

Міністерство освіти та науки України
Український державний університет залізничного транспорту

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Єфіменко Артем Сергійович

УДК 666.91:691.311 (043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ ГПСОВИХ МАТЕРІАЛІВ
ПОЛІФРАКЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ

05.23.05 Будівельні матеріали та вироби
19 Архітектура та будівництво

Подається на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



А.С. Єфіменко

Науковий керівник: Плугін Андрій Аркадійович,
доктор технічних наук, професор

Харків 2021

АНОТАЦІЯ

Єфіменко Артем Сергійович Підвищення водостійкості гіпсу поліфракційними мінеральними добавками. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 Будівельні матеріали та вироби (19 Архітектура та будівництво). – Український державний університет залізничного транспорту МОН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена розробці теоретичних та експериментальних основ підвищення водостійкості гіпсу поліфракційними мінеральними добавками.

У першому розділі дисертації виконано критичний огляд літературних джерел з гіпсової тематики, у яких доведено, що властивості гіпсових матеріалів визначаються їх складом, технологією отримання, процесами твердіння, структурою. Продуктом гідратації гіпсу є двогідрат сульфату кальцію, а основним недоліком – недостатня водостійкість, що обмежує його застосування конструкціями, експлуатованими в сухих умовах. Показник водостійкості – коефіцієнт розм'якшення K_p немодифікованого гіпсу не перевищує 0,4. Низьку водостійкість гіпсу традиційно пояснюють високою розчинністю двогідрату сульфату кальцію, а також розклинювальними силами, створюваними в контактах між його окремими кристалами водою, що всочується в пори. Проаналізовано роботи, присвячені підвищенню водостійкості гіпсу, яке досягається способами: зниження водогіпсового відношення, сполучення з гідравлічними в'язучими, уведення активних мінеральних добавок, що надають гідравлічні властивості та утворюють нерозчинні сполуки, просочення та гідрофобізація поверхонь виробів, уведення полімерних добавок, фібри, добавок-мікронаповнювачів, що ущільнюють структуру гіпсового каменю. Більшість цих способів забезпечує підвищення K_p до 0,6–0,8.

Зазначено, що властивості тверднучих мінеральних в'язучих як

водно-дисперсних систем визначаються електроповерхневими властивостями дисперсної фази та електроповерхневими взаємодіями між її частинками. Згідно з такими уявленнями недостатня водостійкість гіпсу пояснюється тим, що у його структурі між кристалами утворюються тільки електрогетерогенні контакти. Підвищення водостійкості може бути досягнуто введенням мінеральних добавок-наповнювачів, що утворюють з кристалами гіпсу-двогідрату електрогетерогенні контакти. Висунуто припущення, що грані кристалів гіпсу можуть мати різнойменні електричні поверхневі заряди. З'ясовано також, що водостійкість гіпсу з мінеральними добавками-наповнювачами залежить від товщини та щільності прошарків гіпсу-двогідрату між їх частинками, та показано, що фактична товщина прошарків пов'язана зі структурною характеристикою гіпсового композиту – коефіцієнтом розсушення частинок наповнювача гіпсом-двогідратом η .

У другому розділі наведені характеристики основних матеріалів і методів досліджень. Для експериментальних досліджень застосовували гіпс будівельний, шлак доменний гранульований мелений, мікрокремнезем з вмістом частинок розміром менше 5000 нм 21 %, нанодисперсний глинозем з розміром частинок 50–80 нм, пластифікуючі добавки на основі лігносульфонату натрію і сульфонафталінформальдегіду.

Знак електричного поверхневого заряду кристалів гіпсу та частинок мінеральних добавок визначали розрахунком абсолютних і рівноважних електроповерхневих потенціалів. Можливість хімічної взаємодії гіпсу з мінеральними добавками оцінювали термодинамічним аналізом. Гідратацію гіпсу досліджували у водному препараті, мінеральні добавки – в імерсійному препараті за допомогою світлового мікроскопа та безпосередньо за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Структуру штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками досліджено на відколах також за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Фізико-механічні та гідрофізичні властивості штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками визначали випробуванням зразків-призм. Водостійкість оцінювали коефіцієнтом

розм'якшення K_p , вологісну деформацію (набухання) – відносною лінійною деформацією зразків під час водо насичення ε_w .

У третьому розділі здійснено експериментально-теоретичне обґрунтування структури водостійкого гіпсового каменю з поліфракційними мінеральними добавками. Визначені за стехіометричним складом сполук і за $pH=7$ рівноважні електроповерхневі потенціали склали: шлаку – ($-0,3$ В), мікрокремнезему – ($-0,96$) В, нанодисперсного глинозему – $0,36$ В. Для гіпсу-двогідрату електроповерхневі потенціали визначено окремо для подовжніх і торцевих граней. Із схеми кристалічної будови гіпсу-двогідрату видно, що атоми сірки містяться всередині тетраєдрів SO_4 та екрануються атомами кисню. На поверхню подовжніх граней виходять складові ґратки, що містять тільки атоми кальцію та кисню, найпростішим елементом яких можна вважати $O-Ca_2-O$. Аналогічно на поверхню торцевих граней виходять складові ґратки, що містять тільки атоми кальцію та кисню, найпростішим елементом яких можна вважати O_2-Ca-O_2 . Рівноважний електроповерхневий потенціал бічних граней дорівнює $0,98$ В, а торцевих граней – ($-0,72$) В, відповідно. Отже, у поровій волозі з $pH = 7$ знак поверхневого заряду подовжніх граней кристалів гіпсу-двогідрату формується потенціал визначальними іонами ПВІ Ca^{2+} і є позитивним, торцевих граней – ПВІ SO_4^{2-} та OH^- і є негативним. Знак поверхневого заряду шлаку та мікрокремнезему формується ПВІ SiO_4^{4-} та OH^- і є негативним, а Al_2O_3 – ПВІ Al^{3+} і є позитивним.

Виходячи з цього у структурі штучного каменю контакти між окремими кристалами гіпсу, що орієнтовані паралельно, є електророгомогенними. В ці контакти через водні прошарки вбудовуються протиіони подвійного електричного шару SO_4^{2-} , які через іон-дипольні взаємодії забезпечують високу міцність цих контактів і гіпсового каменю в сухому стані. Проте внаслідок водонасичення за рахунок розбавлення протиіонів осмотичним тиском води відбувається розуцільнення електророгомогенних контактів, що і визначає низьку водостійкість гіпсу. Контакти між торцевою і подовжньою

гранями кристалів гіпсу-двогідрату є електрогетерогенними. Вони є водостійкими навіть за наявності водних прошарків між кристалами. Довільне утворення таких контактів підтверджується відомою схильністю гіпсу під час гідратації до утворення дендритів, в яких і реалізується електрогетерогенний контакт між подовжними і поперечними гранями кристалів двогідрату. Проте у звичайному гіпсовому камені таких контактів небагато і вони не впливають на водостійкість гіпсового каменю в цілому. Електрогетерогенні контакти між частинками доменного гранульованого шлаку (мікрокремнезему) та гіпсом-двогідратом утворюються через подовжні грані кристалів гіпсу, а між частинками нанодисперсного глинозему та гіпсом-двогідратом – через торцеві грані кристалів гіпсу. Останні характерні для сферолітів, підкладкою для утворення яких є частинки з позитивним поверхневим зарядом. Такі контакти є водостійкими навіть за наявності водних прошарків у них. Частинки нанодисперсного глинозему є підкладкою для зростання від них кристалів гіпсу-двогідрату та утворенню щільних сферолітів.

З урахуванням поверхневих зарядів кристалів гіпсу-двогідрату та частинок мінеральних добавок розроблено схеми структури штучного каменю, які мають забезпечити найкращі показники його водостійкості. Побудову цих схем здійснювали в процесі аналізу результатів оптико-мікроскопічних та електронно-мікроскопічних досліджень. Згідно з цими схемами кристали гіпсу-двогідрату прилягають до поверхні частинок наповнювача з негативним поверхневим зарядом позитивно зарядженими подовжними гранями, утворюючи з ними електрогетерогенні контакти, а вже від них зростають кристали, орієнтовані нормально до поверхні. У випадку застосування тільки однієї фракції наповнювача в центрі міжзернових пустот між частинками шлаку залишаються пори, доступні для розчинення торців кристалів, а також пори у шарах між кристалами гіпсу-двогідрату, найбільш доступні для розклинювальної дії води. Згідно з розробленими схемами введення мінерального наповнювача тільки однієї фракції з негативним поверхневим зарядом забезпечить помірне підвищення

водостійкості. Додаткове уведення ще однієї більш дрібної фракції мінеральної добавки призведе до заповнення цих пор та до зниження пористості, підвищення водостійкості. Отже, для підвищення водостійкості будівельного гіпсу доцільно уведення в нього мінеральних добавок-наповнювачів двох фракцій –наповнювача, що має негативний поверхневий заряд, у сполученні з мікро(нано)наповнювачем, що має негативний або позитивний поверхневий заряд. Наповнювач як структуроутворюючі частинки забезпечує формування структури гіпсового каменю як композиційного матеріалу, а мікронаповнювач забезпечує заповнення міжзернових пустот між структуроутворюючими частинками, у т.ч. щільними агрегатами-сферолітами із кристалів гіпсу-двогідрату. Така структура характеризується максимально можливою кількістю електрогетерогенних контактів, а наповнювач та мікро(нано)наповнювач разом забезпечують максимальний захист кристалів гіпсу-двогідрату від розчинення та розклинювальної дії води.

Виконано термодинамічний аналіз системи гіпс-півгідрат – кремнезем та гіпс-півгідрат – глинозем. У разі наявності в системі гіпсу-півгідрату та мікрокремнезему можливим може здаватися внаслідок вивільнення із гіпсу вапна утворення гідросилікатів кальцію, наприклад, тобермориту. У цьому випадку мають вивільнюватись і сульфат-іони. Проте вільна енергія Гіббса ΔG цієї реакції має позитивне значення 161,14 ккал/моль, яке свідчить про її малоймовірність. Малоймовірними є також реакції утворення із гіпсу-півгідрату та нанодисперсного глинозему гідроалюмінатів кальцію CAH_{10} (40,14 ккал/моль), C_3AH_6 (116,22 ккал/моль), гідросульфоалюмінатів кальцію $C_3AS_3H_{10}$ (110,67 ккал/моль), $C_3AS_3H_{32}$ (90,42 ккал/моль). Можливим є у разі наявності у доменному гранульованому шлаку вільного вапна утворення гідросульфоалюмінату моносульфатної форми $C_3AS_3H_{10}$ (-52,43 ккал/моль). Проте, оскільки його кількість не очікується значною, а морфологія подібна гіпсу, істотного впливу на процеси структуроутворення та формування властивостей гіпсового каменю у порівнянні з впливом частинок самого глинозему очікувати не варто.

У четвертому розділі були виконані експериментальні дослідження залежностей фізико-механічних та гідрофізичних властивостей штучного гіпсового каменю від вмісту мінеральних добавок. Згідно з отриманими залежностями міцність гіпсошлакового каменю у сухому стані f залежить від відносного вмісту шлаку Ш/(Г+Ш) майже зворотно пропорційно. Залежності міцності у водонасиченому стані f_w та коефіцієнту розм'якшення (водостійкості) K_p від Ш/(Г+Ш) є хвилеподібними з максимумами, положення яких залежать від водотвердого відношення В/(Г+Ш). Для досліджених матеріалів максимальні K_p до 0,6 були забезпечені за Ш/(Г+Ш) 0,4 і 0,6. Вологісна деформація ε_w гіпсошлакового каменю у разі водонасичення залежить від Ш/(Г+Ш). Максимальна ε_w понад $1,2 \times 10^{-3}$ м/м відзначена у гіпсового каменю без шлаку. Зі збільшенням Ш/(Г+Ш) ε_w знижується хвилеподібно аналогічно залежності водостійкості. Мінімальні ε_w $0,5 \times 10^{-3}$ м/м та менше відзначені за Ш/(Г+Ш) = 0,05–0,1 та понад 0,27. Це узгоджується з уявленнями про те, що найкращі гідрофізичні властивості гіпсу з мінеральними добавками забезпечуються у разі утворення найбільш щільних упаковок кристалів гіпсу-двогідрату у прошарках між їх частинками та відповідності коефіцієнту розсунення частинок мінеральної добавки гіпсом η його оптимальній величині $\eta_{\text{опт}}$.

У гіпсошлакового каменю з нанодисперсною мінеральною добавкою підвищення її відносного вмісту МН/(Г+Ш) від 0 до 0,03–0,06 не призвело до підвищення f та навіть обумовило її певне зниження, проте забезпечило підвищення K_p до 0,81 (нанодисперсний глинозем) і до 1 (мікрокремнезем). Це підтвердило теоретичні уявлення про те, що введення нанодисперсних наповнювачів призводить до збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі штучного каменю за рахунок заповнення міжкристалічних порожнин їх частинками.

Залежність співвідношення між міцністю на розтяг та міцністю на стиск f_t/f_c гіпсошлакового каменю від відносного вмісту шлаку Ш/(Г+Ш) і нанодисперсного глинозему МН/Г має хвилеподібний характер з

максимумами, положення яких залежить від вмісту шлаку та водотвердого відношення. Це підтверджує уявлення про те, що фізико-механічні властивості гіпсошлакового каменю залежать від характеру упаковки кристалів гіпсу-двогідрату між частинкам шлаку та нанодисперсних частинок – між кристалами гіпсу-двогідрату.

У п'ятому розділі наведено результати розробки і впровадження складу гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості, коефіцієнт розм'якшення якого перевищує 0,8. В'язуче містить гіпс-півгідрат, шлак доменний гранульований мелений, нанодисперсну мінеральну добавку нанодисперсного глинозему або мікрокремнезему з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 %, пластифікуючу добавку. На склад подано заяву на видачу патенту на винахід і заяву на видачу патенту на корисну модель. Розроблено технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості, який включає технологічну схему, послідовність і опис технологічних операцій, вимоги до контролю якості.

Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості рекомендовано застосовувати для виготовлення сухих сумішей для застосування у приміщеннях з підвищеною вологістю, призначених для: штукатурки механізованого нанесення; шпаклівки; монтажного клею для гіпсокартонних листів; вирівнювання підлоги шаром товщиною до 50 мм. Виконано дослідно-промислове впровадження результатів досліджень шляхом включення у проектно-кошторисну документацію, зокрема, у специфікації матеріалів, кошторисну документацію, трьох об'єктів реконструкції, сухих сумішей для штукатурки, шпаклівки, монтажного клею, вирівнювання підлог. Проектно-кошторисна документація розроблена ТОВ НВП «Академія». Розрахунковий економічний ефект від впровадження склав 1796 грн. за 1 т сухої будівельної суміші. Результати дисертаційного дослідження використовуються у навчальному процесі.

Ключові слова: гіпс, водостійкість, мінеральна добавка, доменний гранульований шлак, нанодисперсний глинозем

ABSTRACT

Yefimenko, Artem S. Increasing the water resistance of gypsum with polyfractional mineral additives. – Manuscript copyright.

Dissertation for the Candidate Degree in Engineering Science (PhD in Sci. Eng.) in specialty 05.23.05 Building Materials and Products (19 Architecture and Building). – Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, 2021. The dissertation defense will take place at the Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, 2021.:

The dissertation is devoted to development of theoretical and experimental bases of increase of water resistance of plaster by polyfractional mineral additives.

The first section of the dissertation provides a critical review of literature sources on gypsum, which proves that the properties of gypsum materials are determined by their composition, production technology, curing processes, structure. The product of gypsum hydration is calcium sulfate dehydrate, and the main disadvantage is insufficient water resistance, which limits its use by structures operated in dry conditions. Water resistance index - the softening coefficient Kp of unmodified gypsum does not exceed 0.4. The low water resistance of gypsum is traditionally explained by the high solubility of calcium sulfate dehydrate, as well as the proppant forces created in the contacts between its individual crystals by water absorbed into the pores. The works devoted to the increase of water resistance of gypsum, which is achieved by the following methods: reduction of water-gypsum ratio, combination with hydraulic binders, introduction of active mineral additives that provide hydraulic properties and form insoluble compounds, impregnation and hydrophobization of product surfaces, addition of polymers -micron fillers that seal the structure of gypsum stone. These methods provide an increase in Kp to 0.6-0.8.

It is noted that the properties of hardening mineral binders as water-dispersed systems are determined by the electro-surface properties of the dispersed phase and electro-surface interactions between its particles. According to such ideas, the insufficient water resistance of gypsum is explained by the fact that in its structure only electrohomogeneous contacts are formed between the crystals.

Increasing water resistance can be achieved by introducing mineral filler additives that form electroheterogeneous contacts with gypsum dihydrate crystals. It has been suggested that the faces of gypsum crystals may have different electric surface charges.

It was also found that the water resistance of gypsum with mineral filler additives depends on the thickness and density of gypsum dihydrate layers between their particles, and it is shown that the actual thickness of the layers is related to the structural characteristic of gypsum composite η .

The second section presents the characteristics of the main materials and research methods. For experimental studies, gypsum, ground granulated slag, microsilica with a particle size of less than 5000 nm 21%, nanodisperse alumina with a particle size of 50–80 nm, plasticizing additives based on sodium lignosulfonate and sulfonaphthalene formaldehyde were used.

The sign of the electric surface charge of gypsum crystals and particles of mineral additives was determined by calculating the absolute and equilibrium electrostatic potentials. The possibility of chemical interaction of gypsum with mineral additives was evaluated by thermodynamic analysis. Hydration of gypsum was studied in an aqueous preparation, mineral supplements - in an immersion preparation using a light microscope and directly using a scanning electron microscope. The structure of artificial gypsum stone with mineral additives was studied on the chips also using a scanning electron microscope. Physico-mechanical and hydrophysical properties of artificial gypsum stone with mineral additives were determined by testing prism samples. Water resistance was evaluated by the softening coefficient Kp , moisture deformation (swelling) - the relative linear deformation of the samples during water saturation ε_w .

In the third section, it was experimentally-theoretical that the structure of the water-resistant gypsum stone with polyfractional mineral additives was rimmed. The values for the stoichiometric warehouse with a half of and for $pH = 7$ were equally important for the electrical top potentials: slag - (-0.3 B), microsilica - (-0.96) B, for nanodispersed alumina - 0.36 B. okremo for sub-and-end faces. It can be seen

from the diagram of crystalline budov and gypsum-two-sided, that the atoms of the water are located in the middle of the tetrahedrons of SO_4 and are shielded by the atoms of acid. On the surface of the sub-edges, there are warehouses of beads, so that only atoms of calcium and sour oil can be covered, the simplest element of which can be $O - Ca_2 - O$. Similarly, on the surface of the end faces, there are warehouses of beads, where only atoms of calcium and acid can be covered, with the simplest element of which it is possible to use $O_2 - Ca - O_2$. Equally important electrical surface potential of the side edges of the road is 0.98 V, and of the end faces - (-0.72) B, for example. At the same time, in porous hairs with $pH = 7$, the sign of the surface charge of the sub-faces of the crystals in hypsu-two-hydrate is formed by the potential initial ions PII Ca^{2+} i positive, end faces - PII SO_4^{2-} and OH^- and negative. The sign of the surface charge of the slag and microsilica forms PVI SiO_4^{4-} and OH^- i negative, and Al_2O_3 - PVI Al^{3+} i positive.

Based on this, in the structure of artificial stone contacts between individual gypsum crystals, oriented in parallel, are electrohomogeneous. Counterions of the SO_4^{2-} double electric layer are embedded in these contacts through the water layers, which, through ion-dipole interactions, provide high strength of these contacts and gypsum stone in the dry state. However, due to water saturation due to dilution of counterions by osmotic pressure of water there is a dissolution of electrohomogeneous contacts, which determines the low water resistance of gypsum. Contacts between the end and longitudinal faces of gypsum dihydrate crystals are electroheterogeneous. They are water-resistant even in the presence of water layers between the crystals. Arbitrary formation of such contacts is confirmed by the known tendency of gypsum during hydration to the formation of dendrites, in which the electroheterogeneous contact between the longitudinal and transverse faces of the dihydrate crystals is realized. However, in ordinary gypsum stone such contacts are few and they do not affect the water resistance of gypsum in general. Electroheterogeneous contacts between the particles of blast furnace granulated slag (microsilica) and gypsum dihydrate are formed through the longitudinal faces of gypsum crystals, and between the particles of nanodisperse alumina and gypsum

dihydrate - through the end faces of gypsum crystals. The latter are characteristic of spherulites, the substrate for the formation of which are particles with a positive surface charge. Such contacts are waterproof even in the presence of water layers in them. Nanodisperse alumina particles are the substrate for the growth of gypsum dihydrate crystals from them and the formation of dense spherulites.

Taking into account the surface charges of gypsum-dihydrate crystals and particles of mineral additives, schemes of artificial stone structure have been developed, which should provide the best indicators of its water resistance. The construction of these schemes was carried out in the process of analyzing the results of optical-microscopic and electron-microscopic studies. According to these schemes, gypsum dihydrate crystals adhere to the surface of the filler particles with a negative surface charge with positively charged longitudinal faces, forming electroheterogeneous contacts with them, and crystals oriented normally to the surface grow from them. In the case of using only one fraction of filler in the center of the intergranular cavities between the slag particles remain pores available for dissolving the ends of the crystals, as well as pores in the layers between gypsum-dihydrate crystals, most accessible to the wedging action of water. According to the developed schemes of introduction of a mineral filler of only one fraction with a negative surface charge will provide moderate increase in water resistance. Additional introduction of another smaller fraction of mineral additive will lead to the filling of these pores and to a decrease in porosity, increase water resistance. Therefore, to increase the water resistance of gypsum, it is advisable to introduce mineral filler additives of two fractions - filler with a negative surface charge, in combination with a micro (nano) filler with a negative or positive surface charge. The filler as a structure-forming particles provides the formation of the structure of gypsum stone as a composite material, and the microfiller provides the filling of intergranular voids between the structure-forming particles, including dense aggregates-spherulites from gypsum-dihydrate crystals. This structure is characterized by the maximum possible number of electroheterogeneous contacts,

and the filler and micro (nano) filler together provide maximum protection of gypsum-dihydrate crystals from dissolution and wedging action of water.

Thermodynamic analysis of the gypsum hemihydrate - silica and gypsum hemihydrate - alumina system was performed. If gypsum hemihydrate and microsilica are present in the system, the formation of calcium hydrosilicates, such as tobermorite, may appear due to the release of lime from the gypsum. In this case, sulfite ions must also be released. However, the free Gibbs energy ΔG of this reaction has a positive value of 161.14 kcal / mol, which indicates its improbability. Reactions from the formation of calcium hydroaluminates CAN_{10} (40.14 kcal / mol), C_3AH_6 (116.22 kcal / mol), and calcium hydrosulfoaluminates C_3ASH_{10} (110.67 kcal / mol) are also unlikely. $C_3AS_3H_{32}$ (90,42 kcal / mol). It is possible in the presence of free lime slag in the blast furnace granulated slag to form hydrosulfoaluminate of the monosulfate form C_3ASH_{10} (-52.43 kcal / mol). However, since its quantity is not expected to be significant, and the morphology is similar to gypsum, a significant impact on the processes of structure formation and formation of properties of gypsum stone in comparison with the influence of alumina particles should not be expected.

In the fourth section, experimental studies of the dependences of the physical-mechanical and hydrophysical properties of artificial gypsum stone on the content of mineral additives were performed. According to the obtained dependences, the strength of gypsum slag stone in the dry state f depends on the relative slag content $S / (G + S)$ almost inversely proportional. The dependences of the strength in the water-saturated state f_w and the softening coefficient (water resistance) Kp on $S / (G + S)$ are wavy with maxima, the positions of which depend on the water-solid ratio $S / (G + S)$. For the studied materials, the maximum Kp up to 0.6 were provided for $S / (G + S)$ 0.4 and 0.6. Wet deformation ε_w of gypsum slag stone in case of water saturation depends on $S / (G + S)$. The maximum ε_w over $1,2 \times 10^{-3}$ m / m was observed in gypsum stone without slag. With increasing $W / (G + W)$ ε_w decreases wavy similarly to the dependence of water resistance. Minimum ε_w $0,5 \times 10^{-3}$ m / m and less are marked for $S / (G + S) = 0.05-0.1$ and over 0.27. This is consistent with

the notion that the best hydrophysical properties of gypsum with mineral additives are provided in the case of the formation of the densest packages of gypsum dihydrate crystals in the layers between their particles and compliance with the coefficient of spread of gypsum mineral additive particles η its optimal value η_{opt} .

In gypsum slag stone with nanodisperse mineral additive, increasing its relative $MN / (G + S)$ content from 0 to 0.03–0.06 did not lead to an increase in f and even caused a certain decrease, but provided an increase in Kp to 0.81 (nanodisperse alumina) and up to 1 (microsilica). This confirmed the theoretical notion that the introduction of nanodisperse fillers leads to an increase in the number of electroheterogeneous contacts in the structure of artificial stone due to the filling of intercrystalline cavities with their particles.

The dependence of the ratio between tensile strength and compressive strength f_t/f_c of gypsum slag stone on the relative slag content $S / (G + S)$ and nanodisperse alumina MN / G has a wavy character with maxima, the position of which depends on the slag content and water-solid ratio. This confirms the idea that the physical and mechanical properties of gypsum slag stone depend on the nature of the packaging of gypsum dihydrate crystals between the slag particles and nanodisperse particles - between gypsum dihydrate crystals.

The fifth section presents the results of the development and implementation of a gypsum binder of high water resistance, the softening coefficient of which exceeds 0.8. The binder contains gypsum hemihydrate, granulated blast furnace slag, nanodisperse mineral additive of nanodisperse alumina or microsilica with a particle content of less than 5 μm and not less than 20%, a plasticizing additive. An application for a patent for an invention and an application for a patent for a utility model have been filed with the warehouse. Technological regulations for the production of gypsum binder of high water resistance have been developed, which includes the technological scheme, sequence and description of technological operations, quality control requirements.

It is recommended to use gypsum binder of the increased water resistance for production of dry mixes for application in rooms with the increased humidity

intended for: plasters of the mechanized drawing; putties; mounting glue for drywall; leveling the floor with a layer up to 50 mm thick. Research and industrial implementation of research results by including in the design and estimate documentation, in particular, in the specification of materials, estimate documentation, three objects of reconstruction, dry mixes for plaster, putty, mounting glue, floor leveling. Design and estimate documentation was developed by LLC SPE "Academy". The estimated economic effect of the implementation amounted to UAH 1,796. for 1 ton of dry construction mix. The results of the dissertation research are used in the educational process.

Keywords: gypsum, waterresistance, mineraladditive, blast furnace granulated slag, nanodispersed alumina

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях та у виданнях, що включені до наукометричних баз:

1. Єфіменко А.С. Дослідження об'ємних змін гіпсу з мінеральними добавками // Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – 2020. – Вип. 193. – С.–. 6-16:

2. Tetyana Kostyuk, Varvara Vinnichenko, Andrii Plugin, Olga Borziak, and Artem Iefimenko. Physico-chemical studies of the structure of energy-saving compositions based on slags. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1021 (2021) 012016. doi:10.1088/1757-899X/1021/1/012016.

Особистий внесок: збір інформації про хімічний склад шлаків, визначення модуля їх основності, аналіз придатності для композицій.

3. Пługін, А.А. Підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих нанодисперсними мінеральними добавками / А.А.Пługін, Х.-Б.Фішер, О.С.Борзяк, А.С.Єфіменко, А.А.Жигло // Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – 2017. – Вип. 171. – С.37–43. DOI: 10.18664/1994-7852.171.2017.111439.

Особистий внесок: експериментальні дослідження та аналіз їх результатів.

4. Пługін, А.А. Вплив мінеральних наповнювачів на процеси структуроутворення гіпсового каменю / А.А.Пługін, О.С.Борзяк, А.С.Єфіменко, Х.-Б.Фішер // Науковий вісник будівництва, Т.90, №4, 2017. – С.116-119. [Електронне джерело] Режим доступу: https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/4_90_2017/22.pdf

Особистий внесок: підготовка зразків для електронної мікроскопії, участь у її виконанні та аналізі результатів, побудова схем структури

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Єфіменко А.С. Шляхи підвищення міцності гіпсових композицій / А.С.Єфіменко, Х.-Б.Фішер, К.Матхес, О.С.Борзяк, А.А.Пługін, Е.С.Геворкян // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: VI Міжнар. наук.-технічна конфер., 19-21 квітня 2017, Харків: Тези доповідей. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – С.50–51.

Особистий внесок: пошук і аналіз літератури.

6. Plugin, A. Сухая строительная смесь для теплоизоляционной штукатурки пониженной паропроницаемости (Trockenmörtel zur Herstellung von wärmedämmendem Putz mit verringerter Dampfdurchlässigkeit) / A.Plugin, H.-B.Fisher, D.Bondarenko, O.Pluhin, A.Yefimenko, O.Starkova // 3WeimarerGipstagung, 14–15 März 2017, Weimar. –Bauhaus–UniversitätWeimar, 2017.–P44. –S.293–302.

Особистий внесок: підбір складу суміші, розрахунки термічного опору конструкцій.

7. Plugin A.A., Fisher H.-B., Borziak O.S., Iefimenko A.S.Increasing the Water-Resistance of Gypsum Materials Using Polydisperse Mineral Additives / A.A.Plugin, H.-B.Fisher, O.S.Borziak, A.S.Iefimenko//20InternationaleBaustofftagung, 12-14 September 2018, Weimar, BundesrepublikDeutschland: Tagungsbericht. –Weimar: Bauhaus-UniversitätWeimar, 2018. – P 1.30. – Band 2.– P.549–558.

Особистий внесок: експериментальні дослідження та аналіз їх результатів, підготовка зразків для електронної мікроскопії та участь у її виконанні.

8. Костюк Т.О. Створення ресурсо- та енергозберігаючих композицій важких бетонів на основі шлаків / Т.О. Костюк , В.І. Вінниченко, А.А. Пługін, О.С. Борзяк, А.С. Єфіменко // Міжнародна науково-технічна конференція «Енергоефективність на транспорті», Харків, 18-20 листопада 2020 р.: Тези доповідей. - Харків: УкрДУЗТ, 2020. – С.76–77.

Особистий внесок: збір інформації про хімічний склад шлаків, визначення модуля їх основності, аналіз придатності для композицій.

Публікації, що додатково відображають матеріали дисертації:

9. Пługін, А.А. Підвищення водостійкості гіпсу добавками мікронаповнювачів / А.А.Пługін, С.В.Воронін, О.С.Борзяк, А.С.Єфіменко // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2016. – №2(84). – С.239–242.

Особистий внесок: розрахунок електроповерхневих потенціалів кристалів і частинок, участь у аналізі їх впливу на контакти між кристалами і частинками та структуру штучного каменю.

10. Єфіменко, А.С. Аналіз способів підвищення водостійкості гіпсу / А.С.Єфіменко, Р.О.Ізюмський, Ю.В.Савенко // Збірник наукових праць студентів та магістрантів УкрДУЗТ, 2016, Вип.14, С.363–367. [Електронне джерело] Режим доступу: <http://old.kart.edu.ua/studenska-nauk-diyalnist-ua/zbirnik-nayk-prac-ua>.

Особистий внесок: пошук і аналіз літератури.

11. A. Plugin, A. Iefimenko, O. Borziak, E. Gevorkyan, O. Pluhin, Establishing patterns in the influence of micro- and nano-dispersed mineral additives on the water resistance of gypsum. EEJET 1/6 (109) 2021. DOI: 10.15587/1729-4061.2021.224221.

Особистий внесок: експериментальні дослідження та аналіз їх результатів, побудова схем структури штучного каменю.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ТВЕРДІННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІПСУ.....	27
1.1 Традиційні уявлення про твердіння та властивості гіпсу.	27
1.2 Способи підвищення водостійкості гіпсу	30
1.3 Вплив електроповерхневих властивостей і взаємодій на структурування і властивості гіпсу	36
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1	45
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.	46
2.1. Матеріали	46
2.2 Методи досліджень	50
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 2	58
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ СТРУКТУРИ ВОДОСТІЙКОГО ГІПСОВОГО КАМЕНЮ З ПОЛІФРАКЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ	60
3.1 Електроповерхневі властивості гіпсу та мінеральних добавок . .	60
3.2 Електрогомогенні та електрогетерогенні контакти в структурі гіпсового каменю	66
3.3 Структура штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками, що забезпечує водостійкість	70
3.4 Перевірка можливості хімічної взаємодії гіпсу з мінеральними добавками	79
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3	81
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ ГІПСУ ПОЛІФРАКЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ	84
4.1 Залежність міцності та водостійкості штучного гіпсового каменю від вмісту мінеральної добавки-наповнювача – шлаку доменного гранульованого меленого	84
4.2 Вологісні деформації штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого	90
4.3 Залежність міцності та водостійкості штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку від вмісту нанодисперсної мінеральної добавки	95
4.4 Співвідношення міцності на стиск і розтяг штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого	

меленого та нанодисперсної мінеральної добавки	100
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4	107
РОЗДІЛ 5 ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	110
5.1 Розробка та патентування складу гіпсового в'язучого з мінеральними добавками підвищеної водостійкості	110
5.2 Технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості	117
5.3 Рекомендації із застосування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості	121
5.4 Впровадження гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості . .	123
5.5 Техніко-економічна ефективність впровадження результатів досліджень	123
5.6 Використання результатів досліджень у навчальному процесі	125
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5	125
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	130
ДОДАТОК А. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо- шлакового каменю.	144
ДОДАТОК Б. Розписка про одержання електронної заявки на винахід . . .	151
ДОДАТОК В. Технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості	155
ДОДАТОК Г. Рекомендації із застосування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості	157
ДОДАТОК Д. Акт впровадження результатів науково-дослідної роботи. Розрахунок економічного ефекту. Довідка про впровадження результатів дисертації на здобуття наукового ступеня	159
ДОДАТОК Е. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	163

ВСТУП

Актуальність теми. Основою сучасного будівництва є в'язучі речовини, одними з яких є гіпсові в'язучі. На їх основі виготовляють високоефективні екологічні матеріали, які характеризуються достатньою міцністю, невеликими густиною, тепло- та звукопровідністю, високою довговічністю. Їм легко надавати будь-які архітектурну форму та колір. Гіпсові матеріали неспалимі, сприяють підтриманню комфортного мікроклімату в приміщеннях через хороші показники паро- та повітропроникності, здатності вбирати надлишок вологи з повітря та віддавати її у разі зниження вологості. Завдяки цим перевагам гіпсові матеріали широко використовуються в будівництві, проте певні недоліки стримують їх більш широке застосування. Основним недоліком гіпсових матеріалів є недостатня водостійкість, яка полягає у суттєвій втраті міцності у разі зволоження. Тому галузь застосування гіпсу обмежена вузькими границями умов експлуатації – приміщеннями з сухим і нормальним режимом. Підвищення водостійкості гіпсових матеріалів дозволяє значно розширювати галузь їх застосування.

Низьку водостійкість гіпсових матеріалів в основному пояснюють розчинністю дводіграту сульфату кальцію, а також розклинювальними силами, створюваними водою, що всочується в пори. На сьогодні відомо багато способів підвищення водостійкості гіпсу, наприклад, додаванням гідралічних в'язучих та/або більш дешевих мінеральних добавок, проте вони, як правило, не забезпечують підвищення водостійкості більше, ніж до 0,8. Крім того, відомі пояснення механізму підвищення водостійкості не враховують електроповерхневих взаємодій в тверднучому гіпсі як водно-дисперсній системі а, отже, за думкою автора, не є вичерпними.

Виходячи з викладеного, підвищення водостійкості гіпсу мінеральними добавками є актуальним практичним, а розвиток уявлень про механізм цього підвищення з урахуванням електроповерхневих властивостей і взаємодій – актуальним науковим завданням..

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження виконані на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту у складі держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України ДР№0115U000279 «Теоретичні основи отримання нових корозійностійких композиційних силікатних матеріалів з високими гідрофізичними характеристиками. Фізико-хімічні та колоїдно-хімічні основи водостійкості та корозійної стійкості композиційних силікатних матеріалів» і ДР№ 0119U100295 «Теоретичні та експериментальні основи визначення, прогнозування та забезпечення несучої здатності та довговічності транспортних споруд в умовах агресивних впливів».

Мета роботи – підвищення водостійкості гіпсу поліфракційними мінеральними добавками до величин понад 0,8.

Завдання досліджень:

- виконати аналіз електроповерхневих властивостей гіпсу та мінеральних добавок, проаналізувати можливість утворення електрогетерогенних контактів між кристалами гіпсу і частинками мінеральних добавок, здійснити моделювання структури штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками, яка забезпечить його максимальну водостійкість, розкрити механізм їх впливу на структуроутворення і водостійкість;
- виконати електронно-мікроскопічні дослідження штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками і порівняти їх результати з моделями структури;
- експериментально дослідити залежність водостійкості та вологісних деформацій штучного гіпсового каменю від мінеральної добавки однієї фракції (шлаку);
- експериментально дослідити залежність водостійкості та співвідношення між міцністю на розтяг та міцністю на стиск штучного гіпсового каменю від мінеральної добавки двох різних фракцій (шлаку і нанодисперсної мінеральної

добавки);

- розробити склад гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості та матеріалів на його основі та технологію їх виготовлення, виконати їх дослідно-промислове впровадження і впровадження у навчальний процес.

Об'єкт дослідження – водостійкість і фізико-механічні властивості штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками та їх залежності від складу

Предмет досліджень – гіпс з мінеральними добавками: наповнювача – шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсних наповнювачів – нанодисперсного глинозему та мікрокремнезему.

Наукова гіпотеза: Водостійкість гіпсу може бути підвищена шляхом уведення двох фракцій мінеральних добавок-наповнювачів різних за дисперсністю і знаком поверхневого заряду. В структурі штучного каменю частинки наповнювачів мають утворювати з кристалами гіпсу-двогідрату електрогетерогенні контакти: частинки з негативним зарядом – з подовжніми гранями кристалів, а частинки з позитивним зарядом – з торцевими гранями.

Методи досліджень. Знак електричного поверхневого заряду кристалів гіпсу та частинок мінеральних добавок визначали розрахунком абсолютних і рівноважних електроповерхневих потенціалів. Можливість хімічної взаємодії гіпсу з мінеральними добавками оцінювали шляхом термодинамічного аналізу. Фізико-механічні та гідрофізичні властивості штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками визначали випробуванням зразків-призм. Водостійкість оцінювали коефіцієнтом розм'якшення, вологісну деформацію – відносною лінійною деформацією зразків під час водонасичення. Структуру штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками визначали за допомогою просвічувальної світлової та скануючої електронної мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів

- - вперше встановлено, що у штучному гіпсовому каменю водостійкі електрогетерогенні контакти утворюються: між позитивно зарядженими

подовжніми та негативно зарядженими торцевими гранями кристалів гіпсу-двогідрату; між подовжніми гранями кристалів і частинками мінеральних добавок-наповнювачів з негативним поверхневим зарядом (шлаку, мікрокремнезему); між торцевими гранями кристалів та частинками нанодисперсних мінеральних добавок з позитивним поверхневим зарядом (нанодисперсного глинозему);

- набули подальшого розвитку уявлення про електроповерхневі властивості гіпсу та мінеральних добавок, зокрема, встановлені потенціалвизначальні іони, які обумовлюють поверхневі заряди граней кристалів гіпсу-двогідрату;

- набули подальшого розвитку уявлення про структуру і властивості штучного гіпсового каменю з поліфракційними мінеральними добавками: гіпс з мінеральною добавкою-наповнювачем набуває структуру композиційного матеріалу, в якому матрицею є гіпс-двогідрат, структурований мікро- або наночастинками, з максимальною кількістю електрогетерогенних контактів, які забезпечують водостійкість штучного каменю.

Достовірність отриманих результатів забезпечена обранням апробованих незалежних теоретичних та експериментальних методів досліджень: розрахунку абсолютних і рівноважних електроповерхневих потенціалів, термодинамічного аналізу, фізико-механічних випробувань, у т.ч. з визначенням водостійкості, вимірювання вологісних деформацій, світлової просвічувальної та скануючої електронної мікроскопії, їх достатньою статистичною забезпеченістю, а також узгодженістю результатів між собою та з результатами теоретичних досліджень.

Обґрунтованість результатів досліджень забезпечена застосуванням в теоретичних дослідженнях фундаментальних положень і закономірностей фізичної та колоїдної хімії, фізико-хімічної механіки дисперсних систем і матеріалів, електрохімії.

Практична значущість отриманих результатів полягає у створенні теоретичних та експериментальних основ підвищення водостійкості гіпсових матеріалів та підтверджується: розробкою складів гіпсового в'язучого

підвищеної водостійкості для виготовлення сухих сумішей штукатурки, шпаклівки, монтажного клею, вирівнювання підлоги для приміщень з підвищеною вологістю; подачею заявок на видачу патентів на винахід та корисні моделі; розрахунковим економічним ефектом від впровадження 1796 грн. за 1 т сухої будівельної суміші; використанням результатів досліджень у навчальному процесі УкрДУЗТ під час підготовки бакалаврів і докторів філософії за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія і 273 Залізничний транспорт.

Особистий внесок здобувача:

Основні теоретичні та експериментальні результати отримані автором особисто, зокрема, самостійно виконано аналітичний огляд літератури з тематики досліджень, більшість фізико-механічних випробувань та фізико-хімічних досліджень, обробка та отримання експериментальних залежностей, розрахунки. Постановлення завдань досліджень, формулювання наукової гіпотези та нових наукових положень виконані спільно з науковим керівником, впровадження результатів досліджень – спільно із співавторами публікацій.

Апробація результатів досліджень. Результати дисертаційного дослідження доповідались на: 3-й гіпсовій конференції «3 Weimarer Gipstagung», 2017, м. Веймар, Німеччина; 20-й Міжнародній конференції з будівельних матеріалів «20'ibaustil», 2017, м. Веймар, Німеччина; VI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті», 2017, м. Харків; Міжнародній науково-технічній конференції «Енергоефективність на транспорті», м. Харків, 2020. У повному обсязі робота доповідалась на міжвузівському семінарі в УкрДУЗТ 04.02.2021.

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 11 наукових працях, з яких 1 стаття у виданні, що індексується

НМБД Scopus, 3 статті у виданнях, що входять до переліку фахових видань України, 4 праці апробаційного характеру, 3 додаткові публікації.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, основних висновків, списку використаних джерел із 134 найменувань на 14 сторінках, містить 102 сторінки основного тексту, 38 рисунків, 14 таблиць, 5 додатків.

РОЗДІЛ 1

КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ТВЕРДІННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІПСУ

1.1 Традиційні уявлення про твердіння та властивості гіпсу

Виконано аналітичний огляд [1–18], присвячених гіпсовим в'язучим ГВ, матеріалам і виробам на їх основі. Гіпсові матеріали є різними формами гідратного стану сульфату кальцію $CaSO_4$, які можуть містити або не містити кристалізаційну воду. Природний гіпс є двогідратом сульфату кальцію $CaSO_4 \times 2H_2O$ (рис. 1.1) [18; 19]. В природі зустрічається також вільна від кристалізаційної води форма сульфату кальцію – ангідрит $CaSO_4$. Ці матеріали здавна використовуються як стінові будівельні матеріали.

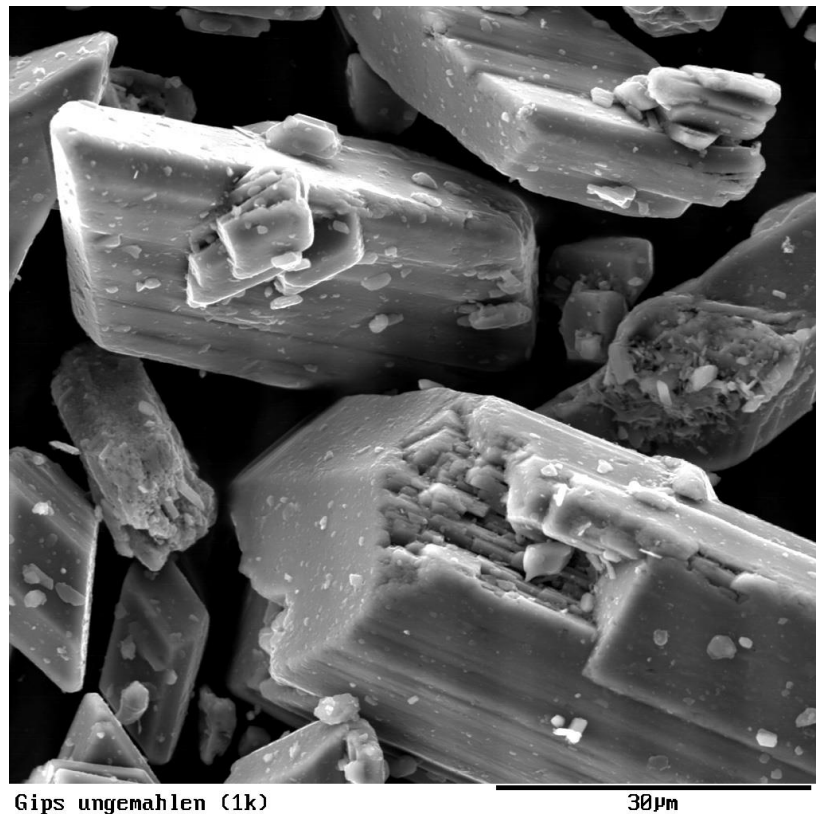


Рис. 1.1 Гіпс природний: скануючий електронний мікроскоп

Із гіпсу також здавна отримують шляхом термічної обробки гіпсове в'язуче – будівельний гіпс. Його отримання і використання можливо завдяки легкості процесу зневоднення (дегідратації) двогідрату сульфату кальцію.

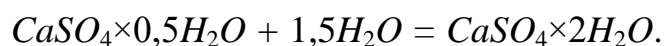
Під час його термічної обробки вода, незважаючи на те, що є хімічно зв'язаною з $CaSO_4$, частково витісняється та гіпс набуває в'язучих властивостей.

За нормальних обставин гіпс-двогідрат є термодинамічно стабільною твердою фазою з мінімальним значенням вільної енергії, яка перебуває у рівновазі. У разі нагрівання відбувається зміна стану рівноваги та дегідратація. Основним продуктом дегідратації двогідрату є півгідрат сульфату кальцію $2CaSO_4 \times H_2O$ (рис. 1.2) [19; 20] або, як звичайно записують, $CaSO_4 \times 0,5H_2O$:



Півгідрат сульфату кальцію відомий у двох формах – α -півгідрат та β -півгідрат. У гіпсовому в'язучому марок Г-10 та більше переважає α -півгідрат, а у марок Г-2–Г-5 – β -півгідрат сульфату кальцію [12–14]. Вони утворюються за різних умов термообробки та відрізняються своїми фізичними властивостями. Зерна β -півгідрату є кристалами без чітких граней і ребер, а α -півгідрату мають голчасту структуру з чіткішими гранями і ребрами.

Гіпсове в'язуче – будівельний гіпс і є півгідратом сульфату кальцію. Його твердіння відбувається внаслідок взаємодії з водою – гідратації з утворенням знов гіпсу-двогідрату:



А. Лавуазьє, який ще у XVIII ст. першим дослідив гіпс і встановив його хімічний склад, а також А. Ле Шательє вважали, що твердіння і механічні властивості штучного каменю гіпсу обумовлені механічним переплетінням кристалогідратів $CaSO_4 \times 2H_2O$.

Штучний камінь відрізняється від природного гіпсу лише морфологією (рис. 1.2). Розмір пор у структурі затверділого гіпсу складає 1,5–3 мкм, а кристали двогідрату сульфату кальцію мають між собою точки з'єднання з тенденцією до розриву при низькій напрузі. Крім того двогідрат сульфату характеризується досить великим об'ємом міжкристалічних порожнин, в які проникає вода, послабляючи з'єднання і вимиваючи гіпс. Все це призводить до значного зниження міцності й розмиванню гіпсових виливок під дією води.

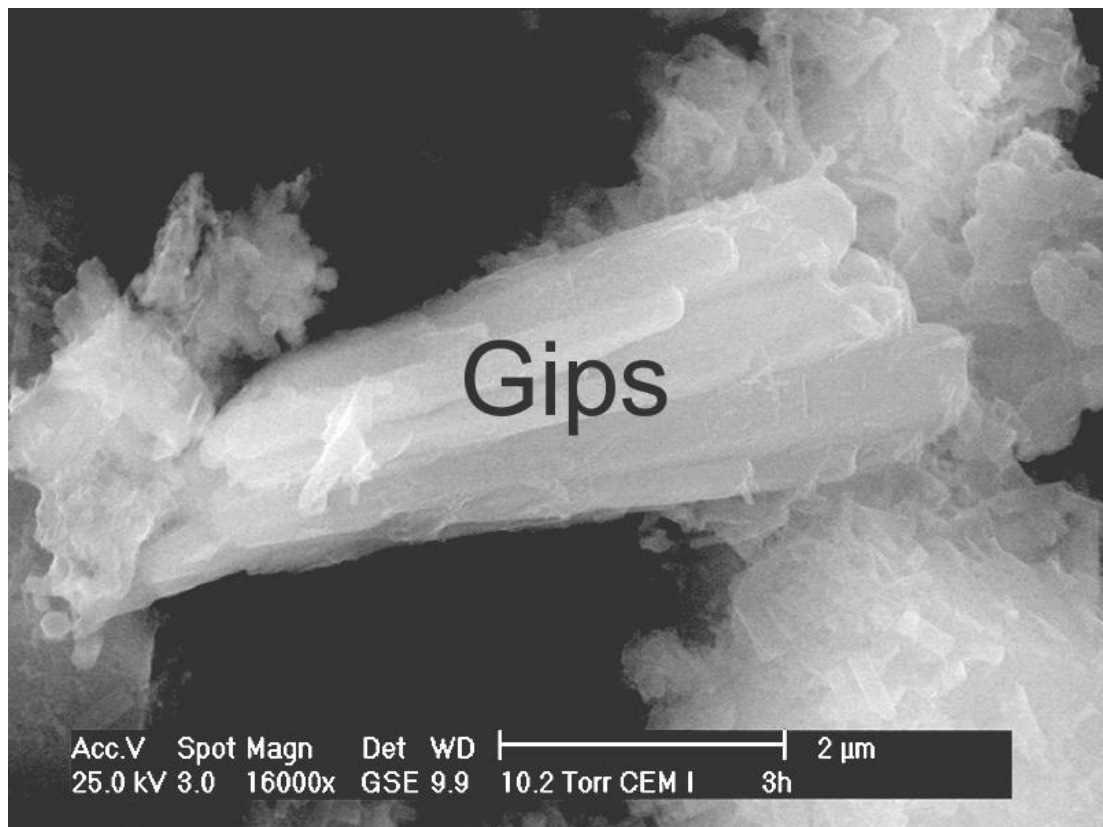


Рис. 1.2 Гіпс-двогідрат як продукт твердіння: СЕМ

Вцілому гіпсові матеріали характеризуються екологічною чистотою, високою довговічністю, достатньою міцністю.

Фізико-механічні, гідрофізичні властивості штучного гіпсового каменю визначає його склад, структура, технологія отримання виробів з нього [19]. Автори [21–24] відзначають також вплив на властивості гіпсового в'язучого властивості сировини та технологію її термічної обробки.

До недоліків гіпсу, який заважає його більш широкому використанню у будівництві та інших галузях, можна віднести його недосконалі експлуатаційні характеристики, зокрема такі:

- низька водостійкість та недостатня міцність у зволоженому стані, через яку гіпсові вироби майже не використовуються в конструкціях, які піддаються впливу вологи та в несучих конструкціях;
- низька зносостійкість, зокрема, до стирання.

Аналіз [12–14] показав, що низьку водостійкість гіпсових виробів часто пояснюють розчинністю гіпсу-двогідрату, яка складає 2,04 г/л за 20°C.

Крім того, вода, проникаючи в міжкристалічні порожнини гіпсового каменю, адсорбується на поверхнях кристалів, між якими виникає розклинювальний тиск, що розриває локальні контакти між кристалами. У разі зволоження в порах виробів за рахунок розчинення кристалів двогідрату утворюється насичений розчин сульфату кальцію, в результаті чого зв'язок між кристалами послаблюється, і міцність виробу знижується. Адсорбція вологи внутрішніми поверхнями мікрощілин спричиніє розклинювальну дію водних плівок, в результаті чого окремі мікроелементи кристалічної структури роз'єднуються. Ефект адсорбції посилюється пористістю гіпсових матеріалів. Можна припустити, що ми бачимо одночасну дію цих причин, тобто висока розчинність гіпсу обумовлена пористістю і розклинюючою дією молекул води при проникненні в міжкристалічні порожнини.

1.2 Способи підвищення водостійкості гіпсу

Низька водостійкість обмежує галузь застосування гіпсових матеріалів сухими умовами експлуатації, тому її підвищення дозволяє значно розширити сферу їх застосування. Підвищення водостійкості гіпсу та покращення інших фізико-механічних, гідрофізичних властивостей здійснюють шляхом його модифікації. Модифікації гіпсу присвячено багато досліджень [25–30] тощо.

Виробництво та застосування виробів на основі водостійкого гіпсового в'язучого (ВГВ) зі зберіганням його позитивних властивостей характеризується цілим рядом переваг в порівнянні з виробами на інших в'язучих, включаючи портландцемент, а саме:

- виробництво здійснюється без термічної обробки;
- збільшення обороту формовочного обладнання (опалубка, прес-форми) в декілька разів, так як після 15–20 хв опалубку можна знімати;
- не вимагає штучного сушіння продукції;
- зниження витрат за рахунок використання місцевої сировини та техногенних відходів з одночасним вирішення екологічних проблем тощо.

Водостійкість гіпсових в'язучих можливо підвищити зниженням водогіпсового відношення, поєднанням з гідравлічними в'язучими [31–33], введенням мінеральних добавок-наповнювачів [34–39], гидрофобизуючих добавок [39], полімерів, фібри [40].

У [12; 27; 28] як способи збільшення водостійкості розглядаються: зниження водогіпсового відношення, використання полімерних добавок, просочення та гидрофобизація поверхонь гіпсового каменю, введення до складу в'язучого активних мінеральних добавок, що надають йому гідравлічних властивостей, утворюючи в процесі гідратації нерозчинні сполуки, а також добавок-мікронаповнювачів, що сприяють формуванню щільної структури гіпсового каменю. За [29; 30; 41–44] введення мінеральних добавок є найбільш ефективним та, одночасно, недорогим способом підвищення водостійкості будівельного гіпсу.

За [10–12; 25; 41; 45; 46] підвищення водостійкості гіпсових в'язучих може бути досягнуто такими шляхами:

- підвищенням щільності виробів за рахунок їх виготовлення ущільненням і пресуванням з малопластичних сумішей;
- зовнішньою та об'ємною гидрофобизацією, просоченням виробів речовинами, запобігаючими проникненню вологи;
- застосуванням хімічних добавок, у тому числі пластифікуючих, що дозволяють модифікувати різні властивості гіпсобетонів;
- зменшенням розчинності у воді сульфату кальцію і створенням умов утворення нерозчинних сполук, які захищають двогідрат сульфату кальцію, поєднанням ГВ з гідравлічними компонентами (вапном, портландцементом, активними мінеральними добавками).

Відомо, що мінеральні та хімічні добавки підвищують міцність, покращують інші фізико-механічні та гидрофізичні характеристики матеріалів на основі мінеральних в'язучих.

Досліджуючи вплив добавок, автори дають різні пояснення причин поліпшення зазначених характеристик. Введення високодисперсного крейди,

на думку авторів [47], призводить до зміни складу і структури продуктів гідратації портландцементу і зниження проникності бетону для агресивних речовин. Комплексна мінеральна добавка, що включає доменний гранульований шлак, золу-винесення і пуццолану (цеоліт), згідно з [48] забезпечує ущільнення структури цементного каменю, підвищення міцності.

У [49] за рахунок уведення в шлаколужне в'язучий портландцементного клінкеру досягається управління власними деформаціями штучного каменю. Автори [50] для покращення фізико-механічних характеристик модифікують в'язучі речовини глинистими наповнювачами, що є алюмосилікатами.

Електроліти, особливо у вигляді комплексної добавки, забезпечують підвищення водонепроникності [51], міцності [42] цементних композитів. В [52] такий вплив сульфатів і карбонатів калію і натрію пояснюється модифікацією мікроструктури і порової структури. Уведення таких добавок дозволяє регулювати процеси структуроутворення при твердінні мінеральних в'язучих.

Як зазначалося, регулювання структури і властивостей гіпсових матеріалів також можливо за рахунок введення мінеральних наповнювачів та інших в'язучих різного складу і ступеня дисперсності [31–40; 53–56].

Одним з основних способів підвищення водостійкості ГВ є введення у них речовини, які призводять до утворення водостійких твердіючих у воді продуктів як в результаті хімічної реакції з гіпсовими в'язучими, так і в результаті власної гідратації. Такими речовини є портландцемент, мелені доменні гранульовані шлаки.

Дослідження впливу добавки 20–40 % портландцементу до півводного гіпсу показало, що незважаючи на поліпшення водостійкості, зразки, що спочатку мали достатньою механічною міцністю, руйнувались через 30–40 днів. Для запобігання цього явища рекомендувалось вводити в гіпсове в'язуче додатково 0,5% лігносульфонату натрію. Досліди показали, що ця добавка не тільки відкладає терміни утворення сильних деформації і тріщин, але не запобігає їм. При цьому ступінь руйнування зразків залежить від кількох

факторів: мінералогічного складу цементу, умов твердіння, міцності виробів тощо.

Найбільш стабільні композиції, що отримувались із гіпсового в'язучого (півгідрату сульфату кальцію), портландцементу і належної кількості активних мінеральних домішок – гіпсоцементопуцоланові в'язучі ГЦПВ [12–14]. Створення ГЦПВ дозволило значно розширити сферу використання гіпсових матеріалів в будівництві зовнішніх конструкцій і будівель, що експлуатуються за високої відносної вологості повітря.

Триваючі дотепер фундаментальні дослідження ГЦПВ спрямовані на:

- розробку теоретичних основ отримання водостійких гіпсових в'язучих підвищеної міцності;
- створення на їх основі різноманітних бетонів і їх технологій;
- дослідження міцнісних і деформаційних властивості ГЦП каменю і бетону за короткострокових і довгострокових навантажень, а також поведінки арматури в них;
- дослідження довговічності таких бетонів та виробів з них в експлуатаційних і лабораторних умовах.

Важливу роль в цих дослідженнях має вивчення процесів твердіння ГЦПВ та структуроутворення затверділого в'язучого, її вплив на міцність, деформаційні властивості та довговічність. Основні причини, що зумовлюють різницю фізико-механічних властивостей неводостійких ГВ і ГЦПВ, знаходяться в своєрідності процесу твердіння та формування структури ГЦПВ. При їх твердінні формується принципово нова структура, відмінна від структури затверділого ГВ. Зокрема, у складі затверділого ГЦПВ є не тільки кристали двогідрату сульфату кальцію, але також субмікрокритсталічні низькоосновні гідросилікати кальцію та інших малорозчинних гідратних сполук з продуктами гідратації портландцементу. При цьому їх кількістю і якістю, як і структурою, можна керувати. За [41–44] вони здатні утворювати електрогетерогенні контакти з кристалами двогідрату сульфату кальцію, які й забезпечують формування водостійкої структури.

В теперішній час найбільшого застосування отримали ГЦПВ приблизно наступного складу: ГВ – 75–50, портландцемент – 15–25, пуцоланова добавка – 10–25 % (за вагою). Як пуцоланову добавку зазвичай використовують трепел, діатоміт, опоки, активні золи, гранульовані доменні шлаки тощо. В інших країнах для цих цілей застосовують золи від згоряння бурого вугілля, траси тощо.

У [31] водостійкість гіпсу з відходів досягається шляхом його змішування з золою-винесення і портландцементом. В [23; 24; 28] як замітник природного гіпсу застосовані промислові відходи, що містять дигідрат сульфату кальцію. Автори [54] вводять в гіпс мінерали і органічні модифікатори, пояснюючи їх дію посиленням на атомно-молекулярному рівні. Автори [55] для формування найбільш щільної структури гіпсового каменю застосовують методи комп'ютерного моделювання складу сировинної суміші, а [26] – обґрунтовують оптимальну пропорцію, яка забезпечує максимальну міцність змішаного вяжущего з шлаку, гіпсу та клінкеру.

Досліджуючи історичні гіпсові розчини, автори [56] дають цікаве пояснення високої водостійкості деяких з них. На їхню думку, грані кристалів гіпсу мають різну розчинність і структури, в яких найбільш розчинні грані закриті, а найменш розчинні закриті – більш водостійкі.

У роботах [32, 33, 37, 40] відзначено мікроармуючу дію мінеральних добавок на гіпсовий камінь і його вплив на міцність.

У [32] підвищення міцності гіпсу шляхом введення мінеральних добавок кварцу, діопсиду, скла, вапняку пояснено упорядкуванням структури.

Введення в гіпс 14 % ультрадисперсного цеоліту призвело до підвищення його водостійкості з 0,31 до 0,84 [34]. Аналогічний ефект від введення цеоліту і карбоксилату в [37] пояснений також істотною зміною структури. В [41] підвищення міцності гіпсу пояснено ефектом дисперсного армування.

Вплив мінеральних і хімічних добавок на водостійкість гіпсу досліджена в [31; 34; 35; 38; 39].

Останніми роками майже «модною» стала модифікація гіпсу нанодисперсними вуглецевими нанотрубкками [35, 36, 57–64]. Автори [57–64]

відзначають суттєве ущільнення структури штучного гіпсового каменю за рахунок уведення цих трубок.

Автори [35] модифікують гіпс металургійної пилом і багатостінними вуглецевими нанотрубками. Спостережуване підвищення водостійкості вони пояснюють утворенням на поверхні кристалів гіпсу аморфних гідросілікатних структур, що зв'язують кристали гіпсу і перешкоджають доступу до них води.

В [36] гіпс модифікують ультрадисперсним металургійної пилом і ангідритом. Автори не виявляють прискорення гідратації або її нові продукти, але відзначають зміну їх морфології, що приводить до ущільнення і підвищення міцності і водостійкості. Але в [38] в результаті введення комплексної хімічної добавки відзначаються прискорення гідратації і утворення більш щільної структури.

Мікро- та нанодобавками карбїду кремнію SiC , які діють центри кристалізації, також прискорюють гідратацію і структуроутворення, вони призводять до утворення більших кристалів [39]. Позитивно впливає на твердіння, структуру і властивості гіпсового каменю додавання зольних мікрофер [65]. В літературі наявні дані навіть про вплив на структуроутворення гіпсу штучного магнітного поля [66]. Застосовані у [67] добавки уповільнюють тужавлення без негативного впливу на структуру.

Модифікування гіпсу дозволяє підвищити довговічність матеріалів із нього [68], отримувати низку спеціальних властивостей [69–74] аж до рентгенозахисних [75]. Багато праць присвячено отриманню та виробництву на основі модифікованих гіпсових в'язучих теплоізоляційних матеріалів та виробів [76–86] – піногіпсових, спінених за допомогою ПАР [76, 79–86], газогіпсових – поризованих за рахунок реакцій газовиділення [77, 78]. Як для всіх теплоізоляційних матеріалів потрібні пористість і теплопровідність перебувають у антагонізмі з міцністю. Тому багато робіт присвячено підвищенню міцності пористих гіпсових матеріалів [87–98], у т.ч. за рахунок управління кратністю піни [88], тонкості помелу гіпсу [89], раціонального підбору його складу [90–98].

Як показує аналіз існуючих на сьогоднішній день результатів досліджень, більшість перерахованих способів модифікації гіпсу не забезпечують підвищення водостійкості до більше, ніж 0,8. Найбільш ефективним способом підвищення водостійкості є уведення до складу гіпсового каменю мінеральних добавок. Так, уведення цеоліту з пластифікуючими добавками забезпечило водостійкість більшу, ніж 0,8 [34, 37].

Наявні в літературі пояснення механізму впливу мінеральних добавок-наповнювачів на водостійкість гіпсу не здаються авторам переконливими через те, що більшість існуючих на сьогоднішній день досліджень впливу добавок на фізико-механічні властивості гіпсового каменю не враховують електроповерхневі властивості структуроутворюючих елементів. Дослідження цього механізму дозволять підвищити водостійкість і розширити сферу застосування гіпсових матеріалів.

Для подальших порівняльних досліджень як способи підвищення водостійкості складів на основі гіпсових в'язучих обрано уведення в будь-який гіпс шлаку чи інших гідравлічних добавок у значній кількості, що дає можливість отримати абсолютно водостійкі й навіть морозостійкі вироби.

1.3 Вплив електроповерхневих властивостей і взаємодій на структуроутворення і властивості гіпсу

Міцність і стійкість в умовах експлуатації композиційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих більшість авторів пов'язують з їх характером як дисперсних систем і матеріалів – поровою структурою [99], взаємодією між в'язучим і заповнювачами [100], щільною упаковкою частинок на різних структурних рівнях [101–109]. У роботах [110–112] особлива увага приділяється характеру і кількості контактів між частинками, зокрема, у [112] – між кристалами гіпсу-двогідрату.

У [113–115] показано, що властивості матеріалів на основі неорганічних в'язучих обумовлені наявністю електростатичної взаємодії подвійних електричних шарів структурних елементів.

Автори [50], модифікуючи в'язучі речовини глинистими наповнювачами, враховують кислотно-основні властивості їх поверхні, які згідно з [116; 117]

корелюють з електроповерхневими властивостями, і пов'язують спостережувані ефекти з ними.

Проте міцність та водостійкість гідравлічних в'язучих визначається міцними електрогетерогенними контактами між частинками з протилежними поверхневими зарядами. Повітряні в'язучі складаються з елементів, що мають однойменні поверхневі заряди, тому їх міцність та водостійкість визначається електрогомогенними контактами з міжмолекулярною взаємодією.

У роботах [113; 115] показано, що властивості матеріалів на основі мінеральних в'язучих, в т.ч. їх водостійкість, обумовлені електростатичними взаємодіями між частинками продуктів гідратації, наповнювачів, заповнювачів через подвійні електричні шари на їх поверхні. Високі міцність і водостійкість гідравлічних в'язучих визначаються міцними електрогетерогенними контактами між частинками з протилежним поверхневим зарядом, в яких діє електростатичне притягіння. Повітряні в'язучі складаються з частинок з однойменними поверхневими зарядами, тому їх менші міцність і, особливо, водостійкість визначається слабкими електрогомогенними контактами, в яких діють як межмолекулярне тяжіння, так і електростатичне відштовхування.

У [116] висунута і підтверджена на прикладі свіжовідформованого дрібнозернистого бетону цікава гіпотеза про досягнення максимально можливих фізико-механічних показників тверднучих мінеральних в'язучих як дисперсних систем. Відповідно до цієї гіпотези максимальні показники забезпечуються за рахунок рівності між собою сумарних площ поверхні частинок дисперсної фази в одиниці об'єму, що мають протилежні поверхневі заряди. Вважаємо, що досягнення такої рівності можливо за рахунок регулювання складу продуктів гідратації в'язучого, впровадження в їх структуру високодисперсних інертних частинок. Це може бути досягнуто введенням мінеральних [47–50; 118] і хімічних [48; 51; 52] добавок, змішуванням декількох видів в'язучого тощо.

Міцність гіпсового каменю визначають переважно електрогетерогенні контакти між кристалогідратами гіпсу зі слабкою міжмолекулярною взаємодією. Ці контакти руйнуються навіть при незначних напругах [30; 41–44]. У гіпсовому камені є і деяка кількість електрогетерогенних контактів з сильним електростатичним притяганням між різнойменно зарядженими гранями кристалогідратів, однак істотної ролі в забезпеченні міцності і водостійкості вони не грають.

Для забезпечення водостійкості та збільшення міцності гіпсових в'язучих необхідно до їх складу вводити добавки, що сприяють виникненню дисперсної фази з негативним рівноважним електроповерхневим потенціалом [41; 43]. Введення в гіпсовий камінь доменного гранульованого шлаку, що має негативний поверхневий заряд, призведе до утворення значної кількості міцних і водостійких електрогетерогенних контактів з позитивно зарядженими гранями кристалогідратів гіпсу в структурі гіпсового каменю [29; 119].

У [29; 45] рекомендовано вводити до складу гіпсу наповнювачі та мікронаповнювачі з визначеними поверхневими властивостями для створення міцних та водостійких електрогетерогенних контактів. Так, у [29] розроблено умовні (ідеалізовані) схеми (моделі) структури гіпсу з добавками (рис. 1.3) та обґрунтовано доцільність уведення в гіпс наповнювача, частинки якого мають негативний поверхневий заряд та середній розмір більший, ніж середній розмір кристалів гіпсу.

Таким наповнювачем може бути мелений доменний гранульований шлак. Для захисту торцевих граней кристалів гіпсу-двогідрату від розчинення запропоновано вводити мікронаповнювач, що має також негативний поверхневий потенціал та середній розмір часток не більше 0,2 середнього розміру часток наповнювача (рис. 1.3, б).

У [119; 29] показано, що водостійкість гіпсу з мінеральними добавками, зокрема шлаком доменним гранульованим меленим, залежить від товщини прошарків гіпсу-двогідрату між частинками мінеральних наповнювачів. Товщина цих прошарків пов'язана зі структурною характеристикою

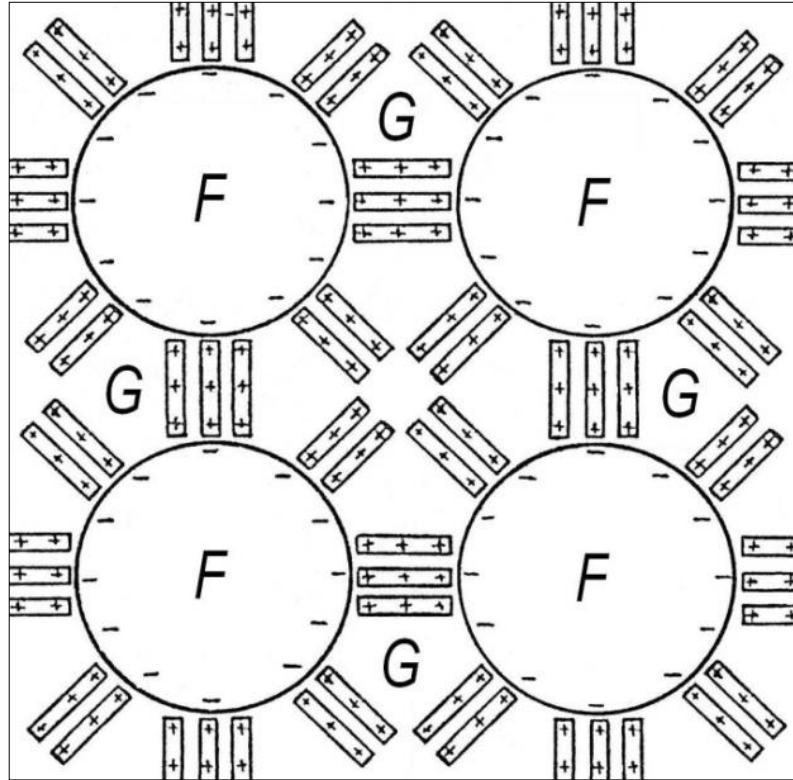
наповненого гіпсового каменю – коефіцієнтом розсунення частинок мінерального наповнювача гіпсом-двогідратом:

$$\eta = \frac{V_{\text{ГГ}}}{V_{\text{Н}}^{\text{п}}} = \frac{\Gamma/\rho_{\Gamma} + \text{В}/\rho_{\text{В}}}{\text{П}_{\text{ш}} \cdot \text{Н}/\rho_{\text{Н}}^{\text{н}}}, \quad (1.1)$$

де $V_{\text{ГГ}}$, $V_{\text{Н}}^{\text{п}}$ – об'єм, відповідно, гіпсового тіста і пустот у мінеральному наповнювачі в ущільненому стані, м³; Γ , В , Н – витрата, відповідно, гіпсу-півгідрату, води та мінерального наповнювача на одиницю об'єму штучного каменю, кг на 1м³; ρ_{Γ} , $\rho_{\text{В}}$, $\rho_{\text{Н}}^{\text{н}}$ – істинна густина гіпсу-півгідрату, густина води, середня густина наповнювача в ущільненому стані, відповідно, кг/м³.

Залежність міцності штучного каменю та, особливо, його водостійкості за [119] має хвилеподібний або екстремальний характер з максимумами, яким відповідають оптимальні величини коефіцієнтів розсунення $\eta_{\text{опт}}$. Такі залежності у [119; 115] доведені експериментально (рис. 1.4). Максимальні міцність та водостійкість забезпечуються у разі утворення найбільш щільних упаковок кристалів гіпсу-двогідрату як частинок матриці у прошарках між частинками мінерального наповнювача як структуроутворюючих елементів композиційного матеріалу та відповідності фактичної величини коефіцієнту розсунення η його оптимальній величині $\eta_{\text{опт}}$ так, як вказано на рис.1.5 [119; 115]. Для реалізації цього у [119; 29] запропоновано призначати вміст мінерального наповнювача таким, щоб середня відстань між його частинками відповідала середній довжині кристалів гіпсу-двогідрату δ_{Γ} .

a)



б)

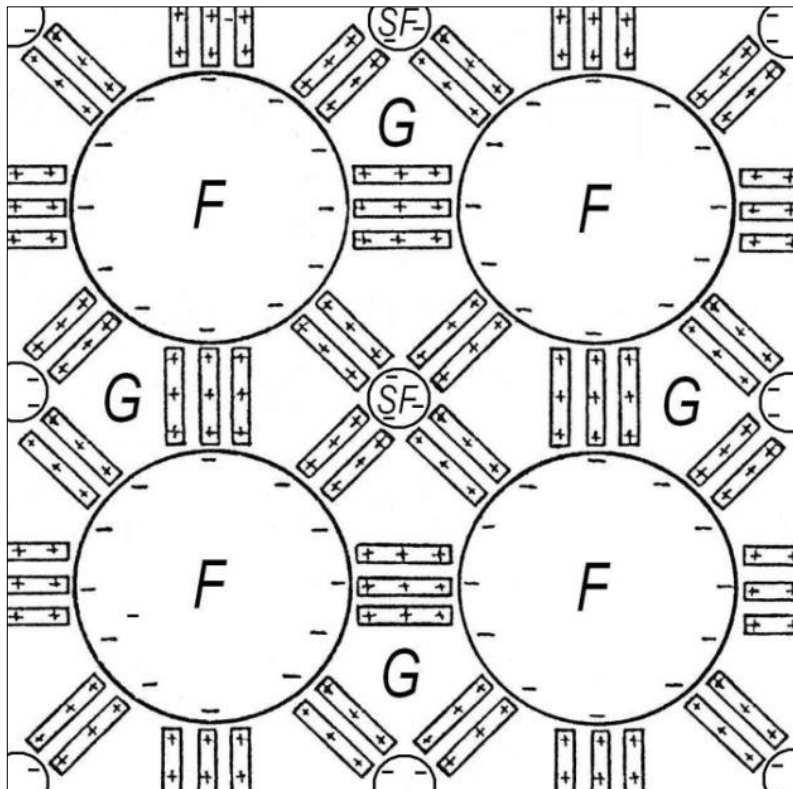


Рис. 1.3. Умовна схема структури гіпсового каменю G з наповнювачем F (a) та наповнювачем F і мікронаповнювачем SF (б) [29]

Для цього необхідно забезпечувати оптимальне значення коефіцієнту розсунення $\eta_{\text{опт}}$, аналогічного оптимальним коефіцієнтам розсунення зерен крупного заповнювача $\alpha_{\text{опт}}$ та дрібного заповнювача $\mu_{\text{опт}}$ у бетонах [29; 115;119]:

$$\eta_{\text{опт}} = 2,1 \cdot (1 + \delta_T / d_n)^3 - 1,1, \quad (1.2)$$

де d_n – середній розмір частинок мінерального наповнювача.

Для мікронаповнювачів у [119; 29] застосування коефіцієнтів розсунення не передбачене.

Для збільшення щільності гіпсового каменю можливо також застосування нанодисперсних наповнювачів, які, вбудовуючись в структуру, заповнюють міжкристалічні порожнини і сприяють ущільненню структури [29; 42]. У такому випадку кількість і дисперсність наповнювачів підбирається таким чином, щоб утворювалися щільні упаковки частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими частками: кристалогідратів гіпсу – між частинками шлаку, нанодисперсних частинок – між кристалогідратами гіпсу [30; 43]. Крім того, нанодисперсні частинки наповнювача можуть служити центрами кристалізації, підвищуючи дисперсність кристалогідратів та ущільнюючи структуру.

Аналіз надкристалічної та кристалічної будови гіпсу-двугідрату дозволив припустити [45; 118], що грані його кристалів мають різний за знаком поверхневий заряд (рівноважний електроповерхневий потенціал). Подовжні грані мають позитивний поверхневий заряд, торцеві – негативний.

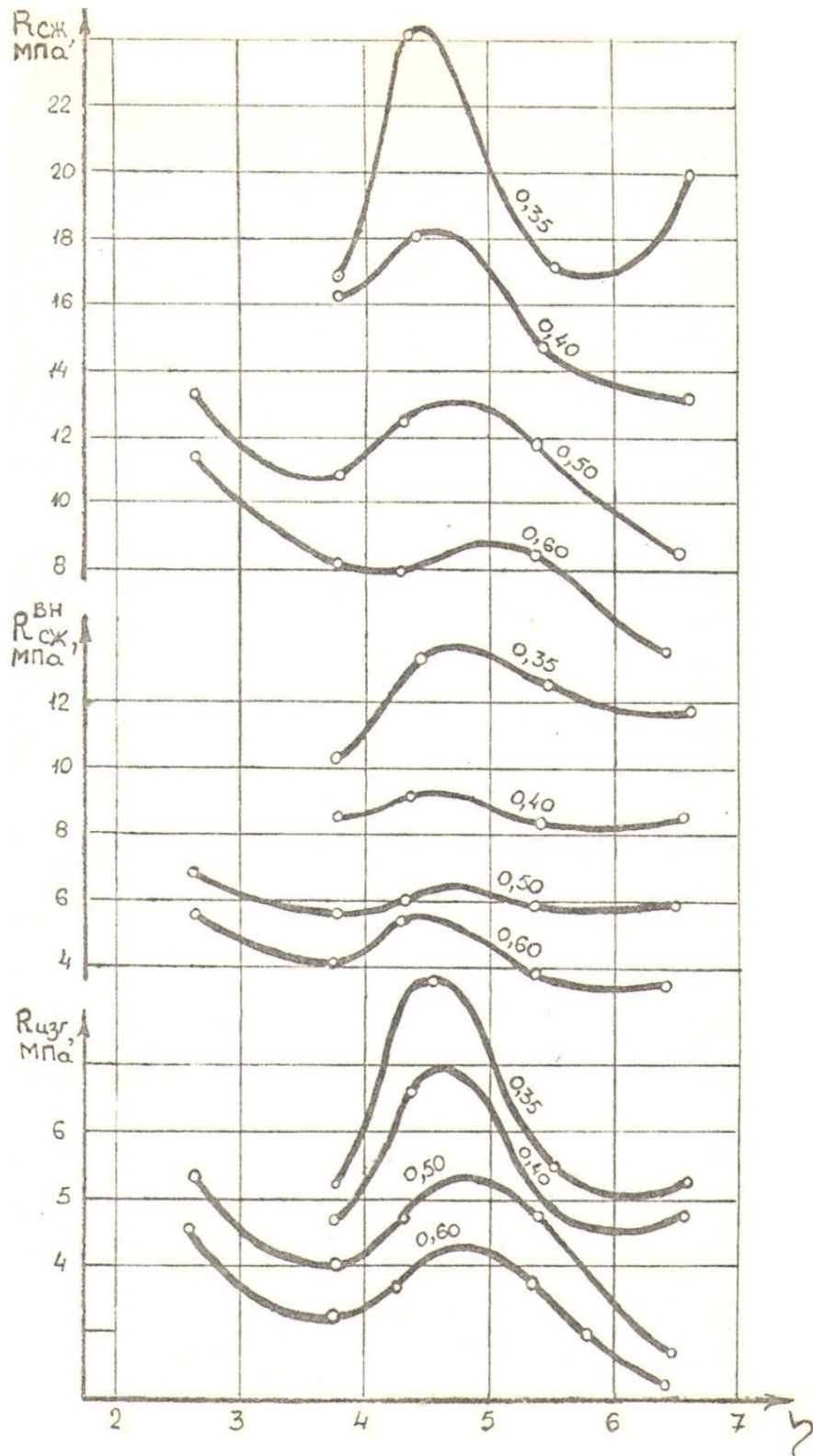


Рис. 1.4. Експериментальні залежності міцності на стиск $R_{сж}$, міцності на стиск у водонасиченому стані $R_{сж}^{вн}$, міцності на згин $R_{изг}$ гіпсошлякового каменю від коефіцієнту розсунення частинок шлаку гіпсовим тістом (гіпсом-двогідратом) η за водогіпсових відношень 0,35; 0,4; 0,5; 0,6 [119].

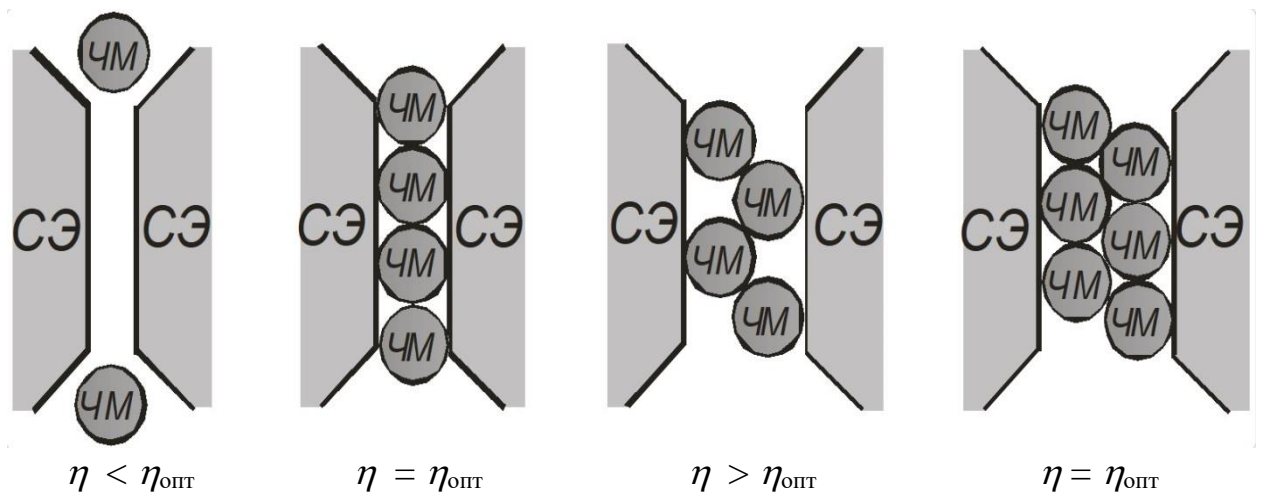
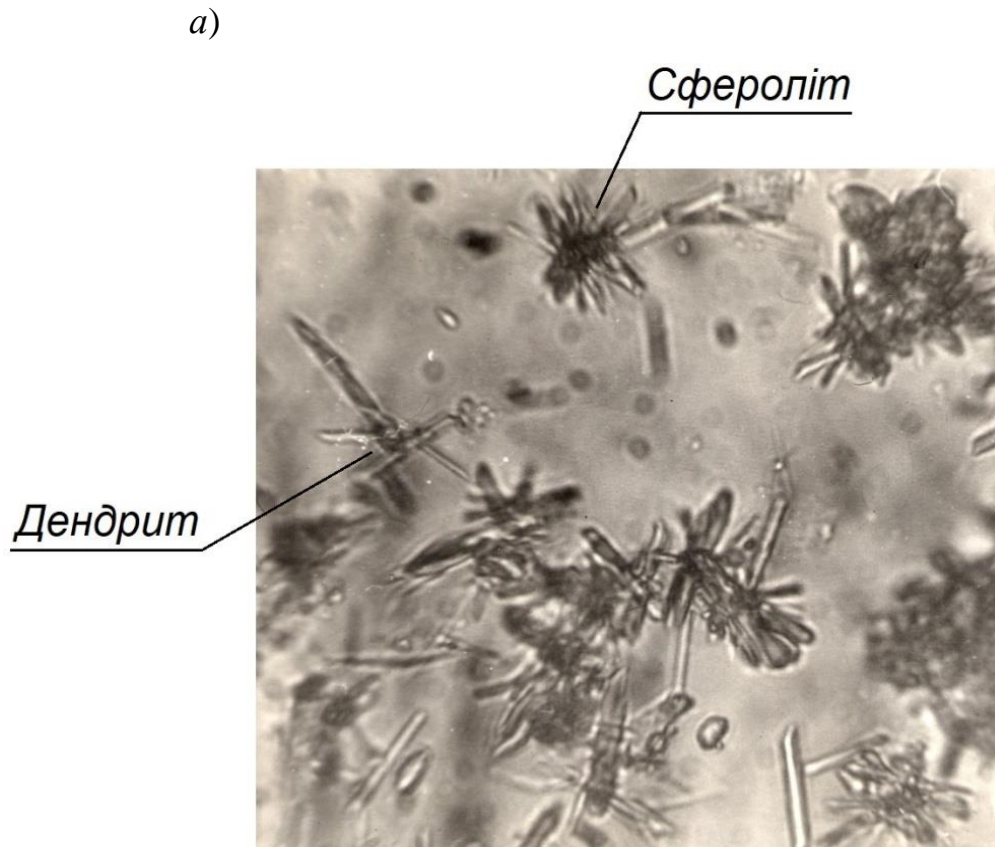


Рис. 1.5. Схема формування структури композиційного матеріалу, яка забезпечує найкращі показники фізико-механічних та гідроізичних властивостей [119; 115]: СЭ – структуроутворюючі елементи; ЧМ – частинки матриці

Це підтверджується відомою схильністю гіпсу під час гідратації до утворення сферолітів і дендритів (рис. 1.6), в яких і реалізується електрогетерогенний контакт між подовжніми і торцевими гранями кристалів двогідрату. Виходячи з цього схеми рис. 1.3 не пояснюють механізм впливу мінеральних наповнювачів і мікронаповнювачів на формування структури гіпсового каменю. Крім того, введення мінеральних наповнювачів тільки однієї і фракції з негативним поверхневим зарядом і формування структури, яка відповідає даним умовним схемам, не забезпечить достатньої водостійкості гіпсу.



б)

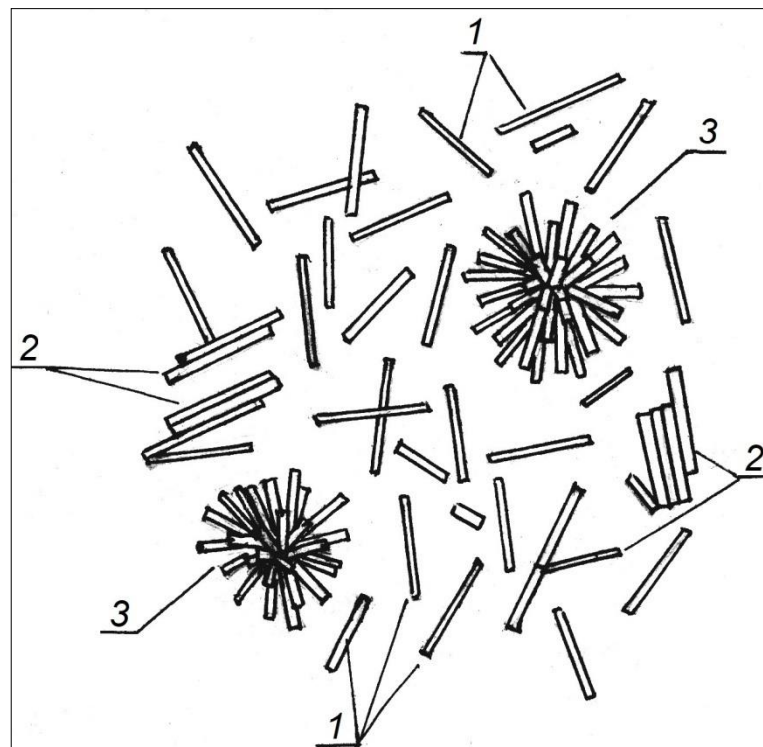


Рис. 1.5. Гіпс через 20 хвилин гідратації у водному препараті [119]: *a* – мікрофото знімок, світловий мікроскоп, $\times 225$; *б* – схема: 1 – окремі кристали гіпса; 2 – агрегати у вигляді дендритів; 3 – агрегати у вигляді сферолітів

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1

1. В результаті критичного аналізу існуючих уявлень про твердіння та властивості гіпсу встановлено, що продуктом його гідратації є двогідрат сульфату кальцію, а основним недоліком – недостатня водостійкість, що обмежує його застосування конструкціями, експлуатованими в сухих умовах. Коефіцієнт водостійкості (розм'якшення) немодифікованого гіпсу не перевищує 0,4. Низьку водостійкість гіпсу традиційно пояснюють високою розчинністю двогідрату сульфату кальцію, а також розклинювальним впливом води у контактах між окремими кристалами гіпсу.

2. Водостійкість гіпсу звичайно підвищують (до 0,6–0,8) зниженням водогіпсового відношення, поєднанням з гідравлічними в'язучими, введенням мінеральних добавок-наповнювачів, гідрофобизуючих добавок, полімерів, фібри.

3. В роботах наукової школи УкрДУЗТ недостатню водостійкість гіпсу пояснено тим, що у його структурі між кристалами утворюються тільки електрогетерогенні контакти. Підвищення водостійкості може бути досягнуто введенням мінеральних добавок-наповнювачів, що утворюють з кристалами гіпсу-двогідрату електрогетерогенні контакти.

4. Висунуто припущення, що грані кристалів гіпсу мають різні електроповерхневі заряди: подовжні – позитивний, а торцеві – негативний. Виходячи з викладеного сформульовано наукову гіпотезу, викладену у вступі.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали

В експериментальних дослідженнях застосовували гіпс будівельний, шлак доменний гранульований мелений «Запоріжсталь» і «Азовсталь», мікрокремнезем, нанодисперсний глинозем, пластифікуючі добавки.

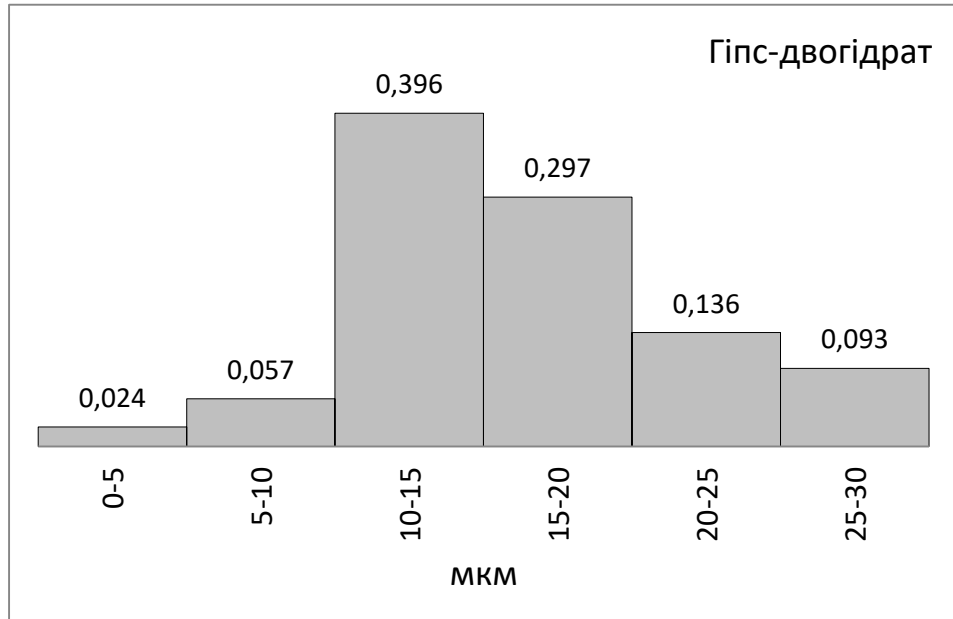
Гіпс будівельний марок Г-4, Г-7, що відповідає [120], фракційний склад гіпсу, визначений прямими вимірюваннями за допомогою лінійки мікроскопу МБИ-6 в імерсійному препараті, а також розподіл кристалів гіпсу-двогідрату, визначений вимірюваннями на фотознімках із [2; 66; 119], наведено на рис.2.1 *a* і *б*, відповідно.

Шлак доменний гранульований, що відповідає [121], мелений «Запоріжсталь» (рис. 2, *a*): хімічний склад, %: SiO_2 – 36,5; Fe_2O_3 – 5,1; Al_2O_3 – 6,7; CaO – 46,5; MgO – 5,9; SO_3 – 4,2; модуль основності – 1,19; істинна густина – 2810 кг/м³; питома поверхня – 3000 см²/г; розподіл зерен шлаку за розмірами, визначений вимірюваннями за допомогою лінійки мікроскопу МБИ-6 в імерсійному препараті, наведено на рис. 2.3, *a*, розмір визначальної фракції – 40–50 мкм.

Шлак доменний гранульований, що відповідає [121], мелений «Азовсталь»: хімічний склад, %: SiO_2 – 36,9; Fe_2O_3 – 5; Al_2O_3 – 10,5; CaO – 45,9; MgO – 2,9; MnO – 2,07; SO_3 – 1,59; модуль основності – 1,07; помел до проходу крізь сито 008 не менше 85 %.

Мікрокремнезем, що відповідає [122], – пил газоочищення виробництва феросиліцію (рис. 2.1, *б*, *в*): хімічний склад, %: SiO_2 – 95,6; Fe_2O_3 – 0,5; Al_2O_3 – 0,9; CaO – 0,8; MgO – 0,2; SO_3 – 0,5; Na_2O – 0,3; K_2O – 0,3; істинна густина – 2400 кг/м³; розподіл зерен мікрокремнезему за розмірами, визначений вимірюваннями за допомогою лінійки мікроскопу МБИ-6 в імерсійному препараті, наведено на рис. 2.3, *б*; вміст фракції до 5000 нм – 0,25 (25 %), у т.ч. частинки нанодисперсного розміру 100 нм і менше (рис. 2.2, *в*)

a)



б)

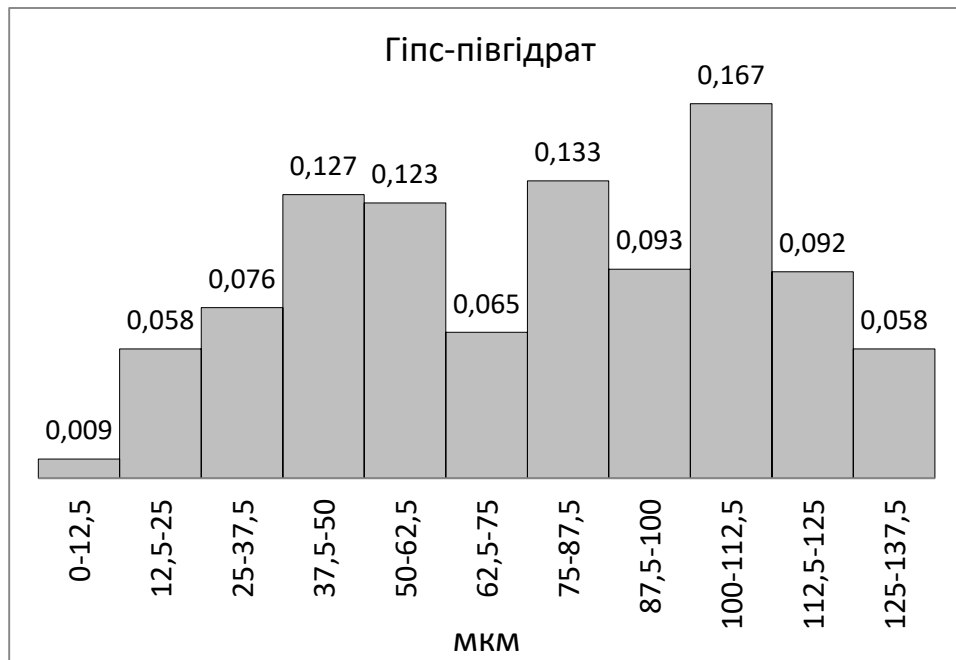


Рис. 2.1 Розподіл за розмірами зерен гіпсу марки Г-7 (а) та кристалів гіпсу-двогідрату (б), мас. частин

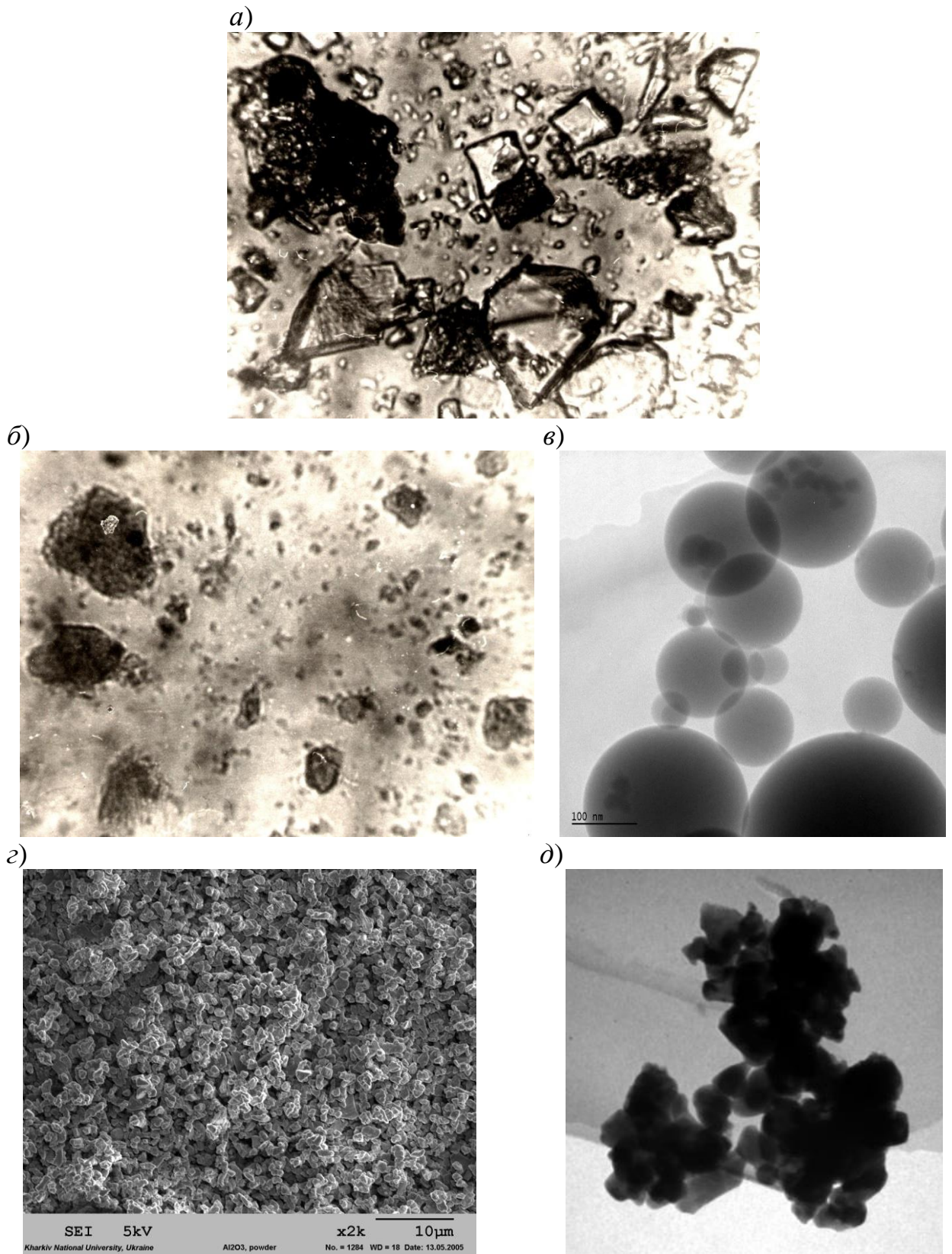
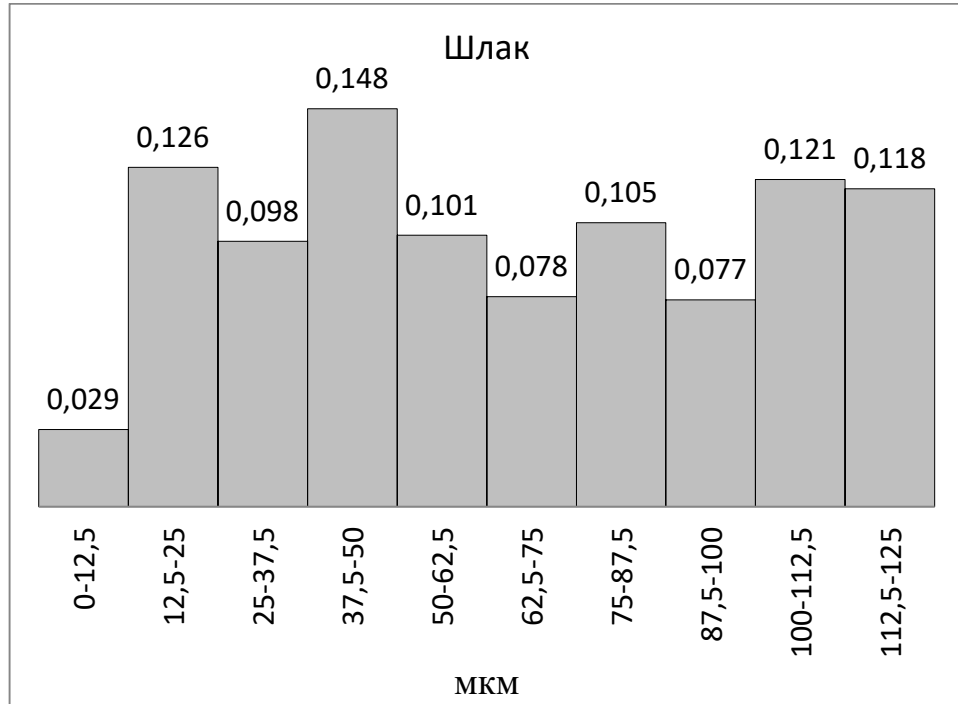


Рис. 2.2 Мінеральні добавки-наповнювачі: *a* – шлак доменний гранульований мелений, світловий мікроскоп, $\times 225$; *б*, *в* – мікрокремнезем, світловий мікроскоп, $\times 225$ (*б*), СЕМ, $\times 10000$ (*в*); *г*, *д* – нанодисперсний глинозем, СЕМ, $\times 2000$ (*г*), $\times 3000$ (*д*)

а)



б)

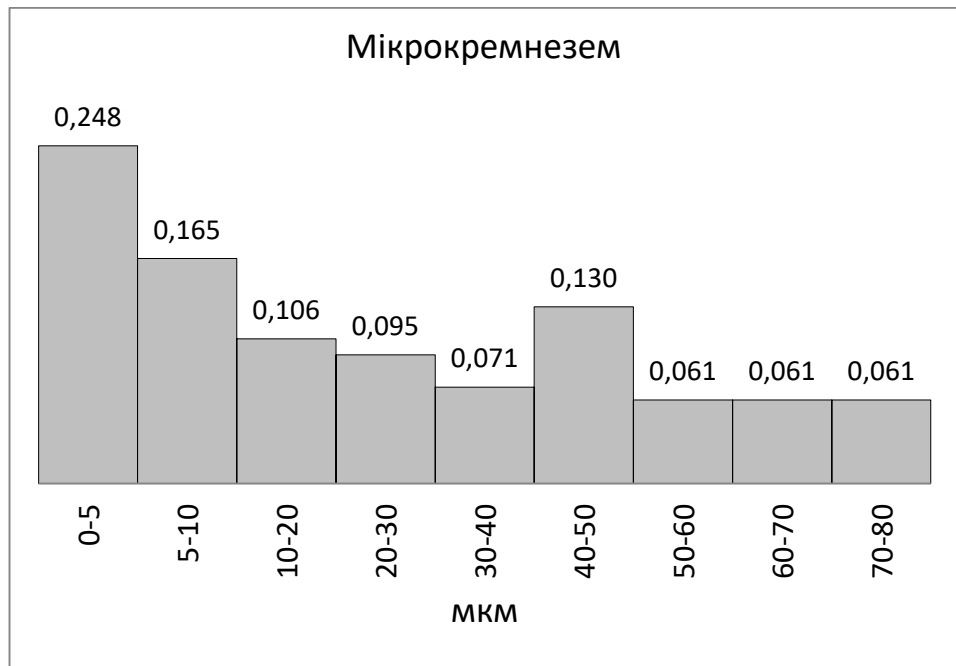


Рис. 2.3 Розподіл за розмірами зерен шлаку доменного гранульованого меленого (а) та мікрокремнезему (б)

Нанодисперсний глинозем: хімічний склад, %: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – не менше 99,8; Si – 0,15; Fe – 0,009; Mg – 0,001; Cu – <0,001; Na – 0,008; розмір частинок – 50–80 нм (рис. 2.2, ε , δ).

Пластифікуючі добавки, що відповідають [123]: лігносульфонат натрію ЛСТ Котласького ЦБК; нафталінесульфоформальдегід СП-1 Полипласт.

Вода водопровідна питна, що відповідає [124].

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Теоретичні дослідження

Розкриття механізму впливу мінеральних добавок на структуроутворення і водостійкість гіпсу здійснювали шляхом теоретичних досліджень. Моделювання структури гіпсового каменю з мінеральними добавками виконували з урахуванням електроповерхневих потенціалів і знаку поверхневого заряду кристалів гіпсу, зерен шлаку, часток мікрокремнезему і нанодисперсного глинозему. Величини електроповерхневих потенціалів і знаків зарядів визначали згідно з [113; 114].

Можливість хімічної взаємодії гіпсу з мінеральними добавками перевіряли термодинамічним аналізом згідно з [19; 125]. Для цього складали рівняння можливих реакцій, визначали стехіометричні коефіцієнти:



де A , B , C , D – речовини (іони), що беруть участь у реакції; a , b , c , d – стехіометричні коефіцієнти.

Для складеної реакції визначали вільну енергію Гіббса:

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B, \text{ ккал/моль}, \quad (2.2)$$

де ΔG_A , ΔG_B , ΔG_C , ΔG_D – вільна енергія утворення речовин (іонів) із елементів за довідковими даними, ккал/моль.

Про можливість протікання реакції судили за значенням ΔG реакції: у разі значного за абсолютною величиною (одиниці, десятки або більше ккал/моль) негативного значення ΔG реакція можлива, у разі значного за абсолютною

величиною позитивного значення ΔG – неможлива. Чим більші абсолютні значення $|\Delta G|$, тим імовірнішою чи неімовірнішою, відповідно, є реакція. Для реакцій з однаковими початковими сполуками і різними кінцевими вірогідніша реакція з найбільш негативним значенням ΔG , що доводиться на однакову стехіометричну кількість початкових сполук.

2.2.2 Експериментальні дослідження залежностей фізико-механічних та гідрофізичних властивостей гіпсу від вмісту мінеральних добавок

Експериментально досліджували залежності міцності штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками в сухому стані f і водонасиченому до постійної маси стані f_w та коефіцієнта розм'якшення (водостійкості) $K_p = f_w/f$ від відносного вмісту шлаку Ш/(Г+Ш), нано(мікро)наповнювача МН/(Г+Ш) або МН/Г, водотвердого відношення В/(Г+Ш).

Коефіцієнт розм'якшення (водостійкості) визначали як відношення міцності у водонасиченому до постійної маси стані f_w до міцності у сухому стані f :

$$K_p = f_w/f. \quad (2.3)$$

Під час досліджень із кожного складу з певними вмістом добавок і водотвердим відношенням виготовляли та випробували: призми розміром $160 \times 40 \times 40$ мм – 6 шт. (12 половинок); призми розміром $40 \times 10 \times 10$ мм – 18 шт. (36 половинок, рис. 2.4).



Рис. 2.4 Форма зі зразками-призмами і зразок-призма розміром $40 \times 10 \times 10$ мм

У складі з водотвердим відношенням менше 0,3 вводили пластифікуючу добавку в кількості 2 % від маси гіпсу. Перед випробуванням зразки тверділи в природних умовах за 20°C протягом визначеного терміну: 1, 7 або 28 діб.

З кожної призми одну половинку випробували на стиск в сухому стані, іншу половинку – у водонасиченому до постійної маси стані.

Міцність штучного каменю на розтяг при згині та стиск за зразками-призмами розміром 160×40×40 мм визначали згідно з [120].

Міцність штучного каменю на розтяг при згині за зразками-призмами розміром 40×10×10 мм визначали за допомогою гвинтового преса і спеціального завантажувально-вимірювального пристосування (рис. 2.5). Як гвинтовий прес використовували ручний регульовальний привід гідравлічного преса.

Пристосування забезпечує обпирання призми на 2 опори з базою $l = 25$ мм і її центральне навантаження (рис. 2.5, а) або центральне завантаження половинки призми (рис. 2.5, б) через накладні пластинки (рис. 2.5, в) та оснащено пружинним динамометром з індикатором годинникового типу, тарованим до зусилля 200 кгс.

Виконано тарування пристосування штучними вантажами. Результати тарування наведено у табл. 2.1 і на рис. 2.6.

Міцність штучного каменю на розтяг при згині розраховували за результатом випробування:

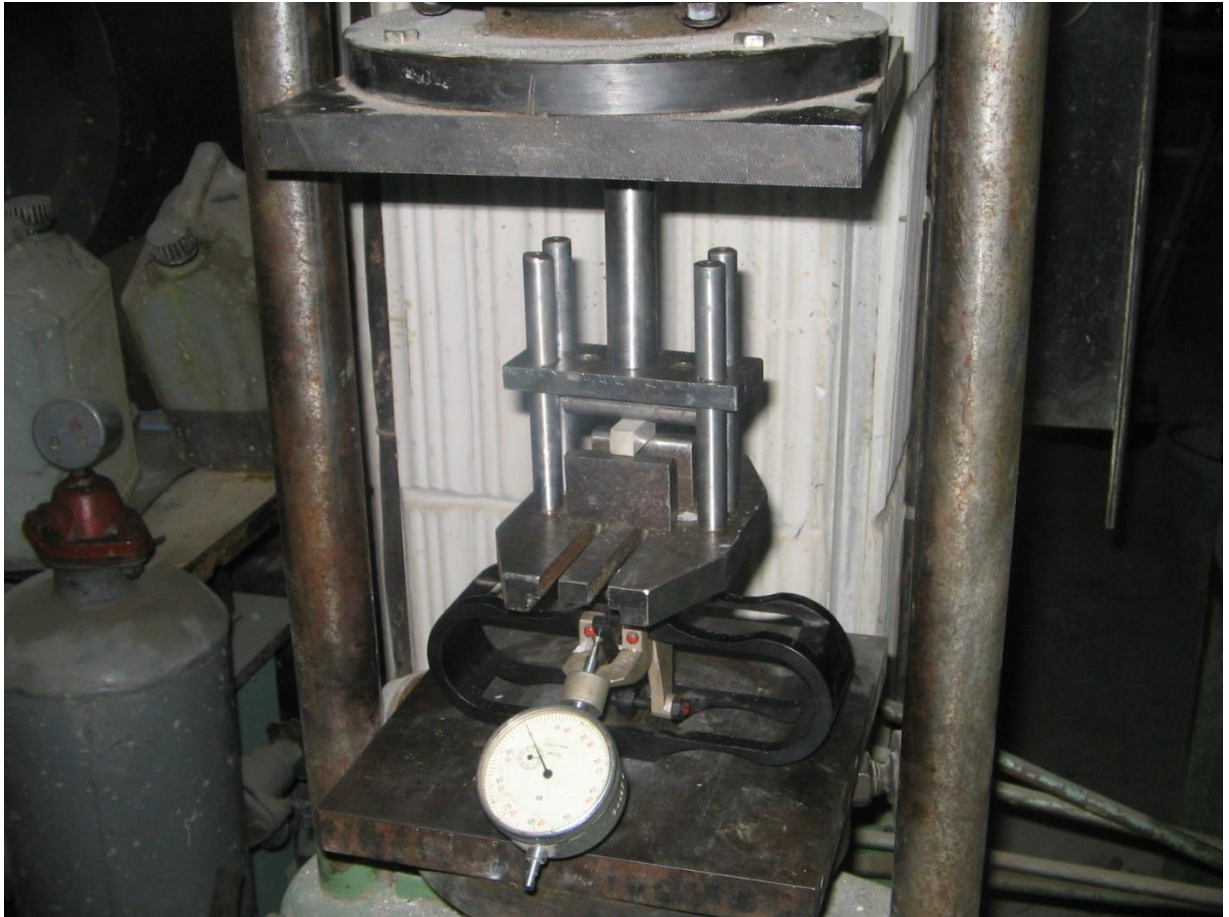
$$f_t = \frac{M}{W} = 0,098 \cdot \frac{3Pl}{2bh^2} = \frac{0,07387Xl}{bh^2}, \text{ МПа}, \quad (2.4)$$

де M – граничний згинальний момент, за якого відбувся злам призми, МН×м;
 W – момент опору зразка, м³; 0,098 – коефіцієнт перерахунку кгс/см² у МПа;
 P – руйнівне навантаження, кгс; l – база між опорами, 2,5 см; b – ширина призми, 1 см; h – висота призми, 1 см; X – показання індикатора.

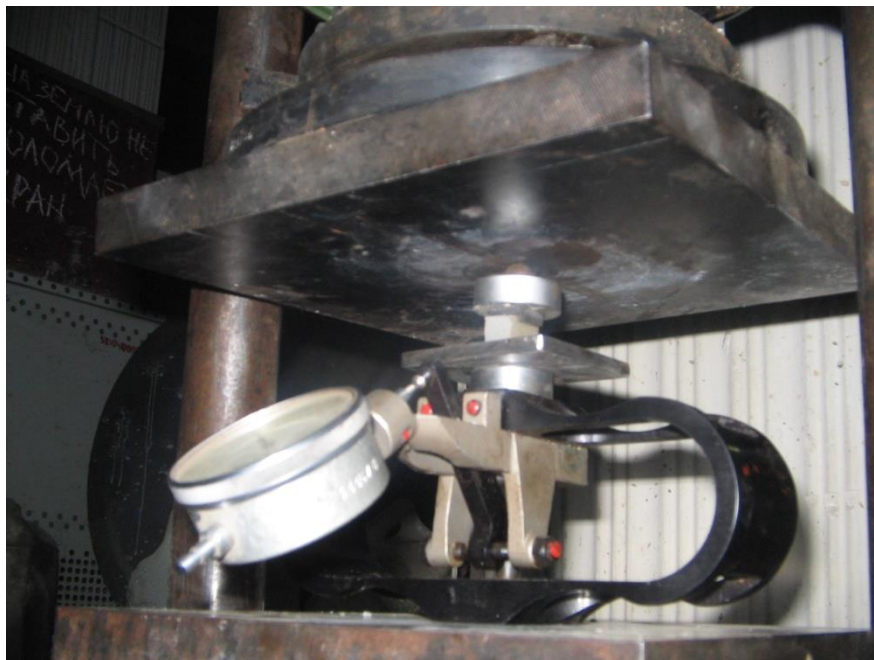
Міцність штучного каменю на стиск розраховували за результатом випробування:

$$R = 0,098P/S = 0,04925X/S, \text{ МПа}, \quad (2.5)$$

а)



б)



в)



Рис. 2.5 Випробування зразків-призм на згин (а) та половинок зразків-призм на стиск (б) через навантажувальні пластинки-накладки (в) за допомогою гвинтового преса і завантажувально-вимірального пристосування

Таблиця 2.1

Тарування пристосування для випробувань зразків-балочок 40×10×10 мм

Маса вантажу, кг (сила P , кгс)	Показання індикатора годинникового типу X	Сила $P = 0,5025X$, кгс	Площа пластин (перерізу зразка) S , см ²	Границя міцності на стиск $f = 0,0981R = 0,04925X/S$, МПа	Відстань між опорами l , см	Переріз зразка, см		Границя міцності на розтяг при згині $f_b = 0,0981R_{зг} = 0,07387Xl/bh^2$, МПа
						b	h	
			1	0,00	2,5	1	1	0,00
1,24	2,5	1,26		0,12				0,46
2,40	5,5	2,76		0,27				1,02
4,72	11,0	5,53		0,54				2,03
9,55	22,5	11,31		1,11				4,16
19,20	43,5	21,86		2,14				8,04
28,75	67,5	33,92		3,33				12,48
48,05	85,5	42,96		4,21				15,81
57,60	109,0	54,77		5,37				20,15
66,40	135,5	68,09		6,68				25,05
	150,0	75,38		7,39				27,73

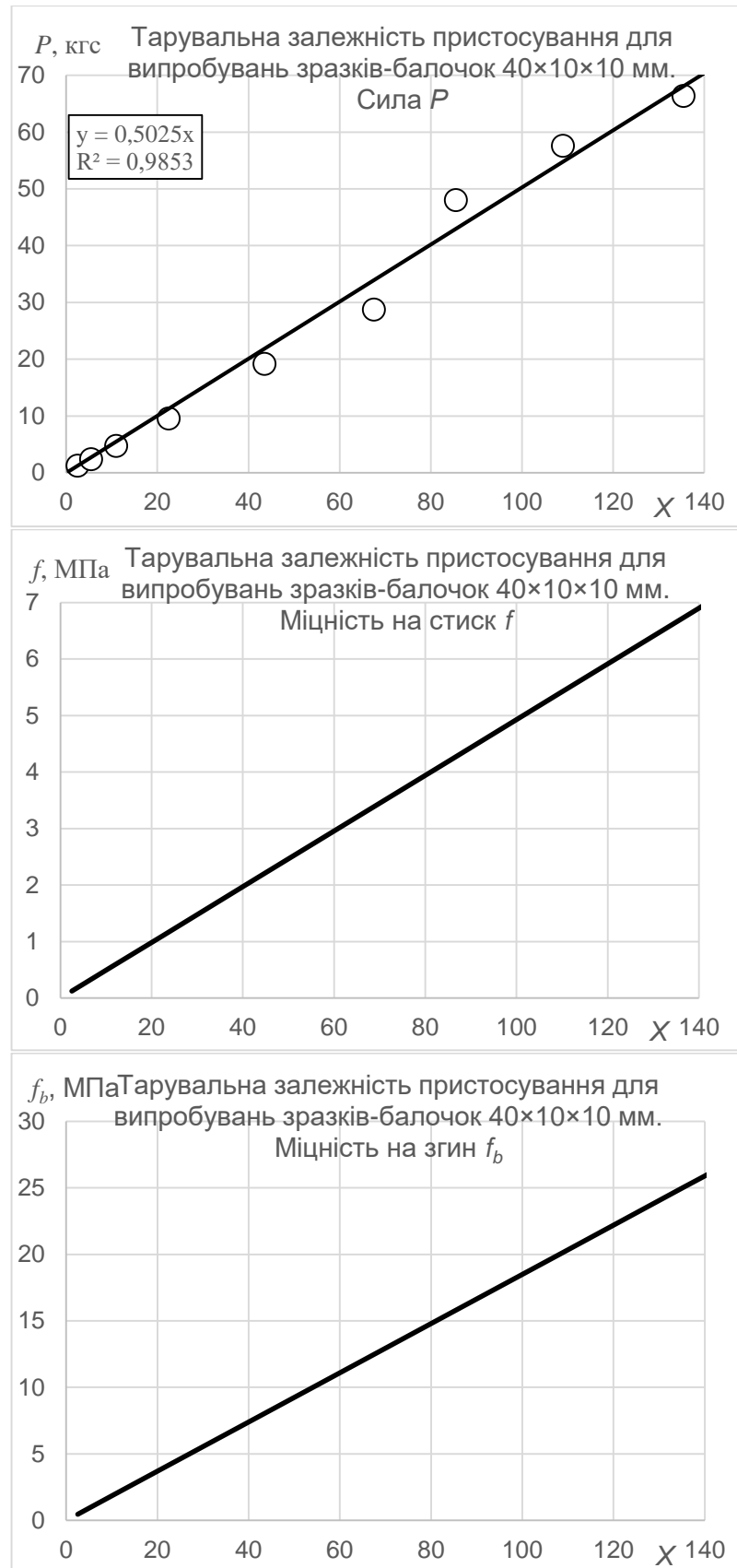


Рис. 2.6 Тарувальні залежності пристосування для випробування зразків-призм розміром 40×10×10 мм, де P – 0,098 – коефіцієнт перерахунку кгс/см² у МПа; P – руйнівне навантаження, кгс; S – площа пластинки.

Отримані значення у кожній серії обробляли за правилами математичної статистики.

Попередніми дослідженнями встановлено, що для штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками масштабний коефіцієнт між результатами, отриманими на зразках-призмах розміром $40 \times 10 \times 10$ мм і $160 \times 40 \times 40$ мм, дорівнює 1.

Ґрунтуючись на уявленнях про внесок у низьку водостійкість гіпсу розклинювального впливу води у контактах між окремими кристалами і частинками в його структурі (п. 1.1), як додатковий показник водостійкості запропоновано застосувати відносну лінійну вологісну деформацію від водонасичення (набухання) ε_w у м/м.

Вологісну деформацію запропоновано визначати на зразках-призмах розміром $160 \times 40 \times 40$ мм, які тверділи не менше 7 діб, висушених за температури $18\text{--}22$ °С та відносної вологості $40\text{--}60$ % до постійної маси. Попередньо вимірюють довжину зразків L . Кожен зразок встановлюють вертикально у посудину, зверху накладають сталеву або скляну накладку, підводять до неї індикатор годинникового типу, закріплений у лабораторному штативі (рис. 2.7), та фіксують початкове показання індикатора.

У посудину наливають воду до рівня верхньої грані зразка та кожні 0,25 години протягом перших 2 годин, 0,5 години протягом наступних 2 годин, 1 години протягом наступних 4 годин і 4 годин протягом часу, що залишився, знімають показання індикатора. Для кожного моменту часу i за показанням індикатора X_i знаходять величину абсолютної лінійної вологісної деформації:

$$\Delta L_i = X_i - X_0, \text{ мм}, \quad (2.6)$$

де X_0 – початкове показання індикатора пред наливанням води.

Для кожного моменту часу визначають відносну вологісну деформацію:

$$\varepsilon_w = \Delta L_i / L. \quad (2.7)$$

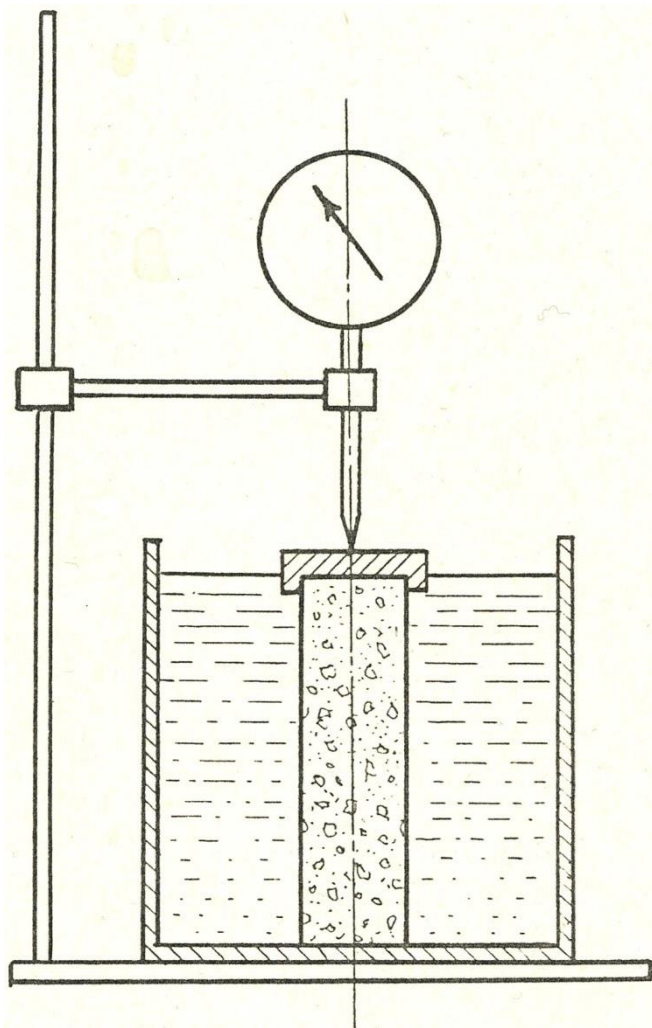


Рис. 2.7 Дослідження вологісних деформацій штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками

За величинами ϵ_w будують кінетичну криву залежності ϵ_w від часу, за якою визначають максимальну величину ϵ_w і час, за який її досягнуто.

2.2.3 Мікроскопічні дослідження структури гіпсового каменю

Для підтвердження результатів теоретичних досліджень здійснювали оптико-мікроскопічні та електронно-мікроскопічні дослідження мінеральних наповнювачів і структури гіпсового каменю з ними.

Гіпс досліджували під час процесу гідратації у водному препараті за допомогою світлового мікроскопа МБИ-6 ЛОМО (СРСР), наповнювачі – в імерсійному препараті (гвоздиковій олії) за допомогою МБИ-6 ЛОМО та за

допомогою електронного мікроскопа JEOL JSM-840 (Японія) за напруги 5 кВ (рис. 2.8, а, б).

Дослідження штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками здійснено автором в інституті будівельних матеріалів ім. Ф.А. Фінгера Веймарського архітектурно-будівельного університету (Німеччина). Дослідження виконували на відколах за допомогою скануючого електронного мікроскопа Philips XL 30 ESEM-FEG (Нідерланди) за напруги 15 кВ зі збільшеннями $\times 300$, $\times 1000$, $\times 2000$ (рис. 2.8, в).

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 2

1. Обрано матеріали для проведення досліджень залежностей фізико-механічних та гідрофізичних властивостей гіпсових матеріалів.

2. Підбрано стандартні методи визначення фізико-механічних та гідрофізичних властивостей гіпсових матеріалів та обладнання для них.

3. Міцність та водостійкість штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками запропоновано визначати в комбінований спосіб – стандартним методом на зразках-призмах розміром $160 \times 40 \times 40$ мм та на зразках-призмах розміром $40 \times 10 \times 10$ мм.

4. Експериментально встановлено, що для штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками масштабний коефіцієнт між результатами, отриманими на зразках-призмах розміром $40 \times 10 \times 10$ мм і $160 \times 40 \times 40$ мм, дорівнює 1.

5. Ґрунтуючись на уявленнях про внесок у низьку водостійкість гіпсових матеріалів розклинювального впливу води у контактах між окремими кристалами і частинками в його структурі як додатковий показник його водостійкості запропоновано застосувати відносну лінійну вологісну деформацію від водонасичення (набухання) ε_w у м/м. Розроблено відповідну методику дослідження та виготовлено пристосування для проведення досліджень.

а)



б)



в)

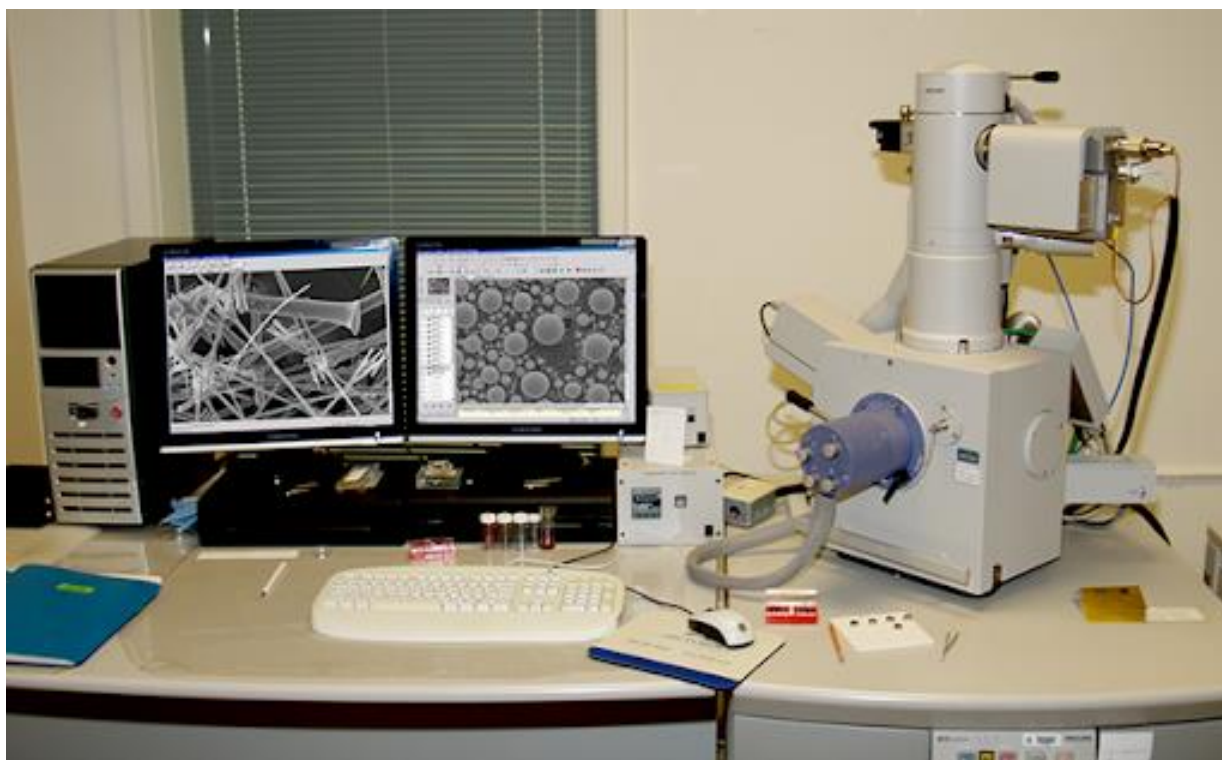


Рис. 2.8 Мікроскопи: *а* – світловий поляризаційний мікроскоп МБИ-6 ЛОМО; *б* – скануючий електронний мікроскоп JEOL JSM-840; *в* – скануючий електронний мікроскоп Philips XL 30 ESEM-FEG

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОГО ГІПСОВОГО КАМЕНЮ ПОЛІФРАКЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ

3.1 Електроповерхневі властивості гіпсу та мінеральних добавок

У відповідності до [41; 42] міцність та водостійкість гіпсового каменю визначається його структурою та водостійкістю структурних елементів і контактів між ними. Структура та властивості гіпсового каменю згідно з [113; 114] визначається наявністю на поверхні структурних елементів – кристалів, частинок, електричного потенціалу – електроповерхневого потенціалу.

Електроповерхневі потенціали поверхні дисперсної фази у водно-дисперсних системах визначаються експериментально-розрахунковим шляхом згідно з [113] в залежності від її атомарної структури a , отже, стехіометрії.

Абсолютний електроповерхневий потенціал ψ^0_{XYZ} складної речовини $X_xY_yZ_z$, де x, y, z – стехіометричні коефіцієнти, визначається виходячи з ψ^0 простих речовин X, Y, Z , що його складають (табл. 3.1), $\psi^0_X, \psi^0_Y, \psi^0_Z$:

$$\psi^0_{XYZ} = -\frac{x\psi^0_X + y\psi^0_Y + z\psi^0_Z}{x+y+z}. \quad (3.1)$$

Рівноважний електроповерхневий потенціал ψ^p залежить від pH дисперсійного середовища:

$$\psi^p = \psi^0 + \frac{RT}{zF} \ln[H^+] = \psi^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg[H^+] = \psi^0 - 0,059pH, \quad (3.2)$$

де $T = 298,16$ К; z – валентність іону водню, 1; $[H^+]$ – концентрація іону водню в об'ємі рідкої фази, моль/л.

Розраховані за (3.1), (3.2) за допомогою електронних таблиць MS Excel електроповерхневі потенціали гіпсу-двогідрату $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, гіпсу-півгідрату $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, ангідриту $CaSO_4$, а також передбачених для модифікації мінеральних добавок – доменного граншлаку, мікрокремнезему,

нанодисперсною глинозему наведені у табл. 3.1. Рівноважні електроповерхневі потенціали визначали для рН порового електроліту гіпсу $pH = 7$

Таблиця 3.1

Електроповерхневі потенціали складових гіпсового каменю
з мінеральними добавками

Компоненти матеріалу	Речовина		Електроповерхневий потенціал, В	
			абсолютний ψ^0	рівноважний за рН=7 ψ^p
Прості речовини	Водень	H	-1,20	
	Кисень	O	1,44	
	Магній	Mg	-3,69	
	Алюміній	Al	-2,99	
	Кремній	Si	-1,23	
	Сірка	S	1,41	
	Кальцій	Ca	-4,20	
	Залізо	$Fe(III)$	-1,37	
Гіпсове в'язуче	Гіпс-півгідрат	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	-0,33	-0,75
	Гіпс-двогідрат	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-0,09	-0,5
	Подовжня грань кристалу гіпсу	$O-Ca_2-O$	1,39	0,98
	Торцева грань кристалу гіпсу	O_2-Ca-O_2	-0,31	-0,72
Доменний граншлак	$0,465CaO \cdot 0,059MgO \cdot 0,365SiO_2 \times \times 0,067Al_2O_3 \cdot 0,051Fe_2O_3$		0,11	-0,30
Мікрокремнезем	Кремнезем	SiO_2	-0,55	-0,96
Нанодисперсний глинозем	Глинозем	Al_2O_3	0,33	-0,08
	Поверхня частинок глинозему	Al_2O_2	0,78	0,36

Як бачимо, за результатами розрахунку, який виконано за припущення, що атомарний склад поверхні кристалу відповідає його повній стехіометричній формулі, отримано негативні величини електроповерхневих потенціалів гіпсу-двогідрату. Разом з тим, електрокінетичний потенціал гіпсу, визначений методом потенціалу протікання, є позитивним і дорівнює 3,2 мВ [126], а рівноважний електроповерхневий потенціал, визначений експериментально-розрахунковим шляхом сепарацією у високовольному електричному полі складає $\psi^p = +0,18$ В [117].

У п.1 за результатами аналізу [41–45] також припущено, що рівноважний електроповерхневий потенціал гіпсу буде різний на торцевих та поздовжніх гранях кристалу. Проте у [41–45] припущено, що у розчині електроліту рівноважний потенціал бічних граней кристалів рівний інтегральному абсолютному потенціалу. Це не зовсім узгоджується з положеннями [113].

Проаналізуємо кристалічну будову гіпса-двогідрата. Основними структурними елементами гіпса-двогідрата є крупні довгі кристали призматичної форми (рис. 1.2, 3.1). Будова їх кристалічної ґратки наведена на рис. 3.2 [127; 41].

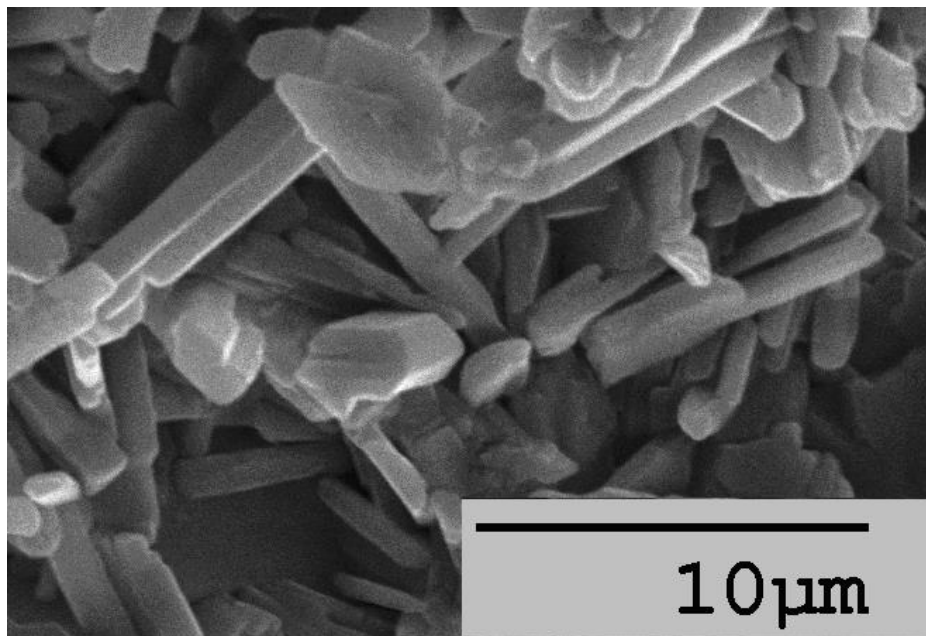


Рис. 3.1. Електронно-мікроскопічний знімок гіпсу-двогідрату у штучному камені, $\times 2000$ [41]

Як видно із рис. 3.2, кристалічна структура гіпса шарувата. Вода хімічно зв'язана у кристалах у молекулярному вигляді між шарами водневим хімічним зв'язком, отже молекули води, що входить у стехіометричне рівняння гіпсу-двогідрату, заключені всередині кристалів і на їх поверхню не виходять.

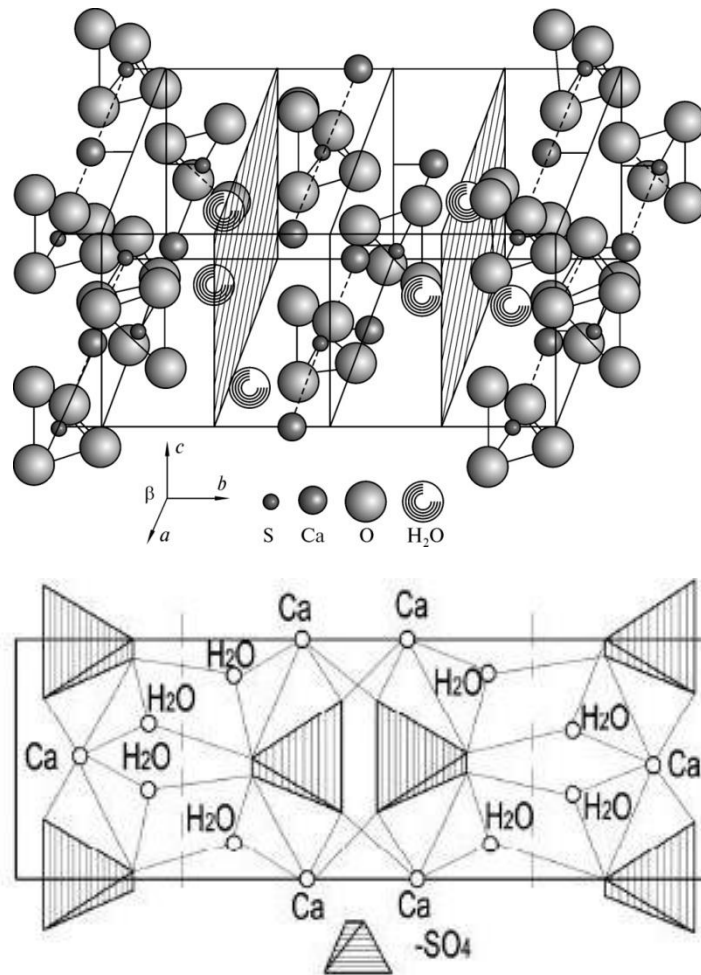


Рис. 3.2. Кристалічна будова гіпсу-двогідрату $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

З рис. 3.2 видно також, що атоми сірки заключені всередині тетраедрів SO_4 і екрануються атомами кисню. Отже, на поверхню торцевих граней виходять складові ґратки, що містять тільки атоми кальцію та кисню, найпростішим елементом яких можна вважати O_2-Ca-O_2 .

Абсолютний електроповерхневий потенціал торцевої грані за (3.1) складе (табл. 3.1):

$$\psi_{O_2-Ca-O_2}^0 = -\frac{\psi_{Ca}^0 + 4\psi_O^0}{1+4} = -\frac{-4,2 + 4 \cdot 1,44}{5} = 1,39\text{В.}$$

Рівноважний електроповерхневий потенціал подовжньої грані за (3.2) складе для $pH = 7$:

$$\psi_{O-Ca_2-O}^p = \psi_{O-Ca_2-O}^0 - 0,059pH = 1,39 - 0,059 \cdot 7 = 0,98\text{В.}$$

На поверхню бічних граней, як видно із рис. 3.2, виходять складові ґратки, що також містять тільки атоми кальцію та кисню, найпростішим елементом яких можна вважати $O-Ca_2-O$.

Абсолютний електроповерхневий потенціал бічної грані за (3.1) складе (табл. 3.1):

$$\psi_{O-Ca_2-O}^0 = -\frac{2\psi_{Ca}^0 + \psi_O^0}{2+1} = -\frac{-2 \cdot 4,2 + 1,44}{3} = -0,31 \text{ В.}$$

Рівноважний електроповерхневий потенціал торцевої грані за (3.2) складе для $pH = 7$:

$$\psi_{O_2-Ca-O_2}^p = \psi_{O_2-Ca-O_2}^0 - 0,059 pH = -0,31 - 0,059 \cdot 7 = -0,72 \text{ В.}$$

Отже, кристали гіпсу-двогідрату мають поліелектричний характер поверхні. Їх подовжні грані мають позитивний електроповерхневий потенціал і електричний заряд, а торцеві – негативний.

Аналогічним чином за стехіометричними формулами та рівняннями (3.1), (3.2) визначено електроповерхневі потенціали частинок мінеральних добавок – доменного гранульованого шлаку, мікрокремнезему нанодисперсного глинозему.

Для доменного гранульованого шлаку визначено інтегральні величини електроповерхневих потенціалів. Для розрахунку замість стехіометричної формули прийнято оксидний хімічний склад шлаку за масою у відносних одиницях. Склад доменного граншлаку (п. 2.1), %: $CaO - 46,5$; $MgO - 5,9$; $SiO_2 - 36,5$; $Al_2O_3 - 6,7$; $Fe_2O_3 - 5,1$, отже, для розрахунку прийнято:

$$0,465CaO \cdot 0,059MgO \cdot 0,365SiO_2 \cdot 0,067Al_2O_3 \cdot 0,051Fe_2O_3.$$

Результати розрахунків наведено у табл. 3.1. Із табл. 3.1 видно, що значення електроповерхневих потенціалів доменного граншлаку складають $\psi^0 = 0,11 \text{ В}$, $\psi^p = -0,3 \text{ В}$, мікрокремнезему – $\psi^0 = -0,55 \text{ В}$, $\psi^p = -0,96 \text{ В}$, отже, їх частинки у поровому електроліті гіпсу-двогідрату з $pH = 7$ матимуть негативний поверхневий заряд.

Абсолютний електрповерхневий потенціалі нанодисперсного глинозему є позитивним і дорівнює $\psi^0 = 0,33$ В. Проте за $pH = 7$ він є близьким до нуля я навіть набуває значного негативного значення $\psi^p = -0,08$ В. Аналіз кристалічної структури глиноземів (рис. 3.3) показує, що вони складаються із груп Al_2O_3 , які завжди обернуті до зовнішньої грані кристалу двома атомами алюмінію, і двома атомами кисню. Третій атом кисню завжди екранований, тому для розрахунку електроповерхневого потенціалу доцільно прийняти склад поверхні як Al_2O_2 :

$$\psi_{Al_2O_2}^0 = -\frac{2\psi_{Al}^0 + 2\psi_O^0}{2+2} = -\frac{-2 \cdot 2,99 + 2 \cdot 1,44}{4} = 0,78\text{В.}$$

$$\psi_{Al_2O_2}^p = \psi_{Al_2O_2}^0 - 0,059pH = 0,78 - 0,059 \cdot 7 = 0,36\text{В.}$$

Результат розрахунку наведено у табл. 3.1 – значення електроповерхневих потенціалів нанодисперсного глинозему складають $\psi^0 = 0,78$ В, $\psi^p = 0,36$ В, отже, їх частинки у поровому електроліті гіпсу-двогідрату з $pH = 7$ матимуть позитивний поверхневий заряд.

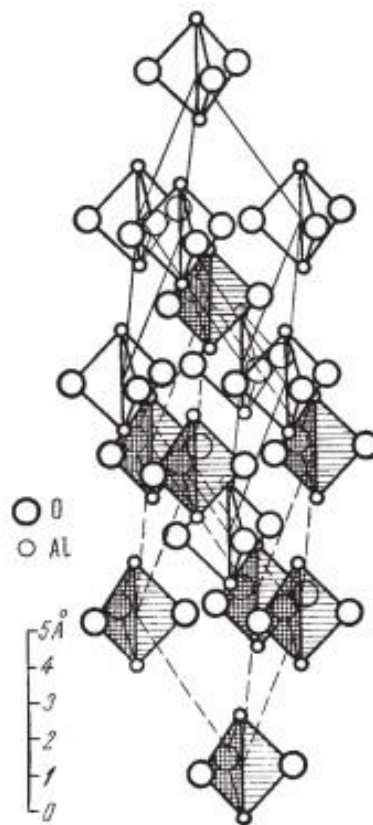


Рис. 3.3. Кристалічна будова глинозему Al_2O_3 [122]

Таким чином, розрахунком визначено абсолютні та рівноважні за $pH = 7$ електроповерхневі потенціали гіпсу-двогідрату, доменного гранульованого шлаку, мікрокремнезему та нанодисперсного глинозему. Для визначення електроповерхневих потенціалів різних граней гіпсу-двогідрату та поверхні нанодисперсного глинозему застосовано стехіометричний склад цих поверхонь. Підтверджено, що подовжні грані гіпсу-двогідрату мають позитивний поверхневий заряд, а торцеві грані – негативний, частинки доменного граншлаку та мікрокремнезему – негативний, а поверхні частинок нанодисперсного глинозему – позитивний.

3.2 Електрогетерогенні та електрогетерогенні контакти в структурі гіпсового каменю

Оскільки поверхневий заряд подовжніх граней гіпсу-півгідрату є позитивним, їх потенціалвизначальними іонами є катіони кальцію Ca^{2+} . З урахуванням цього у полікристалічній структурі гіпсового каменю (рис.1.2, 3.1) контакти між окремими кристалами гіпсу, що орієнтовані паралельно, є електрогетерогенними. Схема такого контакту наведена на рис. 3.3. Оскільки гіпс є розчинним і поровий електроліт є розчином, насиченим катіонами Ca^{2+} і аніонами SO_4^{2-} , в електрогетерогенні контакти через водні прошарки вбудовуються протиіони подвійного електричного шару SO_4^{2-} . У процесі гідратації та подальшого висихання гіпсу ці контакти можуть навіть ущільнюватись до стану, в якому залишаються моношари молекул води, міцно зв'язаних з поверхнями часток гіпсу та протиіонами SO_4^{2-} . Все це забезпечують високу міцність цих контактів і гіпсового каменю в цілому в сухому стані. Проте внаслідок водонасичення за рахунок розбавлення протиіонів осмотичним тиском води відбувається розуцільнення електрогетерогенних контактів, що і визначає низьку водостійкість гіпсу.

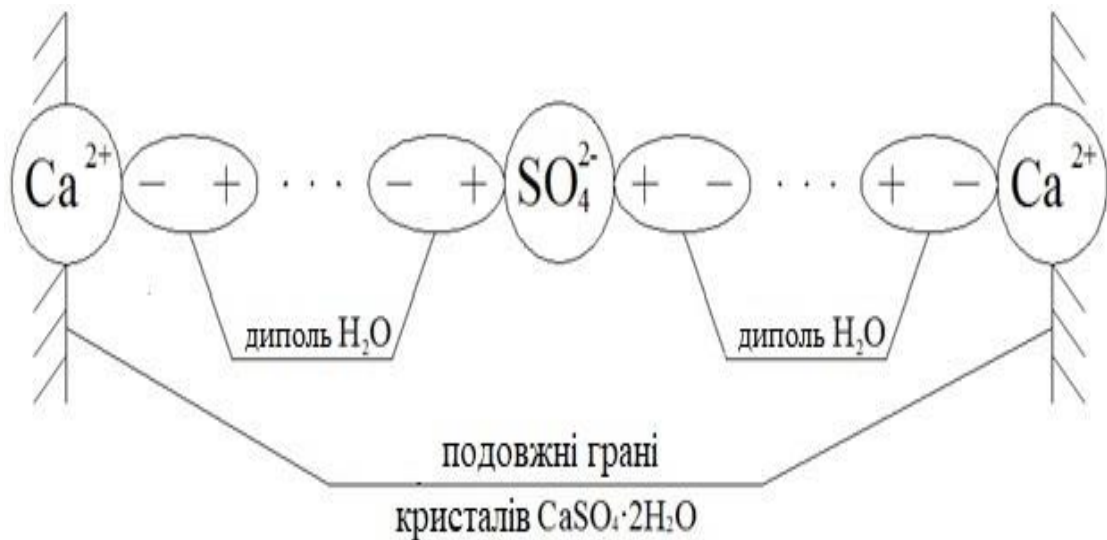


Рис. 3.4 Схема електрогомогенного контакту між подовжніми гранями кристалів гіпсу-двогідрату

Оскільки поверхневий заряд торцевих граней гіпсу-півгідрату є негативним, враховуючи викладене у п.3.1 їх потенціалвизначальними іонами фактично є O^- , що підтверджується структурою власне аніонів SO_4^{2-} (рис. 3.4, а [128]). Проте, враховуючи традиційний підхід до побудови кристалів гіпсу із іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} , залишимо позначення потенціалвизначальних іонів торцевих граней кристалів у звичному вигляді SO_4^{2-} . Контакти між торцевою і подовжньою гранями кристалів гіпсу-двогідрату є електрогетерогенними. Вони є міцними і водсотійкими навіть за наявності водних прошарків між кристалами. Схема такого контакту наведена на рис. 3.4, б. Довільне утворення таких контактів підтверджується відомою схильністю гіпсу під час гідратації до утворення сферолітів і дендритів (рис. 1.2), в яких і реалізується електрогетерогенний контакт між подовжніми і поперечними гранями кристалів гіпсу-двогідрату. Проте у звичайному гіпсовому камені таких кристалів небагато та вони не визначають його фізико-механічних і гідрофізичних властивостей.

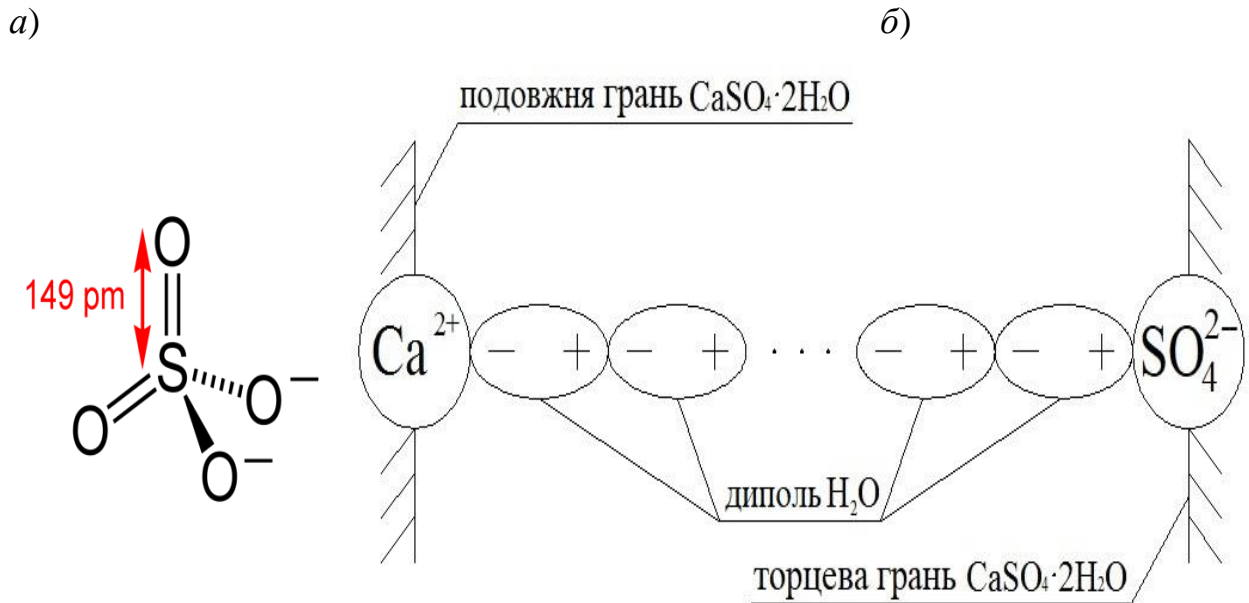


Рис. 3.5 Електрогетерогенний контакт між подовжньою та торцевою гранями кристалів гіпсу-двогідрату: *a* – схема контакту; *б* – схема потенціалвизначального іону торцевої грані кристалу

Припущено, що збільшити кількість електрогетерогенних контактів у структурі гіпсового каменю а, отже, підвищити його водостійкість дозволить уведення мінеральних добавок-наповнювачів.

Частинки доменного гранульованого шлаку та мікрокремнезему мають негативний поверхневий заряд. Потенціалвизначальними іонами на їх поверхні можна вважати SiO_4^{4-} , а у гідратованому стані – OH^- . Тому електрогетерогенні контакти між ними та гіпсом-двогідратом утворюються через подовжні грані кристалів гіпсу. Схема такого контакту наведена на рис. 3.5. Такі контакти є міцними і водостійкими навіть за наявності водних прошарків у них.

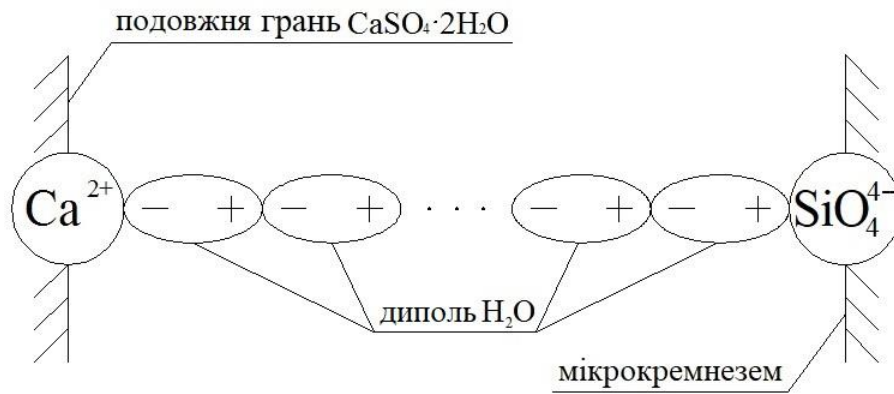


Рис. 3.6 Схема електрогетерогенного контакту між подовжньою гранню кристалу гіпсу-двогідрату та поверхнею частинки мікрокремнезему (або доменного граншлаку)

Частинки нанодисперсного глинозему мають позитивний поверхневий заряд. Потенціалвизначальними іонами на їх поверхні можна вважати Al^{3+} . Тому електрогетерогенні контакти між ними та гіпсом-двогідратом утворюються через торцеві грані кристалів гіпсу. Схема такого контакту наведена на рис. 3.5. Такі контакти є міцними і водсотійкими навіть за наявності водних прошарків у них. Крім того, частинки нанодисперсного глинозему є підкладкою для зростання від них кристалів гіпсу-двогідрату та утворенню щільних сферолітів. Отже, для гіпсу вони є добавкою – кристалічною затравкою, центром кристалізації за Ратиним [129].

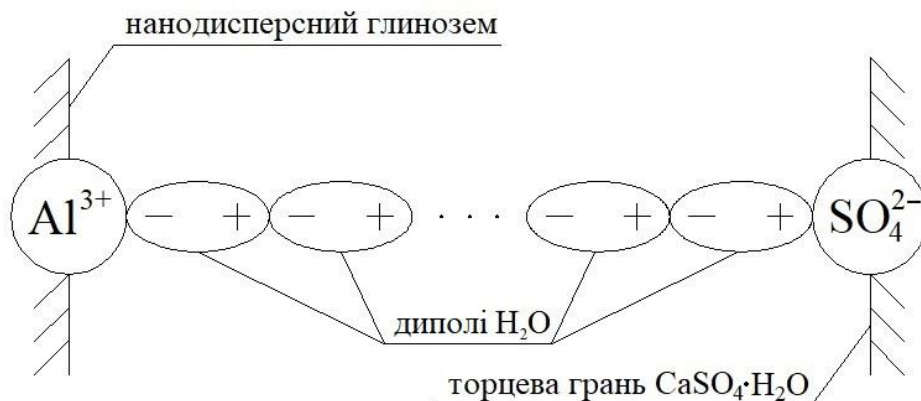


Рис. 3.7 Схема електрогетерогенного контакту між торцевою гранню кристалу гіпсу-двогідрату та поверхнею частинки нанодисперсного глинозему

3.3 Структура штучного гіпсового каменю з мінеральними добавками, що забезпечує водостійкість

Виходячи з того, що подовжні й торцеві грані кристалів гіпсу-двогідрату мають різнойменні електричні поверхневі заряди, запропоновані у [29] схеми структури гіпсового каменю з мінеральними добавками, наведені на рис. 3.8, не пояснюють механізм впливу мінеральних наповнювачів і мікронаповнювачів на формування структури гіпсового каменю та мають бути удосконалені.

Як було припущено, для забезпечення водостійкості, збільшення міцності гіпсових в'язучих доцільно до їх складу уводити дисперсні добавки з негативним електроповерхневим потенціалом. Нові дані про різний за знаком поверхневий заряд граней кристалогідратів гіпсу дозволили удосконалити умовні схеми структури гіпсу з такими добавками. Побудову цих схем здійснювали в процесі аналізу світлової та скануючої електронної мікроскопії. Удосконалені схеми наведені на рис. 3.5, 3.6 і 3.8, відповідні мікрофотознімки – на рис. 3.9, найбільш характерні із отриманих електронно-мікроскопічних знімків – на рис. 3.10. Додаткові електронно-мікроскопічні знімки наведені у додатку А.

На рис. 3.8 наведені схеми структури гіпсового каменю с наповнювачем, що має негативний поверхневий заряд, зокрема, доменний гранульований шлак. Кристали гіпсу-двогідрати прилягають до поверхні частинок наповнювача позитивно зарядженими подовжніми гранями, утворюючи з ними електрогетерогенні контакти. Це видно на знімках рис. 3.9 і 3.10, особливо на рис. 3.9, б і 3.10, в. У правій нижній частині знімку рис. 3.9, б видна склоподібна частинка шлаку, на якій спостерігаються орієнтовані паралельно до її поверхні кристали гіпсу-двогідрату, а вже від них – кристали, орієнтовані нормально до поверхні. На частинці шлаку на рис. 3.10, в також спостерігаються кристали гіпсу-двогідрату, орієнтовані паралельно її поверхні.

У випадку застосування тільки однієї фракції наповнювача з негативним

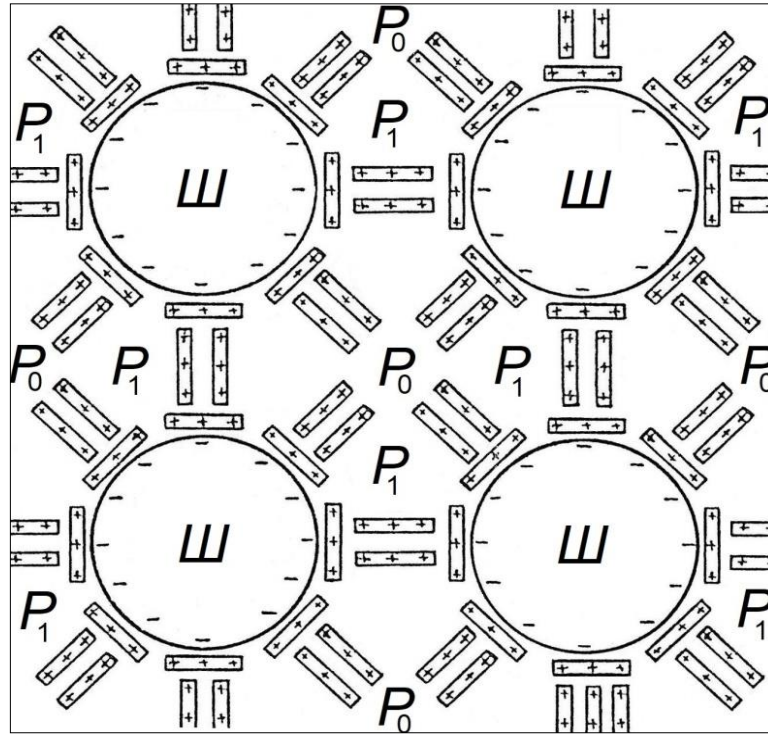
поверхневим зарядом в центрі міжзернових пустот між частинками шлаку можна очікувати утворення пор (P_0 на рис. 3.8, *a, б*), доступних для води і для розчинення кристалів з торців. Такі пори ясно спостерігаються на рис. 3.9, *б* і 3.10, *a, б* (кругла пора).

У випадку дефіцита гіпсу-півгідрату (надто високе водогіпсове відношення, надто велика кількість шлаку) пори можуть утворюватись і у шарах між кристалами гіпсу-двогідрату (P_1 на рис. 3.8, *a*), ще знижуючи водостійкість каменю. Такі пори також спостерігаються на ЕМЗ рис. 3.9, *a*.

У випадку раціонального співвідношення кількості гіпсу-двогідрату і шлаку формується достатньо щільна структура кристалів гіпсу-двогідрату, що прилягають один до одного під великими кутами та утворюють елекetroгетерогенні контакти (рис. 3.8, *б*). Переважно саме таке взаємне розташування кристалів гіпсу-двогідрату спостерігається на ЕМЗ рис. 3.10, *б–в*.

Очевидно, що уведення мінерального наповнювача тільки однієї фракції з негативним поверхневим зарядом і формування структури, яка відповідає даним умовним схемам, не забезпечить достатньої водостійкості гіпсу.

a)



б)

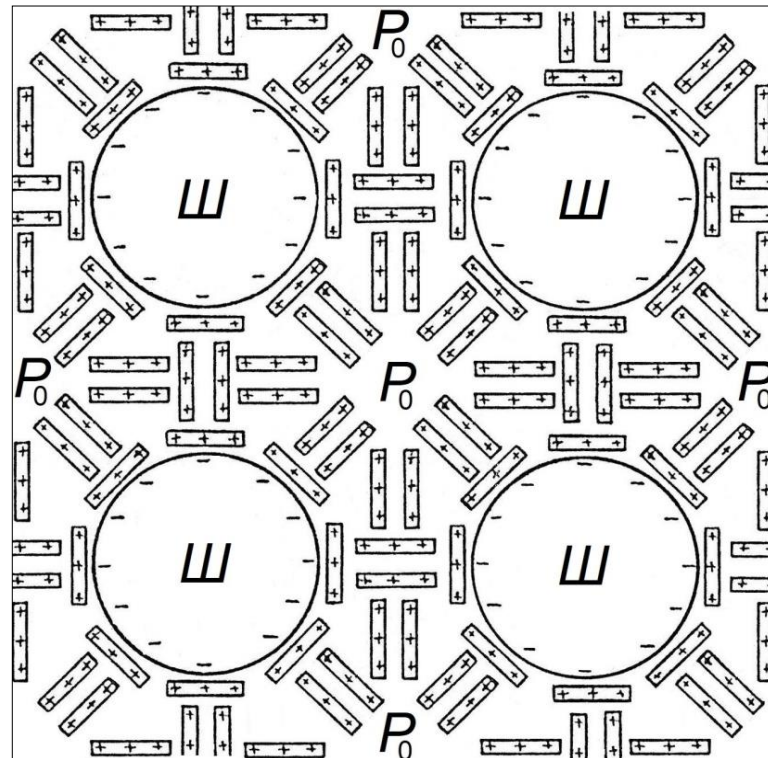
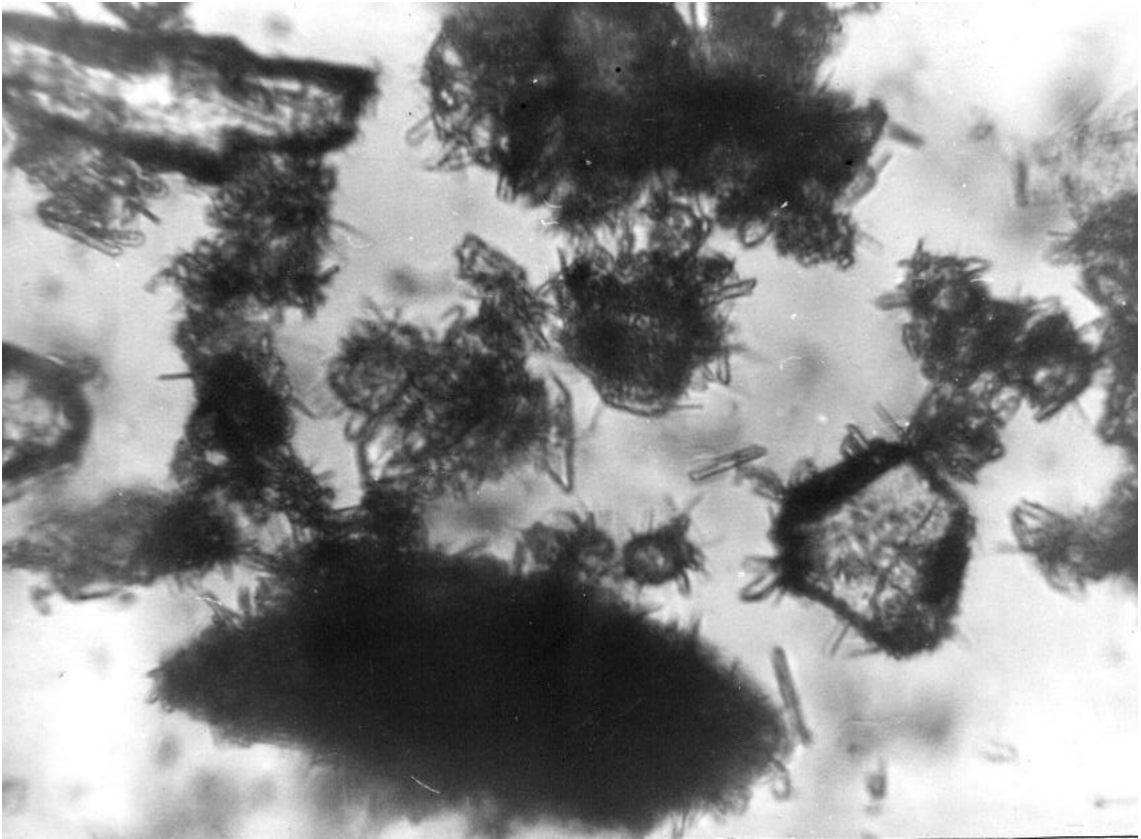


Рис. 3.8. Умовна схема структури штучного гіпсового каменю з мінеральним наповнювачем – шлаком доменним гранульованим меленим Ш: а – з дефіцитом гіпсу-півгідрату; б – з раціональним співвідношенням вмісту гіпсу і шлаку

а)



б)

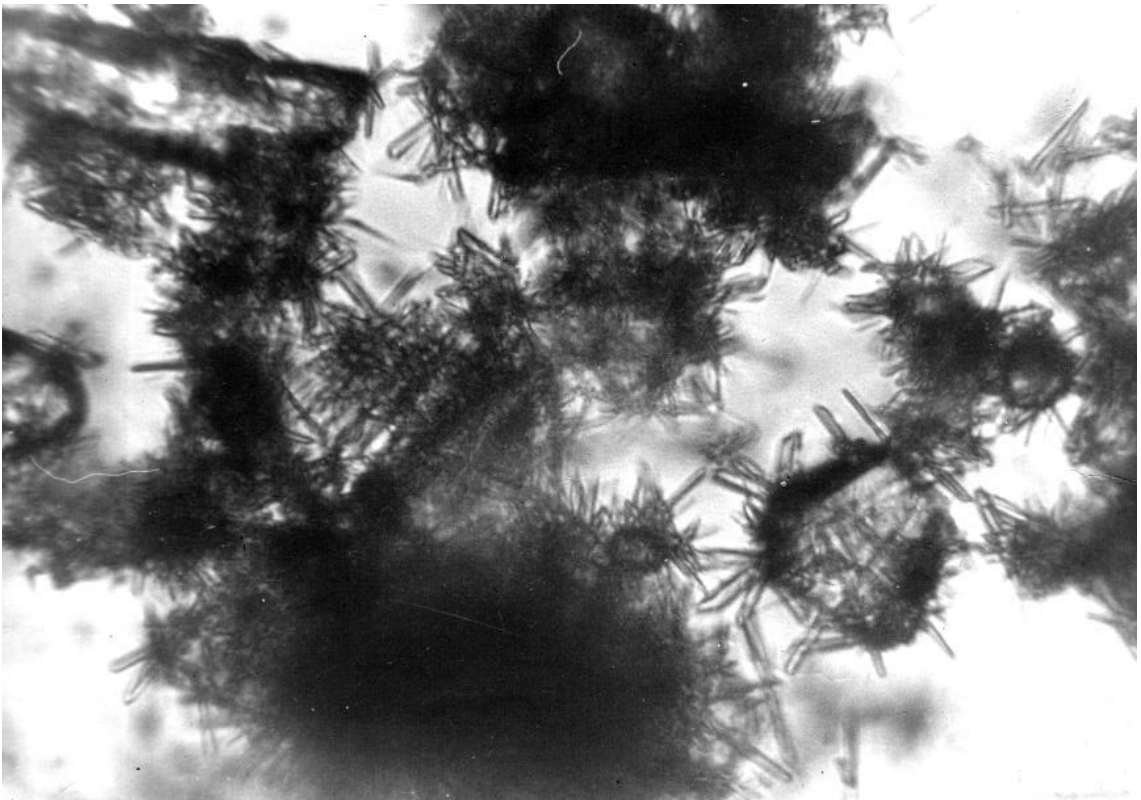


Рис. 3.9. Мікрофотознімки гідратації гіпсу-півгідрату з добавкою меленого доменного гранульованого шлаку через 5 (а) і 20 (б) хвилин після замішування водою; $\times 120$

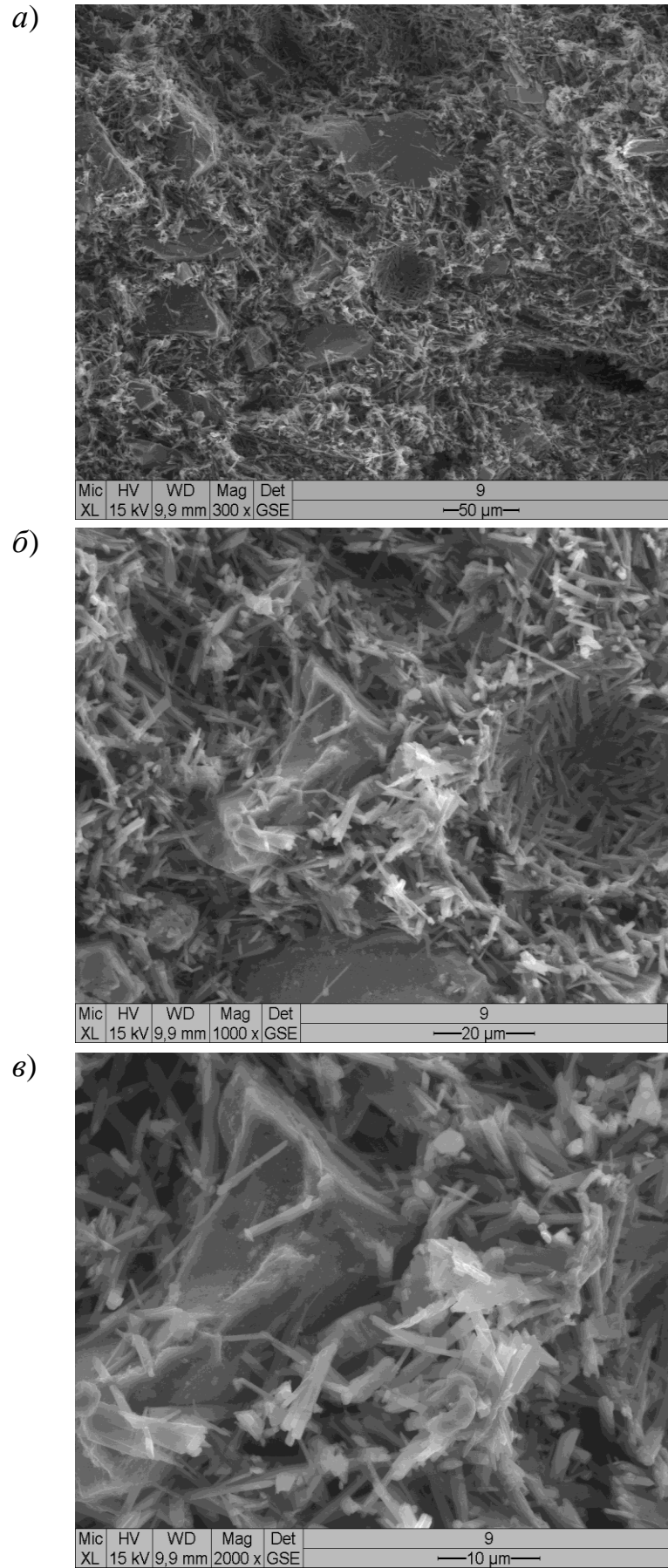


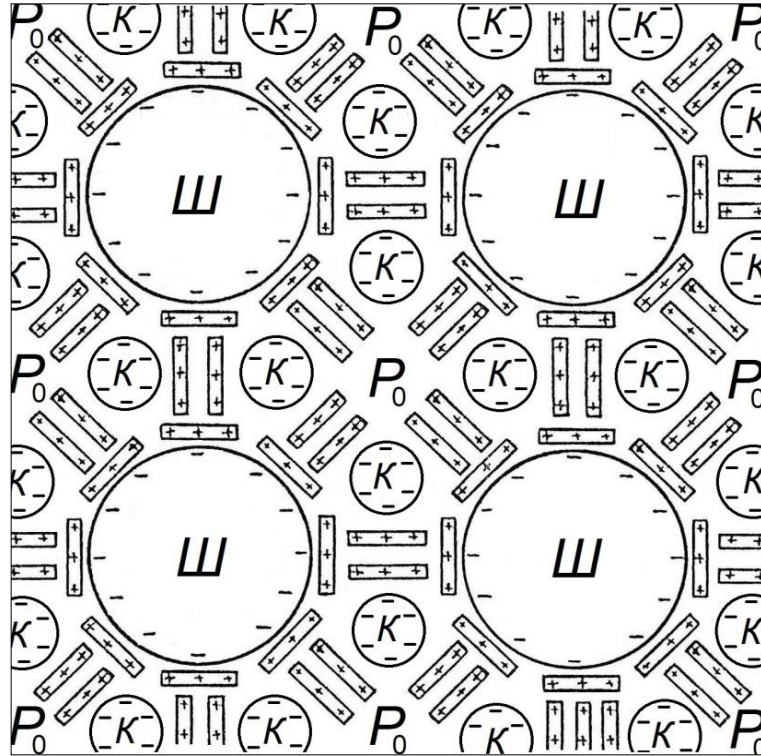
Рис. 3.10 Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю, Ш/(Г+Ш)=0,4 без мікронаповнювача: а – $\times 1000$; б – $\times 2000$; в – $\times 2000$

Додаткове уведення ще однієї нанодисперсної фракції наповнювача – мікронаповнювача з негативним поверхневим зарядом (або застосування поліфракційного наповнювача) призведе до заповнення пор P_1 його частинками (рис. 3.8, *a*), зниження пористості, підвищення водостійкості. Із рис. 3.9, *б* видно, що характер контактів кристалів гіпсу-двогідрату з частинками мікрокремнезему такий же самий, як і з частинками шлаку – кристали орієнтовані паралельно поверхні частинок, а вже від них зростають кристали, орієнтовані нормально до поверхні. Проте пори P_0 ці частинки не заповнюють, тому водостійкість підвищується обмежено.

Уведення нанодисперсної фракції наповнювача з позитивним поверхневим зарядом (нанодисперсного глинозему) призводить до заповнення його частинками пор P_0 (рис. 3.8, *б*). У цьому випадку майже всі торці кристалів гіпсу-двогідрату захищені від впливу води, що забезпечить максимальне збільшення водостійкості каменю. Це підтверджується меншою кількістю пор на ЕМЗ рис. 3.10, *б, в*, а також наявністю на них агрегатів-сферолітів із кристалів гіпсу-двогідрату, які утворились навколо частинок мікронаповнювача як центрів кристалізації.

Таким чином, для підвищення водостійкості будівельного гіпсу доцільно уводити в нього мінеральних добавок-наповнювачів двох фракцій – наповнювача, що має негативний поверхневий заряд, у сполученні з мікро(нано)наповнювачем, що має позитивний поверхневий заряд. Наповнювач як структуроутворюючі частинки забезпечує формування структури гіпсового каменю як композиційного матеріалу, а мікронаповнювач забезпечує заповнення міжзернових пустот між структуроутворюючими частинками щільними агрегатами-сферолітами із кристалів гіпсу-двогідрату. Така структура характеризується максимально можливою кількістю електрогетерогенних контактів, а наповнювач та мікронаповнювач разом забезпечують максимальний захист кристалів гіпсу-двогідрату, особливо їх торцевих граней, від контакту з водою та розчинення.

a)



б)

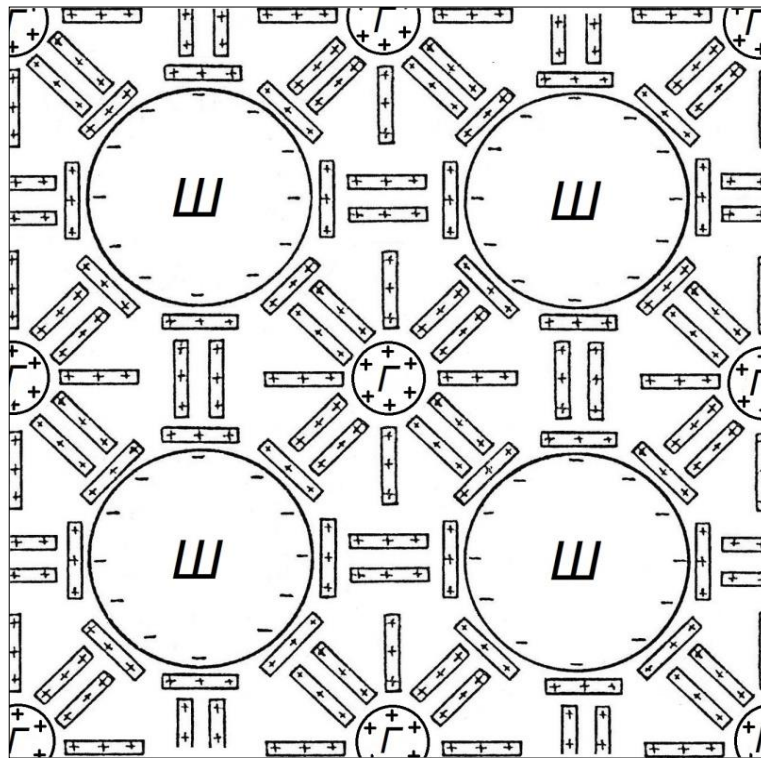
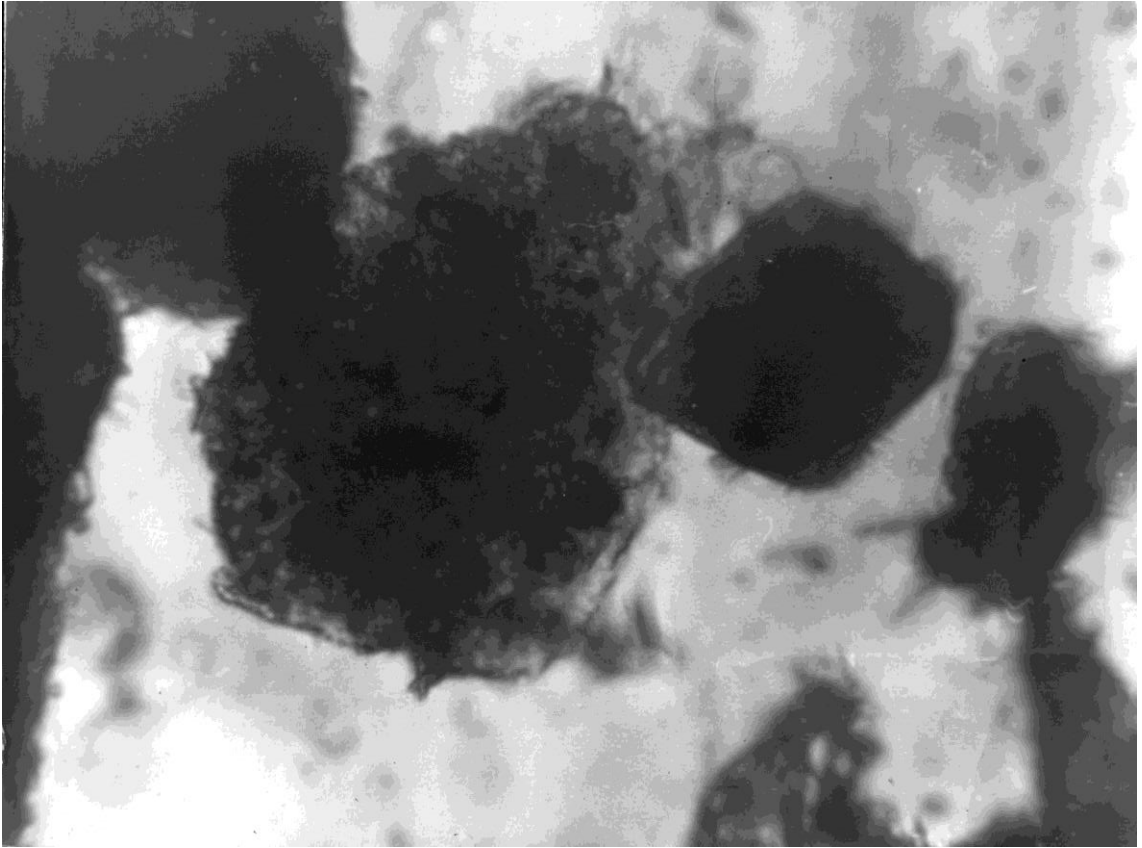


Рис. 3.11. Умовна схема структури гіпсового каменю з наповнювачем – шлаком Ш та нанодисперсними наповнювачами: а – з негативним поверхневим зарядом – мікрокремнеземом К; б – з позитивним поверхневим зарядом – нанодисперсним глиноземом Г

а)



б)

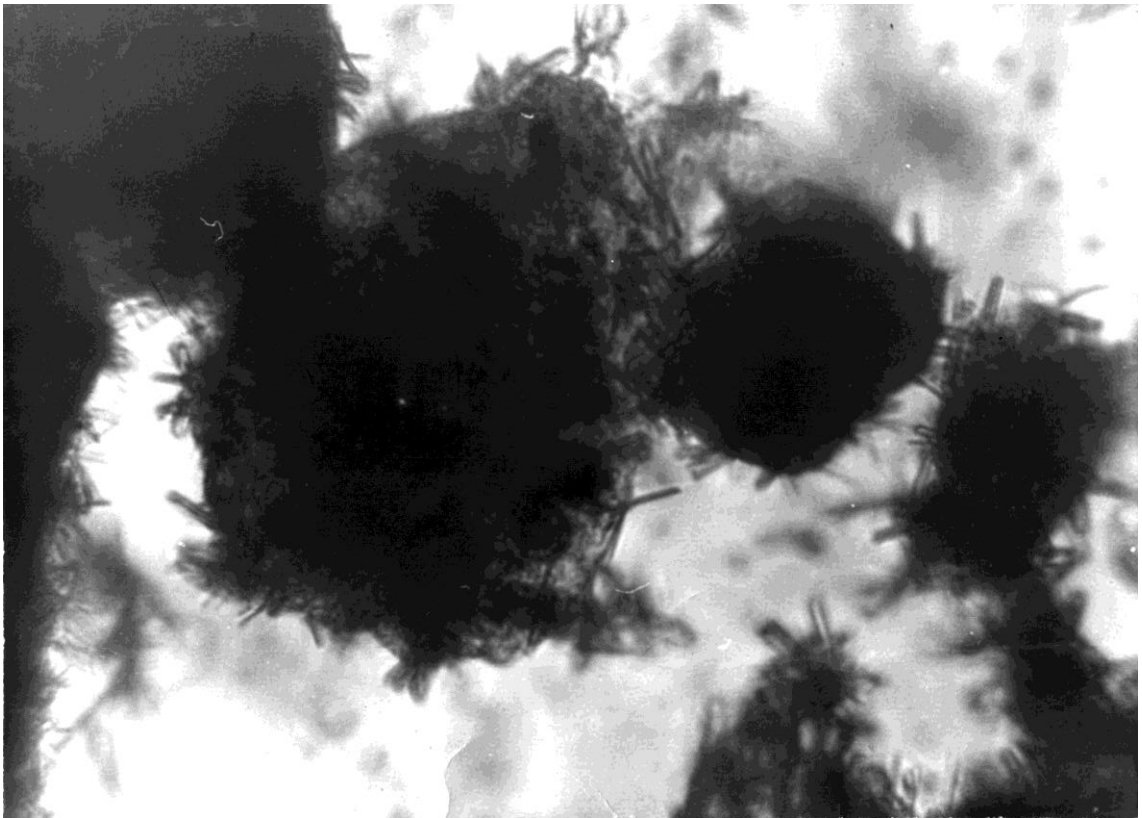


Рис. 3.12 Мікрофотознімки гідrataції гіпсу-півгідрату з добавкою мікрокремнезему через 5 (а) і 20 (б) хвилин після замішування водою; $\times 120$

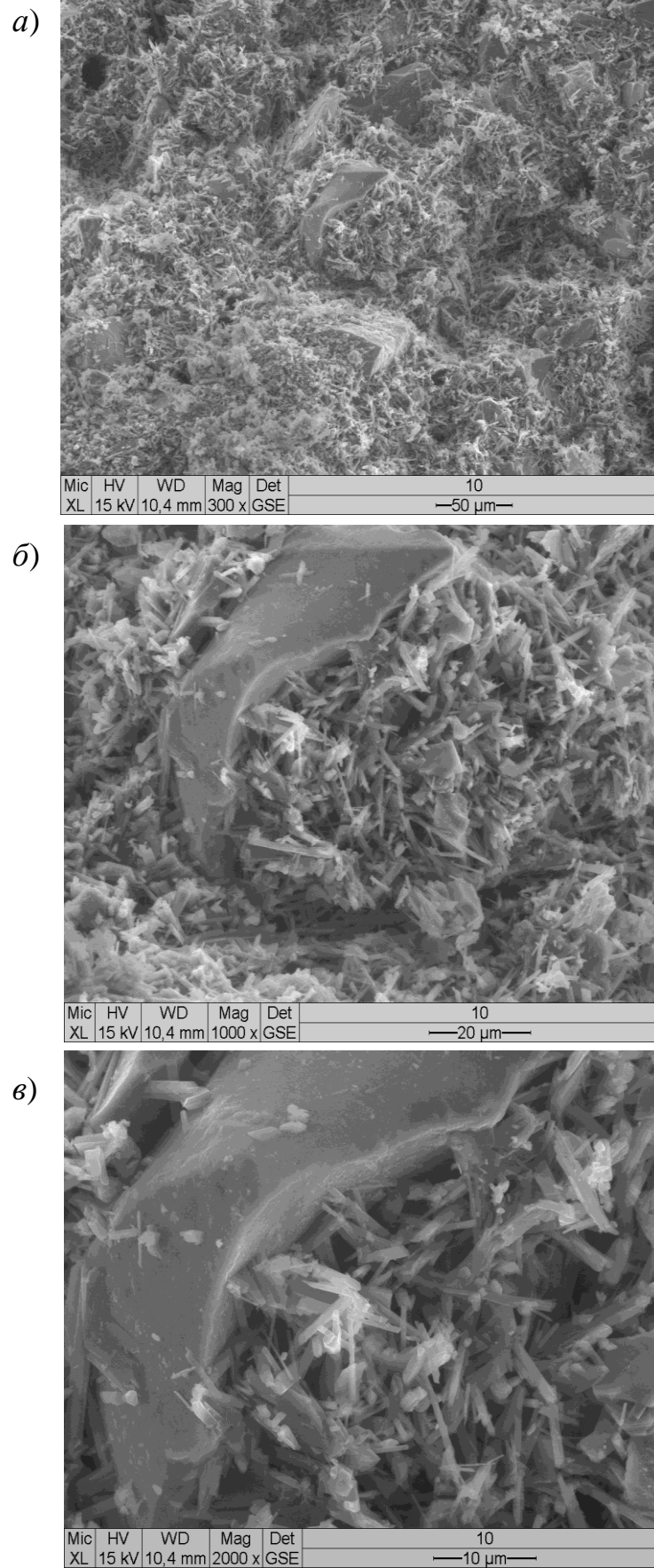


Рис. 3.13. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю Ш/(Г+Ш)=0,4 з мікронаповнювачем – нанодисперсним глиноземом, МН=0,02: а – ×1000; б – 2000; в – ×2000

3.4 Перевірка можливості хімічної взаємодії гіпсу з мінеральними добавками

Перевірку можливості хімічної взаємодії гіпсу з мінеральними добавками здійснено термодинамічним методом за [19; 125].

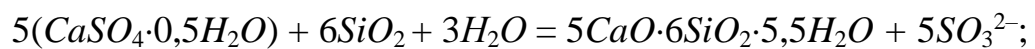
Вихідні дані для термодинамічного аналізу наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вільна енергія Гіббса ΔG хімічних сполук, що можуть брати участь у реакціях гіпса і мінеральних добавок

Сполука	ΔG , ккал/моль	
Гіпс-півгідрат	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	-343,41
Кремнезем (скло)	SiO_2	-202,83
Глинозем	Al_2O_3	-378,2
Вода	H_2O	-56,687
Вапно	CaO	-144,4
Гідросилікат кальцію (тоберморит)	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	-2361,45
Гідроалюмінат кальцію CAH_{10}	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$	-1103,7
Гідроалюмінат кальцію C_3AH_6	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	-1198,4
Гідромоноссульфо-алюмінат кальцію	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	-1859,14
Етрингіт	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	-3643,26
Сульфат-іон	SO_3^{2-}	-116,3

У разі наявності в системі гіпсу-півгідрату та мікрокремнезему можливим може здаватись внаслідок вивільнення із гіпсу вапна утворення гідросилікатів кальцію, наприклад, тобермориту. У цьому випадку мають вивільнюватись і сульфат-іони:

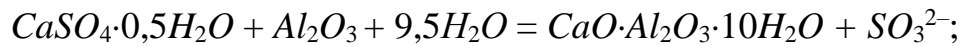


$$\Delta G = -2361,45 + 5 \cdot (-116,3) - 5 \cdot (-343,41) - 6 \cdot (-202,83) - 3 \cdot (-56,687);$$

$$\Delta G = +161,14.$$

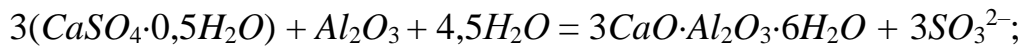
Отже, утворення гідросилікатів кальцію із гіпсу-півгідрату і мікрокремнезему є неможливим. Комплексні солі типу гідросульфосилікатів на відзнаку від гідросульфоалюмінатів невідомі.

У разі наявності в системі гіпсу-двогідрату та нанодисперсного глинозему можливим може здаватись внаслідок вивільнення із гіпсу вапна утворення гідроалюмінатів кальцію CAH_{10} , C_3AH_6 . У цьому випадку також мають вивільнюватись і сульфат-іони:



$$\Delta G = -1103,7 + (-116,3) - (-343,41) - (-378,2) - 9,5 \cdot (-56,687);$$

$$\Delta G = 40,14;$$

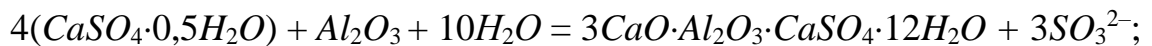


$$\Delta G = -1198,4 + 3 \cdot (-116,3) - 3 \cdot (-343,41) - (-378,2) - 4,5 \cdot (-56,687);$$

$$\Delta G = 116,22.$$

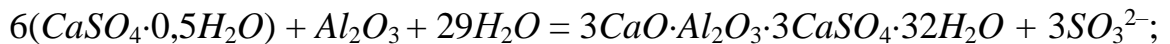
Отже, утворення гідроалюмінатів кальцію із гіпсу-півгідрату та нанодисперсного глинозему є неможливим.

У разі наявності в системі гіпсу-двогідрату та наноглинозему можливим може здаватись внаслідок вивільнення із гіпсу вапна утворення гідросульфоалюмінатів кальцію – гідромоносульфоалюмінату кальцію та еtringіту. У цьому випадку також мають вивільнюватись і сульфат-іони:



$$\Delta G = -1859,14 + 3 \cdot (-116,3) - 4 \cdot (-343,41) - (-378,2) - 10 \cdot (-56,687);$$

$$\Delta G = 110,67;$$



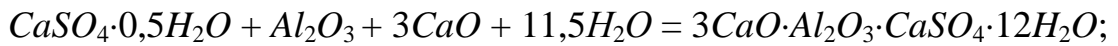
$$\Delta G = -3643,26 + 3 \cdot (-116,3) - 6 \cdot (-343,41) - (-378,2) - 29 \cdot (-56,687);$$

$$\Delta G = 90,42.$$

Отже, утворення гідросульфоалюмінатів кальцію із гіпсу-півгідрату і нанодисперсного глинозему є неможливим.

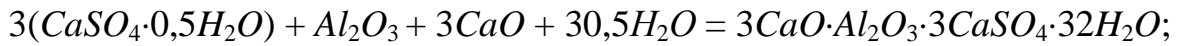
Оскільки доменні гранульовані шлаки можуть містити вільне вапно, або вапно може вивільнюватись із шлакового скла, перевіримо утворення

гідросульфоалюмінатів кальцію у його присутності. Сульфат-іон у цьому випадку не утворюється.



$$\Delta G = -1859,14 - (-343,41) - (-378,2) - 3 \cdot (-144,4) - 11,5 \cdot (-56,687)];$$

$$\Delta G = -52,43;$$



$$\Delta G = -3420,55 - 3 \cdot (-343,41) - (-378,2) - 3 \cdot (-144,4) - 30,5 \cdot (-56,687)];$$

$$\Delta G = 150,03.$$

Отже, у разі присутності у системі вільного вапна шлаку імовірно є утворення із гіпсу-двогідрату та нанодисперсного глинозему гідромоноссульфоалюмінату кальцію. Проте, оскільки його кількість не очікується значною, а морфологія подібна гіпсу, істотного впливу на процеси структуроутворення та формування властивостей гіпсового каменю у порівнянні з впливом частинок самого глинозему не варто очікувати. Утворення етригніту є малоімовірним.

Для гіпсових в'язучих у разі їх модифікації гідравлічними в'язучими для визначення продуктів їх спільної гідратації застосовують фізико-хімічні методи досліджень – рентгенофазовий аналіз, інфрачервону спектроскопію, термічний аналіз [130]. Оскільки хімічна взаємодія між гіпсом-півгідратом не очікується, а кількість ймовірно утворюваного гідросульфоалюмінату кальцію не може бути суттєвою, в цій роботі застосування фізико-хімічних методів не є доцільним.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3

1. Розрахунком визначено абсолютні та рівноважні за $pH = 7$ електроповерхневі потенціали гіпсу-двогідрату, доменного гранульованого шлаку, мікрокремнезему та нанодисперсного глинозему. Для визначення електроповерхневих потенціалів різних граней гіпсу-двогідрату та поверхні нанодисперсного глинозему застосовано стехіометричний склад цих поверхонь.

Підтверджено, що подовжні грані гіпсу-двогідрату мають позитивний поверхневий заряд (потенціалвизначальними іонами є Ca^{2+}), а торцеві грані – негативний (потенціалвизначальні іони SO_4^{2-}), частинки доменного граншлаку та мікрокремнезему – негативний (потенціалвизначальні іони – SiO_4^{4-}), поверхні частинок нанодисперсного глинозему – позитивний (потенціалвизначальні іони – Al^{3+}).

2. Встановлено закономірності утворення міжчасткових контактів в структурі штучного гіпсового каменю з мінеральним добавками.

2.1 Контакти між окремими кристалами гіпсу, що орієнтовані паралельно, є електророгомогенними. В ці контакти через водні прошарки вбудовуються протиіони подвійного електричного шару SO_4^{2-} , які через іон-дипольні взаємодії забезпечують високу міцність цих контактів і гіпсового каменю в сухому стані. Проте внаслідок водонасичення за рахунок розбавлення протиіонів осмотичним тиском води відбувається розуцільнення електрогетерогенних контактів, що і визначає низьку водостійкість гіпсу.

2.2 Контакти між торцевою і подовжньою гранями кристалів гіпсу-двогідрату є електрогетерогенними. Вони є міцними і водсотійкими навіть за наявності водних прошарків між кристалами. Довільне утворення таких контактів підтверджується відомою схильністю гіпсу під час гідратації до утворення сферолітів і дендритів, в яких і реалізується електрогетерогенний контакт між подовжніми і поперечними гранями кристалів двогідрату. Проте у звичайному гіпсовому камені таких кристалів небагато в вони не визначають його фізико-механічних і гідрофізичних властивостей.

2.3 Електрогетерогенні контакти між частинками доменного гранульованого шлаку (мікрокремнезему) та гіпсом-двогідратом утворюються через подовжні грані кристалів гіпсу, а між частинками нанодисперсного глинозему та гіпсом-двогідратом – через торцеві грані кристалів гіпсу. Такі контакти є міцними і водсотійкими навіть за наявності водних прошарків у них. Крім того, частинки нанодисперсного глинозему є підкладкою для

зростання від них кристалів гіпсу-двогідрату та утворенню щільних сферолітів. Для гіпсу вони є добавкою – кристалічною затравкою.

3. В результаті моделювання структури гіпсового каменю з мінеральними добавками з урахуванням електроповерхневих зарядів частинок шлаку та нанодисперсного глинозему та електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що для підвищення водостійкості будівельного гіпсу доцільно вводити в нього наповнювач з негативним поверхневим зарядом і мікронаповнювач з позитивним поверхневим зарядом. Вони забезпечують формування щільної структури гіпсового каменю як композиційного матеріалу з максимально можливою кількістю електрогетерогенних контактів, в якій кристали гіпсу-двогідрату, особливо їх торцеві грані, максимально захищені від контакту з водою та розчинення.

4. В результаті термодинамічного аналізу системи гіпс-півгідрат – кремнезем та гіпс-півгідрат – глинозем встановлено, що їх безпосередня взаємодія з утворенням гідросилікатів кальцію, гідро алюмінатів кальцію, гідросульфоалюмінатів кальцію малоімовірна.

В присутності доменного гранульованого шлаку у разі наявності в ньому вільного вапна імовірним є утворення з гіпсу-двогідрату та нанодисперсного глинозему гідромоносульфоалюмінату кальцію. Проте, оскільки його кількість не очікується значною, а морфологія подібна гіпсу, істотного впливу на процеси структуроутворення та формування властивостей гіпсового каменю у порівнянні з впливом частинок самого глинозему очікувати не варто.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

З ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ ГІПСУ

ПОЛІФРАКЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ

4.1 Залежність міцності та водостійкості штучного гіпсового каменю від вмісту мінеральної добавки-наповнювача – шлаку доменного гранульованого меленого

Досліджено залежність впливу водотвердого відношення на рухливість за віскозіметром Суттарда суміші будівельного гіпсу марки Г-4 і шлаку доменного гранульованого меленого «Азовсталь» з відносним вмістом $\text{Ш}/(\text{Г}+\text{Ш}) = 0,4$. Результати дослідження наведено у табл. 4.1 і на рис. 4.1.

Таблиця 4.1

Результати дослідження залежності рухливості за Суттардом D_c від водотвердого відношення суміші будівельного гіпсу марки Г-4 і шлаку доменного гранульованого меленого з відносним вмістом $\text{Ш}/(\text{Г}+\text{Ш}) = 0,4$

$\text{Ш}/(\text{Г}+\text{Ш})$	$\text{В}/(\text{Г}+\text{Ш})$	D_c , мм
0,4	0,24	140
	0,36	160
	0,48	180
	0,60	208

Із табл. 4.1 і рис. 4.1 видно, що залежність рухливості за віскозіметром Суттарда від водотвердого відношення суміші будівельного гіпсу і шлаку є майже функціональною ($R^2 = 0,976$).

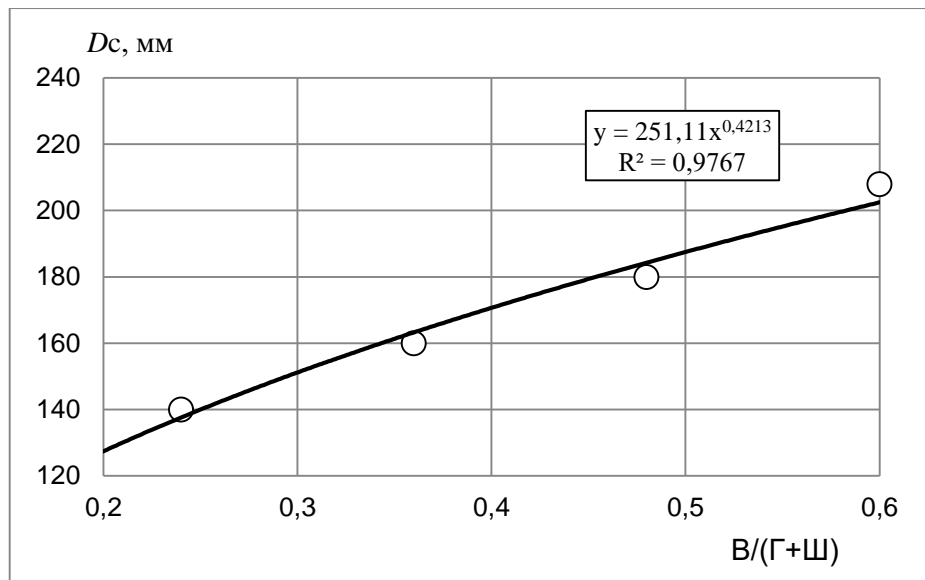


Рис. 4.1 Залежність рухливості за Суттардом D_c від водотвердого відношення суміші будівельного гіпсу марки Г-4 і шлаку доменного гранульованого меленого з відносним вмістом $Ш/(Г+Ш) = 0,4$

Досліджено залежності міцності та водостійкості штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою-наповнювачем – шлаком доменним гранульованим меленим (гіпсошлакового каменю) від водотвердого відношення та відносного вмісту шлаку. Результати дослідження для гіпсу марки Г-4, шлаку доменного гранульованого меленого «Азовсталь» у віці 7 діб наведено у табл. 4.2 і на рис. 4.2–4.4.

Із рис. 4.2 видно, що міцність гіпсошлакового каменю у сухому стані f залежить від водотвердого відношення аналогічно закону водоцементного відношення майже зворотно пропорційно.

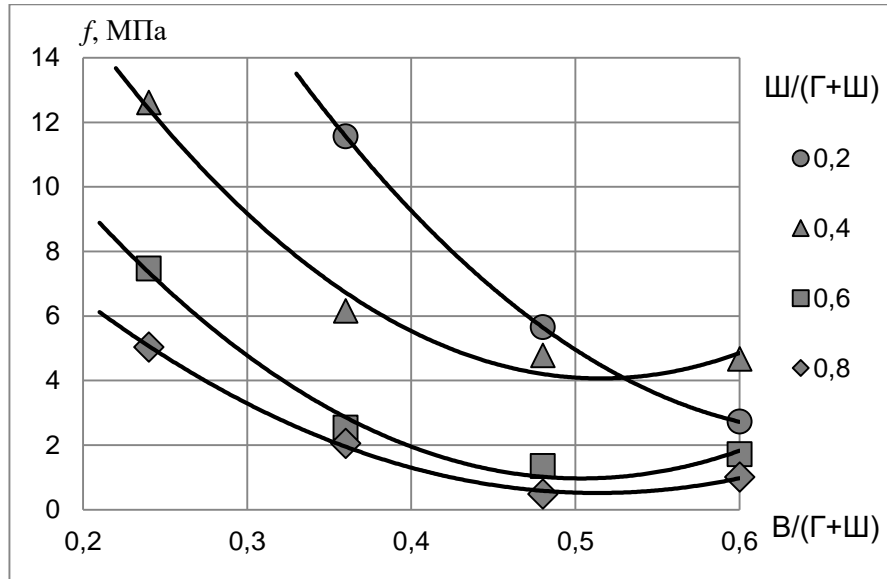
Таблиця 4.2

Результати дослідження залежності міцності на стиск у сухому f і водонасиченому f_w стані та коефіцієнта розм'якшення K_p гіпсошлакового каменю від відносного вмісту шлаку $\text{Ш}/(\Gamma+\text{Ш})$ і водотвердого відношення $\text{В}/(\Gamma+\text{Ш})$

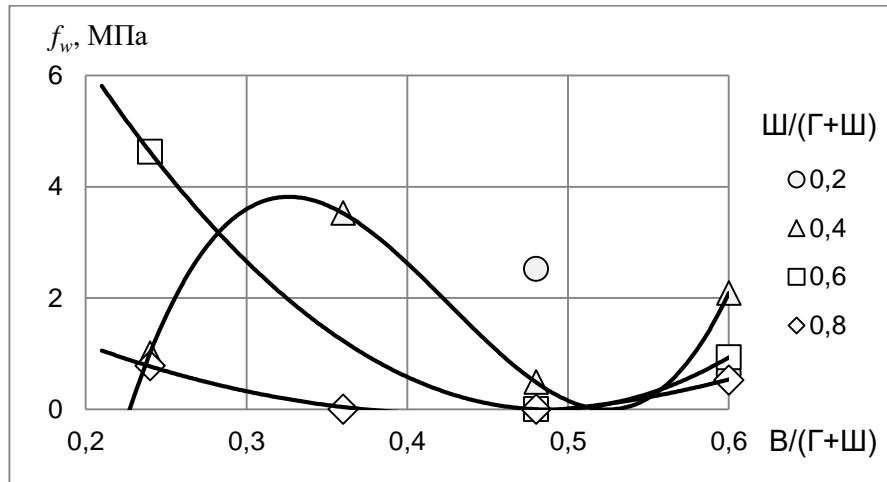
$\frac{\text{Ш}}{\Gamma + \text{Ш}}$	Показники фізико-механічних властивостей та водостійкості для $\text{В}/(\Gamma+\text{Ш})$											
	f , МПа				f_w , МПа				K_p			
	0,6	0,48	0,36	0,24	0,6	0,48	0,36	0,24	0,6	0,48	0,36	0,24
0	4,2	7,9			2,3	1,5			0,54	0,19		
0,2	2,7	5,7	11,6		0,6	2,5			0,23	0,45		
0,4	4,7	4,8	6,2	12,6	2,1	0,5	3,5	1,0	0,45	0,10	0,57	0,08
0,6	1,7	1,3	2,5	7,5	0,9	0		4,6	0,54	0		0,62
0,8	1,0	0,5	2,1	5,0	0,5	0	0	0,8				

Залежність міцності у водонасиченому стані f_w від водотвердого відношення має аналогічний характер крім складу з вмістом шлаку 0,4, для якого залежність є хвилеподібною з екстремумом за водотвердого відношення 0,32. Хвилеподібними є також залежності коефіцієнту розм'якшення K_p від водотвердого відношення. Такі залежності подібні залежностям, наведеним на рис. 1.4.

а)



б)



в)

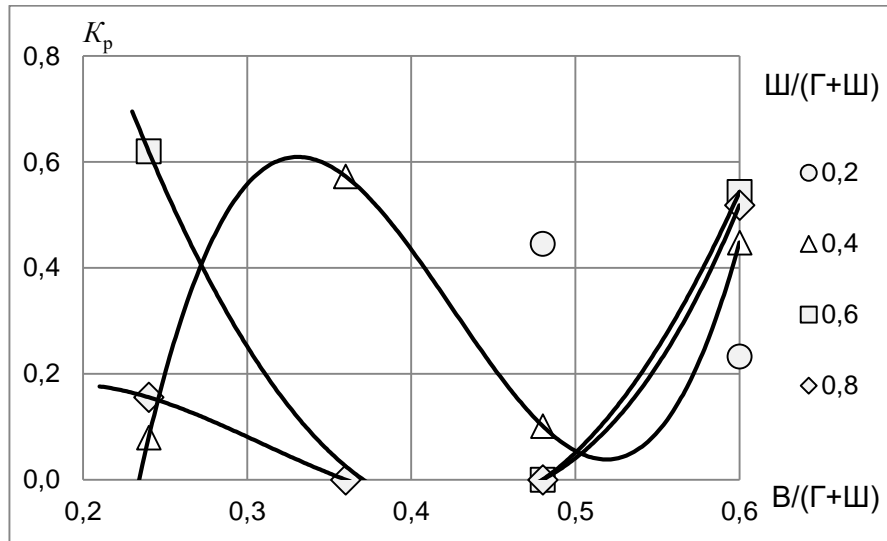
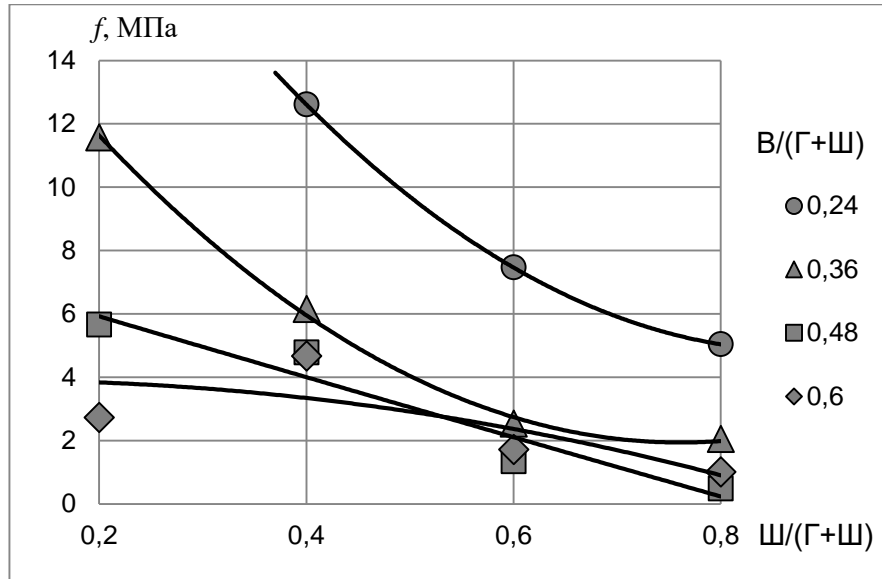
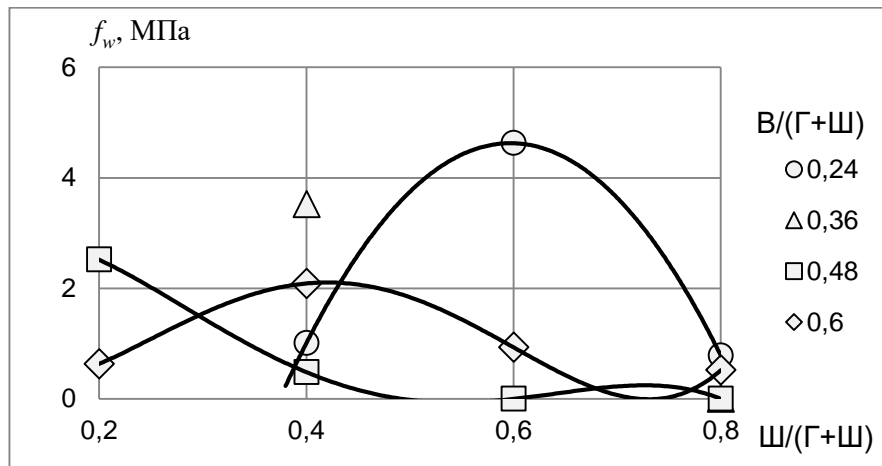


Рис. 4.2 Залежність міцності на стиск у сухому f (а) та водонасиченому f_w (б) стані та коефіцієнту розм'якшення K_p (в) гіпсошлакового каменю від водотвердого відношення $B/(\Gamma+B)$ за різного відносного вмісту шлаку $\text{Ш}/(\Gamma+\text{Ш})$

a)



б)



в)

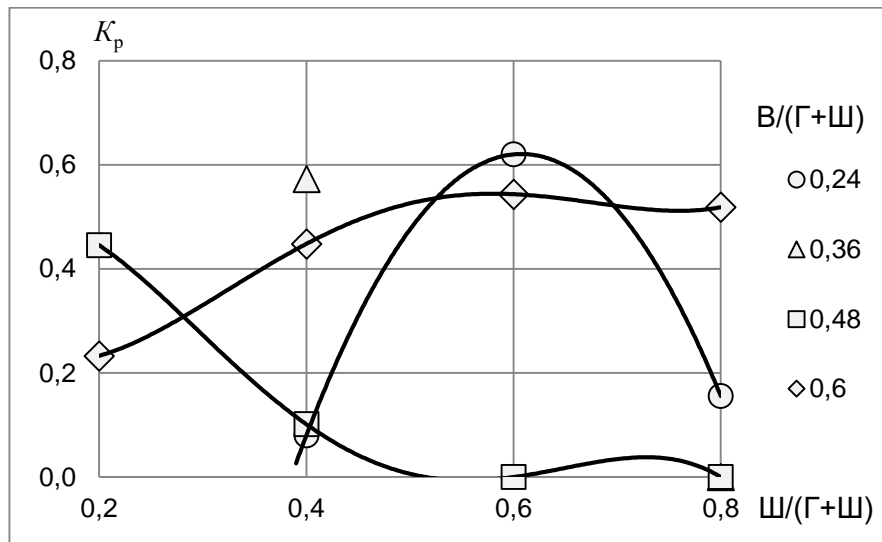
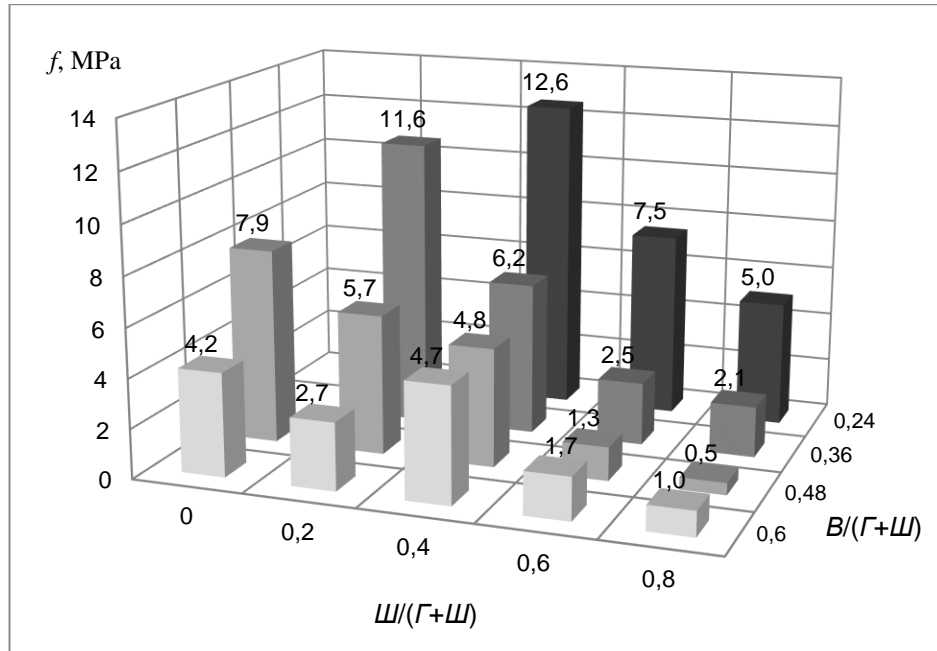
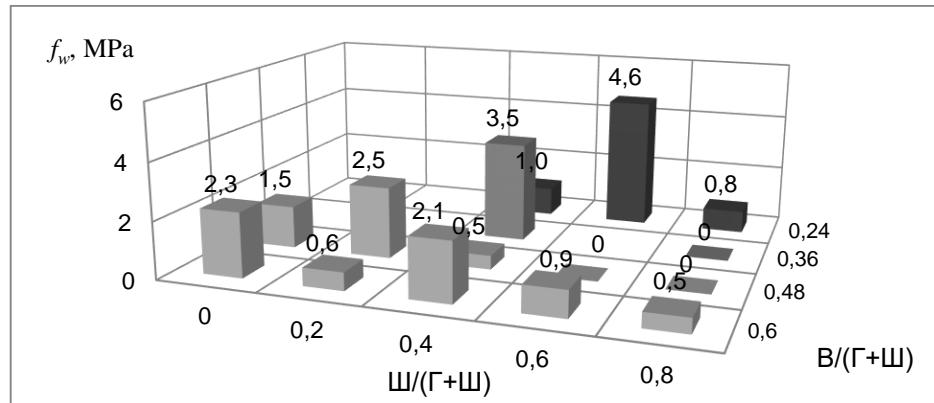


Рис. 4.3 Залежність міцності на стиск у сухому f (a) та водонасиченому f_w (б) стані та коефіцієнту розм'якшення K_p (в) гіпсошлакового каменю від відносного вмісту шлаку $\frac{\text{Ш}}{\text{Г}+\text{Ш}}$ за різного водотвердого відношення $\frac{\text{В}}{\text{Г}+\text{В}}$

а)



б)



в)

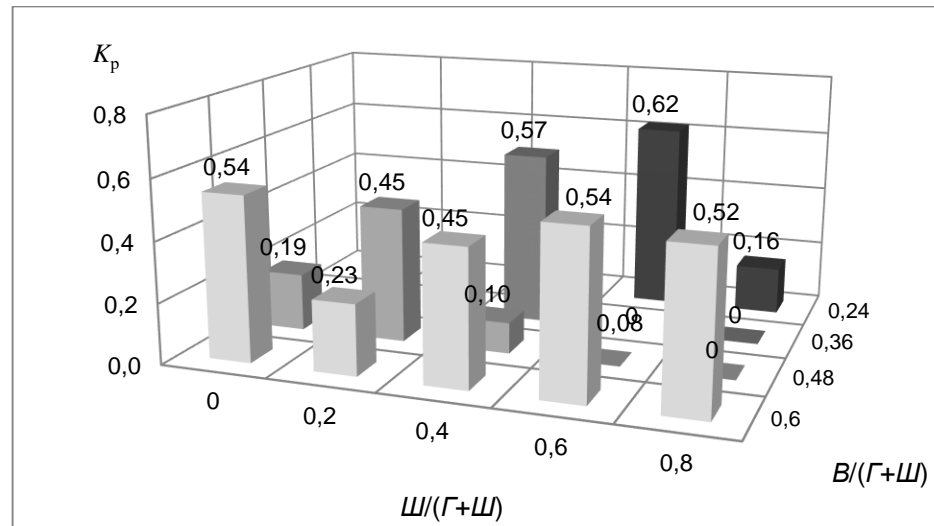


Рис. 4.4 Залежність міцності на стиск в сухому f (а) та водонасиченому f_w (б) стані та коефіцієнту розм'якшення K_p (в) гіпсошлакового каменю від відносного вмісту шлаку $\text{Ш}/(\Gamma+\text{Ш})$ та водотвердого відношення $\text{В}/(\Gamma+\text{В})$

Із рис. 4.3 видно, що міцність гіпсошлакового каменю у сухому стані залежить від відносного вмісту шлаку також майже зворотно пропорційно.

Залежність міцності у водонасиченому стані f_w та коефіцієнту розм'якшення K_p від відносного вмісту шлаку також є хвилеподібними, подібними залежностям, наведеним на рис. 1.4.

Це узгоджується з висновками [29; 71] про те, що водостійкість гіпсу з мінеральними добавками залежить від товщини прошарків гіпсу-двогідрату між частинками мінеральних наповнювачів. Максимальна водостійкість забезпечується у разі утворення найбільш щільних упаковок кристалів гіпсу-двогідрату у прошарках та відповідності фактичної величини коефіцієнту розсушення частинок мінерального наповнювача гіпсом-двогідратом η його оптимальній величині $\eta_{\text{опт}}$.

Такими, що відповідають цим умовам та які забезпечили високу міцність та максимальні водостійкість можна вважати склади з відносним вмістом шлаку Ш/(Г+Ш) і водотвердим відношенням В/(Г+Ш) (0,4;0,35, $f = 6,2$ МПа; $K_p = 0,57$) і (0,6; 0,28; $f = 7,5$ МПа; $K_p = 0,62$), перший з яких і обрано для подальших досліджень.

4.2 Вологісні деформації штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого

Для доведення припущення про внесок у низьку водостійкість гіпсу розклинювального впливу води у контактах між окремими кристалами і частинками в його структурі досліджено відносну лінійну вологісну деформацію від водонасичення (набухання) ε_w у м/м штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого. Результати дослідження наведені на рис. 4.5–4.8 і в табл. 4.3. Для порівнянності результатів постійним було забезпечено водогіпсове відношення $V/G = 0,35$.

Таблиця 4.3

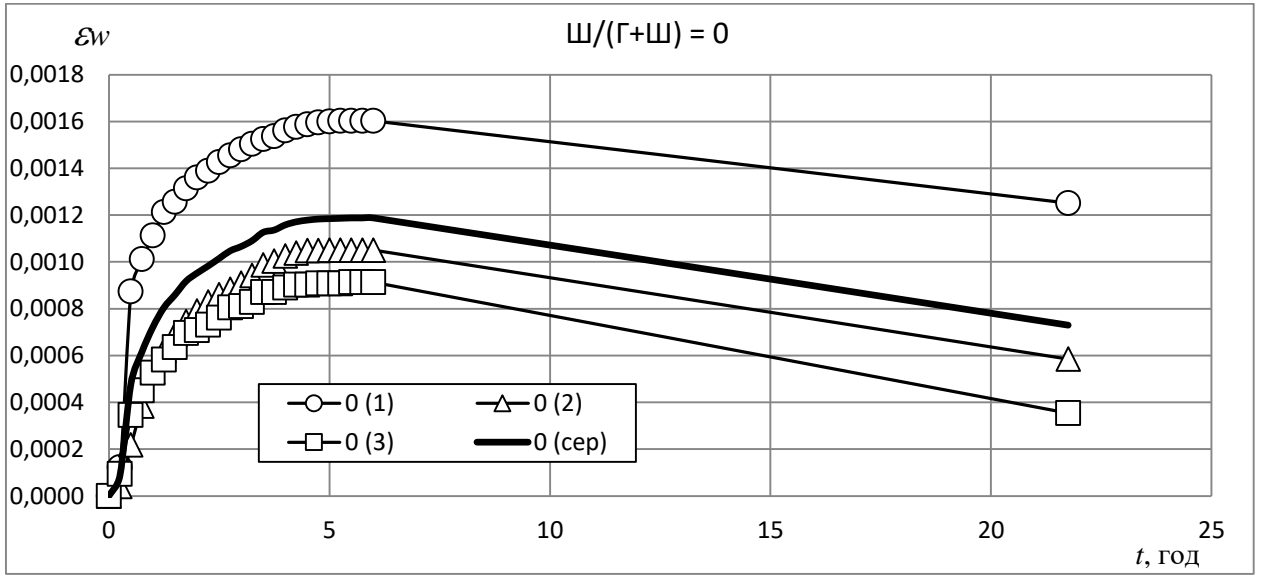
Максимальні вологісні деформації ε штучного гіпсового каменю з різним відносним вмістом мінеральної добавки шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Г+Ш)

№	$\frac{B}{\Gamma}$	$\frac{\text{Ш}}{\Gamma + \text{Ш}}$	$\frac{B}{\Gamma + \text{Ш}}$	Відносна вологісна деформація зразків ε_w , м/м						ε_{wcep} , м/м
К	0,35	0	0,35	0,64020	0,78047	1,60285	1,05040	0,91300	1,12973	1,01937
1		0,09	0,32	0,59156	0,43218	0,27623				0,43332
2		0,17	0,29	0,54071	0,39653	0,54162	0,96342	0,91690	0,78600	0,69081
3		0,23	0,27	1,12251	0,72981	0,67662				0,84298
4		0,29	0,25	0,75382	0,38879	0,29888				0,48050
5		0,33	0,23	0,35869	0,32983	0,76449				0,34426

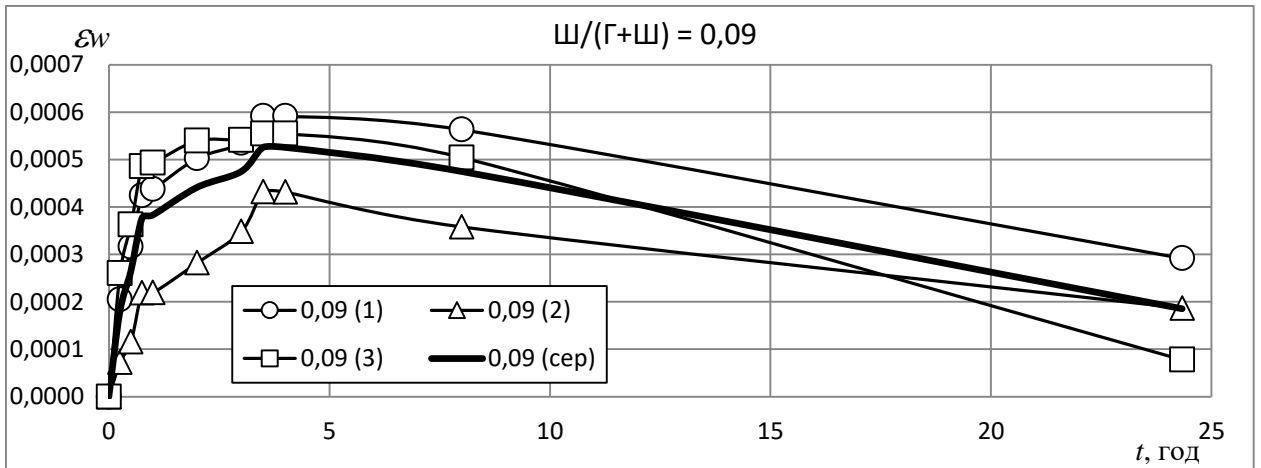
Із рис. 4.5–4.7 і табл. 4.3 видно, що після занурення зразків у воду одразу починається збільшення їх довжини внаслідок вологісної деформації – набухання. Деформація розвивається протягом 3–5 годин, після чого досягає максимальної величини і майже одразу починає знижуватись.

Із рис. 4.7–4.8 і табл. 4.3 видно, що величина вологісної деформації залежить від вмісту мінеральної добавки шлаку доменного гранульованого меленого. Максимальна деформація спостерігається у гіпсового каменю без мінеральної добавки. Зі збільшенням вмісту шлаку відносна деформація знижується. Проте це зниження має не лінійний характер, а хвилеподібний аналогічно залежностям міцності й водостійкості від вмісту шлаку (п. 4.1).

a)



б)



в)

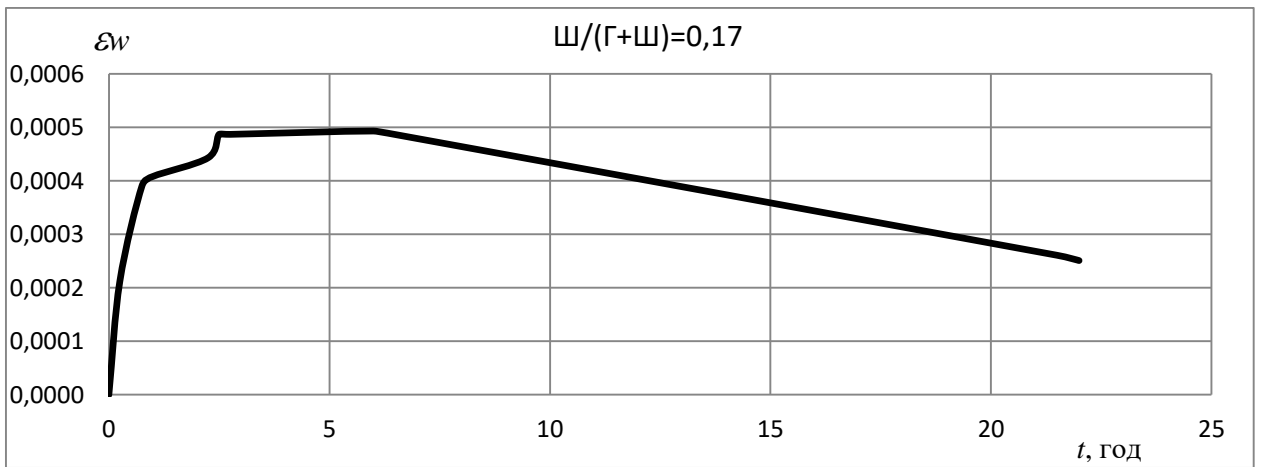
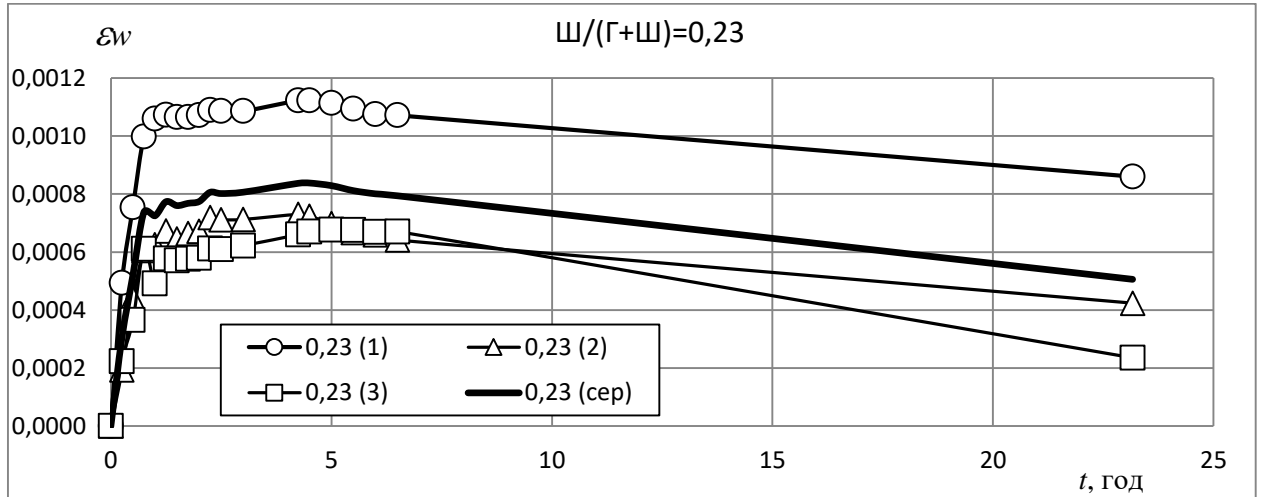
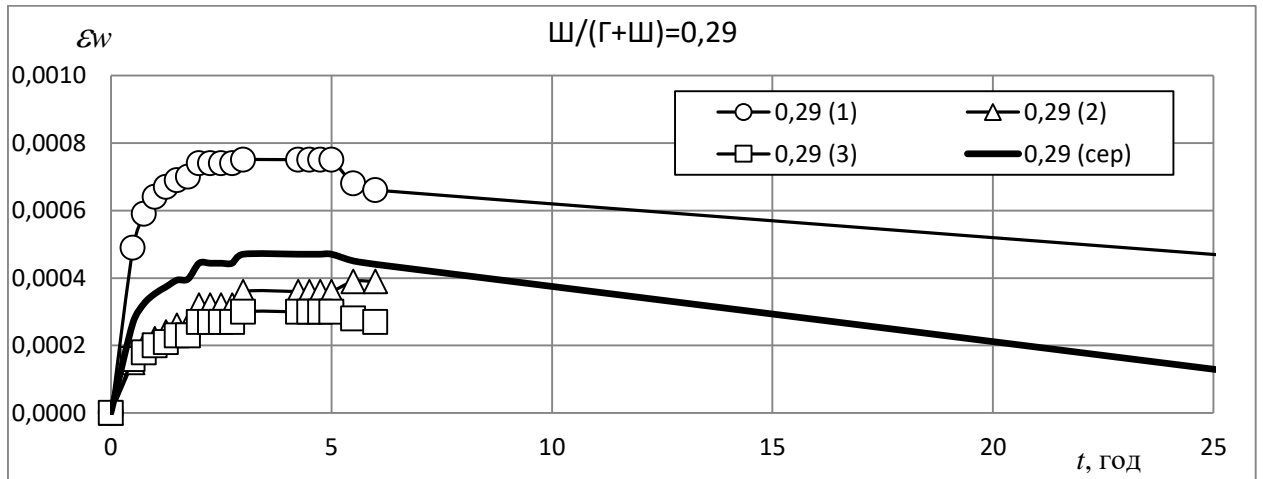


Рис. 4.5 Залежність від часу t вологісної деформації ε штучного гіпсового каменю з відносним вмістом мінеральної добавки шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Γ +Ш): а – 0; б – 0,09; в – 0,17

а)



б)



в)

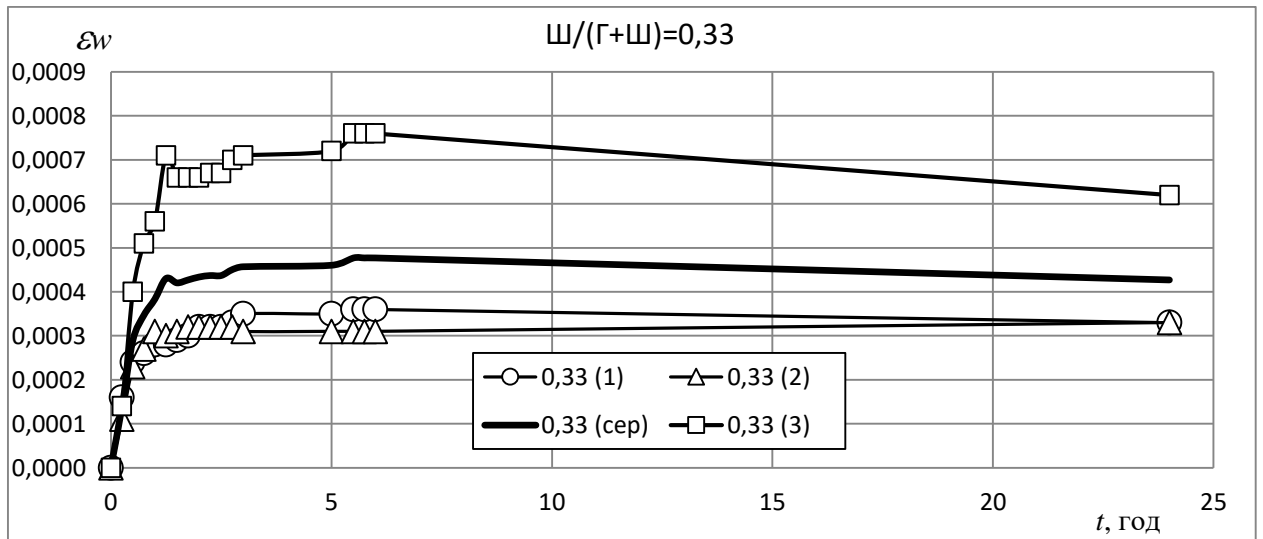


Рис. 4.6 Залежність від часу t вологісної деформації ε штучного гіпсового каменю з відносним вмістом мінеральної добавки шлаку доменного гранульованого меленого $\text{Ш}/(\Gamma+\text{Ш})$: а – 0,23; б – 0,29; в – 0,33

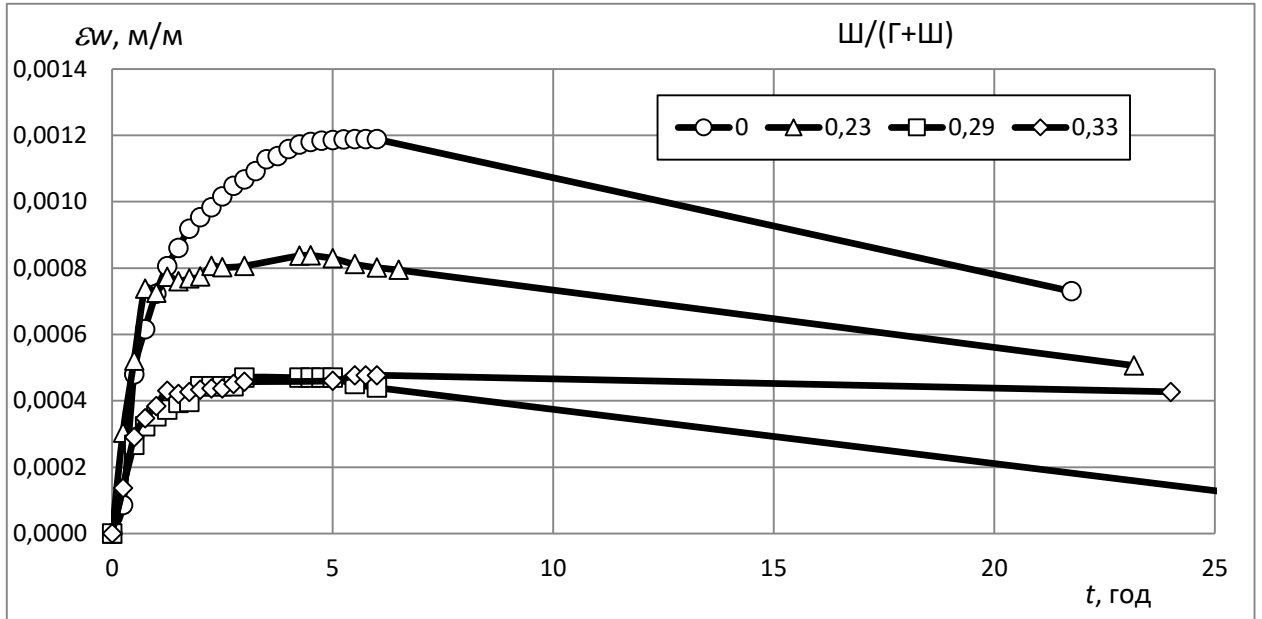


Рис. 4.7 Залежність від часу t вологісної деформації ε штучного гіпсового каменю з різним відносним вмістом мінеральної добавки шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Г+Ш)

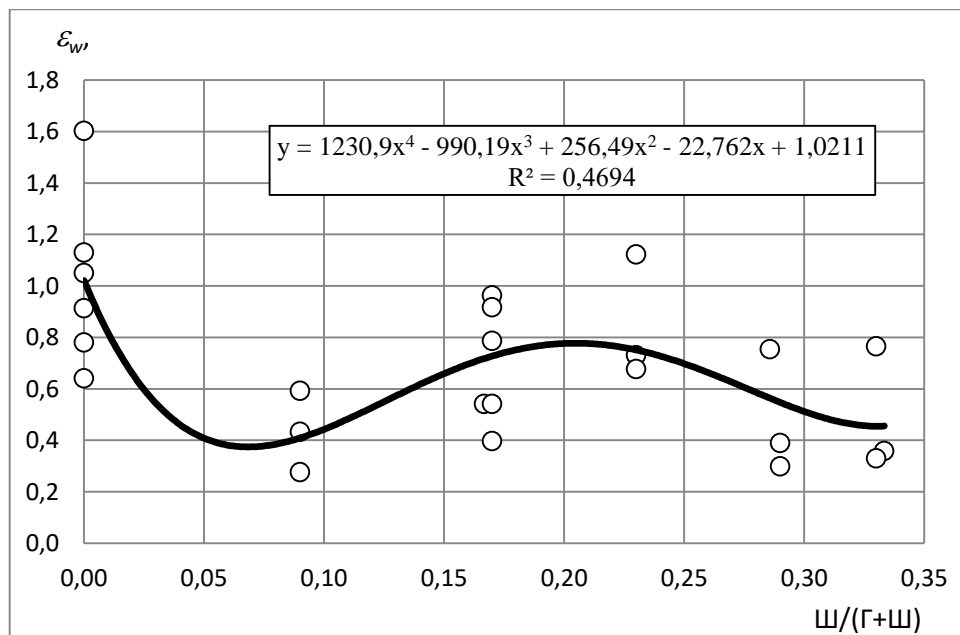


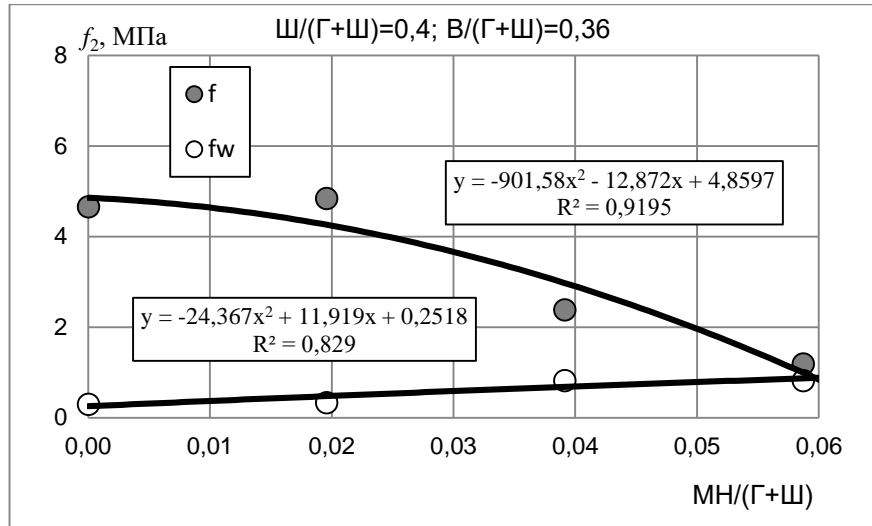
Рис. 4.8 Залежність максимальної вологісної деформації ε штучного гіпсового каменю від відносного вмісту мінеральної добавки шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Г+Ш)

Із рис. 4.7–4.8 і табл. 4.3 видно, що мінімальні вологісні деформації спостерігаються у штучного гіпсового каменю з відносним вмістом шлаку Ш/(Г+Ш) 0,05–0,1 та понад 0,27. Це узгоджується з характером залежностей водостійкості штучного гіпсового каменю від відносного вмісту шлаку (рис. 4.1, 4.2) та підтверджує припущення про внесок у низьку водостійкість гіпсу розклинювального впливу води у контактах між окремими кристалами і частинками в його структурі. Отже, величини вологісних деформацій штучного гіпсового каменю є додатковими показниками його водостійкості.

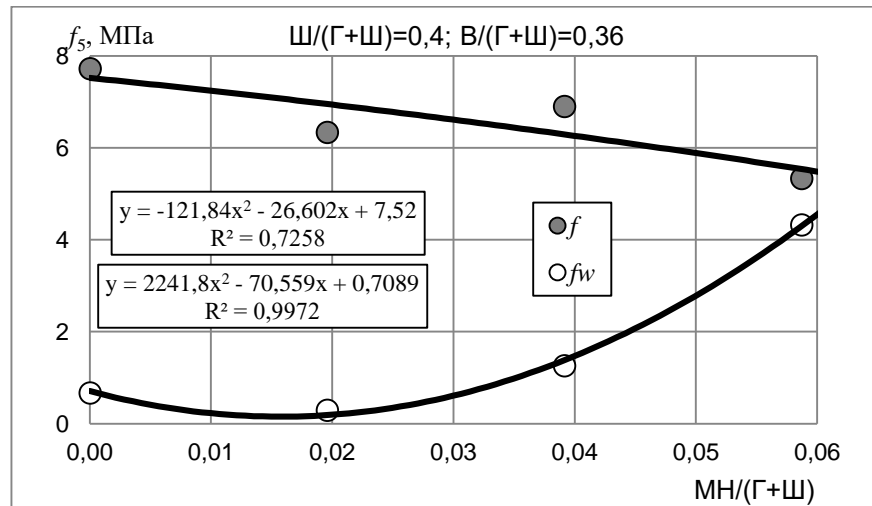
4.3 Залежність міцності та водостійкості штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку від вмісту нанодисперсної мінеральної добавки

Досліджено залежності міцності та водостійкості штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою-наповнювачем – шлаком доменним гранульованим меленим та нанодисперсними мінеральними добавками (гіпсошлакового каменю) від відносного вмісту нанодисперсної мінеральної добавки – нанодисперсного глинозему та мікрокремнезему. Результати дослідження для нанодисперсного глинозему, гіпсу марки Г-4, шлаку доменного гранульованого меленого «Азовсталь» наведено у табл. 4.4 і на рис. 4.9, а для мікрокремнезему, гіпсу марки Г-7, шлаку доменного гранульованого меленого «Запоріжсталь» – у табл. 4.4 і на рис. 4.10.

a)



б)



в)

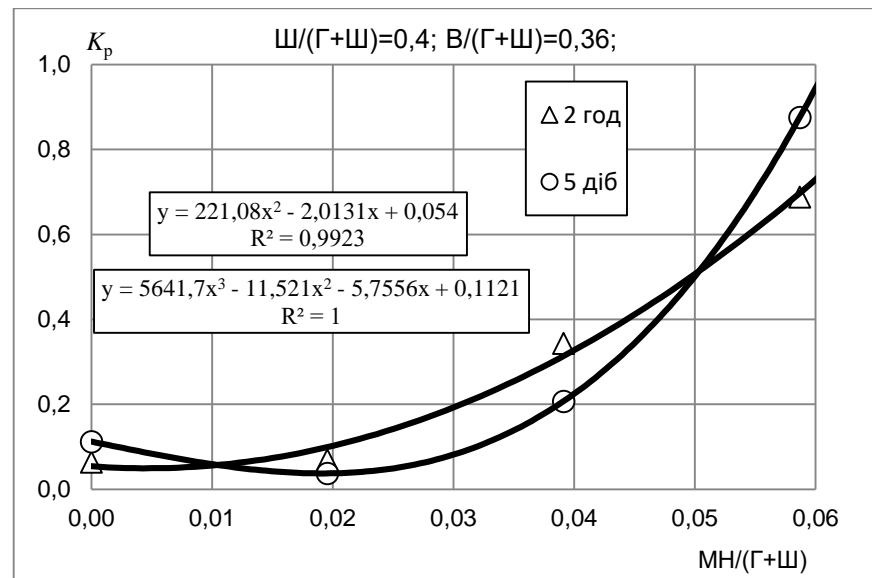
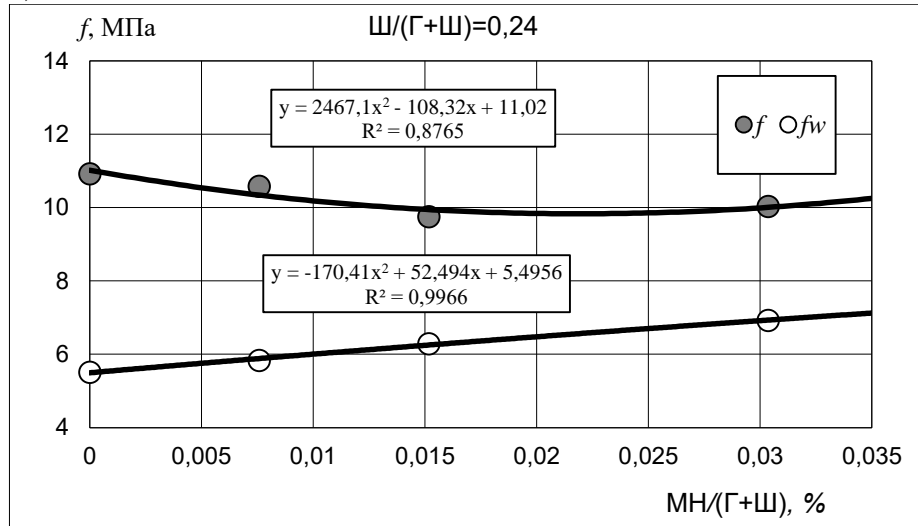
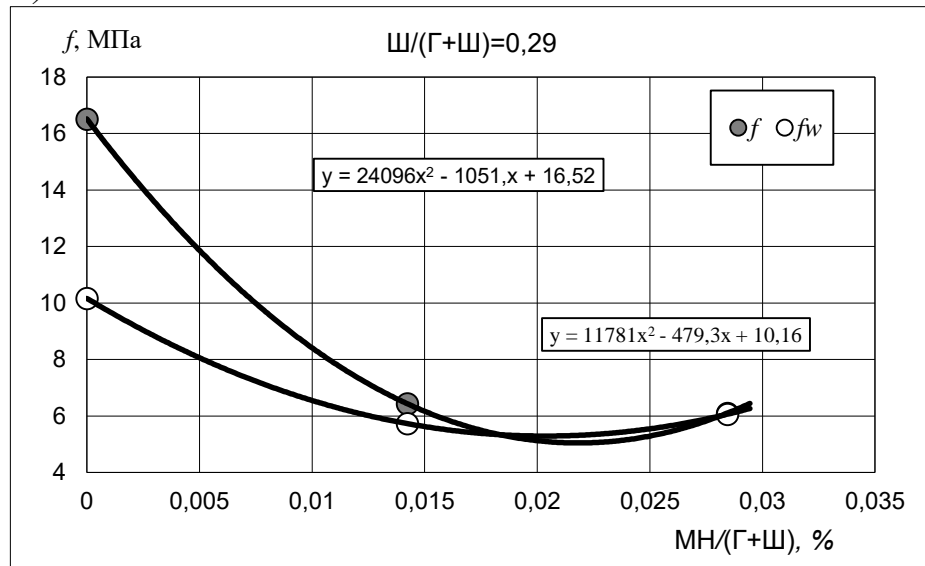


Рис. 4.9 Залежність міцності на стиск в сухому f (a) і водонасиченому f_w (б) стані та коефіцієнту розм'якшення K_p (в) гіпсошлакового каменю від вмісту нанодисперсного глинозему $MH/(\Gamma+Ш)$ у віці 2 годин (f_2) і 5 діб (f_5) за відносного вмісту шлаку 0,4 і водотвердого відношення 0,36

a)



б)



в)

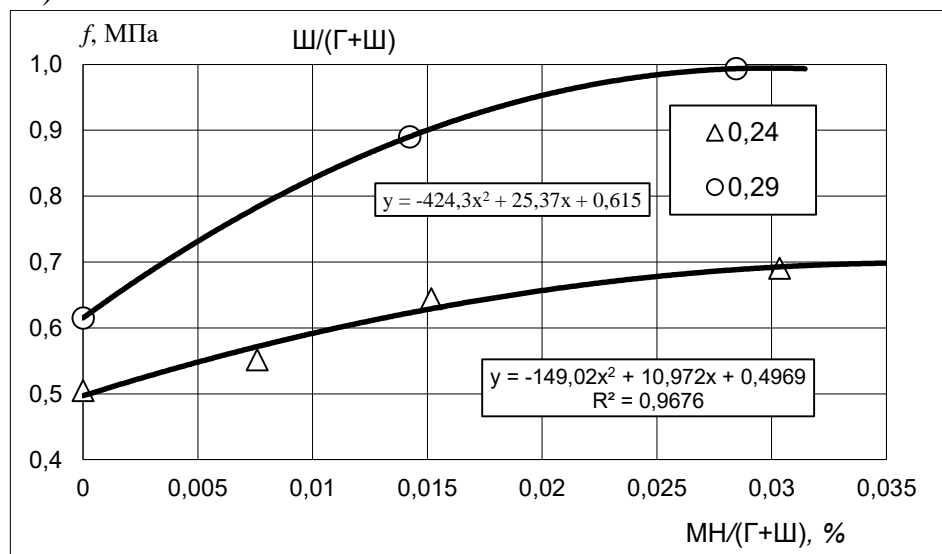


Рис. 4.10 Залежність міцності на стиск в сухому f і водонасиченому f_w стані (а, б) та коефіцієнту розм'якшення K_p (в) гіпсошлакового каменю від вмісту мікрокремнезему $MH/(\Gamma+Ш)$ зв різного відносного вмісту шлаку $Ш/(\Gamma+Ш)$

Таблиця 4.4

Результати дослідження залежності міцності на стиск у сухому f і водонасиченому f_w стані та коефіцієнта розм'якшення K_p гіпсошлакового каменю від відносного вмісту нанодисперсного глинозема та мікрокремнезему МН/(Г+Ш)

МН	Ш/(Г+Ш)	В/(Г+Ш)	МН/(Г+Ш)	f , МПа	f_w , МПа	K_p
Нано-дисперсний глинозем	0,4	0,36	0	7,7	0,67	0,09
			0,020	6,3	0,30	0,05
			0,039	6,9	1,27	0,18
			0,059	5,3	4,33	0,81
Мікро-кремнезем	0,24	0,27	0	10,9	5,5	0,50
		0,29	0,080	10,6	5,8	0,55
		0,35	0,015	9,8	6,3	0,64
		0,40	0,030	10	6,9	0,69
	0,29	0,25	0	16,5	10,2	0,62
			0,014	6,4	5,7	0,89
			0,028	6,1	6,1	0,99

Із табл. 4.4 і рис. 4.9 видно, що у гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсною мінеральною добавкою з підвищенням відносного вмісту нанодисперсного глинозему МН/(Г+Ш) з 0 до 0,06 міцність на стиск f дещо знижується від 7,7 до 5,3 МПа, а міцність на стиск у водонасиченому стані f_w підвищується від 0,7 до 4,3 МПа. Отже, показник водостійкості – коефіцієнт розм'якшення K_p підвищується від 0,1 до 0,81.

Із табл. 4.4 і рис. 4.10 видно, що у гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсною мінеральною добавкою мікрокремнезему з відносним вмістом шлаку

$Ш/(Г+Ш) = 0,24$ з підвищенням відносного вмісту мікрокремнезему $МН/(Г+Ш)$ від 0 до 0,03 міцність на стиск f знижується від 10,9 до 10 МПа, а міцність на стиск у водонасиченому стані f_w підвищується від 5,5 до 6,9 МПа. Отже, показник водостійкості – коефіцієнт розм'якшення підвищується від 0,5 до 0,7.

У випадку відносного вмісту шлаку $Ш/(Г+Ш) = 0,29$ з підвищенням відносного вмісту мікрокремнезему $МН/(Г+Ш)$ від 0 до 0,03 міцність на стиск f знижується від 16,5 до 6,1 МПа, а міцність на стиск у водонасиченому стані f_w знижується від 10,2 до 6,4 МПа. Отже, показник водостійкості – коефіцієнт розм'якшення K_p підвищується від 0,62 до 1.

Таким чином додаткове уведення у гіпс з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого нанодисперсних мінеральних добавок нанодисперсного глинозему або мікрокремнезему не призводить до підвищення міцності штучного гіпсошлакового каменю та навіть може обумовити її певне зниження. Проте його міцність у водонасиченому стані підвищується, що забезпечує суттєве підвищення водостійкості – коефіцієнт розм'якшення збільшується від 0,6 до 0,8 та навіть до 1.

Викладене підтверджує наведені у п. 3.3 теоретичні уявлення про те, що уведення нанодисперсних наповнювачів призводить до збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі штучного каменю за рахунок заповнення пор їх частинками, як наведено на рис. 3.5 і 3.8: нанодисперсного глинозему з позитивним поверхневим зарядом – пор P_0 , мікрокремнезему з негативним поверхневим зарядом – пор P_1 .

4.4 Співвідношення міцності на стиск і розтяг штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсного глинозему

Досліджено залежності міцності на стиск f і розтяг f_t штучного гіпсового каменю та їх співвідношення f/f_t від вмісту мінеральної добавки-наповнювача – шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсного мінерального наповнювача. Результати дослідження для гіпсу марки Г-4, шлаку доменного гранульованого меленого «Азовсталь», нанодисперсного мінерального наповнювача – нанодисперсного глинозему наведено у табл. 4.5 і на рис. 4.11–4.13, а для гіпсу марки Г-7, шлаку доменного гранульованого меленого «Запоріжсталь», нанодисперсного мінерального наповнювача мікрокремнезему – у табл. 4.6 і на рис. 4.14.

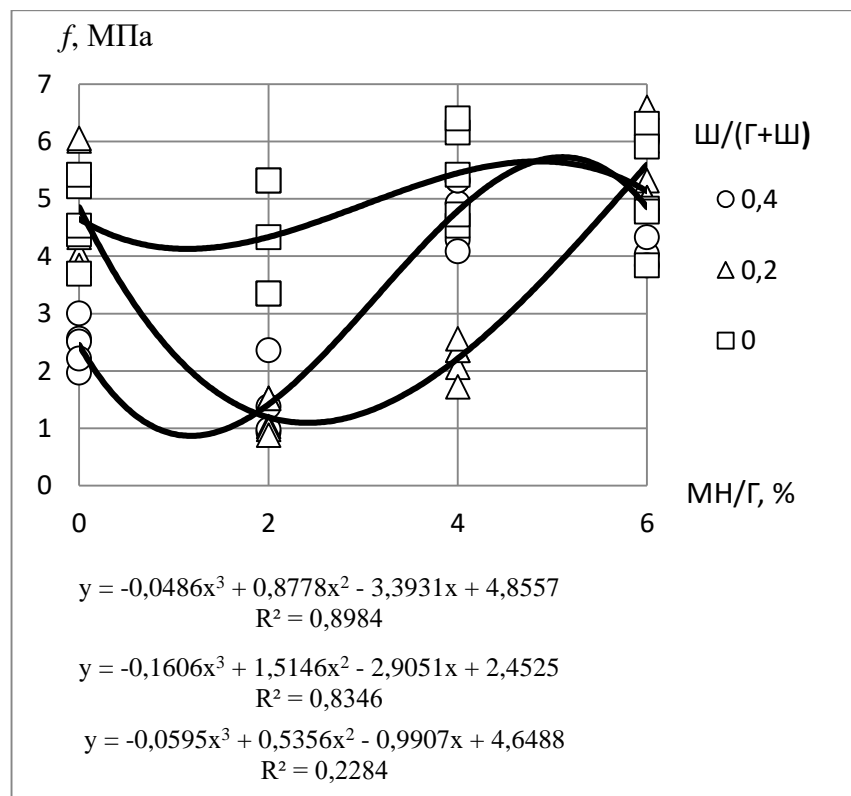


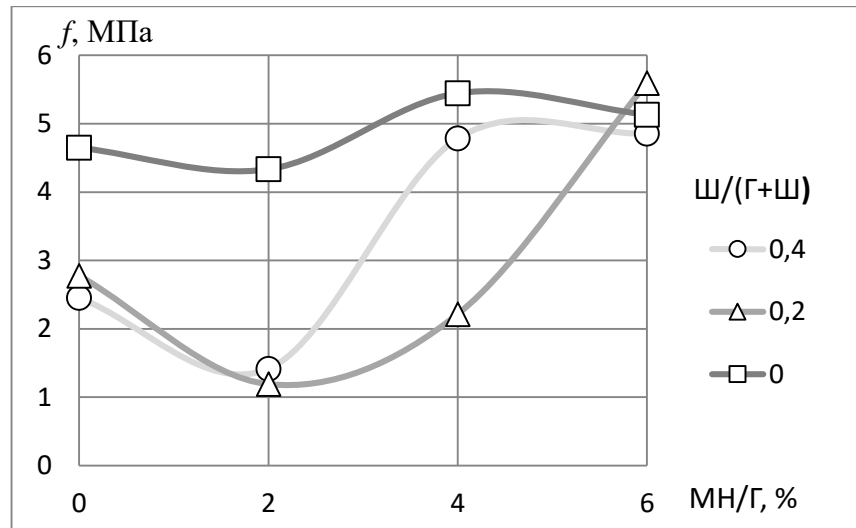
Рис. 4.11 Залежність границі міцності на стиск f штучного гіпсового каменю з відносним вмістом шлаку доменного гранульованого меленого $Ш/(Г+Ш)$ 0, 0,2 і 0,4 від вмісту нанодисперсного глинозему $МН/Г+Ш$

Таблиця 4.5

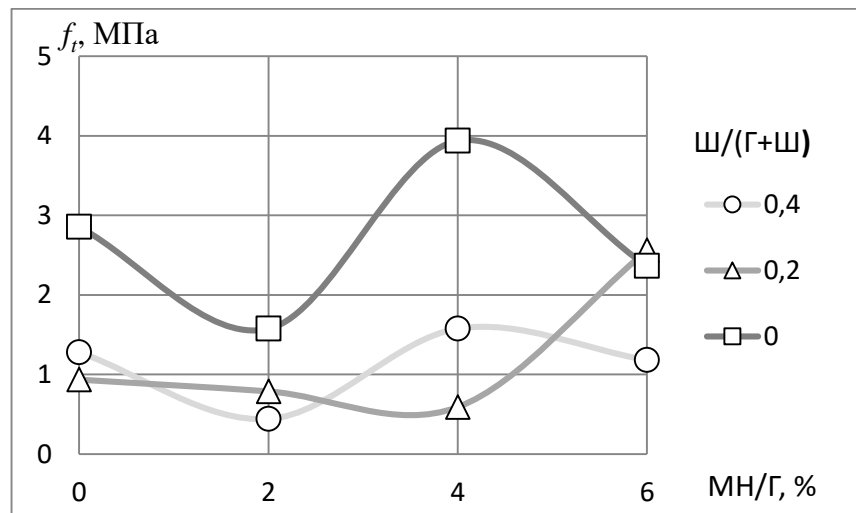
Результати дослідження залежності міцності на стиск f і розтяг при розколюванні f_t та співвідношення між ними f/f_t штучного гіпсового каменю від відносного вмісту добавки шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Г+Ш) та вмісту нанодисперсного глинозему МН/Г, %

Ш/(Г+Ш)	МН/Г, %	МН/(Г+Ш)	f , МПа	f_t , МПа	f_t / f
0,4	0	0	2,45	1,28	0,52
	2	0,012	1,42	0,44	0,31
	4	0,024	4,79	1,58	0,33
	6	0,036	4,86	1,18	0,24
0,2	0	0	2,78	0,94	0,34
	2	0,016	1,19	0,79	0,66
	4	0,032	2,22	0,59	0,27
	6	0,048	5,59	2,56	0,46
0	0	0	4,65	2,86	0,61
	2	0,020	4,33	1,58	0,36
	4	0,040	5,45	3,94	0,72
	6	0,060	5,13	2,36	0,46

а)



б)



в)

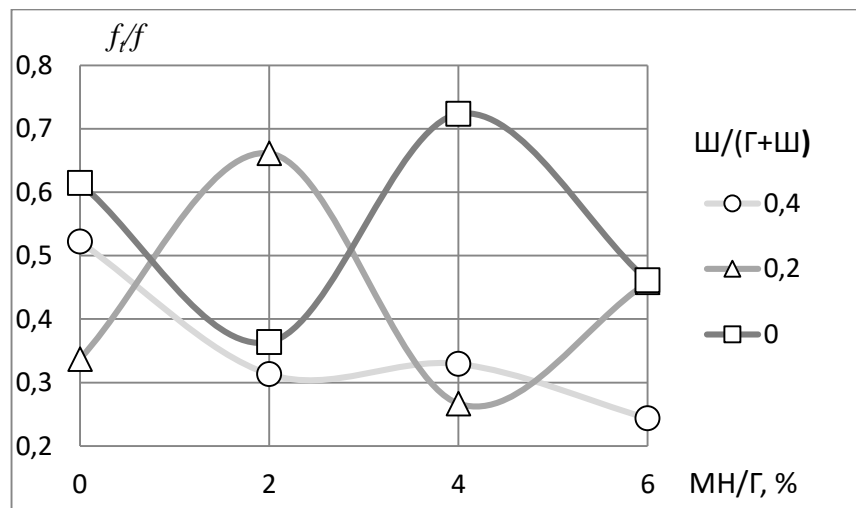
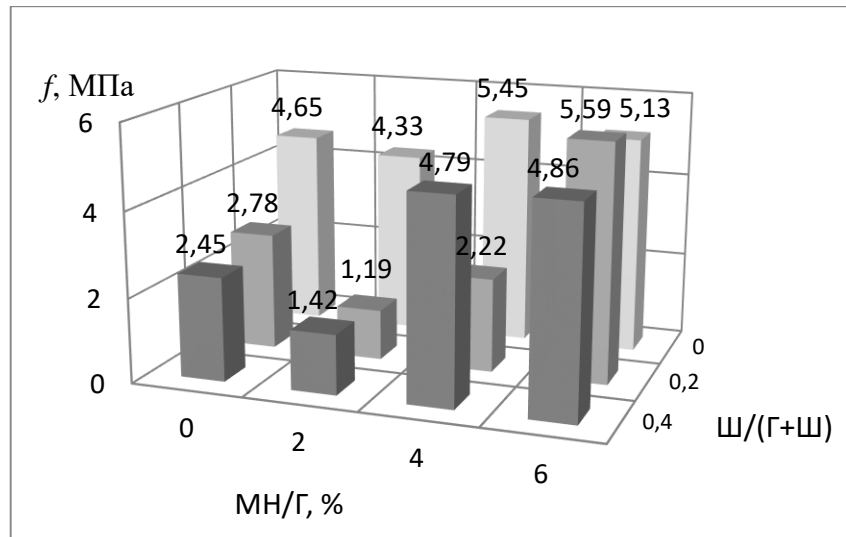
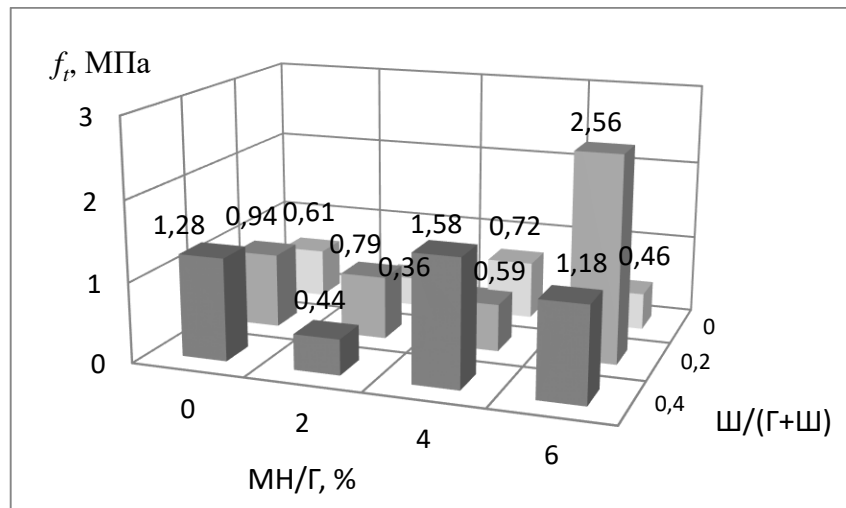


Рис. 4.12 Залежність границі міцності на стиск f (а) і розтяг (б) та співвідношення між ними f_t/f штучного гіпсового каменю з відносним вмістом шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Г+Ш) 0, 0,2 і 0,4 від вмісту нанодисперсного глинозему MN/G

а)



б)



в)

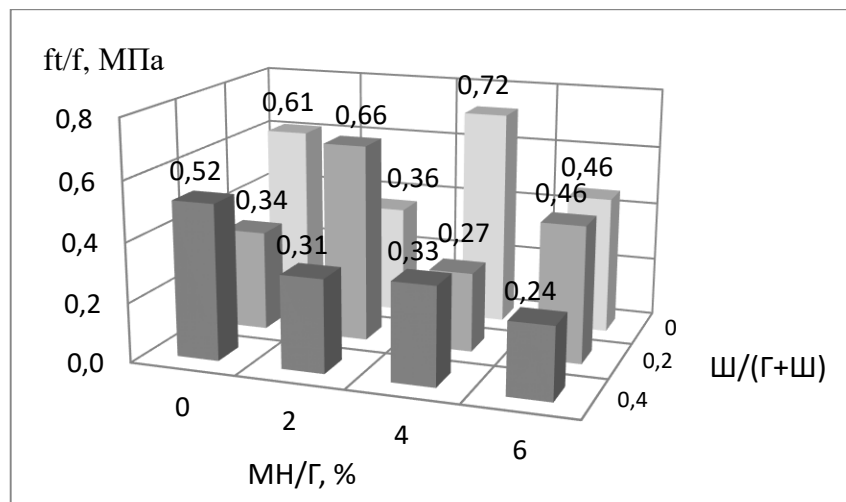


Рис. 4.13 Залежність границі міцності на стиск f (а) і розтяг (б) та співвідношення між ними f_t / f (в) штучного гіпсового каменю з відносним вмістом шлаку доменного гранульованого меленого Ш/(Г+Ш) 0, 0,2 і 0,4 від вмісту нанодисперсного глинозему МН/Г

Із табл. 4.5 і рис. 4.11–4.13 видно, що у штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсною мінеральною добавкою з підвищенням відносного вмісту нанодисперсного глинозему МН/Г з 0 до 6 % міцність на стиск f підвищується від 2,45–4,65 до 4,86–5,59 МПа, а міцність на розтяг при розколюванні залишається майже на тому ж самому рівні 0,94–2,86 (за МН/Г = 0) – 1,18–2,56 МПа (МН/Г = 6 %). Відношення міцності на розтяг до міцності на стиск дещо знижується від 0,34–0,61 до 0,24 – 0,46. При цьому залежності мають дещо хвилеподібний характер аналогічно залежностям, наведеним на рис. 4.2, 4.3, 4.8.

Таблиця 4.6

Результати дослідження залежності міцності на стиск f і розтяг при згині f_t та співвідношення між ними гіпсошлакового каменю від відносного вмісту нанодисперсного глинозема та мікрокремнезему МН/(Г+Ш)

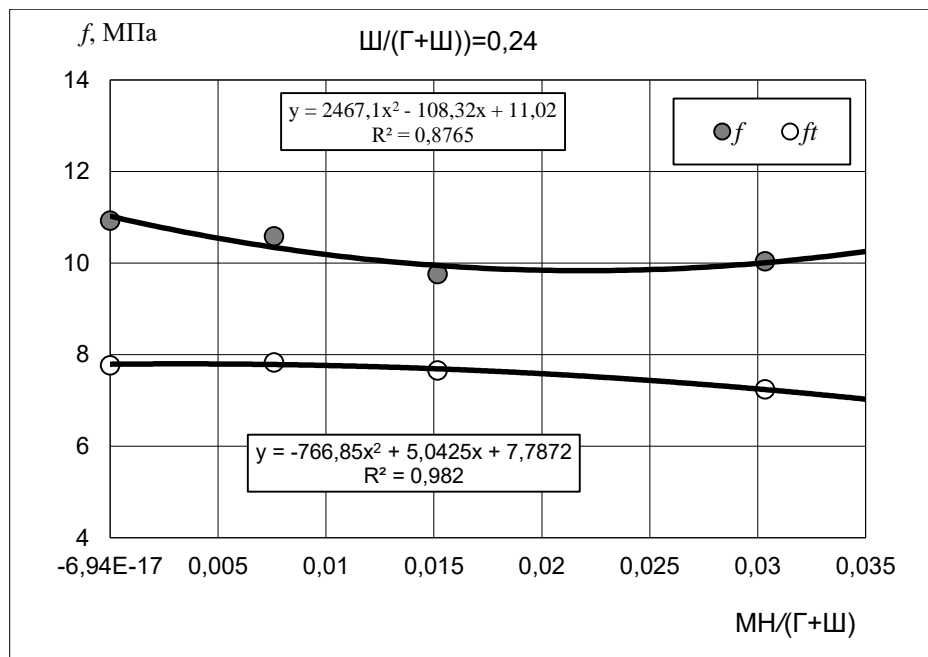
Ш/(Г+Ш)	В/(Г+Ш)	МН/(Г+Ш)	f , МПа	f_t , МПа	f_t/f
0,24	0,27	0	10,9	7,8	0,71
	0,29	0,080	10,6	7,8	0,74
	0,35	0,015	9,8	7,7	0,78
	0,40	0,030	10	7,2	0,72
0,29	0,25	0	16,5	5,2	0,31
		0,014	6,4	4,2	0,65
		0,028	6,1	3,9	0,65

Із табл. 4.6 і рис. 4.14 видно, що у штучного гіпсового каменю з мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого та нанодисперсною мінеральною добавкою мікрокремнезему з підвищенням відносного вмісту мікрокремнезему МН/(Г+Ш) з 0 до 0,03 міцність на стиск f дещо знижується від 10,9–16,5 до 6,1–10,0 МПа, а міцність на розтяг при згині

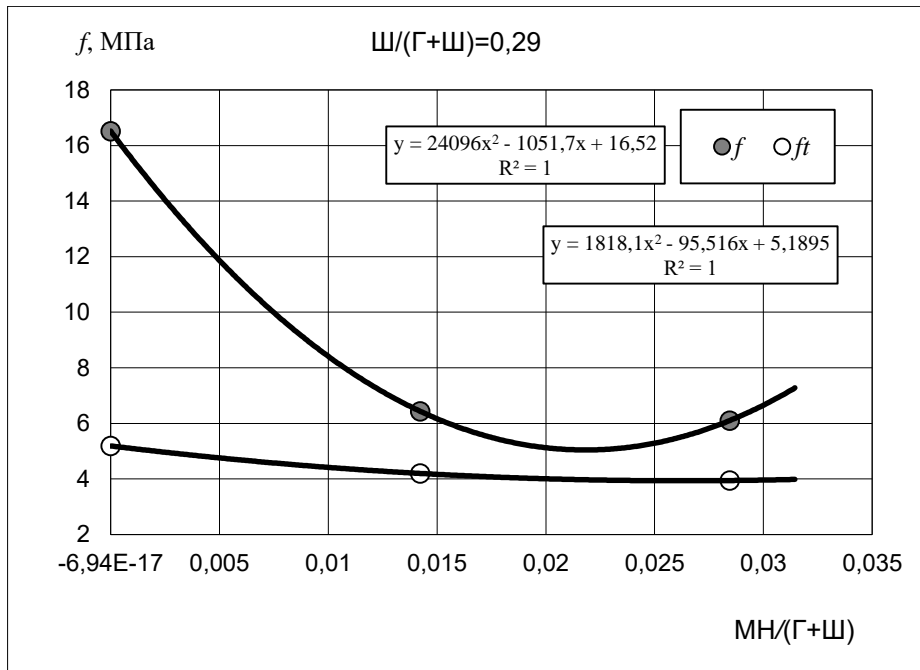
f_t залишається майже на тому ж самому рівні 5,2–7,8 (за $MH/(Г+Ш) = 0$) – 3,9–7,2 МПа ($MH/(Г+Ш) = 0,03$). Відношення міцності на розтяг до міцності на стиск дещо підвищується від 0,31–0,71 до 0,65–0,72. При цьому залежності мають хвилеподібний характер аналогічно залежностям, наведеним на рис. 4.2, 4.3, 4.8, 4.11, 4.12.

Отже, залежність відношення міцності на розтяг до міцності на стиск від вмісту нанодисперсного наповнювача має хвилеподібний характер з максимумами, які залежать від вмісту шлаку та водотверодого відношення. Це підтверджує уявлення про те, що фізико-механічні та гідрофізичні властивості гіпсошлакового каменю залежать від характеру упаковки кристалів гіпсу-двогідрату між частинкам шлаку та нанодисперсних частинок між кристалами гіпсу-двогідрату.

a)



б)



в)

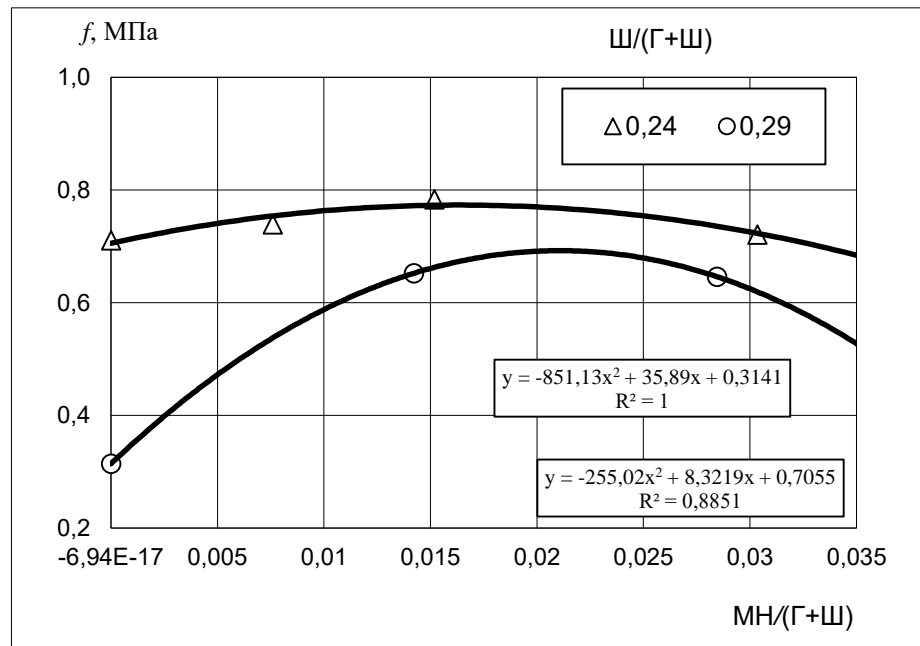


Рис. 4.14 Залежність границі міцності на стиск f і розтяг (a , b) та співвідношення між ними f_t / f ($в$) штучного гіпсового каменю з відносним вмістом шлаку доменного гранульованого меленого $Ш/(Г+Ш)$ 0,24 (a) і 0,29 ($б$) від вмісту мікрокремнезему $MH/(Г+Ш)$

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4

1. В результаті експериментальних досліджень встановлено, що міцність гіпсошлакового каменю у сухому стані f залежить від водотвердого відношення $V/(Г+Ш)$ аналогічно закону водоцементного відношення майже зворотно пропорційно. Залежність міцності у водонасиченому стані f_w від $V/(Г+Ш)$ має аналогічний характер крім складу з вмістом шлаку 0,4, для якого залежність є хвилеподібною з екстремумом за водотвердого $V/(Г+Ш) = 0,32$. Хвилеподібними є також залежності коефіцієнту розм'якшення K_p від $V/(Г+Ш)$. Від відносного вмісту шлаку $Ш/(Г+Ш)$ f залежить також майже зворотно пропорційно. Залежності f_w та K_p від $Ш/(Г+Ш)$ також є хвилеподібними. Це узгоджується з уявленнями про те, що водостійкість гіпсу з мінеральними добавками залежить від товщини прошарків гіпсу-двогідрату між їх частинками. Максимальний K_p забезпечується у разі утворення найбільш щільних упаковок кристалів гіпсу-двогідрату у прошарках та відповідності фактичної величини коефіцієнту розсунення частинок мінерального наповнювача гіпсом-двогідратом η його оптимальній величині $\eta_{\text{опт}}$. Такими, що відповідають цим умовам та які забезпечили високу міцність та максимальну водостійкість є склади з $Ш/(Г+Ш)$ і $V/(Г+Ш)$ 0,4 і 0,35 ($f = 6,2$ МПа, $K_p = 0,57$) та 0,6 і 0,28 ($f = 7,5$ МПа; $K_p = 0,62$).

2. Встановлено, що після занурення зразків гіпсошлакового каменю у воду одразу починається збільшення їх довжини внаслідок вологісної деформації – набухання. Деформація розвивається протягом 3–5 годин, після чого досягає максимальної величини і майже одразу починає знижуватись.

Величина вологісної деформації ε_w залежить від $Ш/(Г+Ш)$. Максимальна ε_w спостерігається у гіпсового каменю без шлаку. Зі збільшенням $Ш/(Г+Ш)$ ε_w знижується. Проте це зниження має не лінійний характер, а хвилеподібний аналогічно залежностям міцності й водостійкості (п. 1). Мінімальні ε_w спостерігаються у гіпсошлакового каменю з $Ш/(Г+Ш)$ 0,05–0,1 та понад 0,27. Це також узгоджується з уявленнями про те, що водостійкість гіпсу з

мінеральними добавками залежить від товщини прошарків гіпсу-двогідрату між їх частинками та підтверджує припущення про внесок у низьку водостійкість гіпсу розклинювального впливу води у контактах між окремими кристалами і частинками в його структурі. Отже, ε_w гіпсошлакового каменю є додатковими показником його водостійкості.

3. Встановлено, що у гіпсошлакового каменю з нанодисперсною мінеральною добавкою з підвищенням відносного вмісту нанодисперсного глинозему $MH/(Г+Ш)$ з 0 до 0,06 f дещо знижується від 7,7 до 5,3 МПа, f_w підвищується від 0,7 до 4,3 МПа, K_p підвищується від 0,1 до 0,81.

У гіпсошлакового каменю з нанодисперсною мінеральною добавкою мікрокремнезему з $Ш/(Г+Ш) = 0,24$ з підвищенням вмісту мікрокремнезему $MH/(Г+Ш)$ від 0 до 0,03 f знижується від 10,9 до 10 МПа, f_w підвищується від 5,5 до 6,9 МПа, K_p підвищується від 0,5 до 0,7. За $Ш/(Г+Ш) = 0,29$ з підвищенням $MH/(Г+Ш)$ від 0 до 0,03 f знижується від 16,5 до 6,1 МПа, f_w знижується від 10,2 до 6,4 МПа, K_p підвищується від 0,62 до 1. Отже, додаткове уведення у гіпс з мінеральною добавкою шлаку нанодисперсних мінеральних добавок нанодисперсного глинозему або мікрокремнезему не призводить до підвищення f та навіть може обумовити її певне зниження. Проте f_w підвищується, що забезпечує суттєве підвищення K_p від 0,6 до 0,8 та навіть до 1

Викладене підтверджує теоретичні уявлення про те, що уведення нанодисперсних наповнювачів призводить до збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі штучного каменю за рахунок заповнення міжкристалічних порожнин частинками з поверхневим зарядом: нанодисперсного глинозему – позитивним, мікрокремнезему – негативним.

4. Встановлено, що у гіпсошлакового каменю з нанодисперсною мінеральною добавкою з підвищенням відносного вмісту нанодисперсного глинозему $MH/Г$ з 0 до 6 % f підвищується від 2,45–4,65 до 4,86–5,59 МПа, а міцність на розтяг f_t залишається майже на тому ж самому рівні 0,94–2,86 (MH/Г = 0) – 1,18–2,56 МПа (MH/Г = 6 %). Відношення міцності на розтяг до

міцності на стиск f_t / f дещо знижується від 0,34–0,61 до 0,24–0,46. У гіпсошлакового каменю з нанодисперсною мінеральною добавкою мікрокремнезему з підвищенням МН/(Г+Ш) з 0 до 0,03 f дещо знижується від 10,9–16,5 до 6,1–10,0 МПа, f_t залишається майже на тому ж самому рівні 5,2–7,8 (МН/(Г+Ш) = 0) – 3,9–7,2 МПа (МН/(Г+Ш) = 0,03), f_t/f дещо підвищується від 0,31–0,71 до 0,65–0,72. Зазначені залежності мають хвилеподібний характер.

Отже, залежність f_t / f від вмісту нанодисперсного наповнювача має хвилеподібний характер з максимумами, які залежать від вмісту шлаку та водотверодого відношення. Це підтверджує уявлення про те, що фізико-механічні та гідрофізичні властивості гіпсошлакового каменю залежать від характеру упаковки кристалів гіпсу-двогідрату між частинкам шлаку та нанодисперсних частинок між кристалами гіпсу-двогідрату.

РОЗДІЛ 5

ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

5.1 Розробка та патентування складу гіпсового в'язучого з мінеральними добавками підвищеної водостійкості

На основі результатів досліджень, наведених у розділі 4, виконано розробку складів гіпсового в'язучого з мінеральними добавками підвищеної водостійкості, коефіцієнт розм'якшення якого перевищує 0,8. Експериментальні склади в'язучого, які забезпечують коефіцієнт розм'якшення K_p більший, ніж 0,8 та вихідні склади, від яких здійснювалось послідовне наближення до остаточних складів, наведені у табл. 5.1.

Аналіз залежностей, наведених у розділі 4 і табл. 4 дозволив запропонувати остаточні склади в'язучого, які наведені у табл. 5.2. Як видно із табл. 5.2, у разі застосування гіпсу марки Г-4, нанодисперсного глинозему та сульфонафталінформальдегіду коефіцієнт розм'якшення $K_p = 0,81$ забезпечується у разі вмісту шлаку 38,6 %, нанодисперсного глинозему 3,47 %, сульфонафталінформальдегіду 0,087 %. Відхилення від цих величин вмісту компонентів призводить до зниження K_p до величин, менших 0,8 аж до 0,54, отже, не забезпечує досягнення мети підвищення водостійкості до більше ніж 0,8.

У разі застосування гіпсу марки Г-7, мікрокремнезему та лігносульфонату натрію коефіцієнт розм'якшення $K_p = 0,99$ забезпечується у разі вмісту шлаку 27,7 %, мікрокремнезему 2,73 %, лігносульфонату 1,364 %. Відхилення від цих величин вмісту компонентів призводить до зниження K_p до величин, менших 0,8 аж до 0,73 і менше, отже, не забезпечує досягнення мети підвищення водостійкості до більше ніж 0,8.

Межі вмісту компонентів, за яких забезпечується водостійкість – коефіцієнт розм'якшення, більший 0,8, наведені у стовпчиках 6, 7 табл. 5.2. Конкретні величини вмісту компонентів мають уточнюватись в залежності від марки гіпсу, виду і фракційного складу мінеральних добавок – наповнювачів і нанодисперсних наповнювачів.

Таблиця 5.1

Експериментальні склади в'язучого та міцність на стиск f і коефіцієнт розм'якшення K_p штучного каменю з них

Гіпс	Мікронаповнювач	Пластифікатор	№		Склад, %				В/Г	В/Т	f , МПа	K_p
			у лабор. журн.	у табл. 5.2	Г	Ш	МН	Пл				
Г4	Нанодисперсний глинозем	СП-1	1	К4	99,9	0	0	0,150	0,60	0,60	4,2	0,54
			33		59,9	40,0	0	0,090	0,60	0,36	7,7	0,09
			34		59,2	39,5	1,18	0,089	0,60	0,36	6,3	0,05
			35		58,5	39,0	2,34	0,088	0,60	0,35	6,9	0,18
			36	ПГ	57,9	38,6	3,47	0,087	0,60	0,35	5,3	0,81
Г7	Мікрокремнезем	ЛСТ	99	К7	98,0	0	0	1,961	0,35	0,34	5,1	0,73
			77		74,7	23,8	0	1,5	0,35	0,26	10,9	0,50
			78		74,2	23,6	0,7	1,5	0,35	0,26	10,6	0,55
			79		73,6	23,4	1,5	1,5	0,35	0,26	9,8	0,64
			80		72,6	23,1	2,9	1,5	0,35	0,25	10	0,69
			47		70,1	28,5	0	1,403	0,35	0,25	11,9	0,75
			102		69,2	28,1	1,38	1,383	0,35	0,24	6,4	0,89
			103	ПК	68,2	27,7	2,73	1,364	0,35	0,24	6,1	0,99

Таблиця 5.2

Експериментальні склади в'язучого та міцність на стиск f
і коефіцієнт розм'якшення K_p штучного каменю з них

Показники		Склад з гіпсом марки, нанодисперсним наповнювачем і пластифікатором					
		Г-4, нанодисперсним глиноземом і сульфо- нафталінформальдегідом		Г-7, мікрокремнеземом і лігносульфонатом		Узагальнений для патентування з межами вмісту	
		Контроль- ний К4	Пропоно- ваний ПГ	Контроль- ний К7	Пропоно- ваний ПК	min	max
1		2	3	4	5	6	7
Вміст компонен- тів, % за масою	Гіпс-півгідрат	99,9	57,9	98,0	68,2	57	75
	Доменний граншлак	0	38,6	0,0	27,7	23	40
	Нанодисперсний наповнювач	0	3,47	0	2,73	2	4
	Пластифікатор	0,150	0,087	1,961	1,364	0,08	1,40
Водогіпсове відношення		0,60	0,60	0,35	0,35		
Водотверде відношення		0,60	0,35	0,34	0,24		
Міцність на стиск f , МПа		4,20	5,30	5,1	6,1		
Коефіцієнт розм'якшення K_p		0,54	0,81	0,73	0,99		

Отже, розроблено склад гіпсового в'язучого з мінеральними добавками підвищеної водостійкості, коефіцієнт розм'якшення якого перевищує 0,8. В'язуче містить гіпс-півгідрат, шлак доменний гранульований мелений, нанодисперсну мінеральну добавку, пластифікуючу добавку. Нанодисперсною мінеральною добавкою може бути нанодисперсний глинозем або мікрокремнезем з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 %.

Подано заявку на винахід, що належить до технології виробництва будівельних матеріалів, а саме гіпсових в'язучих речовин. У заявці склад гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості з мінеральними добавками обґрунтовано таким чином.

Відомий гіпс будівельний [28], що є мономінеральною в'язучою речовиною, складається із гіпсу-півгідрату $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ та характеризується високою швидкістю твердіння, достатніми фізико-механічними властивостями. Його недоліком є низька водостійкість – коефіцієнт розм'якшення (водостійкості) складає $K_p = 0,2-0,4$. Оскільки водостійкими є будівельні матеріали, K_p яких є не меншим, ніж 0,8, галузь застосування гіпсу будівельного і матеріалів на його основі обмежується сухими приміщеннями.

Відоме модифіковане високоміцне гіпсове в'язуче [28, стор.52], що містить гіпс-півгідрат та мінеральні добавки – 2-3 % вапна, 5-10 % пуцоланової добавки метакаоліну Геокон з цементом, пластифікуючу добавку Melflux. За рахунок застосування мінеральних добавок, якими є інші в'язучі та пуцолани, вдалось підвищити K_p до 0,5–0,6.

Найбільш близьким за технічною суттю є гіпсове в'язуче [34], що містить гіпс-півгідрат та 14 % нанодисперсного мінерального наповнювача – ультрадисперсного цеоліту. За рахунок того, що середній розмір частинок цеоліту складає 1,3 мкм, а 11 % частинок мають розміри менше 30 нм, вдалось підвищити коефіцієнт розм'якшення до 0,84.

До недоліків цього в'язучого слід віднести те, що 0,84 лише незначно перевищує величину 0,8 і не наближається до 1, отже, його можна вважати обмежено водостійким.

Задачею пропонованого винаходу є отримання гіпсового в'язучого з коефіцієнтом розм'якшення K_p , більшим ніж 0,8 і таким, що наближається до 1.

Поставлена задача вирішується зміною складу відомого гіпсового в'язучого шляхом заміни ультрадисперсного цеоліту мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсним мінеральним наповнювачем і пластифікуючою добавкою, за наступного співвідношення компонентів, мас. %: гіпс-півгідрат – 57–75; шлак доменний гранульований мелений – 23–40; нанодисперсний мінеральний наповнювач нанодисперсний глинозем або мікрокремнезем – 2–4; пластифікуюча добавка – 0,08–1,4. Розмір частинок нанодисперсного глинозему повинен складати 50–80 нм, а у мікрокремнеземі вміст частинок розміром менше ніж 5 мкм повинен бути не менше ніж 20 %. Пластифікуючою добавкою може бути лігносульфонат натрію або сульфонафталінформальдегід.

Відхилення від складу не дозволяє вирішити поставлену задачу.

Продуктом гідратації гіпсу-півгідрату є гіпс-двогідрат, з довгуватих призматичних або голкоподібних кристалів якого утворюється гіпсовий камінь. Низьку водостійкість гіпсу пояснюють пористістю гіпсового каменю, високою розчинністю гіпсу-двогідрату, особливо з торців кристалів, розклинувальною дією молекул води, що проникає у міжкристалічні пори.

Розглянуті способи підвищення водостійкості гіпсу забезпечують захист його кристалів від впливу води та ущільнення гіпсового каменю. Це здійснюється за рахунок формування щільної структури композиційного матеріалу, у якому грані кристалів захищені від впливу води частинками мінеральних добавок, продуктів гідратації портландцементу, нанодисперсних мінеральних наповнювачів.

Гіпс є дисперсною системою, у якій дисперсною фазою є кристали гіпсу та частинки мінеральних наповнювачів, а дисперсійним середовищем – поровий електроліт. Поверхня кристалів і частинок у такій системі набуває електроповерхневих потенціалів і поверхневих зарядів. У кристалів гіпсу-двогідрату подовжні грані мають позитивний поверхневий заряд, торцеві грані – негативний. Частинки доменного граншлаку і мікрокремнезему характеризуються негативним поверхневим зарядом, а наноглинозему – позитивним. Між частинками і гранями з однойменними поверхневими зарядами утворюються електрогетерогенні контакти, які можуть мати достатню міцність у сухому стані, проте не є водостійкими. Між частинками і гранями з різнойменними поверхневими зарядами утворюються міцні водостійкі електрогетерогенні контакти. Отже, основною задачею підвищення водостійкості є створення за рахунок мінеральних добавок, у т.ч. нанодисперсних, щільної структури з максимальною кількістю електрогетерогенних контактів між всіма кристалами і частками.

Теоретичне та експериментальне обґрунтування підвищення водостійкості за рахунок мінеральних добавок, у т.ч. нанодисперсних, щільної структури з максимальною кількістю електрогетерогенних контактів між всіма кристалами і частками наведено у п. 3.3.

Вплив структури та електрогетерогенних контактів, створюваних шляхом уведення нанодисперсного мінерального наповнювача підтверджується залежностями коефіцієнту розм'якшення на від вмісту цього наповнювача, наведеними у табл. 5.1, 5.2. Із табл. 5.1, 5.2 видно, що зі збільшенням вмісту нанодисперсних наповнювачів коефіцієнт розм'якшення зростає і набуває значень, більших 0,8, що пояснюється ущільненням структури, утворенням додаткової кількості електрогетерогенних контактів, захистом граней кристалів від впливу води.

Склад гіпсового в'язучого та порівняльні показники водостійкості наведені у табл. 5.3. Запропонований діапазон складу гіпсового в'язучого забезпечує коефіцієнт розм'якшення від 0,8 до 1.

Склад гіпсового в'язучого та його порівняльні характеристики

Показники	Величина для складу:		
	Аналога	Прототипу	Запропонованому у винаході
Назва в'язучого, джерело	Модифіковане високоміцне гіпсове в'язуче [28, стор.52]	Модифіковане ультрадисперсним цеолітом гіпсове в'язуче [34]	
Мінеральна добавка (інше в'язуче, наповнювач) та її вміст, %	Вапно – 2–3 %	Ультрадисерсний цеоліт – 14 %	Шлак доменний гранульований мелений – 23–40 %
	Пуцолланова добавка Геокон (метакаолін) з цементом – 5–10 %		
Нанодисперсний мінеральний наповнювач та його вміст, %	–		Нанодисперсний глинозем або мікрокремнезем – 2–4 %
Пластифікатор та його вміст, %	Суперпластифікатор Melflux – 0,6 %	–	Пластифікатор (сульфонафталінформальдегід або лігносульфонат) – 0–3 %
Коефіцієнт водостійкості (розм'якшення) K_p	0,5-0,6	0,84	0,8–1

Викладене узагальнене у наступній формулі з двох незалежних пунктів:

1. Гіпсове в'язуче, що містить гіпс-півгідрат, мінеральну добавку шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсну мінеральну добавку, пластифікуючу добавку лігносульфонату натрію або сульфонафталінформальдегіду, яке відрізняється тим, що як нанодисперсна мінеральна добавка застосовується нанодисперсний глинозем з розміром частинок 50-80 нм за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

- гіпс-півгідрат – 57–75;

- шлак доменний гранульований мелений – 23–40;

- наноглинозем – 2–4;
- пластифікуюча добавка – 0,08–1,4.

2. Гіпсове в'язуче за п.1, яке відрізняється тим, що як нанодисперсна мінеральна добавка застосовується мікрокремнезем з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 % за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

- гіпс-півгідрат – 57–75;
- шлак доменний гранульований мелений – 23–40;
- мікрокремнезем – 2–4;
- пластифікуюча добавка – 0,08–1,4.

На склади гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості подано заяву на видачу патенту на винахід [126] і дві заяви на видачу патенту на корисну модель [127; 128] (Додаток Б).

5.2 Технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості

Розроблено технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості складу згідно з [131–133].

Технологічна схема виготовлення гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості наведена на рис. 5.1. Згідно зі схемою рис. 5.1 виробництво гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості здійснюється у такому порядку:

А) підготування шлаку доменного гранульованого меленого: накопичення у бункері шлаку доменного гранульованого: сушка шлаку доменного гранульованого до вологості не більше 0,1%; помел шлаку доменного гранульованого;

Б) підготування основних компонентів – завантаження у бункери шлаку доменного гранульованого меленого, гіпсу-півгідрату, мікрокремнезему, порошкоподібної пластифікуючої добавки;

В) виготовлення гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості – дозування та змішування шлаку доменного гранульованого меленого, гіпсу-двогідрату, мікрокремнезему, порошкоподібної пластифікуючої добавки;

Г) фасування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості у мішки 25 кг із вологонепроникного паперу;

Д) складування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості у мішках, відвантаження споживачу.

Для забезпечення якості продукції розроблено систему контролю якості, яка включає:

- вхідний контроль якості матеріалів,
- поопераційний контроль технологічних процесів,
- вихідний контроль якості готової продукції

на відповідність вимогам нормативних документів і технологічного регламенту.

Розроблено параметри контролю якості матеріалів і готової продукції, наведені у табл. 5.4.

Технологічний регламент погоджено затверджено УкрДУЗТ і погоджено ТОВ НВП «Академія» (Додаток В).

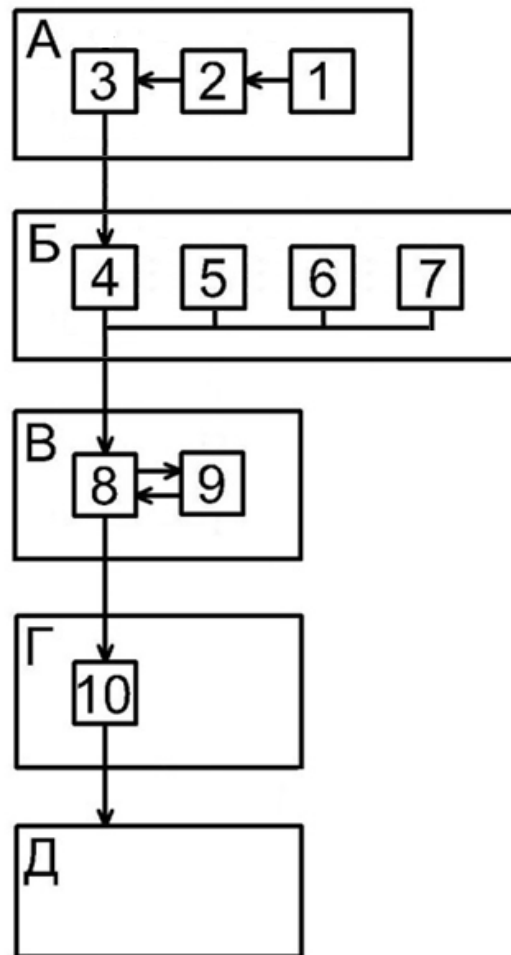


Рис. 5.1. Технологічна схема виготовлення гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості: А – пост підготування шлаку доменного гранульованого меленого; Б – пост складування компонентів; В – пост виготовлення гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості; Г – пост фасування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості; Д – склад готової продукції; 1 – бункер для шлаку доменного гранульованого; 2 – сушарка для шлаку; 3 – помельний агрегат; 4 – бункер для шлаку доменного гранульованого меленого; 5 – бункер для гіпсу-двогідрату; 6 – бункер для мікрокремнезему; 7 – бункер для пластифікуючої добавки; 8 – дозатор (ваги) 20 кг; 9 – змішувач 0,25 м³; 10 – пакувальна машина

Параметри контролю якості матеріалів і готової продукції

Найменування матеріалу	Місце відбору проб	Контрольований параметр		Метод випробування, чинний нормативний документ	Періодичність випробувань
		найменування	величина		
Вхідний контроль якості матеріалів					
Гіпс-півгідрат ДСТУ Б В.2.7-82:2010	Бункер для гіпсу-півгідрату	Міцність на стиск	не менше 4 МПа	Стандартний руйнівний за ДСТУ Б В.2.7-82:2010	Кожна партія гіпсу-півгідрату
Шлак доменний гранульований ДСТУ Б В.2.7-302:2014	Бункер для шлаку доменного гранульованого	Вологість	Не більше 0,1 %	Висушування і зважування на вагах електронних	Кожна партія шлаку доменного гранульованого
	Помельний агрегат	Тонкість помелу	Прохід крізь ситло 008 не менше 85 %	Просіювання крізь сито 008 та зважування на вагах електронних	Кожне вивантаження із помельного агрегату
Мікрокремнезем ДСТУ EN 13263-1:2019	Бункер для мікрокремнезему	Дисперсність	Прохід крізь ситло 008 не менше 98 %	Просіювання крізь сито 008 та зважування на вагах електронних	Кожна партія мікрокремнезему
Пластифікуюча добавка порошкоподібна ДСТУ Б В.2.7-171:2008	Бункер для пластифікуючої добавки порошкоподібної	Розчинність	Осад не більше 5 %	Розчинення, відмивання, висушування та зважування на вагах електронних осаду	Кожна партія добавки
Вихідний контроль якості готової продукції					
Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості	Змішувач	Міцність на стиск	не менше 4 МПа	Стандартний руйнівний за ДСТУ Б В.2.7-82:2010	1 раз у зміну
		Коефіцієнт розм'якшення	Не менше 0,8		

5.3 Рекомендації із застосування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості

Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості [131–133] рекомендовано застосовувати для виготовлення сухих сумішей для застосування у приміщеннях з підвищеною вологістю, призначених для:

- штукатурки механізованого нанесення;
- шпаклівки;
- монтажного клею для гіпсокартонних листів;
- вирівнювання підлоги шаром товщиною до 50 мм.

Як базові прийнято склади сухих сумішей згідно з [134], у яких замість гіпсу будівельного рекомендовано застосувати гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості за [131–133]. Рекомендовані склади сухих сумішей наведено у табл. 5.5. Перед початком виробництва склади мають бути уточнені шляхом лабораторних випробувань. Для визначення остаточних складів рекомендовано застосувати метод математичного планування експерименту.

Рекомендації затверджені УкрДУЗТ і затверджені ТОВ НВП «Академія» (Дордатов Г).

Таблиця 5.5

Склади сухих сумішей для застосування у приміщеннях
з підвищеною вологістю

Найменування компонента	Витрата компонента*, % за масою, для сухої суміші, призначеної для:			
	штукатування	шпаклівки	мотажного клею	вирівнювання підлог
Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості [131–133]	50	45	35	45
Ангідрит II	30			
Портландцемент ПЦ І-500				10
Вапно-пушонка	5	5		3
Вапнякове борошно		47,9	63,5	10
Пісок кварцовий	5			29,3
Перлітовий пісок	9,36			
Редиспергований полімерний порошок Neolith		1,5	0,8	1,5
Ефір целюлози Mecellose FMC	0,22	0,5	0,6	0,08
Уповільнювач тужавлення	0,1		0,1	0,15
Повітроутягвальна добавка	0,02			0,1

* Перед початком виробництва склади мають бути уточнені шляхом лабораторних випробувань

5.4 Впровадження гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості

Впровадження результатів досліджень виконано шляхом включення у проектно-кошторисну документацію, зокрема, у специфікації матеріалів, кошторисну документацію, сухих сумішей для штукатурки, шпаклівки, монтажного клею, вирівнювання підлог. Проектно-кошторисна документація розроблена ТОВ НВП «Академія».

Проекти (об'єкти), у яких здійснено впровадження:

- Реконструкція приміщення в торговому центрі під магазин продовольчих та непродовольчих товарів за адресою: Закарпатська область, м. Ужгород, вул. 8 Березня, будинок 48, приміщення 2;
- Реконструкція нежитлового приміщення під магазин продовольчих та непродовольчих товарів за адресою: вул. Січових стрільців, буд. 4, приміщення 14, м. Хмельницький, Хмельницька область;
- Реконструкція магазину продовольчих та непродовольчих товарів за адресою: Донецька область, м. Краматорськ, вул. Паркова, 91.

Акт впровадження наведено у Додатку Д.

5.5 Техніко-економічна ефективність впровадження результатів досліджень

Економічний ефект від впровадження результатів досліджень обумовлений виготовленням гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості та сухих штукатурних та інших сумішей на його основі, зазначених у п. 5.3, в умовах виробничої бази будівельної організації замість їх постачання із торгівельної мережі.

Ціна готової сухої штукатурної суміші у мішках по 30 кг – 150–200 грн. за мішок, отже, 5000–6667 грн./т, в середньому – 5834 грн./т.

Ціна компонентів водостійкого гіпсового в'язучого:

- гіпс-півгідрат – 2200 грн./т або 2,20 грн./кг;
- шлак доменний гранульований – 110 грн./т або 0,11 грн./кг;

- мікрокремнезем – 7 грн./кг;
- пластифікуюча добавка порошкоподібна – 25 грн./кг.

Склад водостійкого гіпсового в'язучого (п. 5.1), в середньому, на 1 т:

- гіпс-півгідрат – 645 кг;
- шлак доменний гранульований – 310 кг;
- мікрокремнезем – 30 кг;
- пластифікуюча добавка порошкоподібна – 15 кг.

Вартість матеріалів на 1 т водостійкого гіпсового в'язучого:

- гіпс-півгідрат – $645 \times 2,20 = 1419$ грн.;
- шлак доменний гранульований – $310 \times 0,11 = 34,10$ грн.;
- мікрокремнезем – $30 \times 7 = 210$ грн.;
- пластифікуюча добавка порошкоподібна – $15 \times 25 = 375$ грн.;
- усього вартість матеріалів – 2038 грн.

Інші витрати на виготовлення 1 т водостійкого гіпсового в'язучого складуть орієнтовно:

- енерговитрати – 500 грн.;
- заробітна плата – 1000 грн.;
- загальновирбничі витрати – 500 грн.

Собівартість власного виробництва водостійкого гіпсового в'язучого:

$$2038 + 500 + 1000 + 500 = 4038 \text{ грн.}$$

Оскільки найбільш коштовним із компонентів, витрата яких значна, є в'язуче, та якщо припустити, що собівартість виробництва 1 т сухої штукатурної суміші не перевищить собівартість виробництва 1 т водостійкого гіпсового в'язучого, економічний ефект із розрахунку на 1 т сухої штукатурної суміші складе не менше ніж $5834 - 4038 = 1796$ грн./т.

5.6 Використання результатів досліджень у навчальному процесі

Результати дисертаційного дослідження використовуються у навчальному процесі з підготовки бакалаврів за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами «Промислове та цивільне будівництво» і «Будівництво та експлуатація інженерних споруд залізничного транспорту» і 273 Залізничний транспорт, освітньою програмою «Залізничні споруди та колійне господарство» у складі лекційних курсів, практичних занять, лабораторних робіт з дисциплін «Будівельне матеріалознавство», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», а також підготовки докторів філософії за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія у складі лекційних курсів і практичних занять з дисципліни «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними, мінеральними добавками та полімерами».

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5

1. Розроблено склад гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості, коефіцієнт розм'якшення якого перевищує 0,8. В'язуче містить гіпс-півгідрат, шлак доменний гранульований мелений, нанодисперсну мінеральну добавку нанодисперсного глинозему або мікрокремнезему з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 %, пластифікуючу добавку. На склад подано заяву на видачу паткенту на винахід і заяву на видачу патенту на корисну модель.

2. Розроблено технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості, який включає технологічну схему, послідовність і опис технологічних операцій, вимоги до контролю якості.

3. Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості рекомендовано застосовувати для виготовлення сухих сумішей для застосування у приміщеннях з підвищеною вологістю, призначених для: штукатурки механізованого нанесення; шпаклівки; монтажного клею для гіпсокартонних листів; вирівнювання підлоги шаром товщиною до 50 мм.

4. Виконано дослідно-промислове впровадження результатів досліджень шляхом включення у проектно-кошторисну документацію, зокрема, у специфікації матеріалів, кошторисну документацію, трьох об'єктів реконструкції, сухих сумішей для штукатурки, шпаклівки, монтажного клею, вирівнювання підлог. Проектно-кошторисна документація розроблена ТОВ НВП «Академія». Розрахунковий економічний ефект від впровадження склав 1796 грн. за 1 т сухої будівельної суміші.

Результати дисертаційного дослідження використовуються у навчальному процесі з підготовки бакалаврів і докторів філософії за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія і 273 Залізничний транспорт.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В результаті визначення розрахунково-експериментальним методом абсолютних та рівноважних електроповерхневих потенціалів встановлено, що подовжні грані гіпсу-двогідрату мають позитивний поверхневий заряд (потенціалвизначальними іонами є Ca^{2+}), а торцеві грані – негативний (SO_4^{2-}), частинки доменного гранульованого шлаку та мікрокремнезему – негативний (SiO_4^{4-}), а нанодисперсного глинозему – позитивний (Al^{3+}). Встановлено, що контакти між паралельно орієнтованими кристалами гіпсу-двогідрату є електрогетерогенними, в які вбудовуються протиіони подвійного електричного шару SO_4^{2-} та через іон-дипольні взаємодії забезпечують високу міцність контактів у сухому стані. Внаслідок водонасичення за рахунок осмотичного тиску відбувається розуцільнення контактів, що й визначає низьку водостійкість гіпсу. Між торцевими та подовжніми гранями кристалів гіпсу-двогідрату утворюються водостійкі електрогетерогенні контакти ЕГК, що підтверджується схильністю гіпсу до утворення дендритів. Таких контактів у гіпсовому камені небагато і вони не визначають його гідрофізичних властивостей. Водостійкі ЕГК утворюються: між частинками шлаку або мікрокремнезему та подовжніми гранями кристалів гіпсу-півгідрату, що підтверджується їх відповідним взаємним розташуванням на електронно-мікроскопічних знімках ЕМЗ; між частинками нанодисперсного глинозему та торцевими гранями кристалів гіпсу-двогідрату, що підтверджується наявністю на ЕМЗ щільних сферолітів.

2. В результаті моделювання структури, узгодженого з результатами електронно-мікроскопічних досліджень, встановлено, що для підвищення водостійкості штучного гіпсового каменю доцільно вводити в нього поліфракційні (двофракційні) мінеральні добавки з різними поверхневими зарядами фракцій. Це забезпечує формування щільної структури каменю як композиційного матеріалу з максимально можливою кількістю ЕГК, в якій кристали гіпсу-двогідрату максимально захищені від контакту з водою.

3. В результаті термодинамічного аналізу системи гіпс-півгідрат – кремнезем та глинозем встановлено, що їх безпосередня взаємодія малоімовірна. В присутності шлаку у разі наявності в ньому вільного вапна імовірним є утворення з гіпсу-двогідрату та нанодисперсного глинозему гідромоноссульфоалюмінату кальцію. Оскільки його кількість не може бути значною, а морфологія подібна гіпсу, істотного впливу на структуроутворення та властивості гіпсового каменю очікувати не варто.

4. В результаті експериментальних досліджень залежностей фізико-механічних та гідрофізичних властивостей штучного гіпсового каменю від вмісту мінеральної добавки шлаку встановлено:

4.1. Міцність гіпсошлакового каменю у сухому стані f залежить від відносного вмісту шлаку Ш/(Г+Ш) майже зворотно пропорційно. Залежності міцності у водонасиченому стані f_w та коефіцієнту розм'якшення (водостійкості) K_p від Ш/(Г+Ш) є хвилеподібними з максимумами, положення яких залежать від водотвердого відношення В/(Г+Ш). Для досліджених матеріалів максимальні K_p до 0,6 були забезпечені за Ш/(Г+Ш) 0,4 і 0,6. Це узгоджується з уявленнями про те, що максимальний K_p гіпсу з мінеральними добавками забезпечується у разі утворення найбільш щільних упаковок кристалів гіпсу-двогідрату у прошарках між їх частинками та відповідності коефіцієнту розсунення частинок мінеральної добавки гіпсом η його оптимальній величині η_{opt} .

4.2. Вологісна деформація гіпсошлакового каменю у разі водонасичення ε_w залежить від Ш/(Г+Ш). Максимальна ε_w понад 0,001 м/м відзначена у гіпсового каменю без шлаку. Зі збільшенням Ш/(Г+Ш) ε_w знижується хвилеподібно аналогічно залежності водостійкості. Мінімальні ε_w 0,0003 м/м та менше відзначені за Ш/(Г+Ш) 0,05–0,1 та понад 0,27. Це також узгоджується з уявленнями про те, що найкращі гідрофізичні властивості забезпечуються у разі утворення найбільш щільних упаковок кристалів гіпсу-двогідрату у прошарках між частинками шлаку. Отже, ε_w може бути додатковими показником водостійкості.

5. В результаті експериментальних досліджень залежностей фізико-механічних та гідрофізичних властивостей гіпсошлакового каменю від вмісту нанодисперсних мінеральних добавок встановлено:

5.1. У гіпсошлакового каменю з нанодисперсною мінеральною добавкою підвищення її відносного вмісту $MH/(Г+Ш)$ від 0 до 0,03–0,06 не призвело до підвищення f та навіть обумовило її певне зниження, проте забезпечило підвищення K_p до 0,81 (нанодисперсний глинозем) і до 1 (мікрокремнезем). Це підтвердило теоретичні уявлення про те, що уведення нанодисперсних наповнювачів призводить до збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі штучного каменю за рахунок заповнення міжкристалічних порожнин частинками з поверхневим зарядом: нанодисперсного глинозему – позитивним, мікрокремнезему – негативним.

5.2. Встановлено, що залежність співвідношення між міцністю на розтяг та міцністю на стиск f_t/f_c гіпсошлакового каменю від $MH/(Г+Ш)$ має хвилеподібний характер з максимумами, положення яких залежать від вмісту шлаку та водотвердого відношення. Це підтверджує уявлення про те, що фізико-механічні та гідрофізичні властивості гіпсошлакового каменю залежать від характеру упаковки кристалів гіпсу-двогідрату між частинкам шлаку та нанодисперсних частинок – між кристалами гіпсу-двогідрату.

6. Розроблено склад гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості, на який подано заяви на видачу патентів на винахід і на корисні моделі. Розроблено технологію виробництва в'язучого. В'язуче рекомендовано для виготовлення сухих сумішей штукатурки, шпаклівки, монтажного клею, вирівнювання підлоги для приміщень з підвищеною вологістю. Виконано дослідно-промислове впровадження результатів досліджень шляхом включення сухих сумішей у проектно-кошторисну документацію об'єктів реконструкції. Розрахунковий економічний ефект від впровадження склав 1796 грн. за 1 т суміші. Результати дисертаційного дослідження використано у навчальному процесі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Будников П.П. Гипс и его исследование. – Ленинград, АН СССР, 1933. – 266 с.
2. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. – Москва: Госстройиздат, 1943. – 374 с.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – Москва: Стройиздат, 1966. – 407 с.
4. Волженский А.В. Гипсовые вяжущие и изделия / А.В.Волженский, А.В.Ферронская. – Москва: Стройиздат, 1974. – 326 с.
5. Вихтер Я.И. Производство гипсовых вяжущих веществ. – Москва: Высш. школа. – 1974. – 272 с.
6. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие изделия. – Москва: Стройиздат, 1983. – 200 с.
7. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – Москва: Стройиздат, 1986. – 464 с.
8. Гордашевский П.Ф., Долгорев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. – Москва: Стройиздат, 1987. – 105 с.
9. Шульце В., Тишер В., Эттель В.П. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих. – Москва: Стройиздат, 1990. – 240 с.
10. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – Київ: Вища школа, 1993. – 440 с.
11. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий / Под ред. К.А. Зубарева. – Москва: ЮНИТИ, 1995. – 464 с.
12. Гипсовые материалы и изделия / Под ред. А.В. Ферронской. – Москва: АСВ, 2004. – 488 с.
13. Производство и применение гипсовых материалов и изделий / Под ред. А.В. Ферронской. – Москва, АСВ, 2006. – 263 с.
14. Ферронская А.В. Гипс в малоэтажном строительстве / А.В. Ферронская, В.Ф. Коровякин, И.М. Баранов, А.Ф. Бурьянов. – Москва: АСВ, 2008. – 240 с.

15. 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar: Tagungsbericht. – Weimar: FIB, Bauhaus–Universität Weimar, 2011. – 456 pp.
16. 2 Weimarer Gipstagung, 26–27 März 2014, Weimar: Tagungsbericht. – Weimar: FIB, Bauhaus–Universität Weimar, 2014. – 496 pp.
17. 3 Weimarer Gipstagung, 14–15 März 2017, Weimar: Tagungsbericht. – Weimar: FIB, Bauhaus–Universität Weimar, 2017. – 358 pp.
18. M. Müller, H.-B. Fischer Zur mechanischen Aktivierung von Calciumsulfatdihydrat 16. Ibausil, 2006. 1: p. 0817-0827
19. Плуґін А.А. Основи наукових досліджень / А.А.Плуґін, О.А.Калінін, О.А.Плуґін; за ред. А.М.Плуґіна. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – 378 с.
20. J. Stark, B. Möser, F. Bellmann and C. Rößler, Quantitative Charakterisierung der Zementhydratation. 16. Ibausil, 2006. 1: p. 0047-0066
21. Кондращенко Е.В. Математическая модель обжига гипса в турбулентном потоке газообразного теплоносителя / Кондращенко Е.В., Баранов А.Н., Бабушкин В.И. // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДІвогнетривів ім. А.С.Бережного». – 2002. – Вип.102. – С.110–115.
22. Кондращенко Е.В. Теоретические основы тепловой обработки гипсового вяжущего / Е.В.Кондращенко, А.А.Баранова, А.Н.Баранов // Коммунальное хозяйство городов. – 2007. – №76. – С.132–138.
23. Иващенко Т.Г. Влияние различных факторов на прочность фосфогипсовых образцов / Т.Г.Иващенко, В.Н.Филин, В.И.Винниченко, В.В.Котляренко, Д.В.Лисин, Ю.Н.Жегусь // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – №22. – С.176–180.
24. Винниченко В.И. Газогипсобетон на основе фосфогипса / В.И.Винниченко, И.Э.Казимагомедов, Т.А.Костюк, И.П.Крайнов // Екологічна безпека. – 2/2008(2). – С.113–115.
25. Булычев, Г. Г. Смешанные гипсы. Производство и применение / Г. Г. Булычев. – Москва: АСВ, 1992. – 132 с.

26. Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum // 16 Internationale Baustofftagung. - Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2006. - Band 1. - P.875-882.

27. Белов, В.В. Современные эффективные гипсовые вяжущие, материалы и изделия / В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов, В.Б. Петропавловская // Тверь: ТГТУ, 2007. – 132 с.

28. Дворкін, Л.Й. Модифіковані гіпсові і сульфатно-шлакові в'язучі та матеріали на їх основі / Л.Й.Дворкін, О.Л.Дворкін, А.В.Мироненко, Т.О.Поліщук-Герасимчук, М.Г.Кундос. - Рівне: НУВГП, 2011. – 188 с.

29. Plugin A.A. Increase of gypsum water resistance by mineral additives / A.A.Plugin, O.A.Plugin, H.-B.Fisher, G.N.Shabanova // 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar: Tagungsbericht. – Weimar: FIB, Bauhaus–Universität Weimar, 2011. – N P21. – P.435–443.

30. Плугин А.А. Повышение водостойкости строительного гипса минеральными добавками / А.А.Плугин, Ал.А.Плугин, Х.-Б.Фишер, Г.Н.Шабанова // Зб.наук.праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2011. – Вип.122. – С.227–236.

31. Wansom, S., Chintasongkro, P., & Srijampan, W. (2019). Water resistant blended cements containing flue-gas desulfurization gypsum, Portland cement and fly ash for structural applications. *Cement and Concrete Composites*, 103, 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.033>

32. Zavadskaya, L. V., & Berdov, G. I. (2016). Change of Structure and Strength of Gypsum at Adding Disperse Mineral Additives. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 1, 86–93. <http://dx.doi.org/10.19026/rjaset.12.2306>

33. Sun, H., Qian, J., Yang, Y., Fan, C., & Yue, Y. (2020). Optimization of gypsum and slag contents in blended cement containing slag. *Cement and Concrete Composites*, 112. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103674>

34. Egorova, A. D., & Filippova, K. E. (2019). Ultra-disperse modifying zeolite-

based additive for gypsum concretes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 687, 022030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022030>

35. Pervyshin, G. N., Yakovlev, G. I., Gordina, A. F., Keriene, J., Polyanskikh, I. S., Fischer, H.-B., Buryanov, A. F. (2017). Water-resistant Gypsum Compositions with Man-made Modifiers. *Procedia Engineering*, 172, 867–874. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.087>

36. Yakovlev, G., Polyanskikh, I., Fedorova, G., Gordina, A., & Buryanov, A. (2015). Anhydrite and gypsum compositions modified with ultrafine man-made admixtures. *Procedia Engineering*, 108, 13–21. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.195>

37. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Fischer, H. B., & Kondratieva, N. (2019). Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance. *Chemistry and Chemical Technology*, 13(4), 495–502. <https://doi.org/10.23939/chcht13.04.495>

38. Kondratieva, N., Barre, M., Goutenoire, F., & Sanytsky, M. (2017). Study of modified gypsum binder. *Construction and Building Materials*, 149, 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.140>

39. Kondratieva, N., Barre, M., Goutenoire, F., Sanytsky, M., & Rousseau, A. (2020). Effect of additives SiC on the hydration and the crystallization processes of gypsum. *Construction and Building Materials*, 235. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117479>

40. Suárez, F., Felipe-Sesé, L., Díaz, F. A., Gálvez, J. C., & Alberti, M. G. (2020). On the fracture behaviour of fibre-reinforced gypsum using micro and macro polymer fibres. *Construction and Building Materials*, 244. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118347>

41. Плу́гин А.Н. Механизм структурообразования и дегидратации гипсовых вяжущих / А.Н.Плу́гин, Х.-Б.Фишер, А.А.Плу́гин, К.А.Рапина // Зб.наук.праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2010.- Вип.115.- С.5-22.

42. Плу́гин А.А. Повышение водостойкости гипса добавками микронаполнителей // А.А.Плу́гин, С.В.Воронин, О.С.Борзяк, А.С.Ефименко //

Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2016. – №2(84). – С.239–242.

43. Plugin, A.N. The gypsum's structure and strength. The development of the concept about the structure / A.N.Plugin, A.A.Plugin, Yu.G.Gasan, Yu.A.Sukhanova // 2 Weimarer Gipstagung, 26–27 März 2014, Weimar: Tagungsbericht. – Weimar: FIB, Bauhaus–Universität Weimar, 2014. – N P59. – P.417–426.

44. Plugin, A.N. Structure and strength of gypsum: Mechanism of strength and water resistance / A.N.Plugin, A.A.Plugin, Yu.G.Gasan, H.-B.Fisher, O.A.Plugin // 2 Weimarer Gipstagung, 26–27 März 2014, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar: FIB, Bauhaus–Universität Weimar, 2014. – N P60. – P.427–438.

45. Структура и прочность гипсового камня: развитие представлений о структуре / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Ю.Г.Гасан, Е.Н.Червенко // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип.138. – С.125–136.

46. Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhzdrat / H. U. Hummel, B. Abdussaljamov, H. B. Fischer, J. Stark. – ZKG International, 2001. – 465 s.

47. Cherpurna, S., Borziak, O., & Zubenko, S. (2019). Concretes, modified by the addition of high-diffused chalk, for small architectural forms. *Materials Science Forum*, 968, 82–88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.82>

48. Ivashchyshyn, H., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., & Rusyn, B. (2019). Study of low-emission multicomponent cements with a high content of supplementary cementitious materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(6–100), 39–47. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.175472>

49. Krivenko, P. V., Petropavlovskiy, O., Rudenko, I., & Konstantynovskiy, O. P. (2019). The Influence of Complex Additive on Strength and Proper Deformations of Alkali-Activated Slag Cements. *Materials Science Forum*, 968, 13–19. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.13>

50. Danchenko, Y., Andronov, V., Sopov, V., Khmyrov, I., & Khryapynskyy, A.

(2018). Acid-basic surface properties of clay disperse fillers. *MATEC Web of Conferences*, 230, 03004. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201823003004>

51. Plugin, A.A., Pluhin, O.A., Borziak, O.S., & Kaliuzhna, O.V. (2020). The Mechanism of a Penetrative Action for Portland Cement-Based Waterproofing Compositions. In: Blikharsky Z., Koszelnik P., Mesaros P. (eds) *Proceedings of CEE 2019. CEE 2019. Lecture Notes in Civil Engineering*, vol 47. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_5

52. Sopov, V., Pershina, L., Butskaya, L., Latorets, E., & Makarenko, O. (2017). The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone. *MATEC Web of Conferences*, 116, 01018. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201711601018>

53. Lushnikova, N., & Dvorkin, L. (2016) 25 Sustainability of gypsum products as a construction material. In *Sustainability of Construction Materials* (2nd edn.), 643–681. Woodhead Publ. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100370-1.00025-1>

54. Petropavlovskaya, V., Buryanov, A., Novichenkova, T., & Petropavlovskii, K. (2018). Gypsum composites reinforcement. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 365, 3. Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/365/3/032060>

55. Buryanov, A., Petropavlovskaya, V., & Novichenkova, T. (2014). Structuring in systems on the basis of calcium sulfate dihydrate. *Applied Mechanics and Materials*, 467, 91–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.467.91>

56. Fischer, H.-B., & Vtorov, B. (2002). Zur charakterisierung historischer gipsmörtel. *ZKG International*, 55(5), 92–99.

57. Маева И.С., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С.4–5.

58. Яковлев Г.И. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками / Г.И.Яковлев, Г.Н.Первушин, И.С.Маева,

А.Корженко, А.Ф.Бурьянов, Р.Мачюлайтис // Строительные материалы. – 2010. – №7. – С.25–27.

59. Гордина А.Ф., Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Керене Я., Спудулис Э. Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью // Строительные материалы. – 2012. – №2. – С.34–37.

60. Строкова В.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем / В.В.Строкова, А.В.Череватова, И.В.Жерновский, Е.В.Войтович // Строительные материалы. – 2012. – №7. – С.9–11.

61. Еремин А.В., Пустовгар А.П. Современные подходы к рентгенофазовому анализу гипсовых вяжущих // Строительные материалы. – 2012. – №7. – С. 62–63.

62. Деревянко В.Н. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса / В.Н.Деревянко, А.Г.Чумак, В.Е.Ваганов // Строительные материалы. – 2014. – №7. – С.22–24.

63. Изряднова О.В.Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие / О.В.Изряднова, Г.И.Яковлев, И.С.Полянских, Х.-Б.Фишер, С.А.Сеньков // Строительные материалы. – 2016. – №1. – С.25–27.

64. Гордина А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры / А.Ф.Гордина, Г.И.Яковлев, И.С.Полянских, Я.Керене, Х.-Б.Фишер, Н.Р.Рахимова, А.Ф.Бурьянов // Строительные материалы. – 2016. – №1. – С. 90–94.

65. Керш Д.В. Гіпсові композиції з зольними мікросферами : Автореф. дис... к.т.н.: 05.23.05 / ОДАБА. – Одеса, 2015. – 20 с.

66. Брутанс З. Изучение магнитного влияния на процессы гидратации // Тр. VI Междунар. Конгр. по химии цемента. – Москва: Стройиздат, 1976. – Т.II. – Кн.2. – С.100–105.

67. Соболев Х.С. Особенности использования сповільнювачів тужавіння під час виробництва гіпсових сухих сумішей / Х.С.Соболев, В.С.Терлига, О.С.Хіта // Вісн. НУ «ЛП». – 2009. – №655. – С. 262–265.
68. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. – Москва: Стройиздат, 1984. – 242 с.
69. Ферронская А.В. Эффективные гипсовые материалы и изделия / А.В.Ферронская, И.М.Баранов, В.Ф.Коровяков // Строительные материалы. – 1998. – №8/98. – С.20–22.
70. Брюкнер Х. Гипс: Изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Х.Брюкнер, Е.Дейлер, Г.Фитч. – Москва: Стройиздат, 1981. – 223 с.
71. Рунова Р.Ф. Основи виробництва стінових та оздоблювальних матеріалів / Р.Ф.Рунова, В.І.Гоц, О.Г.Гелевера, О.П.Константиновський, Ю.Л.Носовський, В.В.Піпа. – Київ: Основа, 2017. – 528 с.
72. Дворкін Л.Й. Ефективні гіпсові матеріали / Л.Й.Дворкін, О.М.Гавриш, О.В.Безусяк, А.В.Мироненко, Т.О.Поліщук-Герасимчук, І.В.Ковалик; за ред. Л.Й.Дворкіна. – Київ: Павленко, 2013. – 239 с.
73. The Gypsum Construction Handbook, 7th Edition. – Wiley, 2014. – 576 p.
74. Manjit Singh. Gypsum & Gypsum Products. Their Science and Technology. – Manakin Press, 2015. – 352 p.
75. Голов К.С. Рентгенозахисні властивості гіпсового в'язучого з рідкоземельним наповнювачем / К. С. Голов, Ю. В. Мисовець // Вісник ПДАБА. – 2009. – № 5. – С.46–51.
76. Меркин А.П. Облегченный пеногипс – основа для отделочных звукопоглощающих изделий / А.П.Меркин, Б.М.Румянцев, Т.Е.Кобидзе // Строительные материалы. – 1979. – №6. – С.16–17.
77. Панов В.П. Газогипс и его свойства // Строительные материалы. – 1985. – №5. – С.25.
78. Бойко Б.И. Порогипс на основе кислотных отходов производства / Б.И.Бойко, Л.И.Бабкин, А.Н.Некакшенов // Строительные материалы. – 1986. – №5. – С.22–23

79. Меркин А.П. Технология заливочного пеногипса /А.П.Меркин, Т.Е.Кобидзе, А.П.Никитин, Е.А.Зудяев // Сельское строительство. – 1988. – №12. – С.21.
80. Садуакасов М.С. Влияние $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ на структурообразование и прочность пеногипса // Строительные материалы. – 1990. – №1. – С.22–23.
81. Меркин А.П. Пеногипс на основе фосфогипса / А.П.Меркин, А.С.Багдасаров, Б.А.Артомасов, О.В.Устименко // Строительные материалы. – 1995. – №4. – С.13–14.
82. Румянцев Б.М. О научных основах поризации гипсовых систем / Сб.докл. – Москва: НИИСФ, 2002. – С.15–17.
83. Румянцев Б.М. Производство и применение пеногипсовых материалов / Б.М.Румянцев, Д.С.Критарасов / Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века. – 2004. – №9. – С.74–75.
84. Бессонов И.В. Теплоизоляция из пеногипса // Научн.тр.П Всерос. (Междунар.) конфер.»Бетон и железобетон – пути развития». Т.4. Легкие и ячеистые бетоны. – Москва, 2005. – С.29–35.
85. Skujans J., Vulans A., Pijins U., Aboltins A., 2007. Measurement of Heat Transfer of Multilayered Wall Construction with Foam Gypsum, Applied Thermal Engineering. – 2007. – Vol.27. – Issue 7. – pp.1219–1224.
86. Багдасаров А.С. Пеногипсовые изделия на основе местных вяжущих / А.С.Багдасаров, А.И.Нестеренко, А.Ю.Пупкова // Вестник ДагГТУ. Технические науки. – 2018. – №45(4). – С.153-161. <https://doi.org/10.21822/2073-6185-2018-45-4-153-161>.
87. Садуакасов М.С. Теоретические основы повышения прочности структуры гипсового камня на основе пластифицированного вяжущего / М.С.Садуакасов, Б.М.Румянцев // Строительные материалы. – 1993 . – №3. – С.19–22.
88. Дворкін Л.Й. Вплив кратності піни на густину та міцність піногіпсу / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусьяк, І.В.Ковалик // Вісник ОДАБА. – 2009. – Вип.33. – С.186–192.

89. Ковалик І.В. Вплив тонкості помелу гіпсового в'язучого на властивості піногіпсу // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – 2011. – Вип.22. – С.85–92.

90. Дворкін Л.Й. Розрахунок міцності штучного гіпсового каменю / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусяк, І.В.Ковалик // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво. – 2009. – Вип.34. – С.361–367.

91. Dvorkin L.J. The effect of foam multiplication factor on density and strength of foamgypsum / L.J.Dvorkin, O.V.Bezusyak, I.V.Kovalyk // “Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami-2009”, T.9. Techniczne nauki. Budownictwo I architektura. – Nauka I studia, 2009. – S.82–87.

92. Дворкін Л.Й. Розрахунок міцності піногіпсу / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусяк, І.В.Ковалик // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2009. – Вип.32. – С.25–29.

93. Дворкін Л.Й. Розрахунок міцності пористого будівельного матеріалу на прикладі піногіпсу / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусяк, І.В.Ковалик // Вісник ОДАБА. – 2010. – Вип.38. – С.195–201.

94. Дворкін Л.Й. Розрахунок міцності піногіпсу на основі структурно-фізичної моделі / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусяк, І.В.Ковалик // Вісник НУВГП. – 2010. – Вип.1(49). – С.136–143.

95. Дворкін Л.Й. Дослідження якісних показників піногіпсу та проектування його складу / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусяк, І.В.Ковалик // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2011. – №39. – С.153–159.

96. Дворкін Л.Й. Проектування складу піногіпсу за його заданими показниками / Л.Й.Дворкін, О.В.Безусяк, І.В.Ковалик // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2011. – №40. – С.63–68.

97. Дворкин Л.И. Проектирование состава пеногипса / Л.И.Дворкин, А.В.Безусяк, И.В.Ковалык // Строительные материалы. – 2011. – №6. – С.10–12.

98. Дворкин Л.И. Расчетно-экспериментальный метод проектирования состава пенгогипса / / Л.И.Дворкин, А.В.Безусяк, И.В.Ковалык // Популярное бетоноведение. – 2011. – №3/4(39). – С.53–59.

99. Ушеров-Маршак А.В. Микроструктура цементного камня / А.В.Ушеров-Маршак, В.П.Сопов // Коллоидный журнал. – 1997. – Т.59. – №6. – С.846–850.

100. Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. Влияние среды на адаптацию зоны контакта заполнителей с с цементным камнем в бетоне / А.Г.Ольгинский, В.Л.Чернявский // Бетон и железобетон. – 2020. – №4(505). – С.5–8.

101. Сычев М.М. Каталитический характер процессов гидратации цементов // Цемент. –1990. -№ 1. -С.18-19.

102. Дворкин Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И.Дворкин, В.И.Соломатов, В.Н.Выровой, В.А.Чудновский; под ред. Л.И.Дворкина. – Київ: Будівельник, 1991. –136 с.

103. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технол. механика бетона. – Рига: РПИ. –1985. – С.5–21.

104. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полиструктурные композиционные материалы в строительстве. – Москва: Стройиздат, 1988. – 312 с.

105. Ольгинский А.Г., Регми Говинда, Прадхан Набин. Пылеватые минеральные добавки к цементным бетонам // Строительные материалы и конструкции. – 1990. – № 3. – С.18.

106. Шпирько Н.В. Исследование влияния электромагнитной активации концентрированной цементной суспензии на свойства цементного камня и бетона / Н.В.Шпирько, Т.Н.Дубов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2020. – 2 (263-264). – С.102–107.

107. Шпирько Н.В. Строительные материалы с использованием отходов углеобогащения / Н.В. Шпирько, СВ Бондаренко // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. – 2017. – Вип.99. – С.213–217

108. Tolmachov S., Belichenko O. Physico-chemical investigation of water suspension microfillers. Springer Nature Switzerland AG 2021. // Z. Blikharskyu (Ed.): Proceedings of EcoComfort 2020, LNCE 100, P.466–473.

109. Беліченко О.А., Толмачов С.М. Дослідження фізико-хімічних властивостей водних суспензій мікронаповнювачів з суперпластифікаторами / О.А.Беліченко, С.М.Толмачов // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – 2020. – Вип.38. – С.66–77.

110. Рунова Р.Ф. Физико-химические и технологические основы контактно-конденсационных вяжущих // Цемент. –1990. -№5. –С.12-14.

111. Ланкин Я.И., Конторович С.И., Амелина Е.А., Щукин Е.Д. Экспериментальное исследование формирования контактов срастания между частичками кремнезема в пересыщенных растворах кремневой кислоты // Коллоидный журнал. –1980. -т.42. –вып.4 -С.649-652.

112. Щукин Е.Д., Конторович С.И., Амелина Е.А. Физико-химические закономерности структурообразования в дисперсных системах как научная основа повышения прочности и долговечности материалов // Журн.ВХО им. Д.И.Менделеева.- 1989.- Т.34.-№2.- С.167-174.

113. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Л.В.Трикоз, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин; Под ред.А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2011. – 331 с.

114. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.2. Теория твердения портландцемента / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Д.А.Плугин, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев; Под ред. А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2012. – 224 с.

115. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.3. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Д.А.Плугин, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев, О.С.Борзяк; Под ред. А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2012. – 288 с.

116. Влияние активных поверхностных центров на прочность свежееотформованных мелкозернистых бетонов / В.И.Бабушкин, А.А.Плугин, Т.А.Костюк, В.А.Матвиенко // Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1999.- Вип.5.- С.85-88.

117. Плугін, А.А. Гідроізоляційні цементні композити проникної дії / А.А.Плугін, Т.О.Костюк, О.Ю.Прошин, Д.О.Бондаренко, О.А.Плугін, О.С.Борзяк, В.А.Арутюнов. – Харків: Колегіум, 2018. – 268 с.

118. Плугін А.А. Підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих нанодисперстними мінеральними добавками // А.А. Плугін, Х.-Б. Фішер, О.С. Борзяк, А.С. Єфіменко, А.А. Жигло / Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – Харків, 2017. – Вип.171. – С. 37-43.

119. Плугин А.А. Совершенствование состава и структуры бетона с учетом электроповерхностных свойств его составляющих для повышения прочности и стойкости изделий кольцевого сечения: Дисс... канд. техн. наук: 05.23.05. – Защ.14.06.1994. – Харьков: ХИСИ, 1994. – 245 с.

120. ДСТУ Б В.2.7-82:2010 Будівельні матеріали. В'язучі гіпсові. Технічні умови / ДП «НДІБМВ». – Київ: Мінрегіонбуд України, 2010. – 29 с.

121. ДСТУ Б В.2.7-302:2014 Шлак доменний гранульований для цементів, бетонів і будівельних розчинів. Технічні умови та оцінка відповідності (EN 15167-1:2006, NEQ)

122. ДСТУ EN 13263-1:2019 Мікрокремнезем для бетону. Частина 1. Визначення, вимоги та критерії відповідності (EN 13263-1:2005 + A1:2009, IDT)

123. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови (EN 934-2:2001, NEQ)

124. ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості

125. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов / Под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна. – Москва: Стройиздат, 1986. – 408 с.

126. Бабушкин В.И., Новикова С.П. О роли коллоидно-химических явлений в объемных изменениях цементного камня и бетона // Тр. ВНИИВОДГЕО.- М.: 1973.- С.133-144.

127. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – Москва: КДУ, 2007. – 721 с.

128. Сульфаты неорганические // Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л.Кнунянца. – Москва: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

129. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – Москва: Стройиздат, 1989. - 188 с.

130. Червенко Є.М. Модифікована композиційна гіпсовміщуюча в'язуча речовина та розчини на її основі // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. – 2012. – Вип. 44. – С. 143–153.

131. Заява на видачу патенту на винахід № а202008431 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

132. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008433 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

133. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008436 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

134. Емельянова И.А. Современные строительные смеси и оборудование для из приготовления / И.А.Емельянова, О.В.Доброходова, А.И.Анищенко. – Харьков: Тимченко, 2010. –146 с.

ДОДАТОК А

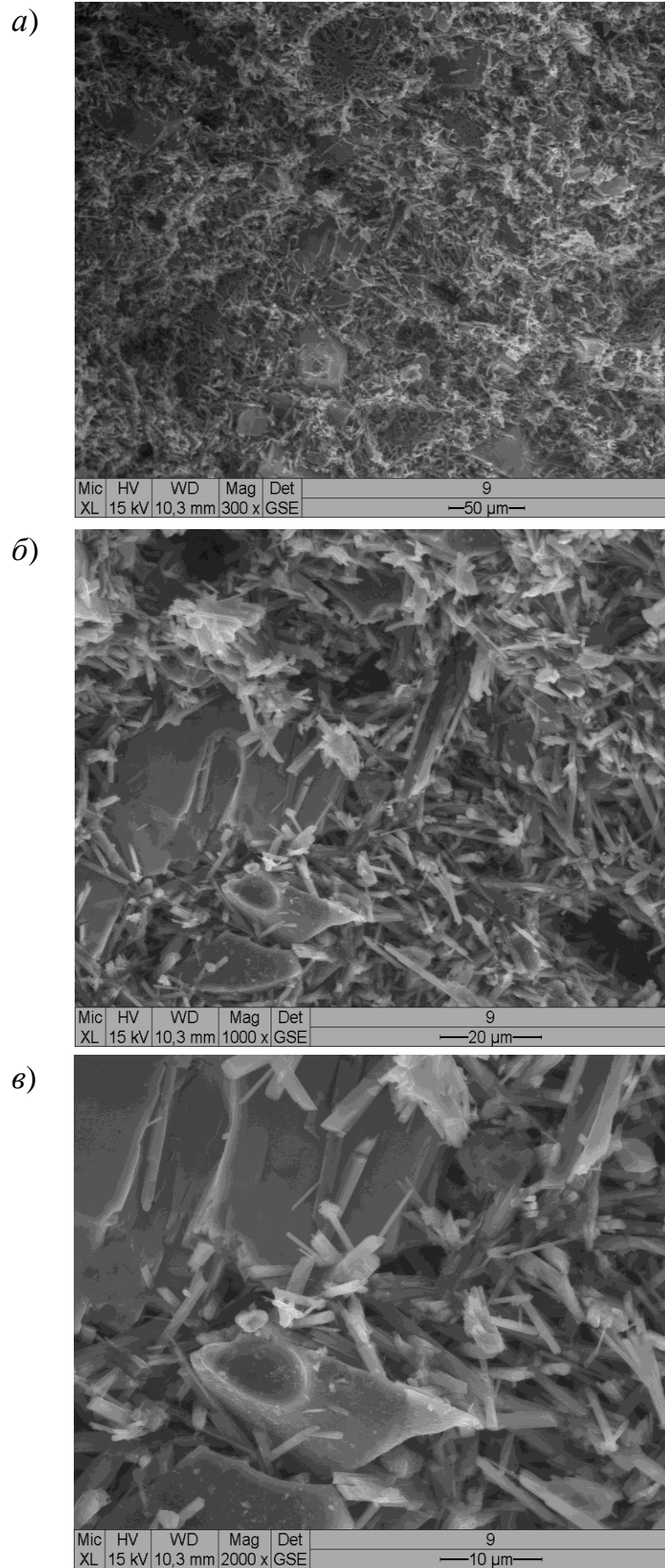


Рис. А.1 Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю, $\text{Ш}/(\Gamma+\text{Ш})=0,4$ без мікронаповнювача: а – $\times 300$; б – 1000 ; в – $\times 2000$

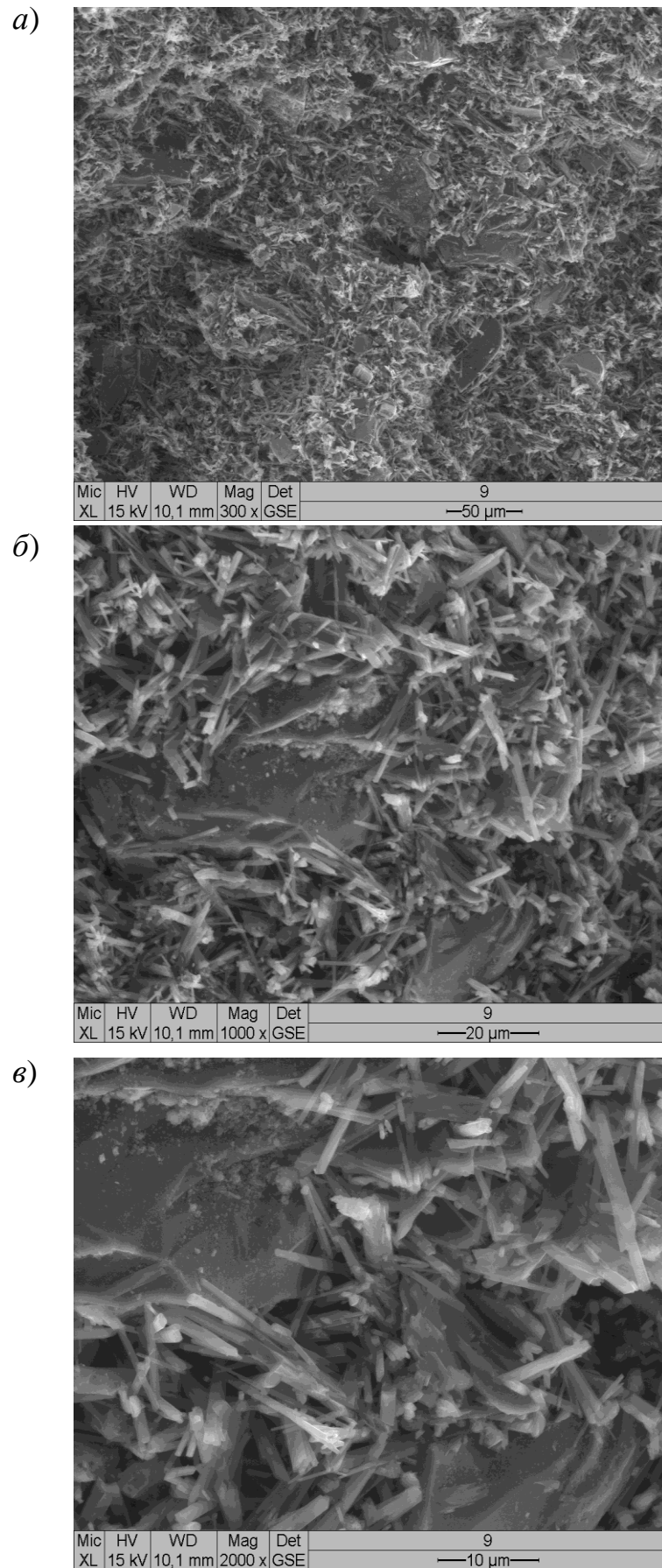


Рис. А.2 Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю, Ш/(Г+Ш)=0,4 без мікронаповнювача: а – ×300; б – 1000; в – ×2000

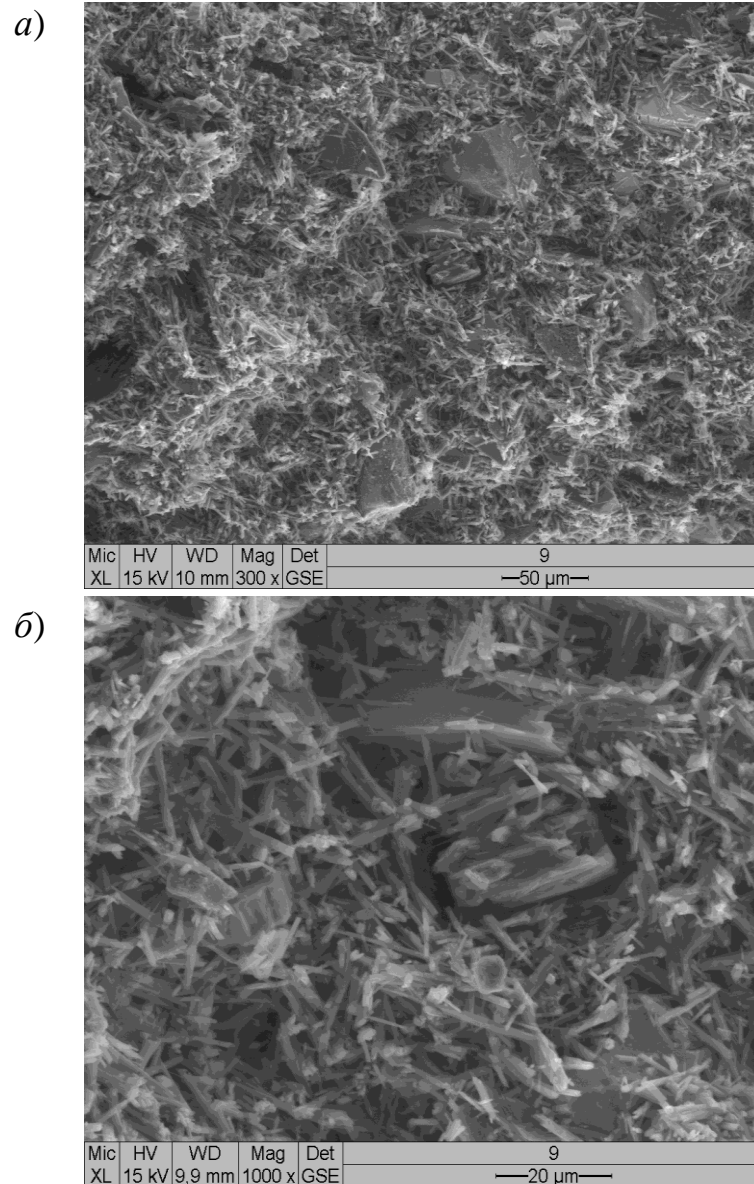


Рис. А.3 Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю, $\Pi/(\Gamma+\Pi)=0,4$ без мікронаповнювача: *a* – $\times 300$; *б* – $\times 1000$; *в* – $\times 2000$

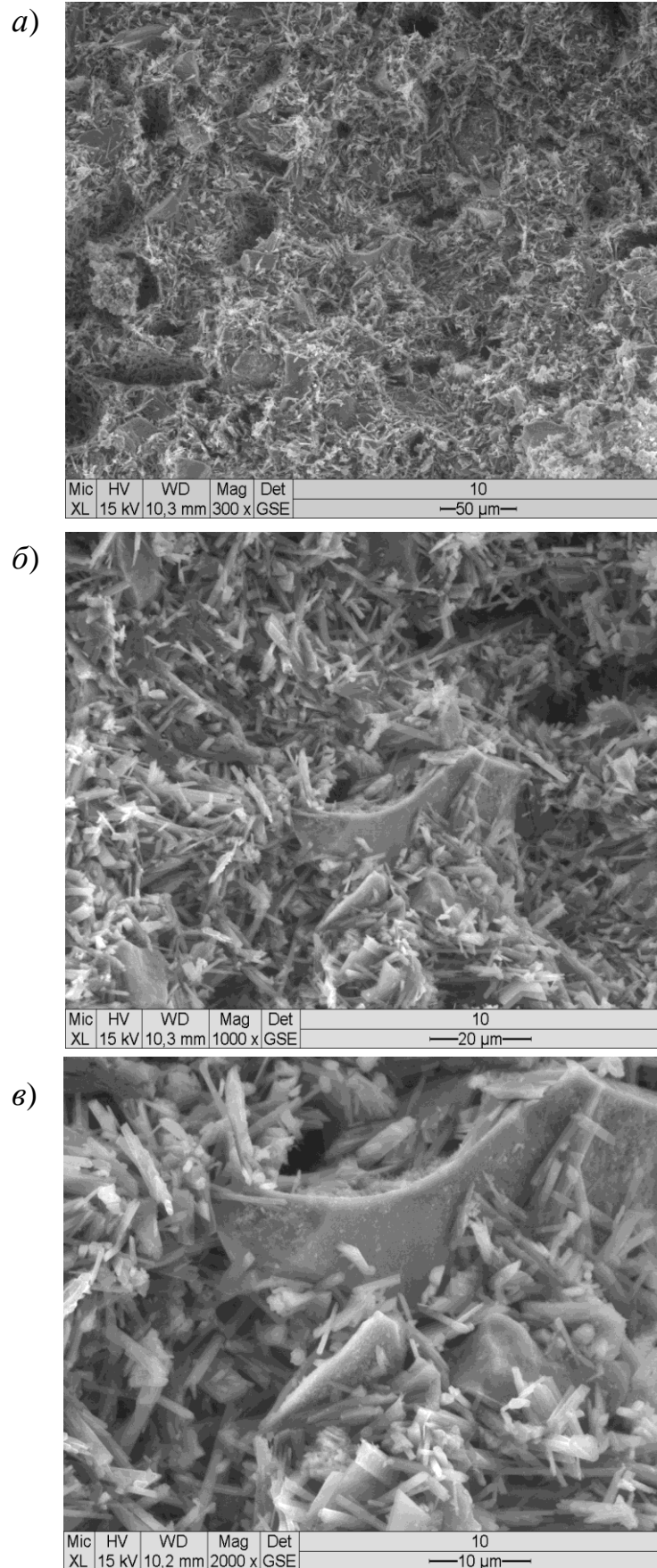


Рис. А.4. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю Ш/(Г+Ш)=0,4 з мікронаповнювачем – нанодисперсним глиноземом, МН/(Г+Ш)=0,02: а – $\times 300$; б – $\times 1000$; в – $\times 2000$

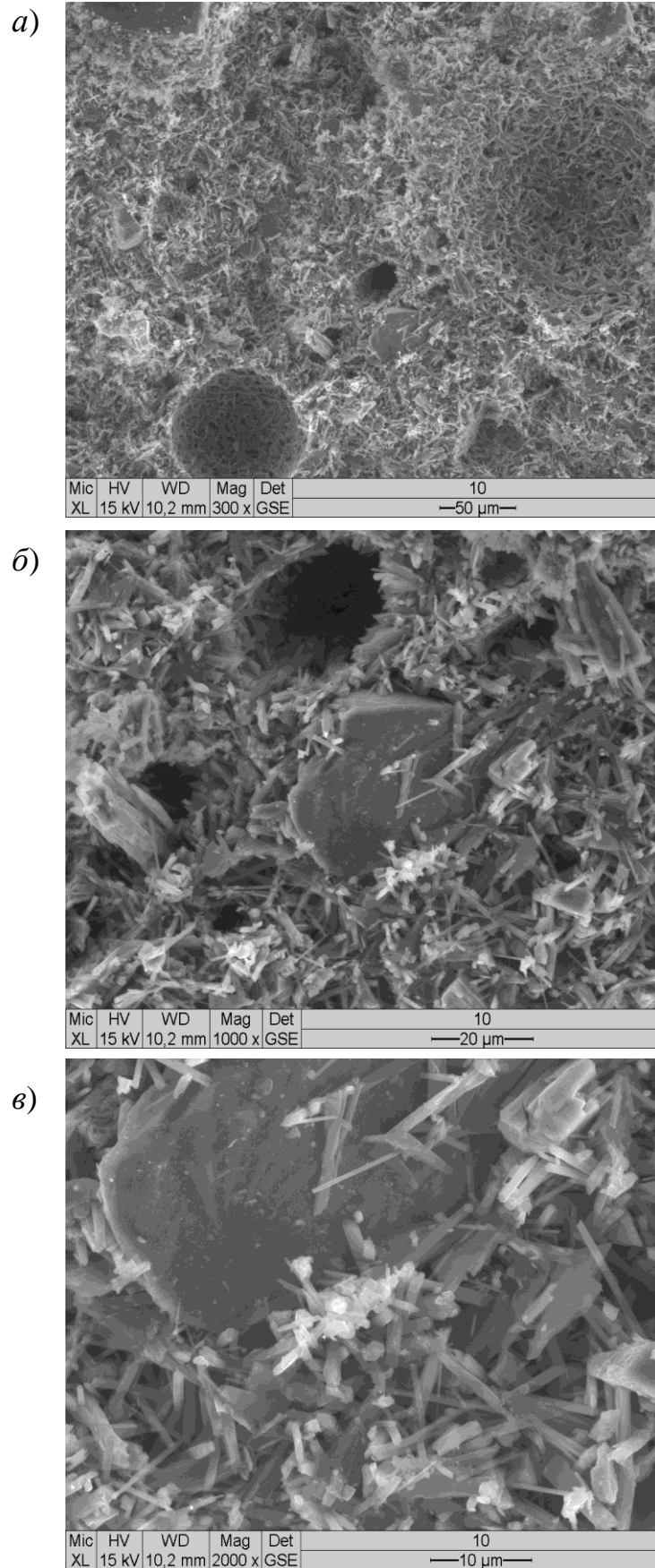


Рис. А.5. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю Ш/(Г+Ш)=0,4 з мікронаповнювачем – нанодисперсним глиноземом, МН/(Г+Ш)=0,02: а – $\times 300$; б – $\times 1000$; в – $\times 2000$

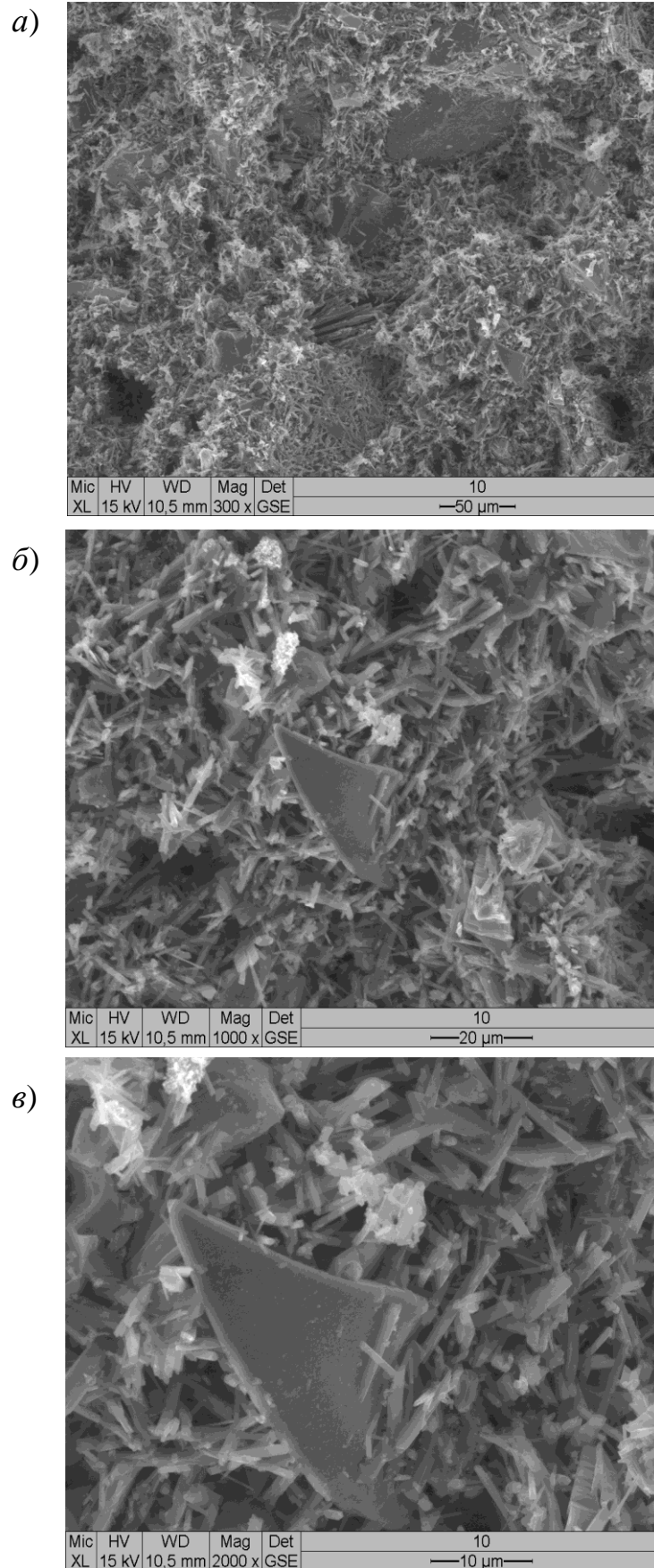


Рис. А.6. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсо-шлакового каменю Ш/(Г+Ш)=0,4 з мікронаповнювачем – нанодисперсним глиноземом, МН/(Г+Ш)=0,02: а – $\times 300$; б – $\times 1000$; в – $\times 2000$

ДОДАТОК Б

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 «УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ»
 (УКРПАТЕНТ)

вул. Глазунова, буд. 1, м. Київ, 01601, тел.: (044) 494-05-05, факс: (044) 494-05-06
 E-mail: office@ukrpatent.org, сайт: www.ukrpatent.org, код згідно з ЄДРПОУ 31032378

Розписка про одержання електронної заявки на винахід
 Вх. № 195505 Дата та час одержання 29.12.2020 11:08:41

Номер заявки	a202008431 (в подальшому обов'язково посилаєтесь на цей номер)
Заявник	Український державний університет залізничного транспорту
Назва винаходу	ГПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ
Адреса для листування	Український державний університет залізничного транспорту, науково-дослідна частина; площа Фейєрбаха, 7, кім. 1-318, м. Харків, 61050
Представлені матеріали Заява на видачу патенту на винахід Опис винаходу (сторінок - 5) Формула винаходу (сторінок - 1) Креслення (сторінок - 3) Реферат (сторінок - 1) Документ, що підтверджує пільги зі сплати зборів/мита (сторінок - 1)	

Примітка: Одержано системою подання електронних заявок
 Заявки, які подані до Установи в неробочий час, будуть опрацьовуватися експертами наступного робочого дня.

Якщо реєстрація заявки відбувається у неробочий час (робочий час: понеділок - четвер - з 8.30 по 18.00, п'ятниця - 8.30 по 17.00), у вихідний або святковий день, датою одержання заявки буде дата наступного робочого дня.

Подана електронна заявка вважається оригіналом. Надсилання паперової копії заявки не вимагається!

Консультації з технічних питань роботи системи подання електронних заявок: (044) 494-05-57.

Сектор реєстрації документів за заявками на об'єкти промислової власності: (044) 494-05-95, (044) 494-05-94.

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 «УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ»
 (УКРПАТЕНТ)

вул. Глазунова, буд. 1, м. Київ, 01601, тел.: (044) 494-05-05, факс: (044) 494-05-06
 E-mail: office@ukrpatent.org, сайт: www.ukrpatent.org, код згідно з ЄДРПОУ 31032378

Розписка про одержання електронної заявки на корисну модель

Вх. № **195533** Дата та час одержання **29.12.2020 11:31:49**

Номер заявки	u202008433 (в подальшому обов'язково посилатись на цей номер)
Заявник	Український державний університет залізничного транспорту
Назва корисної моделі	ГПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ
Адреса для листування	Український державний університет залізничного транспорту, науково-дослідна частина; площа Фейєрбаха, 7, кім. 1-318, м. Харків, 61050
Представлені матеріали Заява на видачу патенту на корисну модель Опис корисної моделі (сторінок - 5) Формула корисної моделі (сторінок - 1) Креслення (сторінок - 3) Реферат (сторінок - 1) Документ, що підтверджує пільги зі сплати зборів/мита	

Примітка: **Одержано системою подання електронних заявок**

Заявки, які подані до Установи в неробочий час, будуть опрацьовуватися експертами наступного робочого дня.

Якщо реєстрація заявки відбувається у неробочий час (робочий час: понеділок - четвер - з 8.30 по 18.00, п'ятниця - 8.30 по 17.00), у вихідний або святковий день, датою одержання заявки буде дата наступного робочого дня.

Подана електронна заявка вважається оригіналом. Надсилання паперової копії заявки не вимагається!

Консультації з технічних питань роботи системи подання електронних заявок: (044) 494-05-57.

Сектор реєстрації документів за заявками на об'єкти промислової власності: (044) 494-05-95, (044) 494-05-94.

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 «УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ»
 (УКРПАТЕНТ)

вул. Глазунова, буд. 1, м. Київ, 01601, тел.: (044) 494-05-05, факс: (044) 494-05-06
 E-mail: office@ukrpatent.org, сайт: www.ukrpatent.org, код згідно з ЄДРПОУ 31032378

Розписка про одержання електронної заявки на корисну модель
 Вх. № 195545 Дата та час одержання 29.12.2020 11:55:49

Номер заявки	u202008436 (в подальшому обов'язково посилатись на цей номер)
Заявник	Український державний університет залізничного транспорту
Назва корисної моделі	ГПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ
Адреса для листування	Український державний університет залізничного транспорту, науково-дослідна частина; площа Фейєрбаха, 7, кім. 1-318, м. Харків, 61050
Представлені матеріали Заява на видачу патенту на корисну модель Опис корисної моделі (сторінок - 5) Формула корисної моделі (сторінок - 1) Креслення (сторінок - 3) Реферат (сторінок - 1) Документ, що підтверджує пільги зі сплати зборів/мита	

Примітка: Одержано системою подання електронних заявок
 Заявки, які подані до Установи в неробочий час, будуть опрацьовуватися експертами наступного робочого дня.

Якщо реєстрація заявки відбувається у неробочий час (робочий час: понеділок - четвер - з 8.30 по 18.00, п'ятниця - 8.30 по 17.00), у вихідний або святковий день, датою одержання заявки буде дата наступного робочого дня.

Подана електронна заявка вважається оригіналом. Надсилання паперової копії заявки не вимагається!

Консультації з технічних питань роботи системи подання електронних заявок: (044) 494-05-57.

Сектор реєстрації документів за заявками на об'єкти промислової власності: (044) 494-05-95, (044) 494-05-94.

ДОДАТОК В

УЗГОДЖЕНО:

Головний Інженер ТОВ
НВП «Академія»



Вінтер А.В.

«6» травня 2020 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор УкрДУЗТ
з наукової роботи



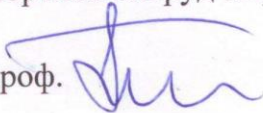
д.т.н., проф. Г.Л.Ватуля

«6» травня 2020 р.

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
виробництва гіпсового в'язучого
підвищеної водостійкості


РОЗРОБЛЕНО:

Зав. кафедри залізничної колії
і транспортних споруд УкрДУЗТ

д.т.н., проф.  А.А. Плуґін

«6» травня 2020 р.

Аспірант кафедри будівельних
матеріалів, конструкцій та споруд
УкрДУЗТ

 А.С. Єфіменко

«6» травня 2020 р.

Харків 2020

ДОДАТОК Г

УЗГОДЖЕНО:



Вінтер А.В.

« 6 » травня 2020 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор УкрДУЗТ
з наукової роботи
д.т.н., проф.

Г.Л.Ватуля

« 6 » травня 2020 р.

РЕКОМЕНДАЦІЇ

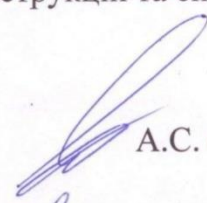
із застосування гіпсового в'язучого
підвищеної водостійкості

РОЗРОБЛЕНО:

Зав. кафедри залізничної колії
і транспортних споруд УкрДУЗТ

д.т.н., проф.  А.А. Плігін« 6 » травня 2020 р.

Аспірант кафедри будівельних
матеріалів, конструкцій та споруд
УкрДУЗТ

 А.С. Єфіменко« 6 » травня 2020 р.

Харків 2020

ДОДАТОК Д

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Головний Інженер
ТОВ НВП «Академія»



Вінтер А.В.
2021 р.

АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи
від «4» січня 2021 р.

м. Харків

Ми, комісія у складі:

від ТОВ НВП «Академія» – Головний Інженер Вінтер А.В.

від Українського державного університету залізничного транспорту:

зав. кафедри ЗКТС Плугін А.А., аспірант кафедри БМКС Єфіменко А.С.

склали цей акт в тому, що провели перевірку результатів впровадження гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості, що відповідає заяві на видачу патенту на винахід № а202008431 і заявам на видачу патенту на корисну модель №№ u202008433 і u202008436.

Комісією встановлено, що УкрДУЗТ розроблено, а ТОВ НВП «Академія» узгоджено «Технологічний регламент виробництва гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості» і «Рекомендації із застосування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості».

ТОВ НВП «Академія» передбачене застосування сухих сумішей на основі гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості для штукатурки, шпаклівки, монтажного клею, вирівнювання підлог у складі проектно-кошторисної документації:

- Реконструкція приміщення в торговому центрі під магазин продовольчих та непродовольчих товарів за адресою: Закарпатська область, м. Ужгород, вул. 8 Березня, будинок 48, приміщення 2;
- Реконструкція нежитлового приміщення під магазин продовольчих та непродовольчих товарів за адресою: вул. Січових стрільців, буд. 4, приміщення 14, м. Хмельницький, Хмельницька область;
- Реконструкція магазину продовольчих та непродовольчих товарів за адресою: Донецька область, м. Краматорськ, вул. Паркова, 91.

Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості та сухі суміші на його основі передбачене виготовити на виробничій базі будівельної організації.

Економічний ефект від застосування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості та сухих сумішей на його основі забезпечений їх виготовленням на виробничій базі будівельної організації замість придбання у торговельній мережі.

Розрахунковий економічний ефект складає 1796 грн. на 1 т сухої суміші.
Розрахунок додається.

Вінтер А.В.

А.А. Плугін

А.С. Єфіменко

РОЗРАХУНОК

економічного ефекту від застосування гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості та сухих сумішей на його

Економічний ефект від впровадження результатів досліджень обумовлений виготовленням водостійкого гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості та сухих штукатурних та інших сумішей на його основі, зазначених у п. 5.3, в умовах виробничої бази будівельної організації замість їх постачання із торгівельної мережі.

Ціна готової сухої штукатурної суміші у мішках по 30 кг – 150–200 грн. за мішок, отже, 5000–6667 грн./т, в середньому – 5834 грн./т.

Ціна компонентів водостійкого гіпсового в'язучого:

- гіпс-півгідрат – 2200 грн./т або 2,20 грн./кг;
- шлак доменний гранульований – 110 грн./т або 0,11 грн./кг;
- мікрокремнезем – 7 грн./кг;
- пластифікуюча добавка порошкоподібна – 25 грн./кг.

Склад водостійкого гіпсового в'язучого, в середньому, на 1 т:

- гіпс-півгідрат – 645 кг;
- шлак доменний гранульований – 310 кг;
- мікрокремнезем – 30 кг;
- пластифікуюча добавка порошкоподібна – 15 кг.

Вартість матеріалів на 1 т водостійкого гіпсового в'язучого:

- гіпс-півгідрат – $645 \times 2,20 = 1419$ грн.;
- шлак доменний гранульований – $310 \times 0,11 = 34,10$ грн.;
- мікрокремнезем – $30 \times 7 = 210$ грн.;
- пластифікуюча добавка порошкоподібна – $15 \times 25 = 375$ грн.;
- усього вартість матеріалів – 2038 грн.

Інші витрати на виготовлення 1 т водостійкого гіпсового в'язучого, орієнтовно:

- енерговитрати – 500 грн.;
- заробітна плата – 1000 грн.;
- загальновиробничі витрати – 500 грн.

Собівартість власного виробництва водостійкого гіпсового в'язучого:

$2038 + 500 + 1000 + 500 = 4038$ грн.

Оскільки найбільш коштовним із компонентів, витрата яких значна, є в'язуче, та якщо припустити, що собівартість виробництва 1 т сухої штукатурної суміші не перевищить собівартість виробництва 1 т водостійкого гіпсового в'язучого, економічний ефект із розрахунку на 1 т сухої штукатурної суміші складе не менше ніж $5834 - 4038 = 1796$ грн./т.

Розрахунок виконав
аспірант кафедри БМКС УкрДУЗТ

Розрахунок перевірів
Бухгалтер ТОВ НВП «Академія»



А.С.Єфіменко

Шиян М.І.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з науково-педагогічної роботи
Українського державного університету
залізничного транспорту



Дмитро МКРТИЧЬЯН

2021 р.

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук Єфіменка Артема Сергійовича
«Підвищення водостійкості гіпсових матеріалів
поліфракційними мінеральними добавками»

Результати дисертаційного дослідження А.С.Єфіменка використані у навчальному процесі за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами «Промислове та цивільне будівництво», «Будівництво та експлуатація інженерних споруд залізничного транспорту», 273 Залізничний транспорт, освітніми програмами «Залізничні споруди та колійне господарство», «Управління колійним комплексом залізниць, міського та промислового транспорту» в курсах «Будівельне матеріалознавство», «Будівельні матеріали», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій».

Результати дисертаційного дослідження А.С.Єфіменка використані у науково-дослідних роботах «Теоретичні основи отримання нових корозійностійких композиційних силікатних матеріалів з високими гідрофізичними характеристиками» (№ДР 0115U000279), «Теоретичні та експериментальні основи визначення, прогнозування та забезпечення несучої здатності та довговічності транспортних споруд в умовах агресивних впливів» (№ДР 0119U000295), що виконувалась УкзДУЗТ у 2015–2020 рр. за кошти державного бюджету.

Зав. кафедри будівельних матеріалів,
конструкцій та споруд,
професор, д.т.н.

Дмитро ПЛУГІН

ДОДАТОК Е

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

Статті у фахових виданнях та у виданнях, що включені до наукометричних баз:

1. Єфіменко А.С. Дослідження об'ємних змін гіпсу з мінеральними добавками // Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – 2020. – Вип. 193. – С.–. 6-16:

2. Tetyana Kostyuk, Varvara Vinnichenko, Andrii Plugin, Olga Borziak, and Artem Iefimenko. Physico-chemical studies of the structure of energy-saving compositions based on slags. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1021 (2021) 012016. doi:10.1088/1757-899X/1021/1/012016.

Особистий внесок: збір інформації про хімічний склад шлаків, визначення модуля їх основності, аналіз придатності для композицій.

3. Плугін, А.А. Підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих нанодисперсними мінеральними добавками / А.А.Плугін, Х.-Б.Фішер, О.С.Борзяк, А.С.Єфіменко, А.А.Жигло // Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – 2017. – Вип. 171. – С.37–43. DOI: 10.18664/1994-7852.171.2017.111439.

Особистий внесок: експериментальні дослідження та аналіз їх результатів.

4. Плугін, А.А. Вплив мінеральних наповнювачів на процеси структуроутворення гіпсового каменю / А.А.Плугін, О.С.Борзяк, А.С.Єфіменко, Х.-Б.Фішер // Науковий вісник будівництва, Т.90, №4, 2017. – С.116-119. [Електронне джерело] Режим доступу: https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/4_90_2017/22.pdf

Особистий внесок: підготовка зразків для електронної мікроскопії, участь у її виконанні та аналізі результатів, побудова схем структури

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Єфіменко А.С. Шляхи підвищення міцності гіпсових композицій / А.С.Єфіменко, Х.-Б.Фішер, К.Матхес, О.С.Борзяк, А.А.Плугін, Е.С.Геворкян // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: VI Міжнар. наук.-технічна конфер., 19-21 квітня 2017, Харків: Тези доповідей. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – С.50–51.

Особистий внесок: пошук і аналіз літератури.

6. Plugin, A. Сухая строительная смесь для теплоизоляционной штукатурки пониженной паропроницаемости (Trockenmörtel zur Herstellung von wärmedämmendem Putz mit verringerter Dampfdurchlässigkeit) / A.Plugin, H.-B.Fisher, D.Bondarenko, O.Pluhin, A.Yefimenko, O.Starkova // 3WeimarerGipstagung, 14–15 März 2017, Weimar. –Bauhaus–UniversitätWeimar, 2017.–P44. –S.293–302.

Особистий внесок: підбір складу суміші, розрахунки термічного опору конструкцій.

7. Plugin A.A., Fisher H.-B., Borziak O.S., Iefimenko A.S.Increasing the Water-Resistance of Gypsum Materials Using Polydisperse Mineral Additives / A.A.Plugin, H.-B.Fisher, O.S.Borziak, A.S. Iefimenko//20InternationaleBaustofftagung, 12-14 September 2018, Weimar, BundesrepublikDeutschland: Tagungsbericht. –Weimar: Bauhaus-UniversitätWeimar, 2018. – P 1.30. – Band 2.– P.549–558.

Особистий внесок: експериментальні дослідження та аналіз їх результатів, підготовка зразків для електронної мікроскопії та участь у її виконанні.

8. Костюк Т.О. Створення ресурсо- та енергозберігаючих композицій важких бетонів на основі шлаків / Т.О. Костюк , В.І. Вінниченко, А.А. Пługін, О.С. Борзяк, А.С. Єфіменко // Міжнародна науково-технічна конференція «Енергоефективність на транспорті», Харків, 18-20 листопада 2020 р.: Тези доповідей. - Харків: УкрДУЗТ, 2020. – С.76–77.

Особистий внесок: збір інформації про хімічний склад шлаків, визначення модуля їх основності, аналіз придатності для композицій.

Публікації, що додатково відображають матеріали дисертації:

9. Пługін, А.А. Підвищення водостійкості гіпсу добавками мікронаповнювачів / А.А.Пługін, С.В.Воронін, О.С.Борзяк, А.С.Єфіменко // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2016. – №2(84). – С.239–242.

Особистий внесок: розрахунок електроповерхневих потенціалів кристалів і частинок, участь у аналізі їх впливу на контакти між кристалами і частинками та структуру штучного каменю.

10. Єфіменко, А.С. Аналіз способів підвищення водостійкості гіпсу / А.С.Єфіменко, Р.О.Ізюмський, Ю.В.Савенко // Збірник наукових праць студентів та магістрантів УкрДУЗТ, 2016, Вип.14, С.363–367. [Електронне джерело] Режим доступу: <http://old.kart.edu.ua/studenska-nauk-diyalnist-ua/zbirnik-nayk-prac-ua>.

Особистий внесок: пошук і аналіз літератури.

11. A. Plugin, A. Iefimenko, O. Borziak, E. Gevorkyan, O. Pluhin, Establishing patterns in the influence of micro- and nano-dispersed mineral additives on the water resistance of gypsum. EEJET 1/6 (109) 2021. DOI: 10.15587/1729-4061.2021.224221.

Особистий внесок: експериментальні дослідження та аналіз їх результатів, побудова схем структури штучного каменю.

12. Заява на видачу патенту на винахід № а202008431 Гіпсове в'яжуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок: експериментальні дослідження з підбору складу в'яжучого.

13. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008433 Гіпсове в'яжуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок: експериментальні дослідження з підбору складу в'яжучого.

14. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008436 Гіпсове в'яжуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок: експериментальні дослідження з підбору складу в'язучого.

15. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008436 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок: експериментальні дослідження з підбору складу в'язучого.

Відомості про апробацію результатів дисертації

-: VI Міжнар. наук.-технічна конференція «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» Харків, УкрДУЗТ (19-21 квітня 2017) *(особиста участь)*

- 3WeimarerGipstagung, , Weimar–Bauhaus–Universität Weimar, 2017 (14–15 März 2017) *(особиста участь)*

- 20 InternationaleBaustofftagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. –Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2018 (12-14 September 2018) *(заочна участь)*

-Міжнародна науково-технічна конференція «Енергоефективність на транспорті», Харків УкрДУЗТ (18-20 листопада 2020) *(заочна участь)*