

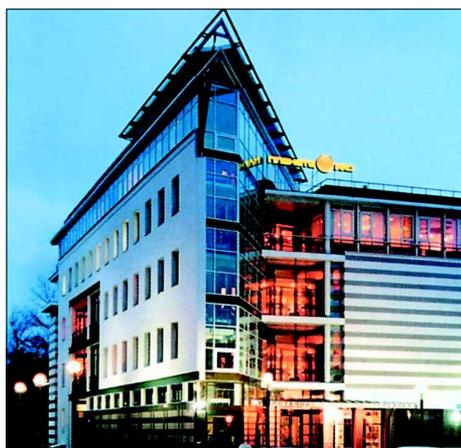
Повышение водостойкости гипсовых вяжущих веществ и расширение областей их применения

В.Ф. КОРОВЯКОВ, доктор техн. наук, ГУП «НИИМосстрой»

Обосновываются причины низкой водостойкости, меры по ее увеличению и возможности по расширению областей применения гипсовых вяжущих веществ.

Традиционные гипсовые материалы и изделия (гипсокартонные и гипсоволокнистые листы, перегородочные плиты и панели, шпаклевки, штукатурные составы) все более широко применяются в отечественном строительстве, как правило, внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 60 %.

Это обусловлено недостаточной водостойкостью как гипсовых вяжущих, так и изделий на их основе. Так, вяжущие на основе β -полугидрата сульфата кальция (строительный гипс) обладают высокой водопотребностью (50...70 %), низкой водостойкостью, а изделия из них характеризуются значительной ползучестью при увлажнении, ограниченной прочностью, малой морозостойкостью, необходимостью длительной сушки изделий при их производстве и др.



Причины недостаточной водостойкости гипсовых вяжущих (ГВ) и изделий из них объясняются исследователями по-разному.

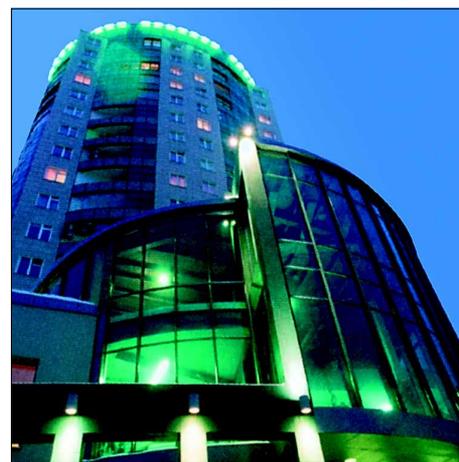
По мнению П.П. Будникова [1] и др., основная причина низкой водостойкости гипсовых изделий — относительно высокая растворимость гипса, составляющая 2,04 г/л CaSO_4 при 20°C. При увлажнении в порах изделий за счет растворения кристаллов дигидрата образуется насыщенный раствор сульфата кальция, вследствие чего связь между кристаллами ослабевает, и проч-

ность изделия снижается. П.А. Ребиндер и некоторые другие ученые [2 – 5] полагают, что причиной снижения прочности затвердевшего ГВ при увлажнении является адсорбция влаги внутренними поверхностями микрощелей и возникающее при этом расклинивающее действие водных пленок, в результате которого отдельные микроэлементы кристаллической структуры разъединяются. При этом адсорбционный эффект усугубляется пористостью гипсовых материалов. Можно полагать, что низкая водостойкость гипсовых изделий объясняется одновременным воздействием этих основных факторов.

Обобщая вышесказанное, можно заключить, что низкая водостойкость ГВ обусловлена высокой растворимостью дигидрата сульфата кальция, высокой проницаемостью кристаллической структуры и расклинивающим действием молекул воды при проникании в межкристаллические полости. Структура затвердевшего гипса характеризуется высокой сообщающейся пористостью с размером пор в пределах 1,5...3 мкм, удлиненными кристаллами дигидрата сульфата кальция, которые имеют между собой точечные соединения, с тенденцией к разрыву при небольших напряжениях. Кроме того, дигидрат сульфата характеризуется достаточно большим объемом межплоскостных (межкристаллических) пространств (полостей), в которые проникает вода, ослабляя связи и вымывая гипс. Все это и приводит к значительному снижению прочности и размыванию гипсовых отливок под действием воды.

Анализ работ по повышению водостойкости гипсовых вяжущих позволяет определить следующие тенденции в исследованиях по улучшению технических свойств гипсовых вяжущих:

- повышение плотности изделий за счет их изготовления методом трамбования и вибропрессования из малопластичных смесей;
- повышение водостойкости гипсовых изделий наружной и объемной гидрофобизацией, пропиткой изделий веществами, препятствующими проникновению в них влаги;
- применение химических добавок, в том числе пластифицирующих, позволяю-



щих модифицировать различные свойства гипсобетонов;

- уменьшение растворимости в воде сульфата кальция и создание условий образования нерастворимых соединений, защищающих дигидрат сульфата кальция, сочетанием ГВ с гидравлическими компонентами (известью, портландцементом, активными минеральными добавками).

В настоящее время доказано, что одним из наиболее эффективных путей повышения водостойкости гипсовых вяжущих является введение в него веществ, вступающих в химическое взаимодействие между собой и с гипсовым вяжущим, с образованием водостойких и твердеющих в воде продуктов. Такими веществами являются портландцемент, молотые гранулированные доменные шлаки, известь в сочетании с активными минеральными добавками.

Введение 20–40 % добавки портландцемента к полуводному гипсовому вяжущему показало, что, несмотря на повышение водостойкости, образцы, обладая вначале достаточной механической прочностью, разрушались через 30...40 сут. ввиду образования большого количества этtringита. Для предотвращения этого явления рекомендовалось вводить в гипсовое вяжущее дополнительно 0,5 % сульфитно-спиртовой барды. Исследования МИСИ показали, что эта добавка только отодвигает сроки появления сильных деформаций и образования трещин, но не предотвращает их. При этом степень разрушения образцов зависит от ряда факторов: минералогическо-

го состава цемента, условий твердения, прочности изделий и др.

Дальнейшие исследования показали, что наиболее устойчива композиция, состоящая из гипсового вяжущего (полугидрата сульфата кальция), портландцемента и надлежащего количества активных минеральных добавок, которая получила название гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ). Они были подвергнуты всесторонним исследованиям в МИСИ (МГСУ) и других организациях.

Результаты этих исследований подтвердили теоретические предпосылки академика А.В. Волженского, заключающиеся в том, что с целью устранения причин образования этtringита при длительном твердении гипсоцементной композиции необходимо снизить концентрацию оксида кальция в системе до определенных пределов. Это достигается тем, что совместно с портландцементом в гипсовое вяжущее вводится и активная минеральная добавка, связывающая гидроксид кальция в нерастворимые соединения.

Создание ГЦПВ позволило значительно расширить области применения гипсовых материалов в строительстве за счет использования их в наружных конструкциях и в зданиях с повышенной относительной влажностью воздуха.

Приобретение ГЦП вяжущими новых свойств обязано своеобразию процесса твердения и формирования структуры. При их твердении образуется принципиально новая структура, отличная от структуры затвердевшего ГВ. В частности, в затвердевшем ГЦПВ изменяется состав и характер новообразований, включающий не только кристаллы дигидрата сульфата кальция, но и субмикроструктурные низкоосновные гидросиликаты кальция и другие мало-растворимые гидратные соединения, сходные по составу с продуктами гидратации портландцемента. При этом доказано, что их количеством и качеством, также как и структурой, можно управлять с помощью различных приемов.

По А.В. Волженскому и А.В. Ферронской [3–5], механизм твердения ГЦПВ представляется следующим образом.

Твердение ГЦПВ и ГШЦПВ – результат сложных физико-химических процессов, приводящих к образованию новых гидратных веществ (по сравнению с гипсовым вяжущим), обуславливающих основные свойства вяжущих и приближающих их к портландцементу.

При затворении их водой происходит гидратация полуводного гипсового вяжущего и схватывание, а выделяющиеся кристаллы дигидрата сульфата кальция созда-

ют каркас первоначальной структуры. Одновременно начинается гидратация минералов цементного клинкера, сопровождающаяся выделением гидроксида кальция. Активная минеральная добавка (трепел, опока, шлак и т.д.), являющаяся обязательным компонентом этих вяжущих, регулирует щелочность среды. Связывание этими добавками гидроксида кальция приводит к снижению его концентрации в жидкой фазе до такого уровня, при котором высокоосновные гидроалюминаты кальция $4CaO \cdot AlO_3 \cdot 13H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ становятся нестабильными. Это способствует быстрому связыванию глинозема в скрытокристаллический гидросульфалюминат кальция трехсульфатной формы. В дальнейшем происходит разложение трехсульфатного гидросульфалюмината кальция, неустойчивого в средах с низкой концентрацией $Ca(OH)_2$. Дальнейшее твердение ГЦПВ связано, с одной стороны с нестабильностью этtringита, а с другой – с образованием дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов типа $CSH(V)$. Следует отметить, что односульфатная форма гидросульфалюмината кальция не обнаружена. Очевидно, образующиеся при разложении этtringита новообразования представлены $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, низкоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами кальция.



Силикаты кальция клинкера (алит и беллит) частично гидролизуются и, гидратируясь, дают гелевидные гидросиликаты кальция со средним составом $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Такие же гидросиликаты кальция возникают в результате взаимодействия гидроксида кальция с активной минеральной добавкой. Эти новообразования являются связкой, цементирующей крупные кристаллы дигидрата, которые образуются на первой стадии твердения, и защищающей их от взаимодействия с водой. Благодаря этому, водостойкость ГЦПВ значительно выше водостойкости гипсовых вяжущих. Защитное

влияние новообразований на гипсовое вяжущее проявляется уже при 15–20-процентном содержании портландцемента в смешанном вяжущем и усиливается по мере увеличения его в ГЦПВ.

По мнению Т.И. Розенберг, В.Б. Ратинова и др. механизм твердения и деструкции ГЦП вяжущих происходит следующим образом [6]:

- в процессе твердения ГЦП систем возникает не моносульфатная, а трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция;
- скорость образования и количество этtringита при прочих равных условиях определяется концентрацией гидроксида кальция в системе;
- при дальнейшем твердении за счет прорыва фазоразделяющей пленки процессы взаимодействия компонентов возобновляются; если структура материала уже не податлива, то она может разрушиться в результате кристаллохимического давления выкристаллизовывающегося этtringита.

То есть, согласно рассмотренному механизму разрушение ГЦП камня обуславливается не только наличием и количеством этtringита, но и временем и скоростью его образования. В работе [7] разрушение гипсоцементных систем объясняется образованием не только этtringита, но и таумасита, являющегося продуктом взаимодействия этtringита с углекислотой воздуха. Нашими исследованиями присутствие таумасита даже в образцах 10-летнего возраста не обнаружено.

Исследования показали также, что различные модификации сульфата кальция не вносят существенного изменения в характер новообразований, но влияют на скорость гидратации вяжущего и условия кристаллизации новообразований, что, в конечном счете, отражается на прочности вяжущего. Это принципиальное положение лежит в основе получения ГЦПВ повышенной прочности и долговечности. Так, используя высокопрочное гипсовое вяжущее или ангидритовый цемент, вместо обычного гипсового вяжущего при производстве ГЦПВ, можно получать быстротвердеющие водостойкие вяжущие повышенной прочности – марки М 300 и более.

В настоящее время наиболее широкое применение получили ГЦПВ примерно следующего состава [4, 8], % по массе: гипсовое вяжущее 75–50, портландцемент 15–25, активная минеральная добавка (АМД) 10–25. В качестве АМД в нашей стране обычно используют трепел, диатомит, опоки, активные золы, кислые гранулированные доменные шлаки и т.д. В других странах для этих

**Рациональные области применения бетонов
на основе водостойких гипсовых вяжущих**

№ п/п	Вид бетона на ВГВ	Рекомендуемые виды изделий, конструкций, материалов	Области применения
1.	Тяжелый	Сборные и монолитные плиты перекрытий пролетом до 4,5 м, блоки и панели внутренних стен, перегородки, элементы 3-слойных наружных стеновых конструкций, в том числе монолитные	Жилые и гражданские здания
2.	Мелкозернистый	Блоки и панели внутренних стен и перегородок, кирпич, камни и блоки для наружных стен, несущие слои 3-слойных стеновых конструкций, в том числе монолитных	Жилые и производственные здания
3.	То же	Сухие смеси различного назначения, в том числе для торкретирования	Гражданские и промышленные здания
4.	Легкий на пористых заполнителях	Камни, блоки для наружных стен, монолитные элементы стеновых конструкций	Гражданские и промышленные здания
5.	Легкий на органических заполнителях (опилкобетон, арболит)	Камни и блоки наружных стен	Гражданские и промышленные здания
6.	Растворные смеси	Сухие смеси для штукатурных, кладочных и отделочных работ	Гражданские и промышленные здания
7.	Специальные растворные смеси, в том числе с полимерными добавками	Сухие смеси для устройства самовыравнивающихся стяжек под полы, для производства водостойких ГКЛ, ГВЛ, ГВП, теплозвукоизоляционных материалов и др.	Гражданские и промышленные здания

целей применяют золу-унос, образующуюся при сгорании бурых углей, трасы и т.п.

Последующие исследования по получению ВГВ как у нас в стране, так и за рубежом, основывались на теоретических положениях, изложенных выше.

Опыт применения в строительстве изделий из бетонов на основе ГЦП вяжущих и результаты длительных натурных и лабораторных исследований [4 и др.] показали их удовлетворительную эксплуатационную стойкость в разных климатических районах и температурно-влажностных условиях. В то же время, они выявили ряд недостатков, сдерживающих их широкое применение в строительстве.

Бетонные смеси на ГЦПВ обладают повышенной по сравнению со смесями на портландцементе, водопотребностью. Для снижения водопотребности можно использовать добавки поверхностно-активных веществ СДБ (ЛСТ), СНВ, ВРП-1, а также суперпластификаторы. Применение пластифицирующих добавок не только снижает водопотребность, но способствует повышению прочности, морозостойкости и других свойств.

Дальнейшие исследования по повышению эффективности ГВ позволили получить водостойкие гипсовые вяжущие (ВГВ) нового поколения – гидравлические композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) и бетоны на их основе [8–9 и др.].

Технология их производства основана на достижениях в области механо-химической активации материалов с учетом особенностей твердения гипсоцементно-кремнеземистых вяжущих, позволяющих получать качественно новый уровень свойств материалов, ранее не достигаемый.

Новые вяжущие представляют собой гомогенную активированную смесь любого гипсового вяжущего с гидравлическим компонентом, предварительно получаемым совместной механо-химической активацией портландцемента, кремнеземистой добавки и суперпластификатора. Этот гидравлический компонент является органо-минеральным модификатором (ОММ) гипсовых вяжущих и может быть приготовлен заранее и использован по мере необходимости. ОММ содействует повышению скорости и степени гидратации портландцемента в КГВ и увеличению активности кремнеземистых компонентов, повышению реакционной способно-

сти трехкальциевого алюмината и других минералов, что способствует образованию этtringита в начальный период твердения. В дальнейшем исчезают условия образования этtringита ввиду израсходования алюминатных составляющих клинкера и резкого понижения концентрации гидроксида кальция за счет его связывания активированным кремнеземом. Это способствует образованию нового типа структуры, обеспечивающей высокие показатели свойств разработанных вяжущих, повышение прочности и долговечности.

Для получения КГВ могут использоваться любые модификации гипсовых вяжущих (бэта- и альфа-полугидрат сульфата кальция, ангидрит, эстрих-гипс) или их сочетания, кремнеземистая добавка, в качестве которой можно использовать золу-унос, керамическую пыль, отходы производства кирпича и других керамических изделий, стеклянный бой, молотый кварцевый песок, микрокремнезем, кремнегель, отработанный силикагель и т.п. материалы; портландцемент любой разновидности, в том числе сульфатостойкий; сухая пластифицирующая добавка (суперпластификатор С-3, лигносульфонаты технические и др.). Кроме того, для регулирования сроков схватывания можно вводить винную или виннокаменную кислоты, цитраты некоторых солей и другие замедлители схватывания.

Производство КГВ включает следующие переделы: дозирование и совместный помол портландцемента, кремнеземистой добавки и пластификатора; смешивание гипсового вяжущего с полученным ОММ с дополнительным помолом или без него. Производство может быть организовано на гипсовых заводах, в цехах по производству сухих строительных смесей или на специально выделенных участках при реконструкции предприятий, в том числе на заводах сборного железобетона.

Вяжущие, получаемые по данной технологии, и бетоны на их основе характеризуются новым уровнем технологических и технических свойств по сравнению с ранее известными водостойкими гипсовыми вяжущими и бетонами, и отличаются улучшенными эксплуатационными свойствами [8 – 11 и др.].

КГВ на основе строительного гипса имеют прочность при сжатии после 28 сут. твердения во влажных условиях от 15 до 35 МПа, коэффициент размягчения – от 0,74 до 0,87, водопотребность вяжущего – 0,33...0,38, в зависимости от вида компонентов и состава вяжущего.

КГВ на основе высокопрочного гипсового вяжущего имеет водопотребность от 0,22 до 0,32, прочность от 35 до 50 МПа, коэффициент размягчения от 0,77 до 0,88.

Разработаны различные бетоны на основе КГВ: тяжелые – классов В7,5...В35, мелкозернистые, в том числе золобетон, – В5...В35 (в зависимости от состава и способа уплотнения), легкие на пористых заполнителях В2,5...В10 при средней плотности от 700 до 1300 кг/м³, опилкобетон – В 1,5...В5 при средней плотности 600...900 кг/м³, пенобетон – В0,5...В3,5 при средней плотности 400...800 кг/м³.

Области применения водостойких вяжущих и бетонов достаточно широки (см. таблицу).

Производство и применение изделий из бетонов на основе ВГВ, при сохранении положительных свойств гипсовых вяжущих, характеризуются рядом преимуществ перед изделиями из бетонов на других вяжущих, в том числе и на портландцементе, а именно:

- изготовление изделий осуществляется без тепловой обработки;
- увеличивается обрачиваемость формовочного оборудования (бортоснастки, опалубки, форм) в несколько раз, т.к. уже через 15...20 мин может осуществляться распалубка;
- не требуется искусственная сушка изделий;
- снижается себестоимость за счет использования местного сырья и техногенных отходов с одновременным решением экологических проблем.

Таким образом, созданы гидравлические композиционные вяжущие, с сохранением положительных свойств гипсовых вяжущих (особенно, быстроты твердения и отличные формовочные свойства) и приобретением гидравлических свойств портландцемента. Это открывает новые возможности для стройиндустрии и строителей по производству и применению эффективных материалов и изделий, разработку технологий которых проводят ГУП «НИИМосстрой» в содружестве с МГСУ (кафедра технологии вяжущих веществ и бетонов).

Библиографический список:

1. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. – М.: Стройиздат, 1951. – 418 с.
2. Ребиндер П.А. Физико-химические основы водонепроницаемости строительных материалов. – М., Госстройиздат, 1953. – 184 с.
3. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
4. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. – М.: Стройиздат, 1984, – 286 с.
5. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементноопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. – М.: Стройиздат, 1971. – 318 с.
6. Розенберг Т.И., Кучеряева Г.Д., Смирнова И.А., Ратинов В.Б. Исследование механизма твердения гипсоцементноопуццолановых вяжущих// Сб.трудов ВНИИЖелезобетона, 1964. – Вып. 9. С.5–6.
7. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. – Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1988. 103 с.
8. Коровяков В.Ф. Теоретические аспекты и практические результаты создания гидравлических композиционных гипсовых вяжущих повышенной долговечности. В сб. «Проблемы и пути создания композиционных материалов из отходов промышленности». – Новокузнецк: СибГИУ, 1999.
9. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве //Российский химический журнал, 2003, №4, том XLVII.
10. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Мельниченко С.В., Чумаков Л.Д. Водостойкие гипсовые вяжущие низкой водопотребности для зимнего бетонирования//Строительные материалы, 1992, № 5, с.15–17.
11. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. Эксплуатационные свойства бетонов на композиционном гипсовом вяжущем // Строительные материалы. 1998, № 6. с.34–36.