

В.С. ИЗОТОВ, д-р техн. наук (v_s_izotov@mail.ru),
Р.Х. МУХАМЕТРАХИМОВ, канд. техн. наук (muhametrahimov@mail.ru), А.Р. ГАЛАУТДИНОВ, инженер
Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, Казань, Зеленая, 1)

Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Многообразие активных минеральных добавок, различных по происхождению, минеральному составу, степени дисперсности и активности, в том числе являющихся побочными продуктами промышленности, вызывает необходимость исследования их свойств и особенностей взаимодействия с гипсоцементными композициями. Выполненные исследования позволили установить гидравлическую активность исследуемых минеральных добавок, их влияние на реологические и физико-механические свойства композиционного вяжущего, а также определить их оптимальное содержание в составе смеси. Показано, что введение исследуемых активных минеральных добавок в оптимальных количествах позволяет получить стабильные гипсоцементно-пуццолановые системы и улучшить эксплуатационные свойства изделий на их основе, что выражается в повышении предела прочности при изгибе от 2 до 48%, при сжатии – от 4 до 49% и позволяет значительно расширить область их применения при изготовлении широкого спектра строительных изделий.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, активные минеральные добавки, этtringит, гидравлическая активность.

V.S. IZOTOV, Doctor of Sciences (Engineering) (v_s_izotov@mail.ru),
A.D. MUHAMETRAHIMOV, Candidate of Sciences (Engineering) (muhametrahimov@mail.ru), A.R. GALAUTDINOV, Engineer
Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Study of Influence of Active Mineral Additives on Rheological and Physical-Mechanical Properties of a Gypsum-Cement-Pozzolanic Binder

The diversity of active mineral additives of different origin, mineral composition, dispersion degree and activity, including those which are by-products of industry, makes necessary to study their properties and peculiarities of interaction with gypsum-cement compositions. The studies conducted made it possible to establish the hydraulic activity of mineral additives studied, their influence on the rheological and physical-mechanical properties of a composite binder as well as to determine their optimal content in the mix composition. It is shown that introducing the optimal quantities of studied active mineral additives makes it possible to obtain stable gypsum-cement-pozzolanic systems and improve operational properties of products on their base that results in increasing the bending ultimate strength from 2 up to 48%, compressive strength – from 4 up to 49% and makes it possible to expand the area of their application when manufacturing the wide range of building products.

Keywords: gypsum-cement-pozzolanic binder, active mineral additives, ettringite, hydraulic activity.

В настоящее время гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) применяется в строительстве в качестве сухих строительных смесей, исходного сырья для изготовления отделочных, декоративных и акустических материалов и изделий, а также стеновых изделий и перегородок. ГЦПВ – продукт тщательного смешивания гипсового вяжущего с портландцементом или шлакопортландцементом и пуццолановой добавкой [1].

Широкое распространение ГЦПВ обусловлено высокими эксплуатационными показателями, такими как относительно высокие пределы прочности при изгибе и сжатии, высокая огнестойкость, тепло- и звукоизоляционные характеристики, а также быстрый набор прочности.

С целью полной реализации потенциальных возможностей гипсоцементных композиций: повышения плотности, морозостойкости и коррозионной стойкости при сохранении прочностных характеристик, исключения образования этtringита традиционно применяют активные минеральные добавки (АМД), позволяющие управлять формированием микроструктуры и свойствами камня на основе композиционного вяжущего.

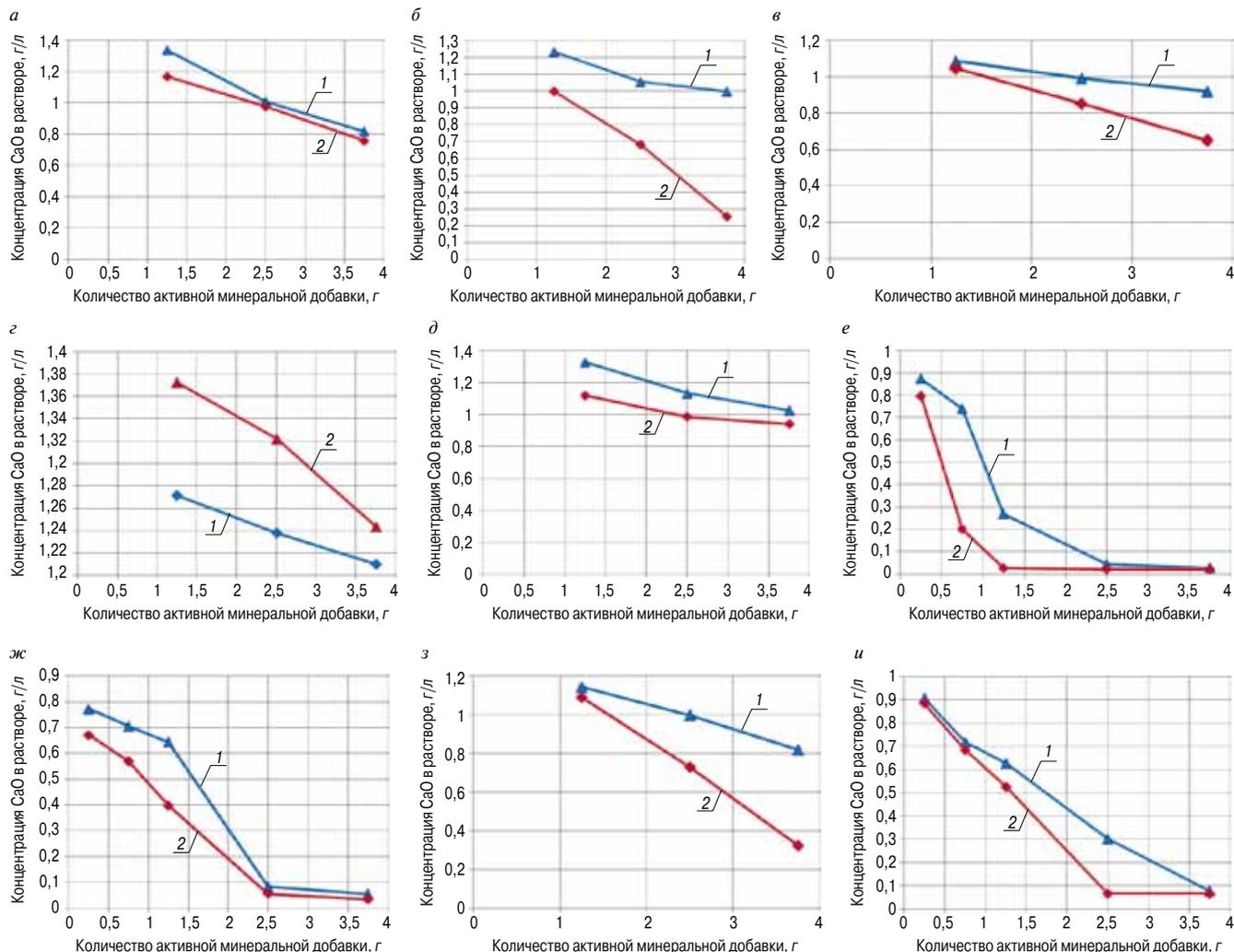
Известно, что деформации композиционного вяжущего при твердении зависят от особенностей его взаимодействия с АМД и в зависимости от ее вида могут возникать противоположные эффекты [2]. Существенно снизить деформации усадки и набухания позволяет дисперсное армирование гипсоцементной матрицы различными видами волокон [3].

Как в России, так и за рубежом чаще всего в качестве АМД используют побочные продукты промышленности, такие как микрокремнезем, доменные гранулированные шлаки, керамзитовую пыль и др., что является целесообразным с экономической точки зрения и одновременно способствует улучшению экологической обстановки в регионах с развитой промышленностью [4–6]. В ряде работ показана эффективность применения многокомпонентных АМД для гипсоцементных систем, например молотого доменного шлака и трепела [7], цеолитсодержащей породы и известняка [8], цеолитсодержащей породы и микрокремнезема [9], молотой керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака совместно с добавками извести и суперпластификатора. Также известно, что механохимическая активация АМД позволяет регулировать формирование структуры и свойств твердеющих композитов [10].

Целью настоящих исследований является определение оптимального содержания исследуемых АМД в составе ГЦПВ, а также их влияния на реологические и физико-механические свойства композиционного вяжущего.

Определение гидравлической активности АМД и их необходимого содержания в составе ГЦПВ. В процессе исследований были использованы следующие материалы:

1. Вяжущие:
 - гипс марки Г6БП производства ООО «Аракчинский гипс» ГОСТ 125–79;
 - портландцемент Белгородского цементного завода марки ПЦ500 Д0 Н.



Кинетика поглощения СаО добавкой: а – алюмосиликат; б – биокремнезем; в – диатомит; г – доменный шлак; д – каолин; е – метакаолин; ж – активированный метакаолин; з – трепел; и – ферросилиций. 1 – 5-е сут; 2 – 7-е сут

2. Активные минеральные добавки:

- каолин по ТУ 5729-016-48174985–2003 ООО НПП «Промышленные минералы», г. Тольятти; $S_{уд}=1357 \text{ м}^2/\text{кг}$, включает каолинит (до 95%) с примесями β -кварца и Fe_2O_3 ; рН водной вытяжки 8,3;
- метакаолин, полученный путем обжига каолина при температуре 700°C в течение 1 ч, $S_{уд}=1357 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- активированный метакаолин (метакаолин-А), полученный путем активации метакаолина в органической кислоте [11], $S_{уд}=1357 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- промышленный отход металлургической промышленности ферросилиций, размолотый до $S_{уд}=391 \text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав, %: Si – 63,7; Al – 2,5; C – 0,1; S – 0,02; P – 0,05; Mn – 0,4; Cr – 0,4;
- гранулированный доменный шлак с удельной поверхностью $230 \text{ м}^2/\text{кг}$ (ОАО «Северсталь») по ТУ 14-106-864–2009. Химический состав, %: SiO_2 – 3,08; Al_2O_3 – 9,75; FeO – 0,34; CaO – 37,15; MgO – 11,76; MnO – 0,28; S – 0,81; TiO_2 – 1,83;
- отработанный катализатор нефтехимического синтеза алюмосиликат с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав, %: SiO_2 – 49,42; TiO_2 – 1,44; Al_2O_3 – 45,85; Fe_2O_3 – 0,89; FeO – 0,02; MnO – 0,01; CaO – 0,13; MgO – 0,08; Na_2O – 0,09; K_2O – 0,07; P_2O_5 – 0,04; SO_3 – <0,05; ППП – 1,94;
- трепел Джабужского месторождения Калужской области, аморфный, содержание $\text{SiO}_2 = 52,22\%$, удельная поверхность $1194 \text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав, %:

- SiO_2 – 76,80; Al_2O_3 – 4,7; Fe_2O_3 – 6,5; CaO – 1,6; MgO – 0,7; ППП – 9,7;
- биокремнезем «Diamix» ($S_{уд} 20 \text{ м}^2/\text{г}$) – тонкодисперсный диоксид кремния биогенного происхождения, получаемый в результате специальной комбинации активации природного диатомита. Насыпная плотность $270 \text{ кг}/\text{м}^3$, рН водной вытяжки 7,4. Химический состав, %: SiO_2 – 88; Al_2O_3 – 6,1; Fe_2O_3 – 2,8; K_2O – 1,34; MgO – 0,84;
- диатомит дегидратированный «Diasil» Инзенского месторождения с удельной поверхностью $11,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (производство ГК «Diamix» по ТУ 5716-013-25310144–2008). Насыпная плотность $350 \text{ кг}/\text{м}^3$, рН водной вытяжки 7,42. Химический состав: SiO_2 – 83%; Al_2O_3 – 5,62%; Fe_2O_3 – 2,59%.

3. Вода:

- водопроводная питьевая вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732.
- Определение гидравлической активности исследуемых минеральных добавок осуществлялось в два этапа. На первом этапе определяли гидравлическую активность минеральных добавок по методике, основанной на оценке способности АМД поглощать гидроксид кальция из его насыщенного раствора, согласно ГОСТ 25094–94 (табл. 1). На втором этапе определяли необходимое количество АМД в составе ГЦПВ, которое подбирали по концентрации оксида кальция, содержащейся в специальных препаратах, представ-

ляющих собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента, и АМД по методике, описанной в [12].

Для определения необходимого количества АМД в составе ГЦПВ приготавливались две партии составов, по 3–5 составов в каждой, отличающихся различным содержанием активной минеральной добавки. Первую партию испытывали через 5 сут, вторую партию – через 7 сут после изготовления. Для определения концентрации оксида кальция через 5 и 7 сут из каждой колбы отбирали по 50 мл водного раствора, отфильтровывали через фильтровальную бумагу и титровали в присутствии фенолфталеина 0,1Н раствором соляной кислоты.

Затем строили кривые зависимости концентрации оксида кальция в растворе от количества АМД (см. рисунок).

Необходимое количество АМД подбирали по вышеуказанным кривым при условии, чтобы концентрация оксида кальция на пятые сутки не превышала 1,1 г/л, а на седьмые сутки была менее 0,85 г/л. Зная количество цемента, взятое для приготовления препаратов, и полученное количество активной минеральной добавки, определяли расход добавки в мас. частях на одну мас. часть цемента.

Результаты экспериментальных исследований по определению гидравлической активности минеральных добавок и их необходимого содержания в составе гипсоцементной смеси приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 можно заключить, что по активности добавки располагаются в следующей убывающей последовательности: трепел, биокремнезем, диатомит, ферросилиций, активированный метакаолин, метакаолин, алюмосиликат, каолин, доменный шлак. Однако минимально необходимое содержание АМД не находится в прямой зависимости от ее гидравлической активности на 30-е сут, определенной по методике ГОСТ 25094–94.

Значения поглощения оксида кальция добавками доменного шлака и каолина в интервалах, рекомендуемых методикой [12], не удовлетворяет требуемым условиям. Поэтому их необходимое содержание в составе ГЦПВ установить не удалось, однако имеющихся данных достаточно, чтобы определить, что оно будет составлять более 150% от массы ПЦ.

Можно ожидать, что чрезмерно высокое содержание АМД в составе ГЦПВ приведет к снижению прочности вследствие эффекта разбавления вяжущего. Поэтому добавки алюмосиликата, доменного шлака и каолина исключили из дальнейших исследований.

Влияние исследуемых АМД на реологические и физико-механические характеристики ГЦПВ. Для установления зависимостей влияния содержания АМД на реологические и физико-механические характеристики ГЦПВ были проведены экспериментальные исследования.

В табл. 2. приводятся результаты исследования изменений нормальной густоты и сроков схватывания ГЦПВ в зависимости от количества добавок различного минерального состава. Степень наполнения композиционного вяжущего минеральной добавкой изменялся в пределах 4–20 мас. % исходя из необходимой концентрации АМД. Эксперимент проводился согласно мето-

Таблица 1

Наименование АМД	Активность, мг/г	Содержание SiO ₂ , %	Содержание Al ₂ O ₃ , %	Необходимое содержание АМД, % от массы ПЦ
Алюмосиликат	1171,7	49,42	45,85	140
Биокремнезем	1489,3	88	6,1	100
Диатомит	1455,9	83	5,62	100
Доменный шлак	327,1	38,08	9,75	>150
Каолин	693	47,53	34,42	>150
Трепел	1498,5	76,8	4,7	100
Ферросилиций	1450,5	63,7	2,5	20
Метакаолин	1294	47,53	34,42	20
Метакаолин-А	1338	47,53	34,42	20

Таблица 2

Вид АМД	Доля АМД в вяжущем, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
			Начало	Конец
Без добавок	–	0,54	5	8
Биокремнезем	20	0,42	31	35
Диатомит	20	0,65	24	28,5
Метакаолин	4	0,53	7,5	10
Метакаолин-А	4	0,53	8	10
Трепел	16	0,53	20	25
Ферросилиций	8	0,51	6,5	8

дике, изложенной в ГОСТ 23789–79. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, АМД в зависимости от вида оказывают различное влияние на сроки схватывания вяжущего. Так, начало схватывания с добавкой биокремнезема наступает на 26 мин, а конец схватывания на 27 мин позже состава без добавок. Остальные добавки в меньшей степени замедляют начало и конец схватывания. Так, начало схватывания наступает на 1,5–19 мин позже, а конец схватывания на 1–20,5 мин позже состава без добавок.

Сопоставляя имеющиеся литературные и полученные экспериментальные данные, можно судить о том, что количество АМД неоднозначно влияет на сроки схватывания гипсоцементных систем, что свидетельствует об их активном участии в процессах гидратации и структурообразования этих систем.

Также АМД оказывают существенное влияние на пределы прочности при изгибе и сжатии ГЦПВ. Так, например, при использовании биокремнезема пределы прочности при изгибе и сжатии увеличиваются на 37 и 44% соответственно; активированного метакаолина – на 28 и 48%; ферросилиция – на 2 и 4%. При введении в состав ГЦПВ добавок диатомита и трепела не наблюдается повышения пределов прочности, что, по мнению авторов, связано с эффектом разбавления композиционного вяжущего. Наибольший прирост прочности наблюдается при использовании метакаолина: предел прочности при сжатии возрастает на 49%, при изгибе – на 48%.

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что исследуемые АМД обладают разной степенью активности на 5-е, 7-е и 30-е сут. При этом наибольшей активностью по поглощению Ca(OH)₂ на 5-е и 7-е сут обладают добавки метакаолина, метакаолина-А и ферросилиция, что обуславливает их относительно небольшое требуемое содержание

в составе ГЦПВ (20% от массы цемента или 4–8% от общей массы вяжущего). Правильный выбор АМД позволит не допустить образования эттрингита на всех стадиях твердения, поэтому важно, чтобы АМД продолжали работу по связыванию СаО после 30 сут твердения. Наибольшей гидравлической активностью на 30-е сут, помимо трех вышеперечисленных добавок, обладает также трепел, биокремнезем, диатомит и алюмосиликат, которые, по мнению авторов, можно весьма эффективно использовать в сочетании с добавками, проявляющими высокую активность в ранний период твердения.

2. Изучение реологических свойств ГЦПВ позволило установить, что все исследуемые АМД в минимально необходимых значениях, за исключением диатомита, снижают нормальную густоту на 1–12%. Сроки начала и конца схватывания с добавками метакаолина, метакао-

лина-А и ферросилиция изменяются незначительно. Добавки биокремнезема, диатомита и трепела в большей степени замедляют кинетику начального структурообразования, что выражается в удлинении сроков начала и конца схватывания на 15–26 и 17–27 мин соответственно, что очевидно связано с их большим содержанием в составе смеси.

3. Наиболее эффективными АМД для гипсоцементно-пуццолановых систем по критерию повышения прочности из числа исследуемых являются метакаолин, повышающий пределы прочности при изгибе на 49%, а при сжатии – на 48%, а также биокремнезем (37 и 44%) и метакаолин-А (28 и 48%).

Полученные результаты свидетельствуют об активном влиянии АМД на процессы формирования структуры и свойств ГЦПК, что представляет интерес для проведения дальнейших исследований.

Список литературы

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
2. Хазеев Д.Р., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Маева И.С., Бурьянов А.Ф. Влияние техногенных дисперсных отходов на структуру и свойства композитов на основе сульфата кальция // *Строительные материалы*. 2011. № 6. С. 6–7.
3. Рязанов Р.Р. Дисперсно-армированные строительные композиционные материалы на основе гипсового вяжущего // *Известия КГАСУ*. 2011. № 3 (17). С. 145–149.
4. Лукьянова А.Н. Строительные композиционные материалы на основе модифицированных гипсовых вяжущих, полученных из отходов производства // *Фундаментальные исследования. Технические науки*. 2013. № 4. С. 818–822.
5. Гамалий Е.А. Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона. Дисс... канд. техн. наук. Челябинск, 2009. 217 с.
6. Крылова А.В. Эффективные модификаторы цементных систем на основе техногенных отходов // *Научный вестник Воронежского ГАСУ. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения*. 2012. № 5. С. 61–63.
7. Халиуллин М.И. Композиционное ангидритовое вяжущее повышенной водостойкости // *Строительные материалы*. 2000. № 12. С. 34–35.
8. Алтыкис М.Г. Влияние добавок цеолитсодержащих пород на свойства гипсовых вяжущих // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 1996. № 3. С. 51–53.
9. Сагдатуллин Д.Г. Реологические характеристики водных суспензий композиционного гипсового вяжущего и его компонентов. // *Известия КазГАСУ*. 2009. № 2 (12). С. 263–268.
10. Кукина О.Б. Влияние механохимической активации кремнеземсодержащих компонентов на их адсорбционную способность // *Научный вестник Воронежского ГАСУ. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения*. 2013. № 2 (7). С. 28–33.
11. Патент РФ 2500633. *Органоминеральный модификатор для фиброцементных композиций* / Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х. Заявл. 04.05.12. Оpubл. 10.12.13. Бюл. № 34.
12. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение. Справочник. М.: АСВ, 2004. 488 с.

References

1. Volzhensky A.V. Mineral'nyye vyazhushchiye veshchestva [Mineral binders]. Moscow: Stroyizdat. 1986. 464 p.
2. Khazeev D.R., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Maeva I.S., Bur'yanov A.F. Influence of anthropogenic dispersed waste on structure and properties of composites on the basis of calcium sulphate. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 6, pp. 6–7. (In Russian).
3. Ryazapov R.R. Fibrous construction composite materials based on gypsum binder. *Izvestiya KGASU*. 2011. No. 3 (17), pp. 145–149. (In Russian).
4. Lukyanova A.N. Construction composite materials based on modified gypsum binders derived from waste products. *Fundamental'nyye issledovaniya. Tekhnicheskiye nauki*. 2013. No. 4, pp. 818–822. (In Russian).
5. Gamalii E.A. Complex modifiers based on ether polycarboxylates and active mineral additives for heavy structural concrete. Cand. Diss. (Engineering). Chelyabinsk. 2009. 217 p. (In Russian).
6. Krylova A. V. Effective modifiers of cement systems based on man-made waste. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Fiziko-khimicheskiye problemy i vysokkiye tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya*. 2012. No. 5, pp. 61–63. (In Russian).
7. Khaliullin M.I., Altykis M.G., Rachimov R.Z. Compositional anhydrite binder increased water resistance. *Stroitel'nye Materialy*. [Construction Materials] 2000. No. 12, pp. 34–35. (In Russian).
8. Altykis M.G., Khaliullin M.I., Rachimov R.Z., Morozov V.P., Bakhtin A.I. The effect of zeolite-bearing rocks on the properties of gypsum binders. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 1996. No. 3, pp. 51–53. (In Russian).
9. Sagdatullin D.G. Rheological characteristics of aqueous suspensions of composite gypsum binder and its components. *Izvestiya KGASU*. 2009. No. 2 (12), pp. 263–268. (In Russian).
10. Kukina O.B. Influence of mechanical activation on the siliceous components on their adsorption capacity. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Fiziko-khimicheskiye problemy i vysokkiye tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya*. 2013. No. 2 (7), pp. 28–33. (In Russian).
11. Patent RF 2500633. *Organomineral'nyy modifikator dlya fibrotsementnykh kompozitsiy* [Organic mineral modifier for fiber cement compositions]. Izotov V.S., Muhametrahimov R.H. Declared 04.05.12. Published 12.10.13. Bulletin No. 34. (In Russian).
12. Ferrosskaya A.V. Gipsovyeye materialy i izdeliya. Proizvodstvo i primeneniye. [Plaster materials and products. Production and use.]. Moscow: ASV. 2004. 488 p.