – 2019. – 164. – P. 8–16.
37. Петропавловская В.Б. Твердеющие кристаллизационные системы на основе порошков двуводного гипса/ В.Б. Петропавловская, В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов // *Строительные материалы.* – 2007. – № 12. – С. 46-47.
38. Derevianko V.M. The effect of nanoparticles on calcium sulfate hemihydrate hydration processes / V.M. Derevianko, A.G. Chumak, V.Ye. Vaganov // *Building Materials.* – 2014. – №7. – P. 22–24. http://rifsm.ru/u/f/sm_07_14_fin.pdf
39. Derevianko V. Impact of granulometric composition on mineral binder hydration processes / V. Derevianko, N. Kondratieva, N. Sanitskiy, H. Hryshko // *Journal of engineering science.* —2018. – Vol. 25. – №3. – P. 74–84. DOI: 10.5281/zenodo.2557324.
40. L. Feng, Research on the thermal conductivity and water resistance of foamed phosphogypsum / Feng L., Jin K., Wang H. // *Coatings.* – 2021. Vol. – 11. P. 802. <https://doi.org/10.3390/coatings11070802>.
41. L. Zhang, Influence of calcination and GGBS addition in preparing β -hemihydrate synthetic gypsum from phosphogypsum / Zhang L., Mo K.H., Tan T.H., Hung C.-C., Yap S.P., Ling T.-C. // *Case Stud. Constr. Mater.* – 2023. 19. e02259. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02259> .
42. Фоменко, А. И. Свойства фосфогипса как техногенного сырьевого ресурса для производства сухих строительных смесей / А. И. Фоменко // *Приоритетные направления исследований в рамках естественных и технических наук в XXI веке : Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции, Белгород, 27 февраля*

2018 года / Под общей редакцией Е.П. Ткачевой. - Белгород: Общество с ограниченной ответственностью «Агентство перспективных научных исследований», 2018. – С. 234-237.

43. Sarra Meskini. Environmental investigation on the use of a phosphogypsum-based road material Radiological and leaching assessment / Meskini Sarra, Mechnou Issam, Benmansour Moncef, Remmal Toufik, Samdi Azzeddine. // Journal of Environmental Management. – 2023. (118597).

44. Umur Korkut Sevim. Utilization of boron waste borogypsum in mortar / Sevim Umur Korkut, Ozturk Murat, Onturk Sadettin, Bankir Muzeyyen Balcikanli. // Journal of Building Engineering. —2019. – P. 496-503.

45. Чернышева, Н. В. Состав и реологические свойства формовочных смесей на композиционном гипсовом вяжущем / Н. В. Чернышева, В. С. Лесовик, М. Ю. Дребезгова [и др.] // Строительные материалы. – 2021. – №2 (8). – С. 45-52. DOI 10.31659/0585-430X-2021-794-8-45-52.

46. Чернышева, Н. В. Композиционные гипсовые вяжущие для поризованных композитов в технологии строительной печати / Н. В. Чернышева, С. В. Шаталова, С. В. Масалитина // Университетская наука. – 2021. – № 1(11). – С. 91-94.

47. Ферронская А.Ф. Гипс в малоэтажном строительстве / А.Ф. Ферронская. – М.: Изд. АСВ. – 2008. – С. 240.

48. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. - М.: Стройиздат, 1986. 464 с.

49. Волженский А.В. Гипсовые вяжущие и изделия / А.В. Волженский, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1974. 328 с.

50. Жерновский И.В. Новые данные о наноразмерном фазообразовании в вяжущей системе «гипс - известь» / И.В. Жерновский, Н.И. Кожухова, А.В. Череватова, И.Ш. Рахимбаев, И.В. Жерновская // Строительные материалы. – 2016. – № 7. – С. 9-12.

51. E. Potapova. Properties of cement with addition of volcanic tuffs and zeolite / Potapova E., Krivoborodov Y., Samchenko S., Kouznetsova T. V. //

MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 106. – P. 03026-1-03026-6. DOI: 10.1051/matecconf/201710603026

52. Гаркави М.С. Особенности кристаллизации двухводного гипса при искусственном старении гипсового вяжущего / М.С. Гаркави, Х.Б. Фишер, А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С. 73-75.

53. Y. Zhu Z. Mechanical properties evaluation of polymer-binding C-S-H structure from nanoscale to macroscale: hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) modified C-S-H / Zhu Z Y., Zhou Z., Huang Wang Z. // Materials. – 2022. 15. 8361.

54. Сычева Л.И. Технология гипсовых вяжущих материалов / Л.И. Сычева.: учеб. пособие – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 104 с.

55. Пламадяла В. В. Оптимизация состава смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / В. В. Пламадяла, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – 35. – № 4 (239). – С. 84–86.

56. Рахимов Р.З. История науки и техники / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова.: уч. пособие. СПб.: Лань, 2020. 404 с.

57. Изотов В.С. Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / В.С. Изотов, Р.Х. Мухаметрахимов, А.Р. Галаутдинов // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 20-23.

58. Аунг Чжо Ньейн. Модифицирование состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / Чжо Ньейн Аунг, Е.Н. Потапова, А.А. Китаева // Техника и технология силикатов. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 26-36. https://tsilicates.ru/2023_tts1

59. Петропавловская В.Б. Малоэнергоемкие гипсовые строительные композиты / В.Б. Петропавловская, В.В. Белов, Т.Б. Новиченкова // : Монография. – Тверь: ТвГТУ, 2014. 136 с.

60. Жукова Н. С. Модификация гипсового вяжущего комплексными минеральными добавками на основе техногенных продуктов производств / Н.

С. Жукова, А.А. Блинова, А.Ф. Гордина // Строительство-формирование среды жизнедеятельности: сб. мат-лов семинара молодых ученых XXIV Междунар. науч. конф., г. Москва, 22–24 апреля 2021 г. – М.: Изд-во Нац. исслед. Московского гос. строит. ун-та, 2021. – С. 25–30.

61. Klimenko V.G. Influence of modifying composition of gypsum binders on the structure of composite materials / V.G. Klimenko // IOP Conf. Journal of Physics: Conference Series. Bristol. – 2018. – Vol. 1118. Iss. 1. 012019. DOI: 10.1088/1742-6596/1118/1/012019.

62. Петропавловская В.Б. Утилизация отходов минерального волокна в производстве гипсовых изделий / В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова, А.Ф. Бурьянов, В.Н. Соловьев, К.С. Петропавловский // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. Вып. 12 (111). – С. 1392–1398.

63. Buryanov A.F. Simulating the structure of gypsum composites using pulverized basalt waste / A.F. Buryanov, T.B. Novichenkova, V.B. Petropavlovskaya, K.S. Petropavlovskii // MATEC Web Conf. – 2017. – Vol. 117: RSP 2017. XXVI R-S-P Seminar 2017 Theoretical Foundation of Civil Engineering. Art. 00026.

64. Гордина А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры / А.Ф. Гордина, Г.И. Яковлев, И.С. Полянских, Я. Керене, Х.-Б. Фишер, Н.Р. Рахимова, А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2. – С. 90-95.

65. Безногова, О.Ю. Модификация состава вяжущего для 3D-печати / О. Ю. Безногова, О. В. Азовцева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 14(249). – С. 10-12.

66. Ruslan Ibragimov. Improving the early strength of concrete: Effect of mechanochemical activation of the cementitious suspension and using of various superplasticizers / Ibragimov Ruslan, Fediuk Roman. // Construction and Building Materials. –2019. – P. 839-848.

67. Дребезгова М.Ю. Реологические свойства системы «композиционное гипсовое вяжущее - суперпластификатор - вода» / М.Ю.

Дребезгова // Строительные материалы. – 2017. – № 12. – С. 68-70.

68. Петропавловский К.С. Влияние модифицирующих добавок на структурообразование самоармированных гипсовых композитов / К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова // V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: Сборник докладов. СПб. 2015. – С. 112-119.

69. Петропавловская В.Б. Применение пластификаторов в модифицированных гипсовых композитах / В.Б. Петропавловская, М.Ю. Завадько, К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2019. – № 1-2. – С. 28-35. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-28-35>.

70. Усов Б.А. Механизм действия функциональных добавок при гидратации и твердении сухих строительных смесей / Б.А. Усов, С.Ю. Акимов // Системные науки. – 2015. – №17. – С. 4-34.

71. Манушина А.С. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / А.С. Манушина, А.М. Ахметжанов, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Том XXIX. – № 7. – С. 59-61.

72. G. Gelardi. Chemistry of chemical admixtures / Gelardi G., Mantellato S., Marchon D., Palacios M., Eberhardt A.B., Flatt R.J. // Science and Technology of Concrete Admixtures. – 2016. – P. 149-218.

73. Корчунов И. В. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента / И. В. Корчунов, А. О. Торшин, С. Е. Курдюмова и др. // Сухие строительные смеси. – 2019. – № 5. – С. 30-34.

74. Aakanksha Pundir. Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance / Aakanksha Pundir., Mridul Garg., Randhir Singh. // Journal of Building Engineering. – 2015. – V. 4. – P. 223-230. DOI: 10.1016/j.job.2015.09.012.

75. Ekaterina Potapova. Influence of additives on the structure and properties of gypsum-cement-pozzolan binder / Potapova Ekaterina, Kyaw Nian

Aung, Tsvetkova Elena and Fischer Hans-Betram // B P International. In the book: Research Developments in Science and Technology. – Vol. 5. – 2022. Chapter 1. – P. 1-9. <https://doi.org/10.9734/bpi/rdst/v5/15957D>

76. Манушина А.С. Влияние минеральных и полимерных добавок на свойства плиточного клея / А.С. Манушина, А.В. Урбанов, А.М. Ахметжанов, М.С. Зырянов, Е.Н. Потапова, С.А. Захаров, // Сухие строительные смеси. – 2016. – №2. – С. 17-20.

77. Бычкова О.А. Клей быстрой фиксации на основе гипсоглиноземистого расширяющегося цемента и портландцемента / О.А. Бычкова // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5102.

78. Долгова А.В. Исследование свойств мелкозернистого бетона с добавками редиспергируемых порошков и низкомодульных включений / А.В. Долгова // Сборник научных трудов «Инновационные технологии в строительстве и управление техническим состоянием инфраструктуры». Ростовский Государственный Университет путей сообщения. Ростов н/Д. – 2019. – Т.1. – С. 49-54.

79. Сергеева Н. А. Свойства многофазовых гипсовых вяжущих / Н. А. Сергеева, Л. И. Сычева // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 1. – С. 12-14.

80. Потапова Е. Н. История вяжущих материалов / Е. Н. Потапова // : учебное пособие. – Лань Санкт-Петербург, 2021. 224 с.

81. Zhenmin Wan, Chemical admixtures for concrete: Effects of accelerators on the volume stability of cement-based materials / Wan Zhenmin, He Tingshu, // materialstoday communications. - 2023. - Vol. 35. - P. 8. – 106256. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106256>.

82. Перевозчикова С.В. Сухая строительная смесь для реставрации и восстановления зданий. / С.В. Перевозчикова, В.В. Белов // Умные композиты в строительстве. – 2021. – V. 2. – No 1. – P. 14-19. http://comincon.ru/index.php/tor/V2N1_2021.

83. Q. Xu, Performance and mechanism of amino acids (AAs) on the gypsum setting-time control / Xu Q., Wang J., She A., Wu Q., Zhu H., Lu B., Zhu Z. // Constr. Build. Mater. – 411. – 2024. – 134373. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134373>.

84. Добавки-замедлители схватывания и твердения [Электронный ресурс]: <http://stroy-server.ru>.

85. M. Gou, Hydration and mechanical properties of FGD gypsum-cement-mineral powder composites / Gou M., Zhao M., Zhou L., Zhao J., Hou W., Ma W., Hou Z., // J. Build. Eng. 69. 2023. 106288, <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106288>.

86. L. Zhang, Mechanical strength, water resistance and drying shrinkage of lightweight hemihydrate phosphogypsum-cement composite with ground granulated blast furnace slag and recycled waste glass / Zhang L., Mo K.H., Yap S.P., Gencel O., Ling T.-C., // Constr. Build. Mater. 345. 2022. 128232, <https://doi.org/10.1016/j>.

87. Аунг Ч. Н. Влияние вида пуццолановой добавки на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / Ч. Н. Аунг, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. –Т. 36. – № 3(252). – С. 7–9.

88. Гордина А.Ф. Гипсовые композиции с механо-активированным микрокремнеземом / А.Ф. Гордина, А.Д. Игнатьева, И.С. Полянских и др. // Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании : сб. мат. Междунар. науч. конф. М.: МГСУ. – 2017. – С. 592–595.

89. Копаница Н.О. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, О.В. Демьяненко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 5 (58). – С. 140-150.

90. Гордина А.Ф. Водостойкие гипсовые материалы, модифицированные цементом, микро-кремнеземом и наноструктурами / А.Ф.

Гордина, И.С. Полянских, Ю.В. Токарев, А.Ф. Бурьянов, С.А. Сеньков // Строительные материалы. – 2014. – № 6. – С. 35-37.

91. Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Гордина А.Ф., Ходырева М.А., Шевченко Ф.Е., Яковлев Г.И. Влияние углеродсодержащего модификатора на структуру и свойства фторангидритового вяжущего// Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – № 2 (758). – С. 16-30.

92. Димухаметова А.Ф., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Гордина А.Ф., Саидова З.С. Модификация фторангидритовых вяжущих ультрадисперсным порошком диабаз// Строительные материалы. – 2022. – № 1-2. – С. 57-64.

93. Гордина А.Ф., Полянских И.С., Жукова Н.С., Яковлев Г.И. Исследование влияния пуццоланового компонента на структуру и состав модифицированных сульфатных матриц// Строительные материалы. – 2022. – № 8. – С. 51-58.

94. Fornés I.V. The improvement of the water-resistance of the phosphogypsum by adding waste metallurgical sludge / I.V. Fornés, D. Vaičiukynienė, D. Nizevičienė et al. // Journal of Building Engineering. – 2021. – Vol. 43.

95. Egorova A.D. Ultra-disperse modifying zeolite-based additive for gypsum concretes / A.D. Egorova, K.E. Filippova // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 687.022030. DOI: 10.1088/1757-899X/687/2/022030

96. Petropavlovskaya V. Role of basalt dust in the formation of the modified gypsum structure / V. Petropavlovskaya, M. Zavadko, K. Petropavlovskii, A. Buryanov // E3S Web of Conferences: 22nd International Scientific Conference on Construction the Formation of Living Environment, FORM 2019.Tashkent, – 18-21 April 2019. – Vol. 97 (1). 02036. DOI: 10.1051/e3sconf/20199702036

97. Морозова Н.Н. Минеральные добавки для композиционных гипсовых вяжущих / Н.Н. Морозова, Т.Ф. Галиев // Сб. материалов Международной научно-практической конференции «Инновационное

развитие современной науки». – Уфа: Издательство «Омега сайнс», 2015. – С. 49-51.

98. Батова М.Д. Структура и свойства гипсовых композиций с минеральными дисперсными добавками / М.Д. Батова, Ю.А. Семёнова, А.Ф. Гордина, Г.И. Яковлев, А.Ф. Бурьянов, А.Э. Стивенс, Е.В. Бегунова // Строительные материалы. – 2021. – № 10. – С. 49-53. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-796-10-49-53>

99. Butakova M.D. Investigation of the effects of fuel slag on the properties of gypsum mixtures / M.D. Butakova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Sochi. – 2020. 022009. DOI: 10.1088/1757-899X/962/2/022009

100. Сотникова М. В. Гипсовые композиции, модифицированные дисперсной силикатной добавкой / М. В. Сотникова, А. П. Медведева, М. А. Волков, А. Ф. Гордина, // ИжГТУ имени М. Т. Калашникова . – 2021. – С. 168-172.

101. Яковлев Г.И. Гипсовые композиции, модифицированные портландцементом и металлургической пылью / Г.И. Яковлев, А.Ф. Гордина, И.С. Полянских, Х.-Б. Фишер, Н.С. Рузина, Е.В. Шамеева, М.Е. Холмогоров // Строительные материалы. – 2017. – № 6. – С. 76–79.

102. Халиуллин М.И. Гипсоцементно-пущолановое вяжущее с добавкой керамзитовой пыли / М.И. Халиуллин, М.И. Нуриев, А.Р. Гайфуллин, Р.З. Рахимов // Материалы VIII международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». – 8–9 сентября 2016 г. Майкоп. – С. 196–201.

103. Гуменюк А.Н. Синергетический эффект при введении техногенных добавок в гипсовую композицию / А.Н. Гуменюк, И.С. Полянских, Г.И. Яковлев, А.Ф. Гордина, Ф.Е. Шевченко, И.Г. Баженова // Строительные материалы. – 2020. – № 1-2. – С. 48-55.

104. Рахимова Г.М. Перспективы применения базальтового волокна в бетоне с использованием нанокремнезема / Г.М. Рахимова, А.С. Аринова, А.М. Рахимова, М.А. Хан // Труды университета. – 2016. – № 2 (63). – С. 72-75.

105. Хайбуллин М.И. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие с применением молотой термоактивированной глины и пластифицирующих добавок / М.И. Халиуллин, М.И. Нуриев, Р.З. Рахимов, А.Р. Гайфуллин Н.С. Князева // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 2 (32). – С. 274-280.

106. Модифицирующий порошок Метакеолин ВМК [Электронный ресурс]: www.fibroblok.ru.

107. Potapova E. The metakaolin – a new hydraulically active pozzolanic additive / Potapova E., Dmitrieva E. // Materials Science Forum. – 2019. – No. 974. – P. 319-324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.974.319>

108. Khaliullin M.I. The influence of additives thermally activated clay on the properties of composite gypsum binder / M.I. Khaliullin, I.I. Faizrakhmanov, R.Z. Rakhimov // Kazan State University of Architecture and Engineering, conference materials. – 2017. – №5. – С. 58-63.

109. Чжо Т. С., Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с активной минеральной добавкой метакеолин / Т. С. Чжо, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 4(239). – С.120–122.

110. Yangyu Liu. Synthesis and humidity control performances of natural opoka based porous calcium silicate hydrate / Liu Yangyu., Jia Hongwei., Zhang Guangxin., Sun Zhiming., Pan Yongtai., Zheng Shuilin. // Advanced Powder Technology. – 2019. – P. 2733-2741.

111. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / Под ред. У.Г. Дистанова. – Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. 412 с.

112. Аунг Тху Наинг. Влияние химических добавок на свойства гипсовых штукатурных смесей / Аунг Тху Наинг, Сычёва Л.И. // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 5 (228). – С. 12–14.

113. Гипсо-цементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ) [Электронный ресурс]: www.stroytechnolog.ru

114. Кремнегель [Электронный ресурс]: www.fibroblok.ru

115. Potapova E. Gypsum composite reinforced with polymer fibers / E. Potapova, E. Dmitrieva, A. K. Nian, E. Tsvetkova // Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910. – P. 880-886. <https://doi.org/10.4028/p-dgyem5>

116. Mukhametrakhimov R. Influence of active mineral additives on the basic properties of the gypsum cement-pozzolan binder for the manufacture of building products / R. Mukhametrakhimov, Galautdinov A., Lukmanova L. // MATEC Web of Conferences matecconf. – 2016. – P. 1-9.

117. G.N. Pervyshin, Water-resistant gypsum compositions with man-made modifiers / Pervyshin G.N., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Keriene J., Polyanskikh I.S., Fischer H.B., et al., // Procedia Eng. – 2017. – 172. — P. 867–874. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.087>.

118. Зырянов М. С. Разработка композиционных гипсовых вяжущих с различными активными минеральными добавками / М. С. Зырянов, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 2(198). – С.80-82.

119. ТУ 2131-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1989.

120. Кузьменко М. К. Свойства цемента с термоактивированными глинами / М. К. Кузьменко, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 3(252). – С. 96-98.

121. Сегодняк Д.Н. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с активной минеральной добавкой метакаолин / Д.Н. Сегодняк, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 8. – С. 77-79.

122. Шишакина О.А. Обзор направлений утилизации техногенных отходов в производстве строительных материалов / О.А. Шишакина, А.А. Паламарчук // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2019. – № 4. – С. 198-199.

123. Аниканова Л.А. Исследование фторангидритового сырья для получения композиционных вяжущих / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, А.И. Курмангалиева, К.С. Волков // Вестник ТГАСУ. – 2015. – № 4. – С. 160-164.

124. Цветкова Е. С. Влияние комплекса добавок и различных цементов на свойства гипсового вяжущего / Е. С. Цветкова, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 4(239). – С. 117–119.

125. Потапова Е. Н. ГЦПВ - как пример композиционного гипсового вяжущего / Е. Н. Потапова // ALITinform Международное аналитическое обозрение. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 56-72.

126. Чумадова Л.И. Оптимизация состава смеси на основе ГЦПВ при производстве интерьерных отделочных материалов / Л.И. Чумадова, К.Н. Гуреев // Современное строительство и архитектура. – 2017. – №2. – С. 12-14.

127. Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф., Хозин В.Г., Саидова З.С., Бекмансуров М.Р. Быстротвердеющая фторангидритовая композиция для 3Д-печати малых архитектурных форм/ В книге: Железобетонные и каменные конструкции: настоящее и будущее. Сборник тезисов докладов Международной научной конференции, посвященной 50-летию кафедры "Железобетонные и каменные конструкции" и 105-летию Казанской школы железобетона. Казань, 2024. – С. 59.

128. Мухаметрахимов Р.Х. Модифицированные гипсоцементно-пуццолановые бетоны для 3D-печати / Р.Х. Мухаметрахимов, Р.З. Рахимов, А.Р. Галаутдинов, Л.В. Зиганшина // Строительные материалы. – 2024. – № 1-2. – С. 79-89. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-821-1-2-79-89>

129. Адамцевич А.О. Аддитивное строительное производство: исследование эффекта анизотропии прочностных характеристик бетона /

А.О. Адамцевич, А. П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2022. – № 9. – С. 18-24. DOI: 130 10.31659/0585-430X-2022-806-9-18-24

130. Адамцевич А.О. Аддитивное строительное производство: особенности применения технологии / А.О. Адамцевич, А.П. Пустовгар, Л.А. Адамцевич // Промышленное и гражданское строительство. – 2023. – № 7. – С. 70-78. DOI: 10.33622/0869-7019.2023.07.70-78

131. Рахимов Р.З. Гипсоцементно-пущолановые бетоны для аддитивного строительного производства / Р.З. Рахимов, Р.Х. Мухаметрахимов, А.Р. Галаутдинов, Л.В. Зиганшина // Вестник МГСУ. – 2024. – Т. 19. – Вып. 4. – С. 580–595. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.4.580-595

132. Akulova I.I. Technical and economic estimate of efficiency of using 3D printing in housing construction / I.I. Akulova, G.S. Slavcheva, T.V. Makarova // Zhilishchnoe Stroitel sivo [Housing Construction]. – 2019. – No. 12. – P. 52-56. DOI: <https://doi.org/10.31659/0044-4472-2019-12-52-56>

133. Пустовгар А.П. Международный опыт исследований в области аддитивного строительного производства / А.П. Пустовгар, Л.А. Адамцевич, А.О. Адамцевич // Жилищное строительство. – 2023. – № 11. – С. 4-10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0044-4472-2023-11-4-10>

134. Мальцева Е.В. Концепция развития аддитивных технологий в индивидуальном жилом строительстве / Е.В. Мальцева, А.В. Дмитриев // Жилищное строительство. – 2023. – № 11. – С. 12-17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0044-4472-2023-11-12-17>

135. Rehman A. U. Set-on-demand 3D Concrete Printing (3DCP) construction and potential outcome of shotcrete accelerators on its hardened properties / A. U. Rehman, B.M. Birru, J.-H. Kim // Case Studies in Construction Materials. – 2023. – Vol. 18. – P. e01955. DOI: 10.1016/j.cscm.2023. e01955

136. Li S. Digital design and parametric study of 3D concrete printing on non-planar surfaces/ S. Li, H. Nguyen-Xuan, P. Tran // Automation in Construction. – 2023. – Vol. 145. – P. 104624. DOI: 10.1016/J.AUTCON.2022.104624

137. Славчева Г.С. Влияние дозировки и гранулометрии наполнителей на показатели экструдруемости смесей для 3D-печати / Г.С. Славчева, Е.А. Бритвина, М.А. Шведова, П.Ю. Юров // Строительные материалы. – 2022. – № 1-2. – С. 21-29. DOI: 10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-21-29.

138. Muthukrishnan S. Effect of microwave heating on interlayer bonding and buildability of geopolymer 3D concrete printing / S. Muthukrishnan, S. Ramakrishnan, J. Sanjayan // Construction and Building Materials. – 2020; 265:120786. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120786

139. Chen Y. Effect of printing parameters on interlayer bond strength of 3D printed lime stone-calcined clay-based cementitious materials / Y. Chen, K. Jansen, H. Zhang, C.R. Rodriguez , Y. Gan , O. Çopuroğlu et al. // :An experimental and numerical study. Construction and Building Materials. – 2020; 262:120094. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120094

140. Chen Y. Improving printability of limestone-calcined clay-based cementitious materials by using viscosity-modifying admixture / Y. Chen, S.C. Figueiredo, Z. Li, Z. Chang, K. Jansen, O. Çopuroğlu et al.// Cement and Concrete Research. – 2020; 132:106040. DOI:10.1016/j.cemconres.2020.106040.

141. Ma G. A novel additive mortar leveraging internal curing for enhancing interlayer bonding of cementitious composite for 3D printing / G. Ma, N.M. Salman, L. Wang, F. Wang // Construction and Building Materials. – 2020; 244:118305. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.118305

142. Liu J. 3D-printed concrete with recycled glass: Effect of glass gradation on flexural strength and microstructure / J. Liu, S. Li, C. Gunasekara, K. Fox, P. Tran // Construction and Building Materials. – 2022; 314:125561. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125561

143. Van den Heever M. Numerical modelling strategies for reinforced 3D concrete printed elements / M. Van den Heever , F. Bester, J. Kruger, G. van Zijl // Additive Manufacturing. – 2022; 50:102569. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102569

144. Weng Y. Investigation of interlayer adhesion of 3D printable cementitious material from the aspect of printing process / Y. Weng, M. Li , D.

Zhang, M.J. Tan, S. Qian // *Cement and Concrete Research*. – 2021; 143:106386.
DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106386

145. Потапова Е. Н. Технология сухих строительных смесей. / Е. Н. Потапова // *Материалы для производства сухих строительных смесей*. - М.: РХТУ, 2020. – 156 с.

146. Berenger Aranda. Effect of multiphasic structure of binder particles on the mechanical properties of a gypsum-based material / Aranda Berenger., Olivier Guillou. // *Construction and Building Materials*. – 2016. – P. 175-181.

147. Сивков С.П. Разработка конструкционно-теплоизоляционного материала на основе пеногипсового вяжущего / С.П. Сивков, А.Р. Костенко // *Строительные материалы*. – 2018. – № 8. – С. 26-30.

148. Аниканова Л.А. Эффективность использования фтор-ангидрита в производстве стеновых и отделочных материалов / Л.А. Аниканова // *Вестник ТГАСУ*. – 2015. – № 1. – С. 48-53.

149. Анде Н.К. К организации производств строительных материалов на основе глиногипсового минерального сырья / Н.К. Анде, Б.О. Есимов, Ш.И. Айдосов // *Вестник науки Южного Казахстана*. – 2019. – № 1 (5). – С. 14–17.

150. Мункхтувшин, Д. Опыт применения добавок микро- и наносилики из отходов кремниевого производства в бетонных технологиях / Д. Мункхтувшин, В. Б. Балабанов, К. Н. Пуценко // *Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость*. – 2017. – Т. 7. – № 3. – С. 107–115.

151. Yakovlev G. Structural and thermal insulation materials based on high-strength anhydrite binder / G. Yakovlev, G. Pervushin, V. Grahov, D. Kalabina, A. Gordina, J. Ginchitskaya, R. Drochytko // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 4th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium, Prague*. – 2019. – Vol. 603. 032071.DOI: 10.1088/1757-899X/603/3/032071

152. N. Fobbe. Efflorescence during the drying of a technical gypsum body: application of thermodynamic principles / Fobbe N., Goetz-Neunhoeffler F., Foerster H., Foerthner S., Jansen D. // *Constr. Build. Mater.* – 2021. – Vol. 303. 124445. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124445>.

153. F. Ma. Mechanical behavior of calcium sulfate whisker reinforced paraffin gypsum composites/ Ma F., C. Chen, Y. Wang // *Constr. Build. Mater.* – 2021. – Vol. 305. (124795). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124795>.

154. J. Hao. Preparation of high-performance building gypsum by calcining FGD gypsum adding CaO as crystal modifier / Hao J., Cheng G., Hu T., Guo B., Li X. // *Constr. Build. Mater.* – 2021. – Vol. 306. 124910. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124910>.

155. M. Gou, Hydration and mechanical properties of FGD gypsum-cement-mineral powder composites / Gou M., Zhao M., Zhou L., Zhao J., Hou W., Ma W., Hou Z., // *J. Build. Eng.* 69. – 2023 106288, <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106288>.

156. L. Zhang, Mechanical strength, water resistance and drying shrinkage of lightweight hemihydrate phosphogypsum-cement composite with ground granulated blast furnace slag and recycled waste glass / Zhang L., Mo K.H., Yap S.P., Gencel O., Ling T.-C. // *Constr. Build. Mater.* 345. – 2022. 128232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128232>.

157. Чернышева Н.В. Стеновые материалы повышенной водостойкости на композиционном гипсовом вяжущем / Н.В. Чернышева // *Промышленное и гражданское строительство.* – 2014. – № 8. – С. 57–60.

158. I. Capasso. Foamed gypsum for multipurpose applications in building / Capasso I., Pappalardo L., Romano R.A., Iucolano F. // *Constr. Build. Mater.* – 2021. – Vol. 307. 124948. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124948>.

159. J. Liu, H. Xie, C. Wang, Y. Han, Preparation of multifunctional gypsum composite with compound foaming process / Liu J., Xie H., Wang C., Han Y., // *Powder Technol.* 418. – 2023. 118289. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118289>.

160. C. Liu. Effect of polysaccharides on setting and rheological behavior of gypsum-based materials / Liu. C., Gao J., Chen X., Zhao Y. // Constr. Build. Mater. – 2021. – Vol. 267. 120922. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120922>.

161. L. Boccarusso. Production of hemp-gypsum composites with enhanced flexural and impact resistance / Boccarusso L., Durante M., Iucolano F., Mocerino D., Langella A // Constr. Build. Mater. – 2020. – Vol. 260. 120476. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120476>).

162. F. Iucolano. Hemp as eco-friendly substitute of glass fibres for gypsum reinforcement: impact and flexural behaviour / Iucolano F., Boccarusso L., Langella A. // Compos. Part B Eng. – 2019. – Vol. 175. 107073.

163. ГОСТ 25820-2021. Бетоны легкие. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 2021. – 5 с.

164. W. Ting, Preparation of foamed phosphogypsum lightweight materials by incorporating cementitious additives / Ting W., Xiaojian G., Jian W., // Mater. Sci. – 25 (3). – 2019. – P. 340–347, <https://doi.org/10.5755/j01.ms.25.3.19910>.

165. G. Bumanis, Properties of foamed lightweight high-performance phosphogypsum-based ternary system binder / Bumanis G., Zorica J., Bajare D., // Appl. Sci. – 10 (18). 2020, <https://doi.org/10.3390/app10186222>.

166. G.W. Leong, H.L. Chua, K.H. Mo, Z. Ibrahim, Z.P. Loh, Comparative study of lightweight cementitious composite reinforced with different fibre types and the effect of silane-based admixture / Leong G.W., Chua H.L., Mo K.H., Ibrahim Z., Loh Z.P. //Adv. Civ. Eng. – 2021. – P.1–10, <https://doi.org/10.1155/2021/2190813>.

167. Изряднова О. В. Модификация легкого бетона на перлитовом заполнителе ультра- и нанодисперсными добавками / О. В. Изряднова, Г. И. Яковлев, Т. А. Плеханова, Л. Нуриева, Н. В. Хрушкова, А. Ф. Шайхалисламова // Интеллектуальные системы в производстве. – 2015. – № 1 (25). – С. 163–167.

168. Коровяков В.Ф. Гипсовые сухие смеси / В.Ф. Коровяков // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 4 (6). – С. 30-33.
169. The Global Cement Report – Myanmar.
<https://www.cemnet.com/global-cement-report/country/myanmar>
170. Amrina, E., Vilsa, A.L., 2015. Key performance indicators for sustainable manufacturing evaluation in cement industry. In: Procedia CIRP - 12th Global Conference on Sustainable Manufacturing. – Emerging Potentials. – Vol. 26. – P. 19–23.
171. <https://oxfordbusinessgroup.com/reports/myanmar/2020-report/economy/concrete-foundation-mega-projects-and-infrastructure-development-support-growth>
172. Asian Development Bank (2019). Myanmar's Construction and Cement Industry: Trends and Opportunities. [Report].
173. Research Note Construction in Myanmar, Kyaw Swa Lynn.: 2013. – 14 с.
174. <https://www.myanmaritv.com/news/cement-factories-conditions-11-factories-active-myanmar-cement-demand>
175. Tin, K. T., & Nyein, A. T. The Cement Industry of Myanmar: Development, Challenges, and Solutions// International Journal of Emerging Trends in Engineering and Development. 2017. – Vol. 6(4). – P - 1-6.
176. Khin, Z. M. Environmental Impacts of Cement Manufacturing in Myanmar: A Review// Myanmar Journal of Environmental Science. 2018. – Vol. 5(2). – P.34-40.
177. Asian Development Bank. Myanmar's Construction and Cement Industry: Trends and Opportunities. 2019. [Report].
178. Ei Thwe, Life cycle assessment of a cement plant in Naypyitaw, Myanmar / Thwe Ei, Khatiwada Dilip, Gasparatos Alexandros // Cleaner Environmental Systems. – 2021. – 2. – 100007 www.journals.elsevier.com/cleaner-environmental-systems.

179. Agha, S. An Initial Assessment of the Economic Costs of Natural Gas for Myanmar's Domestic Market. / S. Agha, E. Penglis, D. Roland-Holst // In: Rabbi, F. (Ed.), Comp. Roy. A. M.Dhaka 1205 Bangladesh: E.Gen Consultants. Print. 2016.

180. Ю. Вин Киау, Ю. Миинт Зау. Плотина Еива из укатанного бетона (Мьянма)// Hydropower & Dams. <https://www.gidroburo.ru/index.php/c-dopolnitelno/c-1-zhurnalnye-stati/25-c-1-08-plotina-eiva-iz-ukatannogo-betona-myanmar>.

181. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

182. Практикум по технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / Н. А. Макаров, Л. И. Сычева, Е. Н. Потапова, Д. О. Лемешев, Н. Ю. Михайленко, А. И. Захаров, И. Н. Тихомирова, А. В. Беляков, Е. Е. Строганова. – Под ред. Н.А. Макарова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 270 с.

183. ГОСТ 125-2018 Вяжущие гипсовые. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2018. Myanmar Journal of Environmental Science. – 9 с.

184. Аунг Чжо Ньейн. Влияние вида пуццолановой добавки на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Том 36. – № 3(252). – С. 7-9.

185. Аунг Чжо Ньейн. Влияние вида активной минеральной добавки на свойства ГЦПВ/Аунг Чжо Ньейн, А.А. Китаева, Е.Н. Потапова / В сб. Химия и химическая технология в XXI веке. Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2023. – С.64-66.

186. Аунг Чжо Ньейн. Водостойкие композиции на основе гипсовых вяжущих, портландцемента и активных минеральных добавок / Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова, А.А. Китаева // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т.81. – №1. – С. 51-62. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-1-51

187. Аунг Чжо Ньейн. Влияние вида цемента на состав и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, А.А. Китаева, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 5 (267). – С. 121-123.

188. Кашенкова Е.С., Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е. Н. Влияние вида цемента на структуру гипсоцементного-пуццоланового вяжущего// Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Том 36. – № 3(252). – С. 76-78.

189. Аунг Чжо Ньейн. Влияние пластифицирующей добавки на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое, Е.Н. Потапова / Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв. 2021 г. – Минск : БГТУ. – 2021. – С. 324-327.

190. Potapova, E. Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolanic binder / E. Potapova, Aung Kyaw Nian, E. Tsvetkova and H.-B. Fischer /MATEC Web of Conferences. – 2020. – № 329. – 04007. <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032904007>

191. Аунг Чжо Ньейн. Оптимизация состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова / III Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» 20-21 мая 2024 г. –Ташкент. – 2024. - С. 21-22.

192. Аунг Чжо Ньейн. Влияние модифицирующих добавок на свойства гипсоцементного-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое, Е.Н. Потапова/ Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2022. – С. 30-31.

193. Cong Ma, Gege Chen, Jinyan Shi, Haijun Zhou, Weixin Ren, Yanliang Du. Improvement mechanism of water resistance and volume stability of magnesium

oxychloride cement: A comparison study on the influences of various gypsum. Science of The Total Environment. Volume 829, 10 July 2022, 154546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154546>

194. Ruiquan Jia, Qiang Wang, Peng Feng. A comprehensive overview of fibre-reinforced gypsum-based composites (FRGCs) in the construction field. Composites Part B: Engineering. Volume 205, 15 January 2021, 108540. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108540>

195. O. Gencel, J. Jose, M. Sütçü, F. Koksall, F.P.A. Rabanal, Gonzalo martínez-barrera, A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers, Constr. Build. Mater. 113 (2016) 732-740. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.125>

196. Potapova, E. Gypsum composite reinforced with polymer fibers/ E. Potapova, E. Dmitrieva, A.K. Nian, E. Tsvetkova// Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910. – Pp. 880-886. <https://doi.org/10.4028/p-dgyem5>

197. Вторая жизнь фосфогипса: есть ли перспективы применения в различных отраслях промышленности? <https://marketing.rbc.ru/articles/14224/>

198. Аунг Чжо Ньейн. Состав и свойства ангидритцементно-пуццоланового вяжущего/ Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н / Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXV Междунар. Науч.-прак. Конфер. студентов и молодых ученых. В 2 томах. Том 1 / ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2024. – С. 37-38.

199. Аунг Чжо Ньейн. Исследование состава и структуры водостойких гипсовых вяжущих / Аунг Чжо Ньейн, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Том 38. – № 2. – С. 37-39.

200. ГОСТ Р 56593-2015 Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний. – М: Стандартинформ, 2016. – 12 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «Порастек»
 А.В. Благов

Акт

опытной проверки разработки состава легкого пенобетона



Мы, нижеподписавшиеся, технический директор ООО «Порастек» К.С. Белов, с одной стороны, и представители кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.т.н., проф. Потапова Е.Н., аспирант Аунг Чжо Ньейн, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период февраль – октябрь 2024 г. были проведены исследования по разработке состава легкого бетона на основе минерального вяжущего и мелкодисперсных легковесных минеральных наполнителей для облегченных стеновых перегородок.

В качестве минерального вяжущего было выбрано гипсоцементно-пущолановое вяжущее (ГЦПВ) с активными минеральными добавками трепел и метакалин. Для приготовления ГЦПВ использовали гипсовое вяжущее Г-5 Б П (Кнауф Гипс), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (филиал «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровском), трепел (Мурачевское месторождение, Калужская обл.), метакалин (Журавлиный Лог, ООО «Пласт-Рифей»).

Разработаны составы ГЦПВ, мас. %:

- гипсовое вяжущее – 50,0; портландцемент – 31,25; трепел – 18,75;
- гипсовое вяжущее – 57,15; портландцемент – 35,71; трепел – 7,14.

В качестве мелкодисперсных легковесных минеральных наполнителей использовали гранулированное пеностекло с насыпной плотностью 70-340 кг/м³. Технические характеристики пеностекла указаны в Приложении 1.

Составы композиции «ГЦПВ – пеностекло» представлены в Приложении 2

Для композиции «ГЦПВ – пеностекло» определены водопотребность (нормальную густоту), сроки схватывания вяжущего (начало и конец), плотность затвердевшего вяжущего, прочность при изгибе и сжатии. Результаты исследований приведены в Приложении 3.

Результаты выполненных исследований показали возможность получения на основе композиции «ГЦПВ – пеностекло» легких бетонов с плотностью менее 500 кг/м³ и прочностью при сжатии более 0,3 МПа и могут быть использованы в качестве облегчающего компонента стеновых перегородок.

От ООО «Порастек»

Белов К.С.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

Потапова Е.Н.

Аунг Чжо Ньейн

Технические характеристики гранулированного пеностекла

Свойства	Ед. изм.	Марка пеностекла		
		PG 270	PG 340	PG 70
Фракционный состав	мм	0,25-0,5	0,1-0,3	0,07-0,15
Насыпная плотность	кг/м ³	270	340	70
Истинная (кажущаяся) плотность	кг/м ³	600	750	150
Влага поверхностная, не более	%	0,5	0,5	0,5
Теплопроводность	Вт/м К	0,065	0,070	0,055
Температура размягчения	°С	900	900	900
рН водной вытяжки (10% суспензия)		7-8	7-8	7-8

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Составы композиции «ГЦПВ – пеностекло»

Составы	Составы (частей на 1 часть ГЦПВ)			
	ГЦПВ	Пеностекло		
		PG 340	PG 270	PG 70
1	1	-	-	-
2	1	-	-	2
3	1	-	-	3
4	1	-	-	4
5	1	-	2	-
6	1	-	3	-
7	1	-	4	-
8	1	2	-	-
9	1	3	-	-
10	1	4	-	-
11	1	1/2	-	1/2
12	1	1	-	1
13	1	1	-	2
14	1	-	1/2	1/2
15	1	1	-	1,5
16	1	-	1	1,5
17	1	-	1	2
18	1	-	2	1,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Свойства композиции «ГЦПВ (АДМ – трепел) – пеностекло»

Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность 28 сут, МПа		Плотность, кг/м ³
		начало	конец	при изгибе	при сжатии	
1т	64,0	2	4	4,8	21	1 525
2т	55,6	3	4	3,9	3,2	560
3т	63,0	5	7	1,8	1,0	530
4т	76,3	6	9	1,5	0,9	430
5т	37,3	4	6	1,5	0,9	660
6т	41,0	6	7	1,2	0,7	490
7т	44,6	7	9	0,9	0,5	460
8т	37,3	4	6	2,7	1,1	690
9т	40,0	5	7	1,0	0,7	630
10т	44,0	7	9	1,0	0,6	600
11т	39,6	4	6	1,2	1,2	630
12т	49,0	6	8	1,2	0,9	440
13т	69,6	7	9	2,1	1,8	570
14т	40,6	4	6	1,2	0,9	570
15т	58,0	6	8	1,2	0,8	480
16т	58,0	5	8	1,5	0,9	490
17т	69,6	7	9	0,9	0,5	400
18т	73,0	7	9	0,9	0,5	430

Свойства композиции «ГЦПВ (АДМ – метакаолин) – пеностекло»

Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность 28 сут, МПа		Плотность, кг/м ³
		начало	конец	при изгибе	при сжатии	
1м	49,0	1,5	2	5,4	31,9	1150
2м	51,6	2,0	4	3,5	3,5	530
3м	60,0	4,0	6	1,6	1,1	450
4м	73,3	6,0	9	1,4	1,0	320
5м	33,3	2,0	5	1,1	0,8	520
6м	37,0	5,0	7	0,9	0,7	470
7м	41,6	6,0	8	0,9	0,5	440
8м	33,3	2,0	5	1,2	0,8	580
9м	37,0	5,0	7	1,0	0,7	520
10м	40,0	6,0	8	0,8	0,5	480
11м	36,6	3,0	4	1,9	1,3	570
12м	45,0	4,0	5	1,3	0,8	500
13м	66,6	5,0	7	2,1	1,9	360
14м	36,6	3,0	4	1,3	1,0	550
15м	55,0	4,3	8	1,0	0,9	410
16м	55,0	5,0	8	1,2	0,9	390
17м	66,6	5,0	7	1,0	0,5	300
18м	70,0	6,0	9	1,0	0,5	340

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Седрус»

В. В. Докучаев



AKT

опытной проверки разработанного состава штукатурной сухой смеси

Мы, ниже подписавшиеся, представитель ООО «Седрус» Докучаев В.В., с одной стороны, и представители кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.т.н., проф. Потапова Е.Н., к.т.н., ст. преподаватель Шеин А.Л., аспирант Аунг Чжо Ньейн, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период май – июнь 2025 г. в лаборатории ООО «Седрус» были проведены исследования свойств разработанной штукатурной сухой смеси на основе гипсоцементно-пушолоанового вяжущего.

В качестве минерального вяжущего было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активной минеральной добавкой микрокремнезем. Для приготовления ГЦПВ использовали гипсовое вяжущее Г-5 Б П (Кнауф Гипс), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (филиал «Хайдельберг Цемент Рус» в п. Новогуровском), микрокремнезем МК-85(НЛМК) при следующем соотношении компонентов, мас. %: гипсовое вяжущее – 57,15; портландцемент – 35,71; микрокремнезем – 7,14.

Состав разработанной штукатурной смеси представлен в Приложении 1.

Гипсоцементно-песчаное вяжущее было испытано в составе гипсовых штукатурных смесей согласно ГОСТ Р 58279-2018 по основным показателям качества штукатурных сухих смесей, штукатурных растворных смесей и затвердевших штукатурных растворов.

Показатели качества штукатурных сухих смесей:

- влажность штукатурной смеси – 0,3 % по массе;
- содержание зерен наибольшей крупности – 2,5% на сите 0,63 мм;

Показатели качества штукатурных растворов смесей:

- подвижность при испытании по ГОСТ Р 58276 составила 155 мм;
- начало схватывания растворной смеси составило 35 мин при производстве работ вручную
- водоудерживающая способность составила 97,2 %.

Предел прочности на изгибе на 3 сут – 1,8 МПа, предел прочности на сжатие – 4,0 МПа.

Показатели качества затвердевших штукатурных растворов после 7 сут твердения:

- прочность сцепления с основанием – 0,5 МПа;
- предел прочности на растяжение при изгибе – 2,3 МПа;
- предел прочности при сжатии – 7,4 МПа;
- средняя плотность – 1360 кг/м³
- стойкость к образованию трещин в возрасте 1 сут – трещин не обнаружено.

Полученные результаты показывают, что по основным показателям качества штукатурных сухих смесей, штукатурных растворных смесей и затвердевших штукатурных растворов разработанный состав соответствует требованиям ГОСТ Р 58279-2018, и разработанный состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего может быть применен в качестве гипсового вяжущего в штукатурных сухих строительных смесях.

От ООО «Седрус»

От РХТУ им. Д.И. Менделеева



Докучаев В.В.

Потапова Е.Н.

Шеин А.Л.

Аунг Чжо Ньейн

Приложение 1

Таблица – Состав гипсопесчаной финишной штукатурки на основе
гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Компоненты состава	Содержание, %
Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее	70
Известь гидратная	4
Кварцевый песок (0-0,63 мм)	20,37
Минеральный порошок	5
Функциональные добавки:	
Эфир целлюлозы – метилцеллюлоза	0,4
Замедлитель схватывания – винная кислота	0,15
Эфир крахмала	0,05
Воздухововлекающая добавка	0,03



РХТУ им. Д.И. Менделеева
ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ПРОСТОЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Владелец: *Потапова Екатерина Николаевна*
Профессор, Кафедра химической
технологии композиционных и
вяжущих материалов

Подписан: 22:10:2025 15:07:19