

УДК 666.9.015.7

М.С. ГАРКАВИ¹, д-р техн. наук (mgarkavi@mail.ru);
Х.-Б. ФИШЕР², доктор-инженер; А.Ф. БУРЬЯНОВ³, д-р техн. наук

¹ ЗАО «Урал-Омега» (455037, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр. Ленина, 89, стр. 7)

² Веймарский строительный университет (Германия, 99423, г. Веймар, Гешвистер-Шолл-Штрассе, 8)

³ Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Особенности кристаллизации двухводного гипса при искусственном старении гипсового вяжущего

Рассмотрены особенности кристаллизации двухводного гипса, образующегося в процессе искусственного старения, в микропорах исходного гипсового вяжущего. Установлено влияние условий искусственного старения и степени пересыщения на морфологию кристаллов двухводного гипса. Характер кристаллизации и морфология кристаллов определяются состоянием поверхности исходного полугидрата.

Ключевые слова: кристаллизация, двухводный гипс, искусственное старение, гипсовое вяжущее.

M.S. GARKAVI¹, Doctor of Sciences (Engineering) (mgarkavi@mail.ru); H.-B. FISHER², Doctor-Engineer; A.F. BURIANOV³, Doctor of Sciences (Engineering)

¹ ЗАО «Ural-Omega» (89, structure 7, Lenina Avenue, 455037, Magnitogorsk, Chelyabinsk Oblast, Russian Federation)

² Bauhaus-Universität Weimar (8, Geschwister-Scholl-Straße, 99423 Weimar, Germany)

³ Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl'skoe Hwy, 129337, Moscow, Russian Federation)

Features of Crystallization Of Gypsum Dihydrate in the Course of Artificial Aging of Gypsum Binder

Features of the crystallization of gypsum dihydrate, appearing in the process of the artificial aging, in micro-pores of the initial gypsum binder are considered. The influence of artificial aging conditions and the degree of supersaturation on the morphology of gypsum dihydrate crystals is established. The character of crystallization and morphology of crystals are defined by conditions of the initial hemihydrate surface.

Keywords: crystallization, gypsum dehydrate, artificial aging, gypsum binder.

Материалы на основе гипсовых вяжущих имеют многолетний опыт применения в строительстве, но несмотря на это, остается актуальной проблема обеспечения стабильности их технических характеристик. Эта нестабильность связана с образованием при обжиге строительного гипса растворимого ангидрита, а также внутренних и внешних структурных дефектов (рис. 1).

Для улучшения строительно-технических свойств гипсового вяжущего используется технологическая операция искусственного старения. Сущность процесса заключается в выдерживании гипсового вяжущего при различной относительной влажности воздуха, в ходе которого происходит гидратация гипсового вяжущего и содержащегося в нем растворимого ангидрита с образованием двухводного гипса, что сопровождается самозалечиванием дефектов. При этом в результате искусственного старения снижается водопотребность гипсового вяжущего и повышается его прочность.

Для процесса искусственного старения характерны две особенности:

- гидратация полугидрата происходит при дефиците жидкой фазы;
- двухводный гипс кристаллизуется в ограниченном объеме микропор исходного вяжущего.

Искусственное старение гипсового вяжущего обусловлено адсорбцией молекул воды на поверхности и на дефектах его частиц, а также конденсацией водяного пара в сверхтонких порах (трещинах). В зависимости от относительной влажности воздуха образуются пленки жидкости различной толщины.

В условиях высокой относительной влажности ($\varphi=1$) образуются пленки жидкости толщиной порядка 90 мкм. В такой пленке вода находится в капельно-жидком состоянии (объемная вода). В то же время при $\varphi=0,8$ значения толщины пленки находятся в пределах 5,6–8,1 мкм, а при $\varphi=0,6$ пленки жидкости имеет толщину 3 мкм. Согласно [2] пленки воды, которые образу-

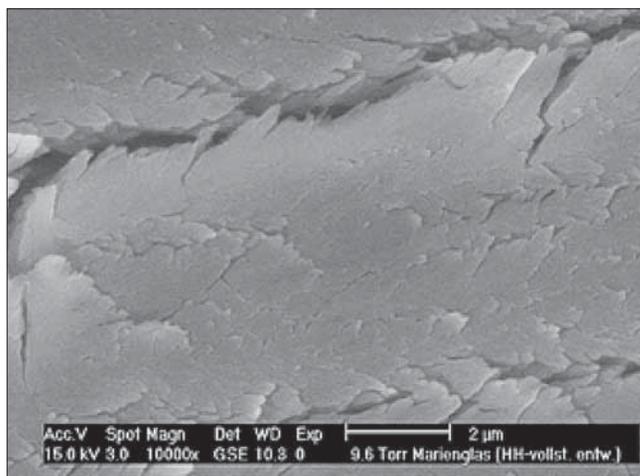
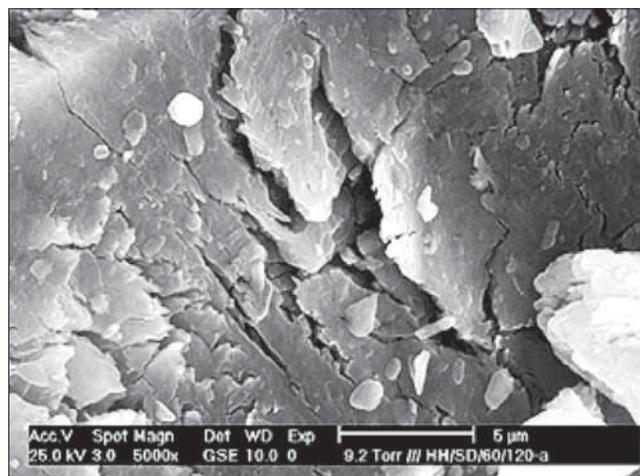


Рис. 1. Микродефекты частиц строительного гипса [1]



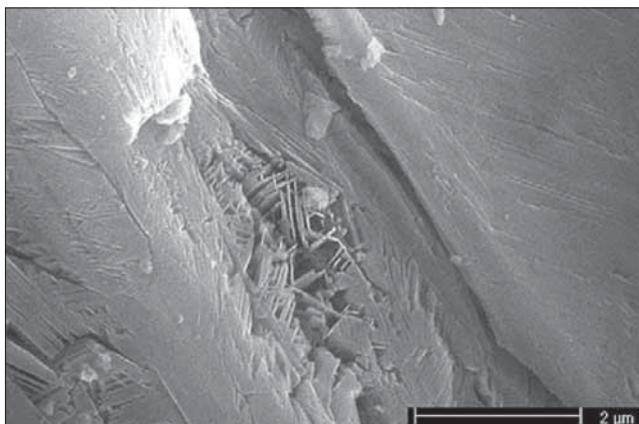


Рис. 2. Кристаллы двуводного гипса в микротрещинах частиц исходного гипсового вяжущего [1]

Изменение водопотребности после искусственного старения гипсового вяжущего в различных условиях [8]

Водопотребность, %				
	без искусственного старения	3 сут	7 сут	14 сут
$\varphi=0,6$	56	56	52	49
$\varphi=0,8$		52	49	49
$\varphi=1$		59	56	52

ются на поверхности частиц гипса при $\varphi \leq 0,8$, обладают аномальными свойствами, в частности они имеют высокую прочность порядка 25 МПа. Вода в таких пленках по своим свойствам близка к твердому телу, т. е. отличается от объемной жидкости, а это может привести к изменению механизма гидратации гипсового вяжущего при его старении.

Можно предположить, что при относительной влажности воздуха менее 80% имеет место топохимический или смешанный механизм гидратации. При 100% влажности преобладающим будет сквозрастворный механизм гидратации. Вследствие изменения механизма гидратации полугидрата при его старении могут образовываться разные модификации гидрата сульфата кальция, которые отличаются друг от друга прежде всего параметрами решетки и химическим составом [3]. По данным [4], при старении гипса формируются пластинчатые кристаллы сульфата кальция состава $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $n=1,86 \pm 0,05$. Такой переменный химический состав продуктов гидратации предопределяет их морфологическую неоднородность и многостадийность кристаллизации в микропорах и на поверхности частиц исходного полугидрата.

Согласно общепринятому представлению, процесс кристаллизации состоит из двух стадий: образование зародышей и рост кристаллов. Образование зародышей становится возможным при достижении определенной (критической) степени пересыщения раствора тем веществом, молекулы которого участвуют в образовании новой фазы. В работе [5] экспериментально установлено, что скорость роста кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора находится в S-образной зависимости от пересыщения. Скорость роста кристалла по мере увеличения пересыщения стремится к пределу, наличие которого можно трактовать как адсорбционное торможение роста. Подобное торможение в заметной степени проявляется только при высоких пересыщениях, которое характерно для малых систем – микропор и микротрещин. Следовательно, такое явление может иметь место

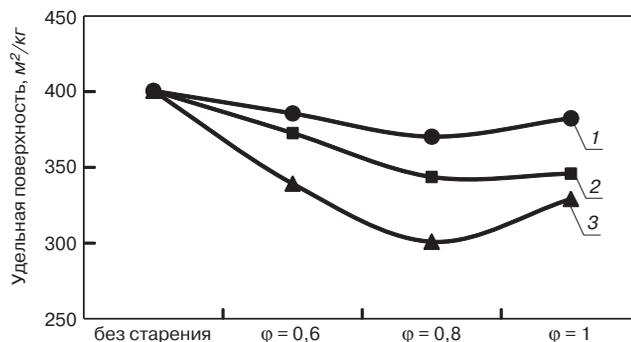


Рис. 3. Изменение удельной поверхности гипсового вяжущего в процессе искусственного старения [8]: 1 – 3 сут; 2 – 7 сут; 3 – 14 сут

применительно к процессу искусственного старения при относительной влажности воздуха менее 80%.

Образование новой фазы может протекать по гетерогенному механизму, когда вещество конденсируется на предварительно сформированных поверхностях (стенках пор и микротрещин, посторонних включениях, ядрах конденсации). В процессе роста, как отмечено выше, изменяются состав и структура кристаллов. Каждый растущий кристалл захватывает неравновесное количество примесей, а в его объеме образуются ростовые структурные дефекты. При росте микрокристаллов гипса происходит образование двумерных кластеров с последующим объединением этих кластеров в полимолекулярные слои. Если поверхность кристаллов имеет рельеф в виде ступеней и холмиков роста, то при сближении кристаллов холмики и ступени могут обеспечивать локальный молекулярный контакт кристаллов. Места таких контактов могут быть активными центрами образования выростов, связывающих кристаллы в агломерат (кристаллизационных мостов) при любых пересыщениях среды. Вследствие отложения вещества на стенках микропор и трещин там развивается градиент концентрации, причем концентрация максимальна у их входа, где формируются выросты, слипание которых приводит к кристаллизационному мосту [4].

С уменьшением степени пересыщения рост кристаллов двуводного гипса через присоединение двумерных зародышей становится энергетически невыгодным. В этом случае рост кристаллов развивается по дислокационному механизму [3, 6]. При дислокационном механизме роста при встраивании частиц кристаллизующегося вещества в решетку растущего кристалла из одного центра кристаллизации образуется несколько кристаллов. Данное явление известно как расщепление кристаллов [6]. Оно связано с тем, что на поверхности первичного зародыша двуводного гипса, который образовался на стенках микротрещины, возникают вторичные зародыши, т. е. идет двумерное зародышеобразование на собственной подложке. Первичный зародыш кристаллов сульфата кальция обращен к раствору гранью (-111), так как именно эта грань растет по механизму двумерного зародышеобразования [7]. Образование вторичных зародышей гипса и их рост на поверхности первичного зародыша идут до тех пор, пока они полностью не покроют всю поверхность микротрещины и не заполнят ее объем (рис. 2).

Такое самозалечивание микродефектов частиц закономерно сопровождается уменьшением удельной поверхности исходного гипсового вяжущего (рис. 3) и снижением его водопотребности (см. таблицу).

Проведенные исследования процесса кристаллизации двуводного гипса в микропорах гипсового вяжущего в процессе его искусственного старения доказывают перспективность и необходимость использования данного технологического передела в производстве гипсовых материалов.

Список литературы

1. Garkavi M., Nekrasova S., Melchaeva O., Garkavi S., Fischer H.-B., Nowak S. Thermodynamic explanation of rational conditions of the «aging» of plaster binder. *18. ibausil. Internationale Baustofftagung*. Weimar. 2012. P. 1-0741-0748.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984. 306 с.
3. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ. Уфа: Башкирское книжное издательство. 1990. 216 с.
4. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 309 с.
5. Северин А.В., Мелихов И.В., Комаров В.Ф. Адсорбционное торможение роста кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов // *Кристаллография*. 2009. Т. 54. № 1. С. 164–170.
6. Линников О.Д. Кинетика и механизм роста кристаллов сульфата кальция при его кристаллизации на поверхности теплообмена // *Журнал прикладной химии*. 1996. Т. 69. № 1. С. 89–93.
7. Устинова Ю.В., Сивков С.П., Барина О.П., Санжаровский А.Ю. Влияние различных добавок на морфологию кристаллов двуводного гипса // *Вестник МГСУ*. 2012. № 4. С. 140–144.
8. Некрасова С.А., Гаркави М.С. Влияние условий старения на структурно-технические свойства гипсового вяжущего // *Строительные материалы*. 2007. № 5. С. 72–73.

References

1. Garkavi M., Nekrasova S., Melchaeva O., Garkavi S., Fischer H.-B., Nowak S. Thermodynamic explanation of rational conditions of the «aging» of plaster binder. *18. ibausil. Internationale Baustofftagung*. Weimar. 2012. pp. 1-0741-0748.
2. Greg S., Singh K. Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost' [Adsorption, surface area, porosity]. Moscow: Mir. 1984. 306 p.
3. Polak A.F., Babkov V.V., Andreeva E.P. Tverdenie mineral'nykh vyazhushchikh veshchestv [Hardening of mineral binders]. Ufa: Bashkirskoe knizhnoe izdatel'stvo. 1990. 216 p.
4. Melikhov I.V. Fiziko-khimicheskaya evolyutsiya tverdogo veshchestva [Physico-chemical evolution of the solid]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii. 2012. 309 p.
5. Severin A.V., Melikhov I.V., Komarov V.F. Adsorption inhibition of the growth of crystals of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from aqueous solutions. *Kristallografiya*. 2009. Vol. 54. No. 1, pp. 164–170. (In Russian).
6. Linnikov O.D. Kinetics and mechanism of the crystal growth of calcium sulfate when crystallization is on the surface of the heat exchange. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1996. Vol. 69. No. 1, pp. 89–93. (In Russian).
7. Ustinov Y.V., Sivkov S.P., Barinov O.P., Sanzharovskiy A.Y. Influence of various additives on the morphology of gypsum dihydrate crystals. *Vestnik MGSU*. 2012. No. 4, pp. 140–144. (In Russian).
8. Nekrasova S.A., Garkavi M.S. Influence of aging conditions on the structural and mechanical properties of gypsum binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 5, pp. 72–73. (In Russian).

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ
ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ

ЖКХ РОССИИ



6–8 АПРЕЛЯ 2016



РАЗДЕЛЫ ВЫСТАВКИ

<ul style="list-style-type: none"> ■ Жилищные услуги ■ Платежные системы ■ Эксплуатация жилищного фонда. Капитальный ремонт. Строительные материалы ■ Инженерные системы: тепло-, газо-, электро-, водоснабжение и водоотведение ■ Коммунальная, дорожная и строительная техника ■ Приемы озеленения и благоустройства городских территорий 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Энерго- и ресурсосберегающие технологии ■ Управление отходами ■ Технические средства охраны и оборудования для обеспечения безопасности и противопожарной защиты ■ Лифтовое оборудование ■ Спецодежда, специальные инструменты и оборудование ■ Ремонт и содержание дорог и дорожных сооружений
---	--

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЭКСПОЗИЦИИ

- ИННОВАЦИИ В ЖКХ
- ПОДГОТОВКА И ПЕРЕПОДГОТОВКА КАДРОВ, ЯРМАРКИ ВАКАНСИЙ
- МЕТОДИКИ И ИНСТРУМЕНТЫ ФИНАНСИРОВАНИЯ ПРОЕКТОВ РАЗВИТИЯ В ЖКХ

ОПЫТ. КОНТАКТЫ. РЕШЕНИЯ

Организатор

EXPOFORUM

Генеральный медиапартнер



Конгрессно-выставочный центр **ЭКСПОФОРУМ**
Петербургское шоссе, 64/1
тел./факс: +7 (812) 240 40 40 (доб. 131, 291, 108)
WWW.GKH.EXPOFORUM.RU

6+