

Е.С. ГЛАГОЛЕВ¹, В.С. ЛЕСОВИК¹, Н.В. ЧЕРНЫШЕВА¹, Е.Н. ЛЕСНИЧЕНКО¹¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА КГВ С МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ ОПОКОВИДНОГО МЕРГЕЛЯ

Аннотация. В статье рассматривается возможность получения композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) для 3D аддитивных технологий строительства. В качестве активной минеральной добавки предлагается карбонатно-кремнистая порода – опоковидный мергель (ОМ), который содержит в своем составе рентгеноаморфные вещества, определяющие его гидравлическую активность при взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция и других новообразований, уплотняющих микроструктуру твердеющей матрицы и, как следствие, повышающих стабильность композиций. Приведены основные характеристики опоковидного мергеля. Процессы структурообразования КГВ имеют свои особенности. С участием ОМ происходит связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вывод его из сферы реакции. Ускоряется гидролиз клинкерных минералов, одновременно увеличивается количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B), что положительно сказывается на начальной прочности затвердевшего КГВ.

Ключевые слова: композиционное гипсовое вяжущее, опоковидный мергель, физико-механические свойства.

Ye.S. GLAGOLEV¹, V.S. LESOVIK¹, N.V. CHERNYSHEVA¹, Ye.N. LESNICHENKO¹¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

COMPOSITE GYPSUM BINDER WITH THE MINERAL ADDITIVE OF THE OPOCAID MARGEL

Abstract. The article discusses the possibility of obtaining composite gypsum binders (CGB) for 3D additive construction technologies. Carbonate-siliceous rock - opoka-like marl (OM), which contains X-ray amorphous substances that determine its hydraulic activity when interacting with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the formation of low-basic calcium hydrosilicates and other neoplasms, is proposed as an active mineral additive, compacting the micro structure of the hardening matrix and, as a result, increasing the stability of the compositions. The main characteristics of the opoka marl are given. The processes of structure formation of the SHG have their own characteristics. With the participation of OM, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is bound and removed from the reaction sphere. The hydrolysis of clinker minerals is accelerated, while the number of low-basic calcium hydrosilicates of the CSH (B) type increases, which positively affects the initial strength of the hardened CGB.

Keywords: composite gypsum binder, opoka marl, physical and mechanical properties.

1 Введение

В строительной отрасли России особое внимание уделяется возведению ограждающих конструкций малоэтажных зданий с помощью новой перспективной технологии 3D-печати. Для ее развития необходимо расширение номенклатуры технологически, экономически и экологически эффективных разновидностей материалов нового поколения с требуемыми регулируемыми свойствами: быстрыми сроками схватывания, высокими показателями прочности, однородности и прочности сцепления между различными слоями и т.д. [1-13]. В последнее время идет накопление знаний и экспериментального материала о разработанных композициях для 3D аддитивных технологий, но опробована и применяется весьма ограниченная их номенклатура (в основном на портландцементе). Имеется мало сведений об эффективности использования новых, природно-сбалансированных компонентов в составах композиционных вяжущих, удовлетворяющих всем требованиям к их использованию. Особо

перспективными для данных целей по сравнению с другими широко применяемыми в настоящее время вяжущими, являются композиционные гипсовые вяжущие (КГВ), так как соответствуют всем современным требованиям с позиции развития 3D аддитивных технологий строительства. Получение высокоэффективных КГВ сопровождается использованием сложных составов компонентов – гипсового вяжущего, портландцемента и модифицирующих кремнеземсодержащих добавок. При этом важное значение имеет минеральный состав и химическая активность добавок по отношению к портландцементу. Как известно, природные минеральные добавки в зависимости от генезиса обладают пуццолановыми способностями разнообразной химической активности. В различных регионах нашей страны в большом количестве имеются сырьевые материалы природного и техногенного происхождения с содержанием достаточно большого количества кремнезема в различной форме. Недостаточность проведенных исследований пригодности такого сырья для использования в КГВ, а также малая изученность влияния на свойства этих материалов сдерживает возможность их широкого применения.

С целью расширения сырьевой базы доступного и дешевого сырья для получения специальных энергоэффективных КГВ для технологии 3D-печати в данной работе изучена возможность использования активной минеральной добавки из карбонатно-кремнистой породы - опоковидного мергеля Хворостянского месторождения, находящегося в 30 км от г. Губкин Белгородской области, который способен реагировать с компонентами вяжущего и активно влиять на физико-химические процессы, происходящие в твердеющей композиции.

2 Методы

Выполнение экспериментальных исследований проводилось в Белгородском государственном технологическом университете имени В.Г. Шухова на кафедре СМИК, в испытательном центре «БелГТАС-сертитис» с использованием существующих базовых методов исследований, включая современные физико-химические методы анализа - РФА, лазерной гранулометрии, растровой электронной микроскопии и др.

Для получения КГВ с требуемыми эксплуатационными характеристиками применяли рационально подобранную смесь гипсового вяжущего α -модификации (ГВВС-16) совместно с гидравлическим модификатором (ГМ), полученным в результате смешивания, совмещенного с кратковременным домолом в лабораторной шаровой мельнице портландцемента ЦЕМ I 42,5Н (ПЦ) и предварительно тонкоизмельченного до удельной поверхности 500 м²/кг опоковидного мергеля (ОМ).

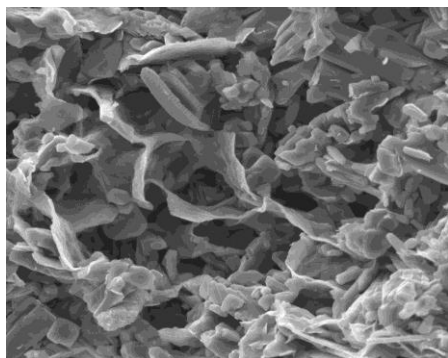


Рисунок 1 - Микроструктура опоковидного мергеля (ОМ)

Визуально ОМ представляет собой довольно плотную породу светло серого цвета с зеленоватым оттенком, часто трещиноватую с тонкими налетами гидроокислов железа по плоскостям трещин, беспорядочной текстуры, пелитоморфозернистой глобулярной, реликтовоорганогенной структуры с варьирующим содержанием кремнезема и карбоната кальция (см. рисунок 1).

Основным породообразующим минералом ОМ является органогенный кальцит, среднее содержание которого – 35...38 %, опал – до 15%, остальное – смешанослойные глинистые образования и цеолиты, наблюдается замещение глинистых минералов опалом. Некоторые из минералов ОМ аморфны или имеют дефектную кристаллическую решетку, что и предопределяет их сорбционную и пуццолановую активность (см. таблицу 1). Кристаллическая фаза тонкомолотого до удельной поверхности 500 м²/кг ОМ, установленная методом РФА, представлена кварцем ($d = 4,27; 3,353; 2,29; 2,13; 1,98; 1,82 \dots \text{\AA}$), кальцитом ($d=3,042; 2,847; 2,500; 2,288; 2,096; 1,915; 1,878 \dots \text{\AA}$), глинистыми минералами.

Таблица 1 - Химический состав используемых минеральных добавок

Вид добавки	SiO ₂	SiO ₂ аморф.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	R ₂ O	SO ₃	ппп
ОМ	30,62	4,32	4,61	6,31	0,21	1,02	30,52	0,12	0,37	21,90

Важным свойством ОМ является гидравлическая активность, обуславливающая возможность его применения в составе КГВ. Экспериментально определена пуццолановая активность тонкомолотого ОМ, составившая в возрасте 30 суток - 76,4 мг/г (см. таблицу 2).

Таблица 2- Активность опоковидного мергеля по поглощению CaO

Вид добавки	Удельная поверхность, м ² /кг	Активность по поглощению CaO (титрование), мг/г
ОМ	487	76,4

Известно [9], что на поверхности частиц ОМ преобладают отрицательно заряженные активные центры (средняя величина ξ -потенциала составляет - 9,67 mV). При помоле увеличивается количество дефектов кристаллической структуры ОМ, поверхностные слои частиц кварца частично переходят из кристаллической фазы в аморфную, их реакционная активность повышается, что способствует при обычных температурах связыванию Ca(OH)₂, выделяющемуся при гидратации алита с образованием малорастворимых гидросиликатов кальция типа CSH(B).

Опытным путем было установлено отношение между тонкомолотым ОМ и ПЦ - 1;0,5, обеспечивающее оптимальные условия твердения КГВ при снижении концентрации CaO в растворе (в соответствии с ТУ на ГЦПВ 21-31-62-89) (см. таблицу 3).

Таблица 3 - Изменение концентрации CaO в водной суспензии КГВ

№ п/п	Материалы, г			Концентрации CaO в р-ре, г/л, через:	
	Гипс	ПЦ	ОМ	5 сут	7сут
1	4	2,5	1,25	1,02	0,87
2	4	2,5	2,5	0,97	0,86

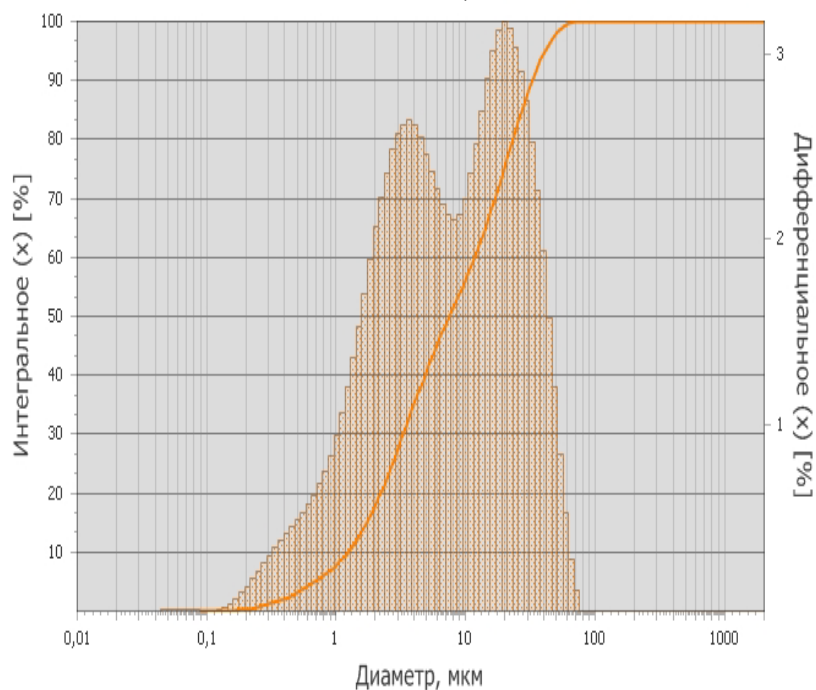
Важным фактором, влияющим на свойства КГВ, является величина дисперсности его компонентов. При сравнении гранулометрического состава бездобавочного цемента и ГМ с минеральной добавкой ОМ было установлено: графики распределения частиц вяжущих имеют схожий полифракционный характер. У ГМ с опоковидным мергелем наблюдается наибольшее смещение графика из области крупных частиц (100 мкм) в область более мелких (до 60 мкм), снижение фракции частиц в области 3...6 мкм с увеличением мелкой фракции частиц в области 0,06...0,5 мкм. Смещение графиков в сторону уменьшения размеров частиц указывает на повышение их дисперсности, что способствует уплотнению структуры, оптимизации гранулометрического состава вяжущих, ускорению процесса их структурообразования и, как следствие, повышению прочности (см. рисунок 2).

Особый теоретический и практический интерес представляют результаты исследования изменения во времени показателей тепловыделения ранней стадии твердения ГМ с ОМ, оказывающего влияние на процессы гидратации и структурообразования КГВ [13-15]. Было выявлено (рисунок 3), что реакционно активные частички ОМ в составе ГМ «запускают» пуццолановую реакцию, в результате чего интенсивно образующийся портландит, блокирующий гидратацию C₃S и C₃A, стремительно вступает с ним в реакцию, что приводит к равномерной кристаллизации новообразований (гидросиликатов кальция второй генерации) и большей их концентрации без возникновения внутреннего напряжения.

3 Результаты и их обсуждение

Результаты прочностных характеристик (см. таблицу 4), моделирующие условия контакта ОМ с клинкерными минералами и процессы между ними, а также РФА и электронной микроскопии (см. рисунок 3), являются подтверждением стабильности сформировавшихся структур, затвердевших КГВ в ранние сроки твердения.

а)



б)

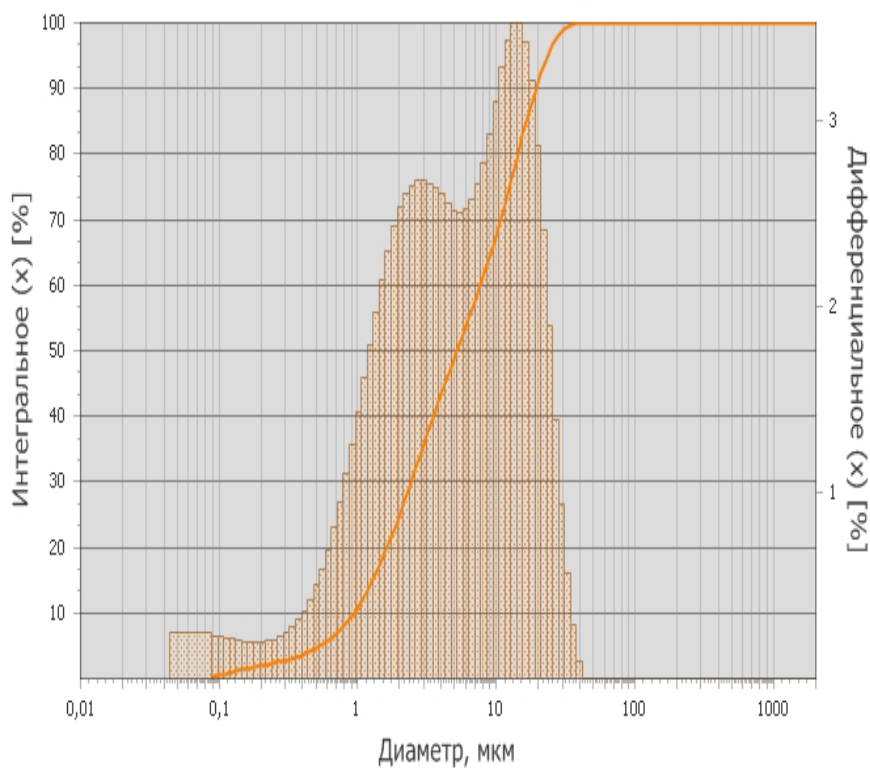


Рисунок 2- Гранулометрический состав портландцемента (а) и гидравлического модификатора(ГМ) (б) в составе КГВ

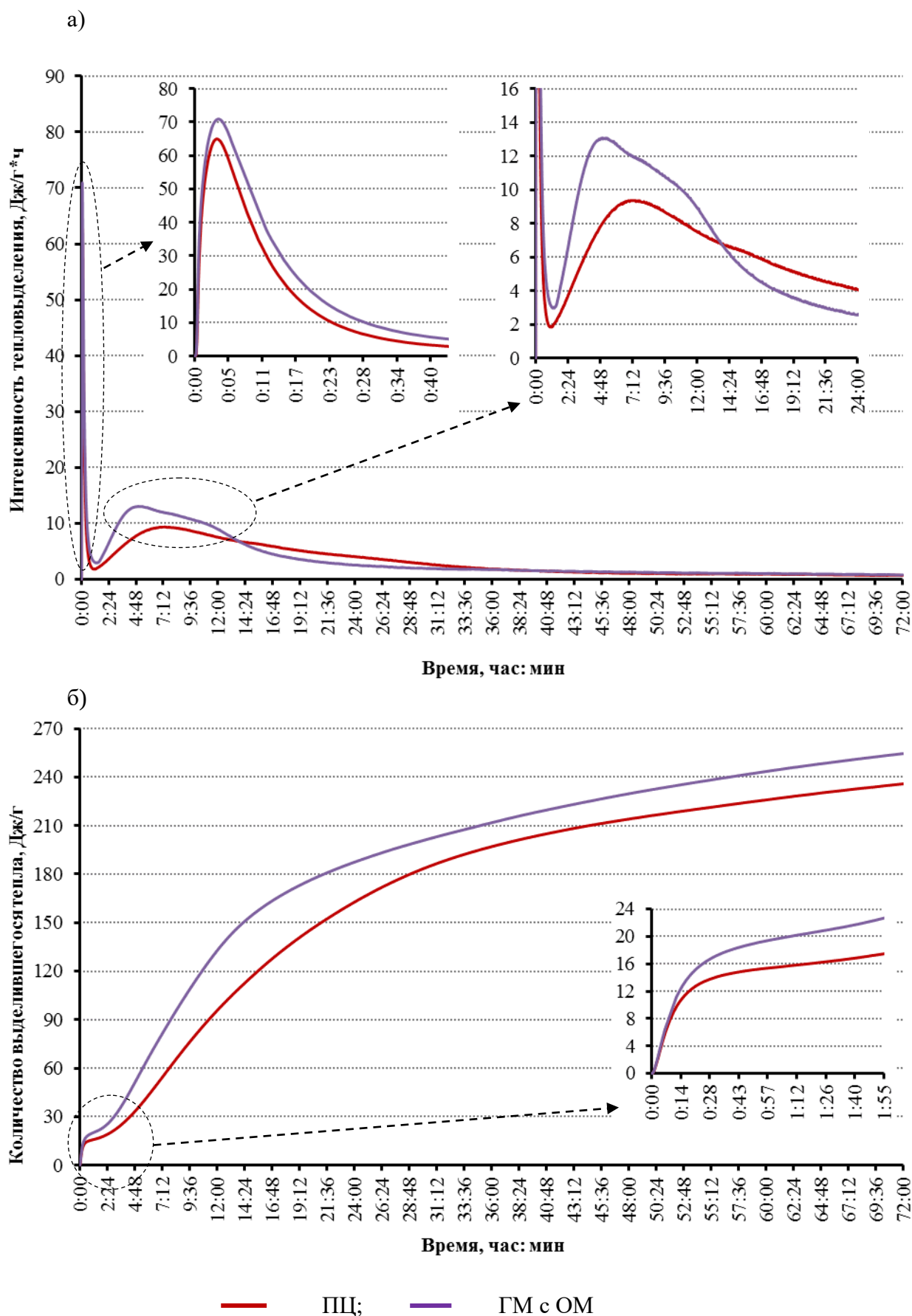


Рисунок 3 - Кинетика тепловыделения при гидратации ГМ с добавкой ОМ: интенсивность тепловыделения, Дж/г·°C (а), количество выделившегося тепла, Дж/г (б)

Таблица 4 - Составы и основные свойства КГВ

№ п/п	Компоненты КГВ, % по массе:			В/В, %	Расплав, мм	Сроки схватывания, мин., -с		R сжатия, МПа	
	Г-16	ПЦ	ОМ			Начало	Конец	2 часа	7 сут
1	70	20	10	0,42	120	8-30	9-00	9,6	25,8
2				0,45	165	11-00	11-20	8,7	22,7
3				0,5	220	11-00	11-30	7,5	20,0

Примечание: активность КГВ определялась на образцах-кубах, размером 30х30х30 мм

Тонкомолотый до удельной поверхности 500 м²/кг ОМ активно участвует в процессах гидратации КГВ, нарастание прочности идет параллельно изменению его микроструктуры (см. рисунок 4) и фазового состава новообразований.

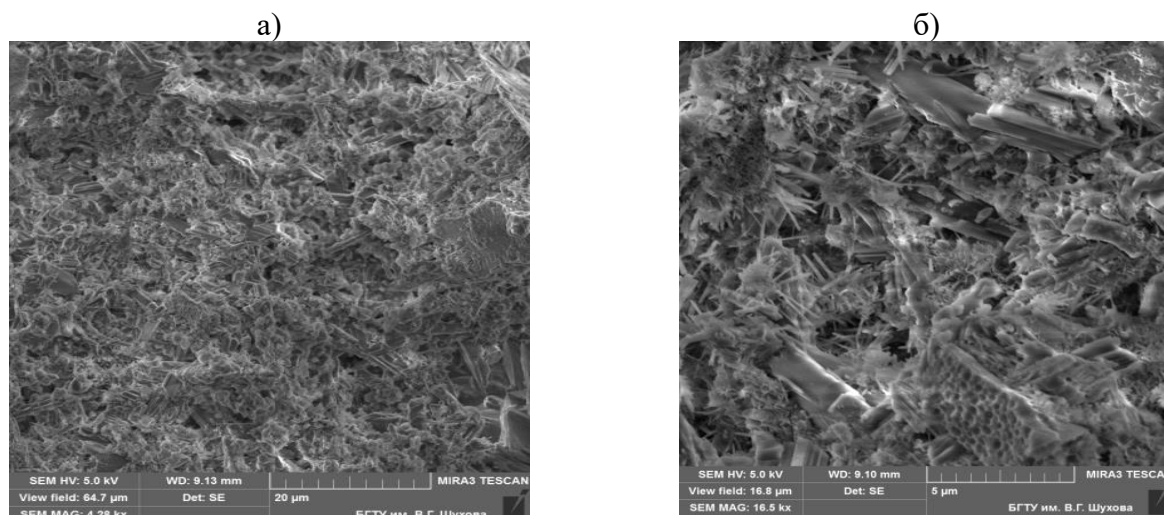


Рисунок 4 - Микроструктура затвердевшего КГВ с минеральной добавкой ОМ:
View field 64.7 μm (a), View field 16.8 μm (б)

Минеральная добавка ОМ и гетерогенный состав вяжущего способствуют синтезу более плотной и прочной структуры композита, наблюдается зарастание межзернового пространства и пор, что приводит к повышению прочности затвердевших КГВ.

Основным цементирующим веществом исследованной пробы, установленным РФА, является: дивудный сульфат кальция ($d=7,66; 4,29; 3,81; 3,074; 2,881; 1,877... \text{\AA}$); карбонат кальция ($d=3,029; 2,089; 1,912; 1,626; 1,6044 1.520; 1.440... \text{\AA}$); частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция ($d=3,07; 2,88; 2,4; 2,1; 1,81... \text{\AA}$); низкоосновный гидроалюминат кальция ($d=10,5; 2,87; 2,68; 2,55; 1,75... \text{\AA}$); кварц ($d=3,35; 2,54; 2,46; 2,22; 2,28; 2,133; 2,08; 1,813; 1,54... \text{\AA}$). При этом выявлено, что интенсивность линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - ($d=4,93... \text{\AA}$) больше интенсивности линии $2,63 \text{\AA}$, несмотря на то, что на линию $2,63 \text{\AA}$ накладывается линия негидратированного цемента. Эттрингит на рентгенограммах практически не обнаружен, имеются лишь следы. Многие отражения новообразований накладываются друг на друга.

4 Выводы

Таким образом, создаются благоприятные условия для связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфной фазой SiO_2 в составе ОМ, способствующие снижению основности твердеющей системы и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция – $\text{CSH}(\text{B})$, имеющих отрицательный заряд поверхности и осаждающихся, предположительно, на положительно заряженных активных центрах CaCO_3 , одновременно выступающих дополнительными центрами кристаллизации для различных гидроалюминатных новообразований. В связи с этим обеспечивается более быстрый набор прочности КГВ в начальный период твердения,

исключая последующее саморазрушение структуры за счет кристаллизационного давления. Это дает возможность использования ОМ в качестве активной минеральной добавки, что будет способствовать увеличению эксплуатационных характеристик в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) / под общ. ред. проф., д-ра техн. наук А.В. Ферронской. М.: Изд-во ABC, 2004. 485 с.
2. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего, будущего // *Строительные материалы*. 2013. №5. С. 57 – 59.
3. Гончаров Ю.А., Дубровина Г.Г., Губская А.Г., Бурьянов А.Ф. Гипсовые материалы и изделия нового поколения. Оценка энергоэффективности. Минск: Колоград, 2016. 336 с.
4. Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Применение композиционного гипсового вяжущего в 3D - технологиях стройиндустрии // Науч.-практич. конф. к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук, Баженова Юрия Михайловича. Белгород. 2015. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. С. 151 – 157.
5. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю., Герасимов А.В., Фишер Х.-Б. Особенности формирования структуры композиционного гипсового вяжущего с минеральными добавками разного генезиса // Междунар. науч.-практ. конф. «Научеёмкие технологии и инновации» (XXII научные чтения), Белгород, 6–7 октября 2016 г. / БГТУ. Белгород, 2016. С. 457 – 471.
6. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Drebezgova M.Y., Lesnichenko E.N. Thermal insulating and constructive foamed concrete on a composite gypsum binder // *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 974. Pp. 125-130.
7. Tay Y., Panda B., Paul S., Noor M., Tan M., Leong K. 3D printing trends in building and construction industry: a re-view // *Virtual and Physical Prototyping*. 2017. № 12(3). Pp. 261–276. doi: 10.1080/17452759.2017.1326724
8. Дребезгова, М.Ю. Современные аддитивные технологии в малоэтажном строительстве // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2017. № 6. С. 66-69.
9. Глаголев Е.С., Воронов В.В. Эффективное композиционное вяжущее для монолитного пенобетона // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*, Белгород. 2018. № 6. С. 79 – 84.
10. Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Керене Я., Фишер Х.Б., Рахимова Н.Р., Бурьянов А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры // *Строительные материалы*. 2016. № 1-2. С 90-95.
11. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Нефедьев А.П., Худовекова Е.А., Бурьянов А.Ф., Фишер Х.Б. Активированные наполнители для гипсовых и ангидритовых смесей // *Строительные материалы*. 2018. № 8. С. 14-17.
12. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Evtushenko E.I. Nano-modified polymer solution for additive technologies // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. Vol. 8. Iss. 4. Pp. 24930–24937.
13. Дребезгова М.Ю., Аласханов А.Х. Свойства композиционного гипсового вяжущего с многокомпонентными минеральными добавками // В сб.: *Актуальные проблемы современной строительной науки и образования Материалы всероссийской научно-практической конференции*. 2017. С. 160-168.
14. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1989. 304 с.
15. Ушерев-Маршак, А.В. Калориметрия цемента и бетона: избранные труды. Харьков: Факт, 2002. 183 с.

REFERENCES

1. Spravochnik. Gipsovyye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye) [Plaster materials and products (production and use)] / under the general. ed. Prof. Dr. Tech. sciences A.V. Ferronskaya. Moscow: Publishing house ABC, 2004. 485 p.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Stroitel'stvo i mineral'nyye vyazhushchiye proshlogo, nastoyashchego, budushchego [Construction and mineral binders of the past, present, future]. *Stroitel'nyye materialy*. 2013. No 5. Pp. 57 - 59.
3. Goncharov Yu.A., Dubrovina G.G., Gubskaya A.G., Buryanov A.F. Plaster materials and products of a new generation. Energy Efficiency Assessment [Gipsovyye materialy i izdeliya novogo pokoleniya. Otsenka energoeffektivnosti]. Minsk: Kolograd, 2016. 336 p.
4. Lesovik V.S., Drebezgova M.Yu. Primeneniye kompozitsionnogo gipsovogo vyazhushchego v 3D - tekhnologiyakh stroyindustrii [The use of composite gypsum binder in 3D - technologies of the construction industry]. Scientific-practical. conf. to the 85th anniversary of Honored Scientist of the Russian Federation, Academician of RAACS, Doctor of Technical Sciences, Bazhenov Yuri Mikhailovich. Belgorod. 2015. BSTU named after V.G. Shukhov. 2015. Pp. 151 - 157.

5. Chernysheva N.V., Lesovik V.S., Drebezgova M.Yu., Gerasimov A.V., Fisher H.-B. Osobennosti formirovaniya struktury kompozitsionnogo gipsovogo vyazhushchego s mineral'nymi dobavkami raznogo genezisa [Features of the formation of the structure of a composite gypsum binder with mineral additives of different genesis]. XXII Int. scientific-practical conf. "High technology and innovation", Belgorod, October 6–7, 2016. Belgorod: BSTU, 2016. Pp. 457 - 471.
6. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Drebezgova M.Y., Lesnichenko E.N. Thermal insulating and constructive foamed concrete on a composite gypsum binder. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 974. Pp. 125-130.
7. Tay Y., Panda B., Paul S, Noor M., Tan M. Leong K. 3D printing trends in building and construction industry: a re-view. *Virtual and Physical Prototyping*. 2017. No. 12 (3). Pp. 261–276. doi: 10.1080 / 17452759.2017.1326724
8. Drebezgova, M.Yu. Sovremennyye additivnyye tekhnologii v maloetazhnom stroitel'stve [Modern additive technologies in low-rise construction]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2017. No. 6. Pp. 66-69.
9. Glagolev E.S., Voronov V.V. Effektivnoye kompozitsionnoye vyazhushcheye dlya monolitnogo penobetona [Effective composite binder for monolithic foam concrete]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, Belgorod. 2018. No 6. Pp. 79 - 84.
10. Gordina A.F., Yakovlev G.I., Polyansky I.S., Kerene Y., Fisher Kh.B., Rakhimova N.R., Buryanov A.F. Plaster compositions with complex structure modifiers // *Building materials*. 2016. No. 1-2. S. 90-95
11. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Nefedev A.P., Khudovekova E.A., Buryanov A.F., Fisher H.B. Gipsovyye kompozitsii s kompleksnymi modifikatorami struktury [Activated fillers for gypsum and anhydrite mixtures]. *Stroitel'nyye materialy*. 2018. No. 8. Pp. 14-17.
12. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Evtushenko E.I. Nano-modified polymer solution for additive technologies. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. Vol. 8. Iss. 4. Pp. 24930-24937.
13. Drebezgova M.Yu., Alaskhanov A.Kh. Properties of a composite gypsum binder with multi-component mineral additives. In: Actual problems of modern building science and education Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference. 2017. Pp. 160-168.
14. Mchedlov-Petrosyan, O.P. Khimiya neorganicheskikh stroitel'nykh materialov [Chemistry of inorganic building materials]. Moscow: Stroyizdat, 1989. 304 p.
15. Usharov-Marshak, A.V. Kalorimetriya tsementa i betona: izbrannyye trudy [Calorimetry of cement and concrete: selected works]. Kharkov: Fact, 2002. 183 p.

Информация об авторах

Глаголев Евгений Сергеевич

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, канд. техн. наук, доц., доцент кафедры промышленного и гражданского строительства, доцент кафедры строительства и городского хозяйства.

E-mail: sk31.es@gmail.com

Лесовик Валерий Станиславович

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: naukavs@mail.ru

Чернышева Наталья Васильевна

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, д-р техн. наук, доц., профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: chernysheva56@rambler.ru

Лесниченко Евгений Николаевич

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: lesnichenko.zhenia@yandex.ru

Information about authors

Glagolev Evgeny S.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, cand. tech. sciences, docent, associate professor of the department of industrial and civil construction, associate professor of the Department of Construction and Urban Economics.

E-mail: sk31.es@gmail.com

Lesovik Valery S.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia,
dr. Tech. Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials, Products and Structures.
E-mail: naukavs@mail.ru

Chernysheva Natalya V.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia,
dr. Tech. Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Building Materials, Products and Structures.
E-mail: chernysheva56@rambler.ru

Lesnichenko Evgeny N.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia,
graduate student of the department of building materials science, products and structures.
E-mail: lesnichenko.zhenia@yandex.ru