

УДК 691.311: 666.914.5

**Халиуллин М.И.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

**Рахимов Р.З.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

**Гайфуллин А.Р.** – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: gaifi@list.ru

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

**Влияние комплексной модифицирующей добавки на состав,  
структуру и свойства искусственного камня  
на основе композиционного гипсового вяжущего**

**Аннотация**

Исследовано влияние состава и структуры искусственного камня на основе композиционного гипсового вяжущего с комплексной модифицирующей добавки, включающей молотую керамзитовую пыль и гранулированный доменный шлак на его основные физико-механические свойства. Введение в состав строительного гипса комплексной модифицирующей добавки совместно с добавками извести и суперпластификатора позволяет при пониженных водовязущих отношениях получить искусственный камень, отличающийся наличием нерастворимых продуктов гидратации, что обеспечивает формирование плотной, слитной и мелкозернистой структуры, повышение прочности и водостойкости по сравнению с гипсовым камнем на основе исходного бездобавочного вяжущего.

**Ключевые слова:** керамзитовая пыль, доменные шлаки, комплексная модифицирующая добавка, композиционные гипсовые вяжущие, искусственный камень

**Введение**

Гипсовые вяжущие вещества получили широкое применение при выполнении работ в помещениях с сухим и нормальным влажностным режимами. Это связано с относительно небольшой себестоимостью производства гипсовых вяжущих, материалов и изделий на их основе по сравнению со строительными материалами аналогичного назначения на основе портландцемента или извести, благоприятными показателями комфортности среды в помещениях при их применении.

Несмотря на ряд преимуществ гипсовых строительных материалов, ввиду недостаточной водостойкости область их применения ограничивается помещениями с относительной влажностью не более 70 %. Низкая водостойкость гипсового камня объясняется его повышенной пористостью и водопроницаемостью, высокой растворимостью двуhydrата сульфата кальция и расклинивающим действием воды в зоне межкристаллических контактов [1].

В результате исследований, выполненных в 30-50-е годы XX века под руководством П.П. Будникова, А.В. Волженского, А.В. Ферронской и других ученых были созданы гипсоцементнопуццолановые гипсозвестковопуццолановые, гипсошлакоцементнопуццолановые вяжущие. Повышение водостойкости материалов на основе данных видов смешанных вяжущих на гипсовой основе обеспечивается образованием при взаимодействии компонентов вяжущего труднорастворимых соединений (в основном низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция), которые заполняют поры искусственного камня, повышая его плотность и водонепроницаемость и снижая растворимость межкристаллических контактов.

В 80-х годах XX века получило развитие направление, связанное с разработкой водостойких композиционных гипсовых вяжущих низкой водопотребности с применением эффективных пластификаторов в сочетании с механохимической активацией компонентов вяжущего и содержанием клинкерного цемента менее 15 %.

В качестве пуццолановых добавок к композиционным гипсовым вяжущим применяется широкий ряд материалов природного происхождения и на основе промышленных отходов. В ряде работ выявлена эффективность введения в состав композиционных гипсовых и ангидритовых вяжущих ряда гибридных минеральных добавок, например, молотого доменного шлака и трепела [2], цеолитсодержащей породы и известняка [3], цеолитсодержащей породы и микрокремнезема [4].

В Казанском государственном архитектурно-строительном университете выполнены исследования влияния совместного введения добавок молотых керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака на основные физико-механические свойства композиционного гипсового вяжущего (КГВ). Установлены оптимальные значения удельных поверхностей добавок молотых керамзитовой пыли и гранулированных доменных шлаков различного минерального состава [5].

В настоящей работе рассмотрено влияние состава и структуры на основные физико-механические свойства искусственного камня, образующегося при твердении КГВ оптимального состава с комплексной модифицирующей добавкой.

### Методы и материалы

КГВ получали на основе строительного гипса марки Г-6БШ по ГОСТ 125 (табл. 1).

Таблица 1

#### Основные физико-механические свойства исходного строительного гипса

Наименование показателя	Значение показателя
Тонкость помола, остаток на сите № 02, %	2,5
Нормальная плотность, %	51
Сроки схватывания, мин:	
- начало	6
- конец	8
Предел прочности при изгибе, МПа:	
- через 2 часа	3,2
- при твердении в нормальных условиях в возрасте 28 суток	5,8
Предел прочности при сжатии, МПа:	
- через 2 часа	6,4
- при твердении в нормальных условиях в возрасте 28 суток	17,5
Коэффициент размягчения	0,31

Комплексная модифицирующая добавка включает в своем составе молотые до 500 м<sup>2</sup>/кг керамзитовую пыль, отобранную с циклонов пылеочистки цеха по производству керамзитового гравия Нижнекамского ООО «Камэнергостройпром» (табл. 2, 3) и гранулированный доменный шлак Череповецкого металлургического комбината (табл. 4). В состав комплексной модифицирующей добавки вместе с вышеназванными добавками вводились также известь и суперпластификатор Полипласт СП-1 ВП.

Таблица 2

#### Химический состав проб керамзитовой пыли (содержание в %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	ппп
59,12	17,85	9,7	3,01	2,26	1,74	0,93	0,92	0,81	0,22	0,2	3,11

Таблица 3

#### Минералогический состав керамзитовой пыли по данным рентгенофазового анализа (содержание в %)

Недегидратированные и дегидратированные глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит)	Кварц	Полевые шпаты	Ангидрит	Кальцит	Рентгеноаморфная фаза
53	15	5	3	-	27

С помощью метода набухания (ГОСТ 8735) установлено, что в составе керамзитовой пыли присутствует 9,5 % недегидратированной глины. Пуццолановая активность по поглощению CaO для керамзитовой пыли молотой до достижения удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг составила 462 мг/г.

Таблица 4

**Химический состав гранулированного доменного шлака  
Череповецкого металлургического комбината**

Содержание в %							Модуль основности	Модуль активности
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	FeO	MnO		
48,4	39,3	4,3	3,4	0,6	0,5	0,4	1,19	0,11

Испытания гипсовых вяжущих проводились в соответствии с ГОСТ 125. Образцы камня испытывались в возрасте 28 суток и 1 года твердения в нормальных условиях. Коэффициент размягчения камня определялся по ТУ 21-0284757.

Исследование показателей пористости полученного искусственного камня осуществлялось по ГОСТ 12730.0-ГОСТ 12730.4. Минералогический состав искусственного камня изучали с применением рентгенофазового анализа на дифрактометре марки «D8 Advance» корпорации «Bruker» и методом комплексного дифференциально-термического анализа с применением синхронного термоанализатора «STA 409 PC» компании «Netzsch». Микроструктуру искусственного камня исследовали на электронном растровом микроскопе РЭММА-202М ПО «Электрон».

### Результаты и обсуждение результатов

С использованием метода ротатбельного композиционного центрального планирования эксперимента определен оптимальный состав комплексной модифицирующей добавки, вводимой в состав КГВ.

В результате реализации эксперимента получены математические зависимости прочности при сжатии ( $y_1$ ) и коэффициента размягчения ( $y_2$ ) образцов КГВ, твердевших в нормальных условиях в течение 28 суток, от содержания в составе вяжущего (в % по массе) молотых доменного гранулированного шлака ( $x_1$ ) и керамзитовой пыли ( $x_2$ ), а также известки ( $x_3$ ):

$$y_1 = 6,306 + 0,551x_1 + 0,878x_2 + 4,730x_3 - 0,011x_1^2 - 0,029x_2^2 - 0,481x_3^2, \quad (1)$$

$$y_2 = -0,237 + 0,021x_1 + 0,035x_2 + 0,1738x_3 - 0,0152x_3^2. \quad (2)$$

В результате анализа уравнений регрессии установлено, что оптимальный состав комплексной модифицирующей добавки содержит (в % от массы КГВ): молотый доменный гранулированный шлак – 30 %, молотую керамзитовую пыль – 20 %, известь – 3 %, суперпластификатор Полипласт СП-1 – 0,5 %

В табл. 5 приведены основные физико-механические свойства КГВ.

Таблица 5

**Основные физико-механические свойства КГВ**

Наименование показателя	Значение показателя
Тонкость помола, остаток на сите № 02, %	1,5
Нормальная плотность, %	36
Сроки схватывания, мин:	
- начало	8,5
- конец	13
Предел прочности при сжатии, МПа, при твердении в нормальных условиях в возрасте:	
- 28 суток	30,5
- 1 года	35,7
Коэффициент размягчения при твердении в нормальных условиях в возрасте:	
- 28 суток	0,92
- 1 года	0,96

Анализ данных табл. 1 и 5 показывает, что при введении комплексной модифицирующей добавки искусственный камень на основе КГВ в возрасте 28 суток твердения в нормальных условиях имеет прочность при сжатии на 74,6 % и коэффициент размягчения в 3 раза выше, чем у камня на основе исходного строительного гипса.

Анализ дифрактограмм искусственного камня на основе КГВ, твердевшего в нормальных условиях 28 суток и 1 год (рис. 1), показывает следующее.

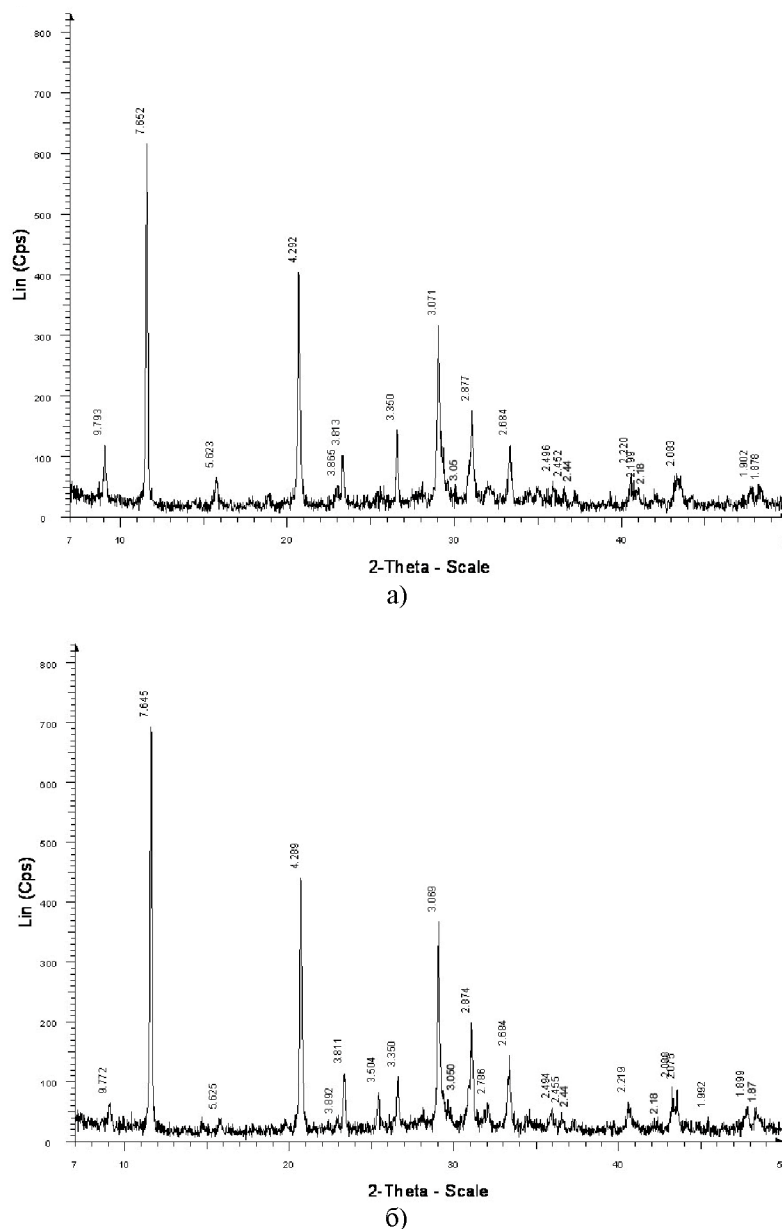


Рис. 1. Дифрактограммы искусственного камня на основе КГВ, твердевшего в нормальных условиях в течение: а) 28 суток; б) 1 год

Основным минералом, слагающим исследуемый искусственный камень, является гипс ( $d = 7,65; 4,29; 3,06; 2,87; 2,68 \text{ \AA}$ ). Кроме того, в составе искусственного камня присутствует этtringит ( $d = 9,73; 5,61 \text{ \AA}$ ), кварц ( $d = 4,26, 3,34 \text{ \AA}$ ), кальцит ( $d = 3,05; 2,44; 2,18; 1,89; 1,87 \text{ \AA}$ ), ангидрит ( $d = 3,50; 2,45 \text{ \AA}$ ), бассанит ( $d = 6,00; 3,01 \text{ \AA}$ ), реликтовая полиминеральная (в основном гидрослюдистая) глина ( $d = 4,49 \text{ \AA}$ ).

Интенсивность рефлексов этtringита для искусственного камня в возрасте 1 год несколько ниже по сравнению с образцами в возрасте 28 суток, то есть в процессе длительного твердения КГВ содержание этtringита не увеличивается, что является одним из факторов, обеспечивающих долговечность полученного материала.

На дифрактограммах не зафиксированы рефлексы, соответствующие закристаллизованным низкоосновным гидросиликатам кальция типа CSH(B) ( $d = 3,04; 2,80; 1,82 \text{ \AA}$ ), так как их перекрывают рефлексы гипса, но наличие широких дифракционных максимумов ( $d = 2,8-3,3 \text{ \AA}$ ) указывает на наличие новообразованной рентгеноаморфной фазы, соответствующей незакристаллизованным низкоосновным гидросиликатам кальция.

На рис. 2 представлены термограммы исследуемого искусственного камня на основе КГВ, полученные методом комплексного дифференциально-термического анализа.

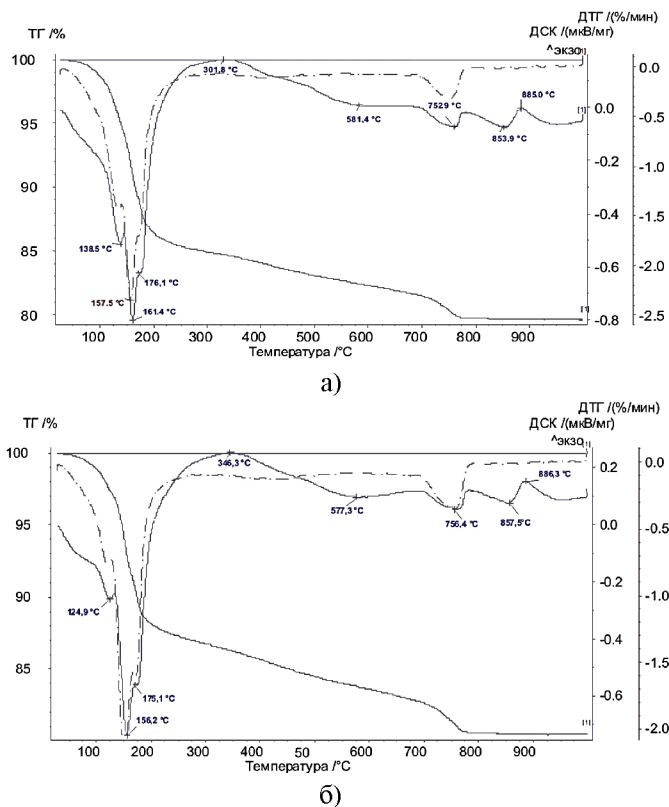


Рис. 2. Термограммы образцов искусственного камня на основе КГВ, твердевшего в нормальных условиях в течение: а) 28 суток; б) 1 год

При температурах 30-250 °С для образцов, твердевших 28 суток и 1 год, фиксируются эндоэффекты, наличие которых связано с удалением части кристаллогидратной воды гипса. Потери массы при этом, соответственно, составляют 15,11 и 13,25 %. Эндоэффекты при температурах 138,5 °С и 124,9 °С соответствуют дегидратации эттрингита. Двойные эндоэффекты, характеризующиеся максимумами при температурах 161,4 °С, 176,1 °С и 156,2 °С, 175,1 °С на кривой ДСК, соответственно, для образцов, твердевших 28 суток и 1 год, и дублирующиеся эффектами на кривой ДТГ, соответствуют удалению кристаллогидратной воды гипса.

В области температур 250-660 °С для рассмотренных проб гипсового камня наблюдаются монотонные процессы потери массы в пределах 3,25-3,87 % не сопровождающиеся явно выраженными термическими эффектами. При 301,8 °С и 346,3 °С, наблюдаются экзоэффекты, соответствующие переходу растворимого ангидрита в нерастворимый с перестройкой кристаллической решетки. При 581,4 °С и 577,3 °С происходят эндоэффекты соответствующие переходу  $\alpha$ -модификации кварца в  $\beta$ -модификацию.

В области высоких температур по ДСК-кривым наблюдается ряд термических эффектов, связанных с процессами полиморфных превращений и структурообразования, в том числе реликтовых минералов шлака.

В области температур 660-825 °С для рассмотренных проб искусственного камня наблюдаются эндоэффекты с максимумами, соответствующие температурам 853,9 °С и 857,5 °С, связанные с диссоциацией кальцита, сопровождающейся потерей массы.

В области температур 650-850 °С наблюдаются термические эффекты, характерные для низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B) – эндоэффекты при 752,9 °С и 756,4 °С, сопровождающиеся потерей массы при дегидратации и экзоэффекты при 885,0 °С и 886,3 °С, соответствующие кристаллизации волластонита (CS).

Таким образом, анализ характерных термических эффектов, приведенных на рис. 2 подтверждает данные рентгенофазового анализа по минералогическому составу искусственного камня на основе КГВ.

В таблице 6 приведены сравнительные данные исследований показателей пористости камня в возрасте 28 суток на основе бездобавочного строительного гипса и КГВ.

Таблица 6

**Показатели пористости искусственного камня на основе строительного гипса и КГВ**

Наименование показателей	Значение показателей искусственного камня на основе	
	строительного гипса	КГВ
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1360	1564
Водопоглощение по массе, %	27	9,0
Полный объем пор, %	50,37	31,88
Объем открытых капиллярных пор, %	35,14	14,01
Объем открытых некапиллярных пор, %	0,86	0,69
Объем условно-закрытых пор, %	14,37	17,11
Показатель микропористости ( $\Pi_{\text{мк}}$ )	0,197	0,376
Показатель среднего размера открытых капиллярных пор ( $\lambda$ )	0,68	0,15
Показатель однородности размеров открытых пор ( $\alpha$ )	0,5	0,4

Анализ приведенных показателей пористости показывает, что общая пористость искусственного камня на основе КГВ ниже по сравнению с камнем на основе строительного гипса на 42,7 %. При преобладающей доле закрытых пор в полном объеме пор, закрытая пористость искусственного камня на основе КГВ выше по сравнению с камнем на основе строительного гипса на 19,84 %. Наблюдается также уменьшение среднего размера пор.

Таким образом, наблюдаемое изменение структуры пористости в результате образования повышенного объема водостойких новообразований при твердении искусственного камня на основе КГВ при введении комплексной модифицирующей добавки обеспечивает увеличение показателей прочности и водостойкости.

Исследование микроструктуры образцов на основе КГВ по сравнению с образцами на основе бездобавочного строительного гипса показало, что введение комплексной модифицирующей добавки обеспечивает формирование искусственного камня с низкопористой структурой, возникновению значительного количества нерастворимых соединений в виде сферических образований низкоосновных гидросиликатов кальция, заполняющих поровое пространство, уплотняющих структуру камня, создающих дополнительные контакты в основной матрице, защищающие контакты срастания гипсовых кристаллов от растворения. Образуется достаточно слитная структура, с равномерным распределением пор.

Сравнение микроструктуры образцов на основе КГВ, твердевших в нормальных условиях в течение 28 суток и 1 года, показало, что в процессе твердения до 1 года новообразования продолжают равномерно заполнять поры по всему объему искусственного камня, увеличивая число контактов, обеспечивая образование более слитной микроструктуры и способствуя повышению прочности и водостойкости камня.

### Заключение

Таким образом, при введении комплексной модифицирующей добавки, включающей молотые керамзитовую пыль и гранулированный доменный шлак,

совместно с добавками извести и суперпластификатора, обеспечивается образование более плотной, слитной и мелкозернистой структуры искусственного камня с повышенным содержанием нерастворимых продуктов гидратации. В связи с этим камень на основе КГВ с комплексной модифицирующей добавкой имеет прочность при сжатии на 74,6 % и коэффициент размягчения почти в 3 раза выше, чем у камня на основе исходного бездобавочного строительного гипса.

Разработанные КГВ экономичны в производстве, так как содержат в своем составе до 50 % по массе техногенного сырья в виде молотых керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака.

### Список библиографических ссылок

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей ред. А.В.Ферронской. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.
2. Волженский А.В., Роговой М.И., Стамбулко В.И., Гипсоцементные и гипшошлаковые вяжущие материалы и изделия. – М.: Госстройиздат, 1960. – 162 с.
3. Халиуллин М.И., Алтыкис М.Г., Рахимов Р.З. Композиционное ангидритовое вяжущее повышенной водостойкости // Строительные материалы, 2000, № 12. – С. 34-35.
4. Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Г. Реологические характеристики водных суспензий композиционного гипсового вяжущего и его компонентов // Известия КазГАСУ, 2009, № 2. – С. 263-268.
5. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Гайфуллин А.Р. Композиционные гипсовые вяжущие с использованием керамзитовой пыли и доменных шлаков // Строительные материалы, 2012, № 7. – С. 13-16.

**Khaliullin M.I.** – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

**Rakhimov R.Z.** – doctor of technical science, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru

**Gaifullin A.R.** – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: gaifi@list.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### Influence of a complex modifying additive on the composition, structure and properties of artificial stone on the basis of composite gypsum binder

#### Resume

The influence of the hybrid mineral supplements on the composition, structure and main physical and mechanical properties of artificial stone based on composite gypsum binder, which includes technogenic products – 20 % haydite dust and 30 % granulated domain slags by weight of the gypsum binder. The introduction of this mineral supplement together with lime and superplasticizer making denser the fine-grained structure of artificial stone compared to binder without additives. Occurrence of low-basic calcium silicate hydrates, that filling pore space, sealing the stone structure, create additional contacts in the main matrix and protecting gypsum crystals splices from dissolution is observed. Established that the proportion of closed pores in the pore structure of the stone based on composite gypsum binder is increases. Compressive strength of artificial stone based on composite gypsum binder, modified by hybrid mineral supplements and curing 28 days under normal conditions achieved 30,5 MPa, softening coefficient – 0,92.

**Keywords:** haydite dust, domain slags, complex modifying additive, composite gypsum binders, artificial stone.

**Reference list**

1. Ferronskaja A.V. Gypsum materials and products (production and application). Reference book. – M.: Publishers ASV, 2004. – 488 p.
2. Volzhensky A.B, Rogovoi M.I., Stambulko V.I. Gypsumzement and gypsumshlag knitting materials and products. – M.: Gosstroyisdat, 1960. – 162 p.
3. Khaliullin M.I., Altykis M.G., Rakhimov R.Z. Compositional anhydrite binder improved water resistance // Stroitelnye materialy, 2000, № 12. – P. 34-35.
4. Sagdatullin D.G., Morozova N.N., Khozin V.G. A research of rheological behavior of composite gypsous binding agent and its components // News of the KSUAE, 2009, № 2. – P. 263-268.
5. Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Gayfullin A.R. Composite Gypsum Binders with the Use of Claydite Dust and Blast-Furnace Slags // Stroitelnye materialy, 2012, № 7. – P. 13-16.