

6. Терлига В. С. Дослідження впливу мінеральних добавок на властивості сухих тампонажних сумішей / В. С. Терлига, Х. С. Соболев, В. Б. Ничка // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Теорія і практика будівництва». – 2011. – № 697. – С. 225 – 229.

7. Дятлова Н. М. Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова – М. : Химия, 1970. – 417 с.

УДК 666:913

## НАНОМОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

В. Н. Деревянко, д. т. н., проф., А. Г. Чумак, асп., В. А. Тельянов, асп.,  
Н. В. Кондратьева, \* к. т. н., доц.

\* ГВЗУ «Украинский государственный химико-технологический университет»

**Ключевые слова:** гипсовые вяжущие, наномодификация, добавки, повышение прочности, таурит

**Актуальность.** Вяжущие в системе  $\text{CaO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  имеют преимущества перед другими: однородность состава, наличие значительного количества сырья, низкие температуры и экологичность процесса обжига, короткие сроки схватывания и твердения.

К существенным недостаткам следует отнести низкую водостойкость и относительно небольшие прочностные показатели.

Решение данных проблем осуществляется двумя основными направлениями исследований. Первый – управление процессами тепловой обработки с целью получения вяжущих, удовлетворяющих предъявляемым требованиям. Второй – создание смешанных вяжущих, например, гипсоцементных, гипсоцементно-пуццолановых и т. д.

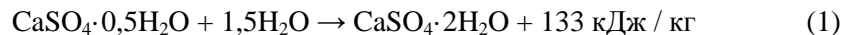
Такие системы отличаются экономической эффективностью, но, как показывает многочисленный опыт, сложность систем не позволяет создать вяжущие, стабильные по своим свойствам.

Интересными в этом плане являются работы по созданию САЦ (сульфоалюминатных цементов) на основе гипса и САК (сульфоалюминатного клинкера), разработанные французскими и китайскими учеными.

САЦ характеризуется наличием большого количества сульфоалюмината кальция (елимита  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ) или «Компонента Клейна» в составе клинкера. Гидратация данного минерала способствует развитию высокой прочности бетонов и растворов на основе САЦ в ранние сроки твердения, высокую водонепроницаемость, хорошее сопротивление переменным циклам замораживания и оттаивания.

Одним из отрицательных свойств вяжущего является нестабильность фазы этtringита, что препятствует его широкому применению.

Решением **проблемы**, по нашему мнению, является управление процессами гидратации, сопровождающимися переходом полугидрата в дугидрат сульфата кальция с помощью введения наномодификаторов:



В процессе твердения гипсовых вяжущих происходит гидратация в двух направлениях: формированием через растворение – образование насыщенного раствора и выкристаллизацией дугидрата, а также топохимически, то есть в результате проникновения молекул воды в поверхностные слои, коллоидации, затем кристаллизации.

Таким образом, на процесс гидратации влияет скорость растворения полугидрата сульфата кальция [6; 7]. Скорость растворимости подчиняется законам диффузии и описывается уравнением:

$$\frac{d_m}{d_t} = S \cdot D \frac{C_1 - C}{\delta}, \quad (2)$$

где:  $\frac{d_m}{d_t}$  – количество вещества, растворяющегося за единицу времени в единице объема;

$D$  – коэффициент диффузии;

$S$  – удельная поверхность растворимого тела;

$C_1$  – концентрация насыщенного раствора;

$C$  – фактическая концентрация в настоящий момент времени;  
 $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

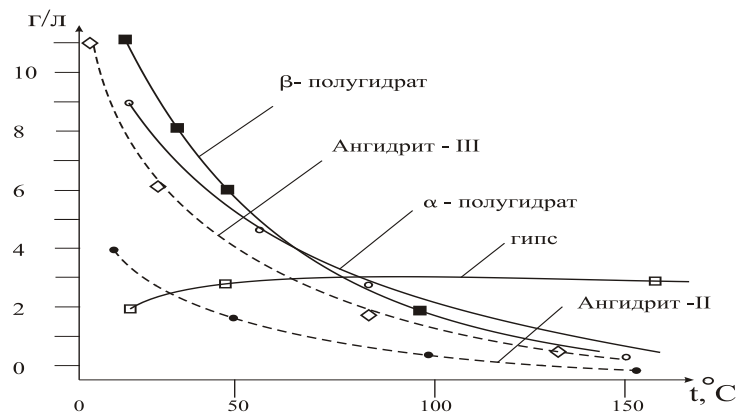


Рис. 1. Растворимость различных фаз сульфатов кальция в зависимости от температуры

Скорость кристаллизации:

$$V = -\frac{d_c}{d_t} = KA(C - C_s)^2, \quad (3)$$

Согласно предположениям А. А. Пашенко, В. П. Сербина, Е. А. Старчевской [3; 8], определяющим для прочности является возникновение пространственной структуры твердения, то есть срастания кристаллов в сплошной каркас.

В соответствии с этим положением структура твердения возникает в два этапа: первый – формирование каркаса, второй – обрастание каркаса или заполнение свободного пространства.

Следовательно, изменяя условия срастания введением различных добавок в твердеющую систему, можно влиять на форму, размеры, количество кристаллов, а, соответственно, на образование пространственной структуры с целью получения изделия с определёнными свойствами [1; 9].

Скорость зарождения кристаллов находится в зависимости от поверхностной энергии. Чем меньше поверхностная энергия на границе кристалла с раствором, тем устойчивее система.

Величину энергии можно изменять путём адсорбции поверхностно-активных веществ.

Согласно термодинамическому закону Гиббса развиваются преимущественно грани кристалла с наименьшей поверхностной энергией  $\sigma_i$ , то есть свободная энергия системы остается по возможности наименьшей [2; 4]:

$$\sum \sigma_i S_i = \varphi \rightarrow \min, \quad (4)$$

где:  $\varphi$  – термический потенциал.

По Гиббсу:

$$\frac{\partial \tau_i}{\partial c} = RT_i \frac{G_i}{C}, \quad (5)$$

где:  $\tau_i$  – поверхностная энергия;

$C$  – концентрация примеси;

$G_i$  – адсорбция примеси;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

Из уравнения Гиббса следует:

$$\tau_i(C) = \tau_{i_0} - RT \int_0^C \frac{G_i}{C} dc, \quad (6)$$

где  $\tau_{i_0}$  – поверхностная энергия грани при отсутствии примеси в растворе ( $c = 0$ );

По Гиббсу – Кюри – Вульфу,

$$\sigma \left[ \sum \sigma_i(c) S_i \right] = 0, \quad (7)$$

где  $S$  – площадь  $i$ -й грани кристалла.

Умножая (4) на  $S_i$  и подставляя в (5), получим:

$$\sigma \sum \sigma_i S_i RT \sum S_i \int_0^c \frac{i}{c} dc = 0, \quad (8)$$

$$\sum S_i \int_0^c \frac{i}{c} dc - \max \text{ (адсорбционная теория).}$$

В процессе гидратации гипсовых вяжущих, да и вообще минеральных вяжущих происходит изменение объема, температуры и давления внутри системы. При этом изменяется состав раствора. Такую систему можно характеризовать химическим потенциалом  $\mu$  [10; 11].

Математически-химические потенциалы представляют собой частные производные характеристических функций (их выбор определяется выбором независимых параметров системы) по числу молей данного компонента системы при постоянных значениях независимых параметров и количества всех остальных компонентов:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right) V, S, n_2, n_3, \dots, \quad (9)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right) V, T, n_2, n_3, \dots, \quad (10)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right) P, S, n_2, n_3, \dots, \quad (11)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right) P, T, n_2, n_3, \dots, \quad (12)$$

Если ввести мольные концентрации (доли):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (13)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right) V, S, x_2, x_3, \dots, \quad (14)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right) P, S, n_2, n_3, \dots, \quad (15)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right) V, T, x_2, x_3, \dots, \quad (16)$$

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right) P, T, n_2, n_3, \dots, \quad (17)$$

Химический потенциал добавок можно представить как фактор интенсивности (степень напряженности) химической энергии данного вещества в системе. Химическую энергию можно рассматривать как произведение фактора интенсивности на фактор емкости. Фактором емкости в данном случае будет число молей или концентрация данного вещества.

Следовательно, приращение химической энергии можно представить в виде  $\mu_1 \cdot dn_1$  или  $\mu_1 \cdot dx_1$ , следовательно, введение добавок изменяет состояние равновесия системы и происходит превращение энергии:

$$\sum \mu_i dn_i \neq 0, \quad (18)$$

$$\sum \mu_i dx_i \neq 0, \quad (19)$$

Таким образом, химический потенциал является мерой изменения характеристической функции при постоянных параметрах и массах (концентрациях) всех веществ, за исключением массы (концентрации) того компонента, количество которого изменяется в системе.

Следовательно, химический потенциал можно рассматривать как тепловой эффект:

$$(\overline{Q_v}) = -\Delta U \text{ или } (\overline{Q_p}) = -\Delta H \quad (20)$$

Исходя из сведений о повышенных физико-химических свойствах гипсовых вяжущих, отметим, что итогом подготовки сырья, процесса обжига и гидратации является гипсовый камень, имеющий повышенную прочность и водостойкость. То есть регулирование свойств можно проводить практически на всех этапах.

Нами были проведены исследования влияния таурита на свойства строительного гипса марки Г – 5.

Таурит сланцевый тонкодисперсный ТС – Д (Республика Казахстан), соответствующий СТ

ТОО 39646043 – 001 – 2009. Таурит – минерал, имеющий в своей структуре как органическую, так и минеральную части, стойкий черный природный минеральный пигмент и наполнитель в производстве различных строительных материалов, в т.ч. со специально придаваемыми свойствами (не слеживается при хранении, не гигроскопичен, не токсичен, радиационно безопасен, не горюч). Уникальное сочетание состава, структуры и свойств минерала позволяют направленно использовать его для управления процессами гидратации с целью получения заданных свойств. Высокая химическая стойкость почти ко всем кислотам, гидрофобность, атмосферостойкость, пластифицирующая способность позволяют использовать его для получения химически стойких шпатлевок, грунтовок, наливных химически стойких полов. Таурит повышает прочность, жесткость, термостойкость, понижает тепловое расширение, снижает коробление и усадку, придает огнестойкость изделиям.

Уникальность свойств таурита и его полная экологическая безопасность делают его незаменимым при производстве строительных материалов. Химический состав и технические характеристики приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1

Химический состав таурита ТС – Д

С	Mn	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	П.п.п.	Итого
10	0,09	0,50	2,5	71,6	2,38	4,01	0,40	0,40	8,12	100,0

Таблица 2

Качественные показатели таурита ТС – Д

Наименование показателей	Нормы по СТ ТОО 39646043 – 001 – 2009	Фактические результаты при выходном контроле
Внешний вид, цвет	Дисперсный порошок от темно-серого до черного цвета	Дисперсный порошок от темно-серого до черного цвета
Массовая доля углерода, % в пределах	3,5 – 10,0	6,0
Массовая доля двуокси кремния (SiO <sub>2</sub> ), %, не более	50 – 85	71,6
Содержание водорастворимых веществ, %, не более	3,0	0,72
Массовая доля потерь при нагревании, (массовая доля влаги), %, не более	1,0	0,6
рН водной суспензии, в пределах	6 – 9	8,4
Объемная насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не более		
- в неуплотненном состоянии	650	493
- в уплотненном состоянии	850	702
Остаток после мокрого просева на сите, % не более		
– № 0,045	0,08	0,00
– № 0,063	0	0,00
Абсорбция дибутилфталата, см <sup>3</sup> /100г, в пределах	40 ± 6	40,0
Потери в массе при прокаливании (950°С), %, не более	15	9,2

В ходе работы определяли свойства строительного гипса, а также влияние количественного состава таурита на водогипсовое отношение, сроки схватывания, прочностные свойства в соответствии с ДСТУ Б В.2.7 – 82:2010.

Для определения влияния таурита на нормальную густоту теста, сроки схватывания делали серию опытов. Определенное количество таурита засыпали в воду, тщательно размешивали в течение 30 – 45 секунд, затем засыпали гипсовое вяжущее. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Результаты исследования влияния таурита на свойства строительного гипса

Свойства	Содержание добавки, %					
	0	0,5	1	2	3	5
Нормальная густота, %	65	63	62	62,2	62,5	63
Начало схватывания, мин	16	13	12	16	15	15
Конец схватывания, мин	21	19	23	21	20	22
Прочность при сжатии, МПа	5,0	5,7	7,3	7,01	6,0	6,1
Прочность при изгибе, МПа	3,7	3,8	3,8	3,72	3,6	3,5

Из полученных данных видно, что при введении таурита от 0,5 до 1 % водогипсовое отношение незначительно уменьшается от 65 до 62 %, а от 1 до 5 % начинает постепенно увеличиваться до 63 %.

На рисунке 2 представлен график зависимости прочностных показателей от процентного содержания таурита от массы гипса.

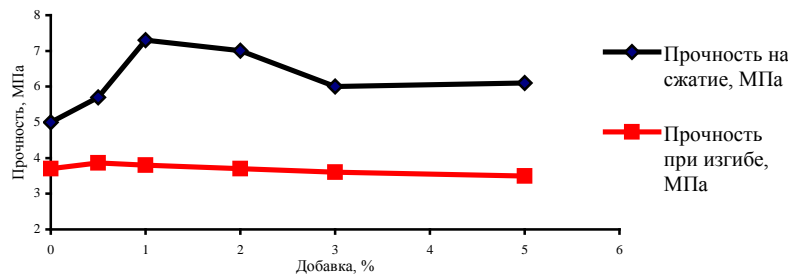


Рис. 2. Влияние таурита на прочностные характеристики

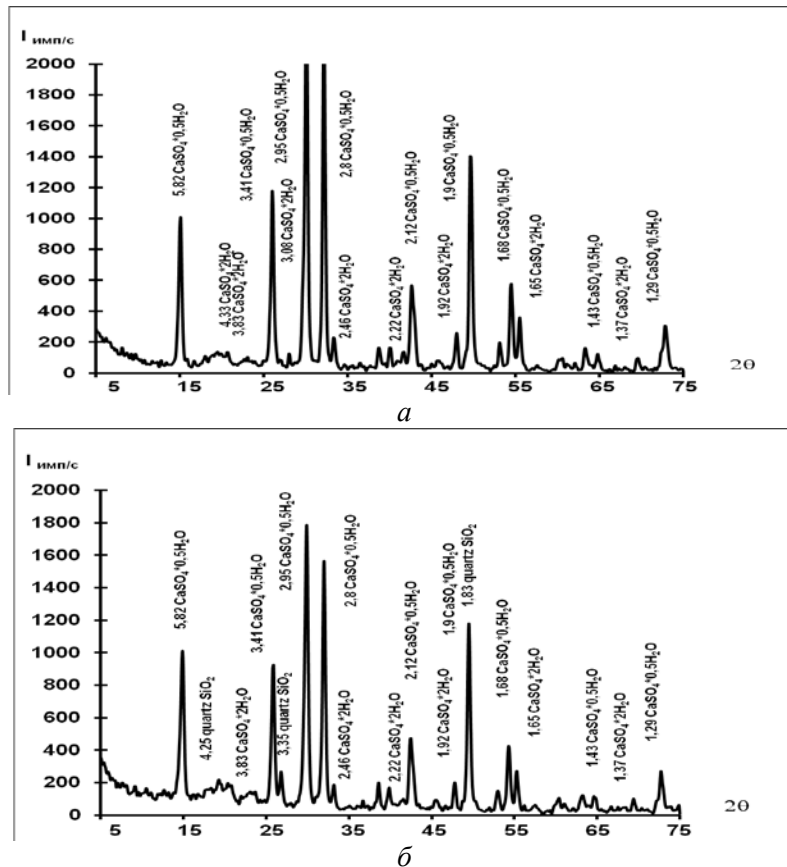


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образцов: а – гипс Г-5; б – гипс Г-5 + таурит

Максимальное увеличение прочности при сжатии наблюдается при расходе добавки 1 % по сравнению с чистым гипсом и составляет 7,3 МПа, в то время как незначительно изменяется прочность при изгибе и сроки схватывания.

Из результатов рентгенофазового анализа на рисунке 3, б можно увидеть присутствие примеси кварца, что обуславливает повышение прочности гипсового вяжущего.

**Вывод.** Введение таурита в качестве добавки от 1 до 2 % повышает марку гипсового вяжущего до Г – 7 (прочность при сжатии 7,01 – 7,3 МПа, прочность при изгибе 3,7 – 3,8 МПа). Показатели предела прочности при сжатии и изгибе, сроки схватывания для марки Г – 7 соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7 – 82:2010. Последующее увеличение процентного содержания таурита 3 – 5 % постепенно снижает прочностные показатели до марки Г – 6.

Результаты исследований подтверждают возможность использования таурита ТС – Д в качестве добавки для повышения прочностных характеристик гипсовых вяжущих.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бутт Ю. М., Сычева М. М., Тимашев В. В. Дегидратация. Химическая технология вяжущих материалов. – М. : Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Крестовиков А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. – М. : Госстройиздат, 1973. – 256 с.
3. Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. – К. : Высшая школа, 1985. – 440 с.
4. Пригожин И., Дежи Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск, 1965. – 210 с.
5. Amathieu L., Boistelle R. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrates in water. J. Cristal Growth, 1988, vol.88, n 2, pp. 183 – 192.
6. Murat M., Karmazsin E., Cinétique d'hydratation des sulfates de calcium sémi-hydratés. Essai d'interprétation des courbes "Vitesse – degré d'avancement". In: Compterendu du Colloque International de la R.I.L.E.M. 25 – 27 mai 1977. – France, Saint-Remy-Les-Chevreuse, 1977, pp. 217 – 236.
7. Onorato, Ettore. The fine structure of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1929, vol. 71, pp. 277 – 325.
8. Ridge M. J. Mechanism of setting of gypsum plaster. Rev. Pure and appl. Chem., 1960, vol. 10, n°4, pp. 243 – 276.
9. Ridge M. J., Bright J. E. Twin crystals of precipitated gypsum. – Miner. Mag., 1962, vol. 33, n°259, pp. 347 – 348.
10. Rumyansev B. M., Adriamov R. A. Improvement of water resistance of gypsum products. – Izvestiya Vysshikh Uchebnykh zavedenii, Stroitel'stvo, 1995, vol. 12, pp. 51 – 60.
11. Smadi M., Rami H., Akour A. Potential use of phosphogypsum in concrete, Cement and Concrete Research, 1999, vol. 29, n°9, pp. 1419 – 1425.

УДК 666.974.2: 621.746.464

## ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЖАРСТОЙКОГО БЕТОНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУТЕРОВКИ ПРИБЫЛЬНЫХ НАДСТАВОК СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*А. Ю. Конопляник, к. т. н., доц.*

**Ключевые слова:** *прибыльная надставка, жаростойкий бетон, шамотный кирпич, футеровка, виброустановка, слитки*

**Постановка проблемы.** На Алчевском металлургическом комбинате при разливке спокойной стали в слитки массой 10 – 14 тонн применяют прибыльные надставки, футерованные шамотным кирпичом. Применение таких надставок показало их существенные недостатки, заключающиеся в больших трудозатратах, связанных с устройством кирпичной кладки сложной конфигурации и невысокой стойкостью футеровки, равной 12 – 17 наливов. Кроме того, большие потери тепла через боковую поверхность надставки приводят к увеличению распространения усадочных дефектов в тело слитка, а наличие большого количества швов в кирпичной кладке футеровки – к подвисанию слитка при съеме надставки и, как следствие, образованию на нем поперечных трещин. Производственный опыт эксплуатации