

## Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве

В. Ф. Коровяков

*КОРОВЯКОВ ВАСИЛИЙ ФЕДОРОВИЧ — доктор технических наук, профессор кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов МГСУ, заместитель директора ГУП «НииМосстрой». Область научных интересов: технология вяжущих, бетонов и растворов.*

119192 Москва, Винницкая ул., д. 8, НИИМосстрой, тел. (095)147-40-03, факс (095)147-41-12, E-mail: info@infostroi.ru

Гипсовые материалы и изделия относятся к прогрессивным строительным материалам благодаря простоте, экономичности и малой энергоемкости производства (на производство 1 т гипсового вяжущего расходуется соответственно в 4,5 и 4,9 раза меньше топлива и электроэнергии, чем на производство 1 т портландцемента). Страна располагает достаточными запасами природного гипсового сырья и огромными количествами гипсосодержащих отходов.

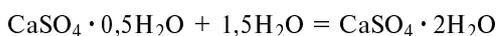
Изделия из гипсовых вяжущих отличаются относительно легкой, достаточной прочностью, относительно низкими тепло- и звукопроводностью. Их легко можно отлить нужной архитектурной формы и окрасить в любой цвет. Кроме того, гипсовые материалы огнестойки, способствуют поддержанию комфортного микроклимата в помещениях благодаря хорошим паро- и воздухопроницаемостям, а также способности поглощать лишнюю влагу из воздуха и отдавать ее при снижении влажности [1].

### Физико-химические основы формирования структуры гипсовых вяжущих

Свойства гипсовых и гипсобетонных материалов определяются их структурой. Большинство гипсовых материалов получают из смеси гипсового вяжущего (ГВ) с водой, т.е. структура формируется в результате гидратации ГВ. Процесс гидратации — предмет широких исследований.

Отличительной особенностью гипсовых вяжущих при затворении водой является их способность быстро схватываться и затвердевать, что выгодно отличает ГВ от других вяжущих. Благодаря быстрому схватыванию и твердению, производство изделий из гипсовых вяжущих характеризуется коротким циклом формования, высокой оборачиваемостью бортоснастки, возможностью использования конвейерной или прокатной технологий.

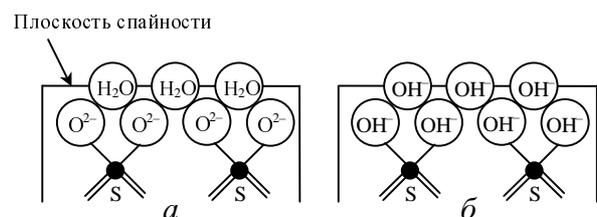
Схватывание и твердение ГВ основано на реакции присоединения воды к полугидрату сульфата кальция с превращением его в дигидрат:



С термодинамической точки зрения процесс гидратационного твердения связан с уменьшением энергии Гиббса, поэтому идет самопроизвольно. Об этом свидетельствуют термодинамические характеристики этой реакции, полученные В.И. Бабушкиным и О.П. Мчедловым-Петросяном: энтальпия  $\Delta H_{298} = -19,4$  кДж/моль; энергия Гиббса  $\Delta G_{298} = -5,54$  кДж/моль.

С кинетической точки зрения гидратация — сложный физико-химический процесс, связанный с адсорбцией воды частицами полугидрата сульфата кальция, растворением этих частиц, возникновением и ростом центров кристаллизации дигидрата, т.е. это непрерывный совместный процесс растворения полугидрата и кристаллизации дигидрата. По мере роста кристаллов гипса и их переплетения формируется поликристаллическая структура. В последние годы исследователей привлекает гипотеза, по которой взаимодействие различных вяжущих, особенно полиминеральных, с водой протекает по смешанной схеме, т.е. одновременно по Ле Шателье (с растворением части вещества в воде при ее избытке, с перенасыщением и переходом в осадок дигидрата) и топохимически, по А.А. Байкову, с прямым присоединением воды к твердой фазе [2]. Волженский и Рожкова считают [2, 3], что при гидратации полугидрата сульфата кальция при недостатке воды компоненты взаимодействуют топохимически с образованием частичек дигидрата в высокодисперсном состоянии, что подтверждено соответствующими экспериментами.

Гипсовые вяжущие содержат частицы с различной степенью энергетической неоднородности, обусловленной наличием разного рода дефектов структуры [4]. Причем активные центры представляют собой кислородные группы с ненасыщенными валентными связями, благодаря чему они высоко реакционно способны. Физико-химическая природа реакционной поверхности (плоскости спокойности) вяжущего делает ее способной связывать молекулы воды с образованием гидроксид-ионов (рис. 1). Под влиянием поверхностных сил образуется упорядоченная структура межмолекулярных водородных связей.



**Рис. 1. Поведение молекул воды на плоскости спайности гипса:**

*а* — насыщение поверхности вяжущего водой; *б* — образование гидроксид-ионов при переходе протонов к ионам O<sup>2-</sup> поверхности

Термодинамическим анализом доказано, что на гидрофильной поверхности молекулы воды адсорбируются локализованно. Следовательно, и центры кристаллизации дигидрата возникают локально.

Переход полугидрата в дигидрат осуществляется в области капиллярной конденсации при относительной влажности свыше 80%.

По А.В. Лыкову и М.М. Дубинину, если капилляр меньше 0,1 мкм, он может полностью заполняться жидкостью в результате сорбции паров воды независимо от того, есть ли у капилляра дно или он сквозной. При радиусе более 0,1 мкм мениски не смыкаются и капиллярная конденсация может происходить только в несквозных порах.

В воде частицы вяжущего материала начинают растворяться. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, полугидрат легко образует растворы с высокой степенью пересыщения. Степень пересыщения равна

$$\Delta c = \frac{c - c_0}{c_0} = \frac{8 - 2}{2} = 3 \quad (1)$$

где  $c$  — растворимость полугидрата, г/л;  $c_0$  — растворимость дигидрата, г/л.

Уже при незначительном разбавлении полугидрата водой (в 10–50 раз) высокая степень пересыщения достигается через 1 мин.

На практике работают всегда с тестом, характеризующимся отношением вода/полугидрат  $\approx 0,5 \pm 0,7$ , благодаря чему предельное пересыщение достигается еще раньше.

При этом мелкие кристаллы обладают не только высокой скоростью растворения (в соответствии с уравнением Томпсона-Кельвина), но могут обеспечить и более значительное пересыщение:

$$\ln \frac{c_k}{c_\infty} = \frac{2M\sigma}{R_0 T r^* \rho} \quad (2)$$

где  $c_\infty$  — растворимость крупных кристаллов;  $c_k$  — растворимость мелких кристаллов полугидрата;  $\sigma$  — межфазная удельная энергия, ориентировочно принятая равной 12 эрг/см<sup>2</sup>;  $M$  — молярная масса;  $R_0$  — газовая постоянная, равная  $8,3 \cdot 10^7$  эрг/(моль · К);  $T$  — абсолютная температура;  $\rho$  — плотность полугидрата, равная 2,7 г/см<sup>3</sup>;  $r^*$  — критический радиус мелких кристаллов.

Расчеты, проведенные по формуле Томпсона-Кельвина, показали, что растворимость кристаллов полугидрата заметно возрастает, начиная с размера 0,005 мкм.

Трех—четырёхкратную и более степень пересыщения создают кристаллы размерами 0,0038 мкм. Несмотря на то что данные расчеты являются приближенными, они дают ясное представление о взаимосвязи степени пересыщения, величине равновесных зародышей и их растворимости.

Вероятность образования равновесных зародышей новой фазы — дигидрата — может быть рассчитана по уравнению Фольмера

$$P = C \exp \left[ - \frac{16\pi\sigma^3 M^3 N_A}{3R_0^3 T^3 \ln^2(c_k/c_\infty) \rho^2} \right] \quad (3)$$

где  $C$  — константа (при расчете приняли  $C = 1$ , что вполне допустимо);  $N_A$  — число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

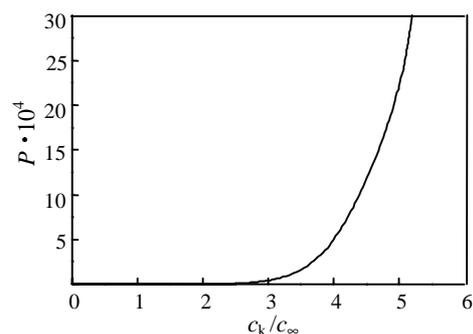


Рис. 2. Зависимость вероятности  $P$  образования равновесных зародышей гипса от степени пересыщения

Характерная зависимость вероятности образования центров кристаллизации от степени пересыщения показана на рис. 2.

Как видно, вероятность образования зародышей при небольших пересыщениях близка к нулю, затем она экспоненциально возрастает и при степени пересыщения более трех резко увеличивается. При этом скорость кристаллизации гипса значительно возрастает (рис. 3) и достигает максимума, когда закристаллизовавшийся объем составляет половину от первоначального.

В результате растворения полугидрата раствор становится пересыщенным по отношению к дигидрату и последний выкристалливывается. Это приводит к обеднению раствора ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , благодаря чему появляется возможность растворения новых порций полугидрата опять до образования пересыщенного раствора и последующего выделения из него дигидрата. Массовое образование зародышей дигидрата приводит к тому, что пластичная гипсовая смесь уплотняется и загустевает. Это явление соответствует началу схватывания.

В этот период за счет энергии межмолекулярного притяжения образуются коагуляционные контакты между кристалликами гипса. Характерной особенностью этих контактов является наличие между кристаллами водной прослойки, в результате чего возникшая структура обладает эластичностью. Прочность коагуляционных контактов примерно на несколько порядков слабее кристаллизационных контактов.

Процессы растворения частиц вяжущего и выкристаллизовывания дигидрата продолжают до полной

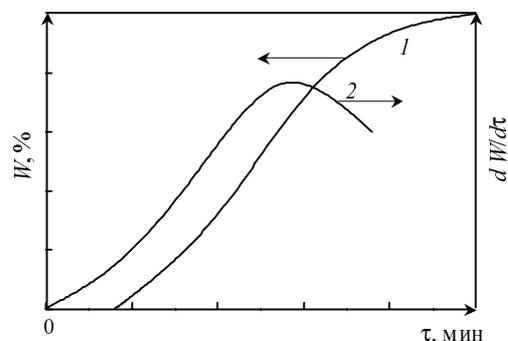


Рис. 3. Кривая изменения массы  $W$  закристаллизовавшегося объема полугидрата (1) и скорости  $dW/dt$  кристаллизации дигидрата (2)

гидратации полугидрата. Отсутствие водных прослоек между кристалликами дигидрата вследствие гидратации приводит к образованию условно-коагуляционных контактов срастания. Гипсовое тесто все больше теряет пластичность и уплотняется. Это соответствует концу схватывания гипсовой смеси.

По мере роста кристаллов дигидрата и расхода воды на гидратацию самые прочные кристаллизационные контакты срастания образуются по границам зерен и обеспечивают жесткий кристаллический каркас гипсового камня.

Формирование структуры гипсового камня протекает в два этапа. На первом этапе образуется кристаллизационный каркас, а на втором — каркас дополнительно обрастает кристалликами дигидрата, т.е. наблюдаются два принципиально отличных механизма роста — послойный и нормальный. Послойный рост кристалла предполагает наличие на атомно-гладкой поверхности кристаллизации ступеней, к атомам которой присоединяются атомы кристаллизующегося дигидрата. Рост кристаллов осуществляется путем последовательного зарастания слоев, т.е. тангенциального перемещения ступеней.

При нормальном росте кристаллов гипса атомы кристаллизующегося вещества присоединяются к атомам кристалла практически в любом месте поверхности. Это возможно в том случае, когда на поверхности имеется достаточно много энергетически выгодных мест закрепления атомов, т.е. когда поверхность является атомно-шероховатой. В этом случае поверхность в процессе роста перемещается по нормали к ней.

Указанные процессы приводят к повышению

прочности гипсового камня. Однако, как показали П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова [5] и А.Ф. Полак и др. [6], в твердеющей структуре могут развиваться внутренние напряжения, снижающие прочность структуры. При затвердевании литых гипсовых смесей твердеющая влажная структура достаточно хорошо сопротивляется (релаксирует) нарастающим внутренним напряжениям вследствие остаточных коагуляционных и условно-коагуляционных контактов срастания кристалликов гипса.

Совершенно по-другому формируется гипсовая система, если воды для затворения гипсового вяжущего недостаточно, что наблюдается, например, при прессовании гипсовых плит «под мрамор». В этом случае, как показал А.В. Волженский [7], вследствие недостаточного объема пористого пространства для отложения кристалликов новообразований гипсовая структура будет разрушаться при дальнейшей гидратации. Путем количественного расчета можно определить параметры устойчивой структуры гипсового камня [3].

Таким образом, в результате физико-химических процессов образуется прочная капиллярно-пористая структура искусственного гипсового камня, которая является основой гипсовых изделий.

**Основные виды гипсовых изделий, применяемых в строительстве**

Отечественный и зарубежный опыт применения гипсовых материалов в строительстве и результаты научно-исследовательских разработок в этой области позволяют выделить эффективные и перспективные направления использования их в строительстве (табл. 1) [8].

Таблица 1

**Перспективные направления использования гипсовых материалов**

Материалы и изделия	Применение
На основе неводостойких гипсовых вяжущих	
Изделия для внутренних перегородок (плиты, панели) в помещениях с относительной влажностью воздуха до 60%	±
Гипсокартонные листы, гипсоволокнистые плиты для устройства перегородок, подвесных потолков и отделки помещений с относительной влажностью до 75%	+
Шпаклевки, клеи, отделочные и штукатурные растворы, в том числе в виде сухих строительных смесей для внутренней отделки помещений	±
Фосфогипс и вяжущие из него в дорожном строительстве для оснований автомобильных дорог и в качестве добавок в асфальтобетонные смеси	—
Теплоизоляционный пено- или газогипс в виде плит, скорлуп, блоков, камней, заливочных масс	—
Производство водостойких гипсовых вяжущих	±
Декоративные плиты для внутренней облицовки стен и устройства подвесных потолков на основе гипсового вяжущего, модифицированного полимерными добавками	±
На основе водостойких гипсовых вяжущих (ГЦПВ, КГВ и др.)	
Растворы и смеси для устройства стяжек и оснований пола, в том числе и в виде сухих смесей	±
Монолитное строительство малоэтажных зданий, в том числе и при зимнем бетонировании из различных бетонных и растворных смесей	—
Санитарно-технические кабины и вентиляционные блоки	+
Стеновые материалы (кирпич, камни, блоки, панели) из различных бетонов	±
Элементы несущих конструкций малоэтажных зданий из тяжелого и мелкозернистого бетонов	—
Шпаклевки, клеи, отделочные и штукатурные растворы, в том числе в виде сухих строительных смесей для внутренней и наружной отделки помещений	±
Торкрет смеси для монолитного возведения энергоэкономичных конструкций системы «ГИТОР»	±

Примечание: ± недостаточное применение; — практически не применяются; + применяются

Как видно из приведенных данных, области применения гипсовых вяжущих в строительстве обширны, но фактическое их использование далеко от потенциально возможного.

Долгое время широкое применение гипсовых материалов в строительстве сдерживалось отсутствием комплектной поставки на объекты всех необходимых элементов конструкций, низким уровнем применяемого инструмента и оборудования, недостаточной квалификацией рабочих-строителей. В настоящее время эти факторы практически устранены и традиционные гипсовые материалы и изделия (гипсокартонные и гипсоволокнистые листы, перегородочные плиты и панели, шпаклевки, штукатурные составы) достаточно широко применяют в отечественном строительстве, в основном внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 60%. Такие условия применения диктуются рядом негативных свойств гипсовых вяжущих и изделий на их основе. Так, вяжущие на основе строительного гипса имеют высокую водопотребность при производстве изделий (50—70%), низкую водостойкость, а изделия из них проявляют значительную ползучесть при увлажнении, характеризуются ограниченной прочностью, малой морозостойкостью.

Недостаточное применение материалов из неводостойких гипсовых вяжущих даже в условиях, в которых они могли бы успешно применяться, объясняется названными недостатками.

#### Повышение водостойкости гипсовых вяжущих веществ

Причина недостаточной водостойкости ГВ, по которой в основном сдерживается широкое использование его в строительстве, объясняется исследователями по-разному [9—15].

По мнению П.П. Будникова [10] и др., основная причина низкой водостойкости гипсовых изделий — относительно высокая растворимость  $\text{CaSO}_4$ , составляющая 2,04 г/л при 20 °С. При увлажнении в порах изделий за счет растворения кристаллов дигидрата образуется насыщенный раствор сульфата кальция, вследствие чего связь между кристаллами ослабевает, и прочность изделия снижается. П.А. Ребиндер и некоторые другие ученые [9—11] полагают, что причиной снижения прочности затвердевшего ГВ при увлажнении является адсорбция влаги внутренними поверхностями микрощелей и возникающее при этом расклинивающее действие водных пленок, в результате которого отдельные микроэлементы кристаллической структуры разъединяются. При этом адсорбционный эффект усугубляется пористостью гипсовых материалов. К такому же выводу пришел и Ш. Саттлер [14]. Можно полагать, что наблюдается одновременное действие этих причин, т.е. высокой растворимости гипса, его пористостью и расклинивающим действием молекул воды при проникании в межкристаллические полости. Размер пор в структуре затвердевшего гипса составляет 1,5—3 мкм, а кристаллы дигидрата сульфата кальция имеют между собой точечные соединения с тенденцией к разрыву при небольших напряжениях. Кроме того, дигидрат сульфата характеризуется достаточно большим объемом межплоскостных (межкристаллических) пространств (полостей), в которые проникает вода, ослабляя связи и вымывая гипс. Все это и приводит к значительному

снижению прочности и размыванию гипсовых отливок под действием воды.

Анализ работ по повышению водостойкости гипсовых вяжущих позволяет определить следующие способы улучшения технических свойств гипсовых вяжущих:

- повышение плотности изделий за счет их изготовления методом трамбования и прессования из малопластичных смесей [15—27 и др.];

- повышение водостойкости гипсовых изделий наружной и объемной гидрофобизацией, пропиткой изделий веществами, препятствующими проникновению в них влаги [15, 18—22 и др.];

- применение химических добавок, в том числе пластифицирующих, позволяющих модифицировать различные свойства гипсобетонов [2, 23—27];

- уменьшение растворимости в воде сульфата кальция и создание условий образования нерастворимых соединений, защищающих дигидрат сульфата кальция, сочетанием ГВ с гидравлическими компонентами (известью, портландцементом, активными минеральными добавками) [11, 12].

Одним из основных путей повышения водостойкости гипсовых вяжущих является введение в них веществ, которые приводят к образованию водостойких и твердеющих в воде продуктов, как в результате химической реакции с гипсовым вяжущим, так и вследствие собственной гидратации. Такими веществами являются портландцемент и молотые гранулированные доменные шлаки. Анализ исследований в этом направлении приведен в работах [20, 21].

Изучение влияния добавки 20—40% портландцемента к полуводному гипсовому вяжущему показало, что несмотря на повышение водостойкости образцы, обладавшие вначале достаточной механической прочностью, разрушались через 30—40 сут. Для предотвращения этого явления рекомендовалось вводить в гипсовое вяжущее дополнительно 0,5% сульфитно-спиртовой барды. Исследования МИСИ им. В.В. Куйбышева показали, что эта добавка только отодвигает сроки появления сильных деформаций и образования трещин, но не предотвращает их. При этом степень разрушения образцов зависит от ряда факторов: минералогического состава цемента, условий твердения, прочности изделий и др.

Наиболее устойчива композиция [28], состоящая из гипсового вяжущего (полуhydrата сульфата кальция), портландцемента и надлежащего количества активных минеральных добавок, которая получила название гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ). Их всесторонне исследовали в МИСИ им. В.В. Куйбышева (теперь МГСУ) и других организациях.

Создание ГЦПВ позволило значительно расширить области применения гипсовых материалов в строительстве для использования их в наружных конструкциях и в зданиях с повышенной относительной влажностью воздуха (см. табл. 1).

#### Развитие исследований водостойких гипсовых вяжущих (ВГВ)

Продолжающиеся по настоящее время фундаментальные исследования ГЦПВ вяжущих направлены [1] на:

- разработку теоретических основ получения ВГВ повышенной прочности;

— создание на их основе различных бетонов и их технологий;

— изучение прочностных и деформационных свойств ГЦП камня и бетонов при кратковременных и длительных нагрузках, а также поведения арматуры в них;

— исследование долговечности таких бетонов и изделий из них в эксплуатационных и лабораторных условиях.

Важное место в этих исследованиях занимало изучение процессов твердения ГЦП вяжущих и формирования структуры затвердевшего вяжущего, ее влияние на прочностные, деформационные свойства и долговечность [28—38]. Основные причины, обуславливающие отличие физико-механических свойств неводостойких ГВ и ГЦП вяжущих, лежат в своеобразии процесса твердения и формирования структуры ГЦП вяжущих. При их твердении образуется принципиально новая структура, отличная от структуры затвердевшего ГВ. В частности, в составе затвердевшего ГЦПВ имеются не только кристаллы дигидрата сульфата кальция, но и субмикроструктурные низкоосновные гидросиликаты кальция и другие малорастворимые гидратные соединения, сходные по составу с продуктами гидратации портландцемента. При этом их количеством и качеством, как и структурой, можно управлять.

По Волженскому [2, 28] и Ферронской [29] механизм твердения ГЦПВ представляется следующим образом.

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

При затворении водой ГЦПВ происходит гидратация полуводного гипсового вяжущего и схватывание, а выделяющиеся кристаллы дигидрата сульфата кальция создают каркас первоначальной структуры. Одновременно начинается гидратация минералов цементного клинкера, сопровождающаяся выделением гидроксида кальция. Активная минеральная добавка (трепел, опока, шлак и т.д.), обязательно присутствующая в этих вяжущих, регулирует щелочность среды. Связывание этими добавками гидроксида кальция приводит к снижению концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе до такого уровня, при котором высокоосновные гидроалюминаты кальция  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  становятся нестабильными. Это способствует быстрому связыванию глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в скрытокристаллический гидросульфалоюминат кальция трехсульфатной формы (эттрингит). Дальнейшее твердение ГЦПВ связано, с одной стороны, с нестабильностью эттрингита, а с другой, — образованием низкоосновных гидросиликатов типа  $\text{CSH}(\text{B})$ . Следует отметить, что односульфатная форма гидросульфалоюмината кальция не обнаружена. Очевидно, образующиеся при разложении эттрингита новообразования представлены  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , низкоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами кальция.

Силикаты кальция клинкера (алит и белит) частично гидролизуются и, гидратируясь, дают гелевидные гидросиликаты кальция со средним составом  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Такие же гидросиликаты кальция

образуются в результате взаимодействия гидроксида кальция с активной минеральной добавкой. Эти новообразования являются связкой, цементирующей крупные кристаллы дигидрата, которые образуются на первой стадии твердения, и защищающей их от взаимодействия с водой. Благодаря этому водостойкость ГЦПВ выше водостойкости гипсовых вяжущих. Защитное влияние новообразований на гипсовое вяжущее проявляется уже при 15—20%-м содержании портландцемента в смешанном вяжущем и усиливается по мере роста его количества.

Механизм твердения и деструкции ГЦП вяжущих происходит следующим образом [39]:

— в процессе твердения ГЦП систем возникает не моносульфатная, а трехсульфатная форма гидросульфалоюмината кальция;

— скорость образования и количество эттрингита при прочих равных условиях определяется концентрацией гидроксида кальция в системе;

— при дальнейшем твердении за счет прорыва фазоразделяющей пленки процессы взаимодействия компонентов возобновляются; если структура материала уже не податлива, то она может разрушиться в результате кристаллохимического давления выкристаллизовывающегося эттрингита.

Таким образом, согласно рассмотренному механизму, разрушение камня ГЦП обуславливается не только наличием и количеством эттрингита, но и временем и скоростью его образования. Аналогичной точки зрения на механизм твердения и деструкции камня ГЦП придерживаются Т.И. Книгина и Л.Г. Тимофеева [40]. В работе [38] разрушение гипсоцементных систем объясняется образованием не только эттрингита, но и таумасита, являющегося продуктом взаимодействия эттрингита с углекислотой воздуха. Нашими исследованиями присутствие таумасита даже в образцах 10-летнего возраста не обнаружено.

Исследования показали также, что различные модификации сульфата кальция не вносят существенного изменения в характер новообразований, но влияют на скорость гидратации вяжущего и условия кристаллизации новообразований, что в итоге отражается на прочности вяжущего. Это принципиальное положение лежит в основе получения ГЦПВ повышенной прочности и долговечности [41, 42]. Так, используя высокопрочное гипсовое вяжущее или ангидритовый цемент вместо обычного гипсового вяжущего при производстве ГЦПВ, можно получать быстротвердеющие водостойкие вяжущие повышенной прочности — марки М300 и более. Прочность этих вяжущих, хотя и в меньшей степени, зависит также от активности применяемого для их производства портландцемента. При использовании портландцементов высоких марок прочность ГЦПВ повышается в среднем на 15—25%.

В настоящее время наибольшее применение получили ГЦПВ примерно следующего состава: гипсовое вяжущее 75—50, портландцемент 15—25, пуццолановая добавка 10—25% (мас.). В качестве пуццолановой добавки в нашей стране обычно используют трепел, диатомит, опоки, активные золы, гранулированные доменные шлаки и т.д. В других странах для этих целей применяют золу-унос, образующуюся при сгорании бурых углей, трассы и т.п.

Дальнейшие исследования получения ВГВ, как у нас в стране, так и за рубежом, основывались на теоретических положениях, изложенных выше.

Опыт применения в строительстве изделий из бетонов на основе ГЦП-вяжущих и результаты длительных натуральных и лабораторных исследований [12, 29, 43, 44] свидетельствуют об удовлетворительной эксплуатационной стойкости в разных климатических районах и температурно-влажностных условиях. В то же время, обнаружен ряд недостатков, сдерживающих их широкое применение в строительстве.

На кафедре Технологии вяжущих веществ и бетонов МГСУ-МИСИ с 80-х годов проводятся исследования по устранению недостатков ГЦПВ, повышению качества вяжущих, бетонов и изделий, а также на создание новых эффективных строительных материалов и изделий на их основе.

Наиболее важные работы были направлены на:

— модифицирование вяжущих и бетонов химическими добавками, в том числе полифункциональными, позволяющими регулировать некоторые свойства, в частности сроки схватывания и твердения, снижать водопотребность, повышать долговечность [44—47];

— улучшение свойств ГЦПВ и качества изделий из бетонов на их основе за счет дисперсного армирования неорганическими и органическими волокнами [48—50];

— создание нового поколения эффективных гипсовых материалов и изделий, в том числе суперлегких тепло- и звукоизоляционных, отделочных, защитных [51], а также технологий их производства.

Выше указывалось, что бетонные смеси на основе ГЦПВ обладают повышенной по сравнению со смесями на портландцементе водопотребностью. Для снижения водопотребности в исследованиях были использованы добавки поверхностно-активных веществ СДБ (ЛСТ), СНВ, ВРП-1, в том числе комплексная добавка ВРП-1 + ЛСТ. Снижение водопотребности цементного теста, раствора и легкого бетона на ГЦПВ за счет введения указанных добавок способствовало повышению плотности, что подтверждено снижением водопоглощения на 20—40% и морозостойкости с 25 до 40 циклов.

Многие работы касаются повышения стойкости бетонов на основе ГЦПВ при введении гидрофобных добавок. Для этой цели применяли полигидросилоксановую добавку (ГКЖ-94); водно-спиртовой раствор этилсиликоната натрия (ГКЖ-10) и метилсиликоната натрия (ГКЖ-11), а также битумную и поливинилацетатную эмульсии.

Оказалось, что кремнийорганические добавки, битумные эмульсии снижают сорбционную влажность керамзитобетона с 6 до 4%, а водопоглощение бетона с 26—28 до 15—18%. Это снижение еще больше при использовании битумной и поливинилацетатной эмульсий. Уменьшение водопотребности благоприятно сказывается на структуре бетона, что в целом приводит к повышению морозостойкости с 25 до 40 циклов, т.е. морозостойкость увеличивается почти вдвое.

Повысить стойкость ГЦП-бетонов можно также за счет наружной гидрофобизации, например кремнийорганическими жидкостями [12].

Многие свойства улучшаются при введении в бетоны и растворы на основе ГЦПВ соответствующих доба-

вок, регулирующих, например, схватывание, пластифицирующих (особенно суперпластификаторов), воздухововлекающих, уплотняющих и т.д. [45—47, 52, 53].

Исследования по повышению эффективности ГВ позволили получить ВГВ нового поколения — гидравлические композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) и бетоны на их основе [54—61 и др.].

Технология их производства основана на использовании в области механо-химической активации материалов с учетом особенностей твердения гипсоцементно-кремнеземистых вяжущих.

Новые вяжущие представляют собой гомогенную активированную смесь любого гипсового вяжущего с гидравлическим компонентом — органоминеральным модификатором (ОММ) ГВ, получаемым совместной механо-химической активацией портландцемента, кремнеземистой добавки и суперпластификатора. Этот компонент можно приготовить заранее и использовать по мере необходимости [55]. ОММ способствует повышению скорости и степени гидратации портландцемента в КГВ и увеличению активности кремнеземистых компонентов, повышению реакционной способности трехкальциевого алюмината и других минералов, что способствует образованию этtringита в начальный период твердения. В дальнейшем исчезают условия для образования этtringита из-за израсходования алюминатных составляющих клинкера и резкого понижения концентрации гидроксида кальция в результате его связывания активированным кремнеземом. Это способствует образованию нового типа структуры с более высокими показателями прочности и долговечности.

Для получения КГВ можно использовать любые модификации гипсовых вяжущих (полугидрат сульфата кальция, ангидрит, эстрих-гипс) или их сочетания, кремнеземистую добавку (зола-унос, керамическая пыль, отходы производства кирпича и других керамических изделий, стеклянный бой, мелкий кварцевый песок, микрокремнезем, кремнегель, отработанный силикагель и др.), портландцемент любой разновидности, в том числе сульфатостойкий, марок 400—500; сухую пластифицирующую добавку (суперпластификатор С-3, лигносульфонаты технические и др.). Для регулирования сроков схватывания можно вводить винную или виннокаменную кислоты, цитраты некоторых солей и другие замедлители схватывания.

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

Вяжущие, получаемые по данной технологии, и бетоны на их основе характеризуются новым уровнем технологических и технических свойств по сравнению с ранее известными водостойкими гипсовыми вяжущими и бетонами и отличаются улучшенными эксплуатационными свойствами [53—55].

КГВ на основе строительного гипса имеют прочность при сжатии после 28 сут твердения во влажных условиях от 15 до 35 МПа, коэффициент размягчения от 0,74 до

Рациональные области применения бетонов на основе КГВ

Вид бетона	Рекомендуемые виды изделий, конструкций, материалов	Области применения
Тяжелый	Сборные и монолитные плиты для перекрытий пролетом до 4,5 м, блоки и панели внутренних стен, перегородки, элементы трехслойных наружных стеновых конструкций, в том числе монолитные	Жилые и гражданские малоэтажные здания
Мелкозернистый	Блоки и панели внутренних стен и перегородок, кирпич, камни и блоки для наружных стен, несущие слои 3-хслойных стеновых конструкций, в том числе монолитных	Жилые и производственные малоэтажные здания
	Сухие смеси различного назначения, в том числе для торкретирования	Гражданские и промышленные малоэтажные здания
Легкий на пористых заполнителях	Камни, блоки для наружных стен, монолитные элементы стеновых конструкций	Гражданские и промышленные малоэтажные здания
Легкий на органических заполнителях (опилкобетон, арболит)	Камни и блоки наружных стен	То же
Растворные смеси	Сухие смеси для штукатурных, кладочных и отделочных работ	—
Специальные растворные смеси, в том числе с полимерными добавками	Сухие смеси для устройства саморазравнивающихся стяжек под полы, для производства водостойких ГКЛ, ГВЛ, ГВП, теплозвукоизоляционных материалов и др.	—

0,87 при водопотребности вяжущего 0,33—0,38 в зависимости от вида компонентов и состава вяжущего.

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

Разработаны различные бетоны на основе КГВ: тяжелые — классов В7,5—В35, мелкозернистые, в том числе золобетон классов В5—В35 (в зависимости от состава и способа уплотнения), легкие на пористых заполнителях классов В2,5—В10 при средней плотности от 700 до 1300 кг/м<sup>3</sup>, опилкобетон В2—В5 при средней плотности 600—900 кг/м<sup>3</sup>, пенобетон В0,5—В3,5 при средней плотности 400—800 кг/м<sup>3</sup>.

Области применения изделий из новых видов вяжущих и бетонов достаточно широки (табл. 2).

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

— изготовление изделий осуществляется без тепловой обработки;

— увеличивается оборачиваемость формовочного оборудования (бортоснастки, опалубки, форм) в несколько раз, т.к. уже через 15—20 мин может осуществляться распалубка;

— не требуется искусственной сушки изделий;

— снижается себестоимость за счет использования местного сырья и техногенных отходов с одновременным решением экологических проблем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ферронская А.В. Сб. матер. академ. чтений: Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов. Ч.1. М.: МГСУ, 2000, с. 47—56.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986, 464 с.
3. Рожкова К.Н. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 1975.
4. Балдин В.П. Современные виды эффективных гипсовых изделий и способы их производства. Уч. пособ. М.: изд. ВНИИЭСМ, 1990, 142 с.
5. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Новое в химии и технологии цемента. М.: Госстройиздат, 1962.
6. Полак А.Ф., Андреева Е.П. Ж. прикл. химии, 1984, т. 57, № 9, с. 1991—1996.
7. Волженский А.В. Бетон и железобетон, 1969, № 3, с. 21—22.
8. Коровяков В.Ф. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. В сб.: М., ГАСНТИ, 2002, с. 51—56.
9. Ребиндер П.А. Физико-химические основы водопроницаемости строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1953, 184 с.
10. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. М.: Стройиздат, 1951, 418 с.
11. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат, 1974, 328 с.
12. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. М.: Стройиздат, 1984, 286 с.
13. Логгинов Г.И., Элинзон М.П. Материалы и конструкции в современной архитектуре, 1948, № 2, с. 18—19.
14. Sattler H. Beitrag zur Klärung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens abgebundener Stückgipsmassen bei einachsiger Druckbelastung. Dresden, Techn. Univ., 1970, (Diss.).
15. Матвеев М.А., Ткаченко К.М. Водоустойчивость гипсовых стройизделий и ее повышение. М.: Промстройиздат, 1951, 94 с.

16. Ляшкевич И.М., Раптунович Г.С. Техника, технология, организация и экономика строительства. Технология бетона и строительные материалы, 1983, вып. 9, с. 24—27.
17. Ляшкевич И.М. Строит. материалы, 1985, № 11, с. 10—11.
18. Черкинский Ю.С. Полимерцементный бетон. М.: Госстройиздат, 1960, 147 с.
19. Докукина Ж.П. Применение гипса и ГЦП вяжущих в городском и сельском строительстве. М., 1969, с. 31—34.
20. Коган Г.С., Цуранов Л.М. Строит. материалы, 1961, № 12, с. 12—13.
21. Корниенко М.А., Полтавцев А.И. Изв. Вузov: Строительство и архитектура, 1967, № 5, с. 33—35.
22. Гипс: Изготовление и применение гипсовых строительных материалов. Пер. с нем. М.: Стройиздат, 1983, 223 с.
23. Баженов Ю.М., Рожкова К.Н., Даева В.А. Строит. материалы, 1979, № 11, с. 19.
24. Бутт Ю.М., Аяпов У. Изв. АН Каз.ССР. Сер. Горного дела, металлургии и обогащения, 1956, вып. 8, с. 45—58.
25. Меркин А.П., Сахаров Г.П., Мирецкий Ю.М. Строит. материалы, 1964, № 6, с. 31—32.
26. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989, 188 с.
27. Садуакасов М.С., Румянцев Б.М. Строит. материалы, 1993, № 3, с. 19—22.
28. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементнопушчолоановые вяжущие, бетоны и изделия. М.: Стройиздат, 1971, 318 с.
29. Ферронская А.В. Дисс. ... докт. техн. наук, М., 1973, 260 с.
30. Ларионова З.М., Ферронская А.В., Никитина Л.В., Михайлова Г.Ф. В сб.: Совершенствование методов исследования цементного камня и бетона. М.: Изд. НИИЖБ, 1968, с. 22—24.
31. Ферронская А.В., Рожкова К.Н., Волженский А.В. Строит. материалы, 1974, № 11, с. 14—15.
32. Волженский А.В., Ферронская А.В., Рожкова К.Н. Там же, 1973, № 1.
33. Ферронская А.В., Чумаков Л.Д. В сб.: Новые строительные материалы. М.: МИСИ им. В.В. Куйбышева, 1977, № 139, с. 72—78.
34. Волженский А.В., Коган Г.С., Краснослободская З.С. Строит. материалы, 1963, № 1, с. 31—34.
35. Волженский А.В., Ферронская А.В. Структура, прочность и деформации бетона. М.: изд. НИИЖБ, 1966, с. 56—59.
36. Волженский А.В., Рожкова К.Н. В сб.: Новые строительные материалы. М.: МИСИ им. В.В. Куйбышева, 1977, № 139, с. 6971.
37. Рожкова К.Н. Строит. материалы, 1981, № 1, с. 22—23.
38. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1988, с. 103.
39. Розенберг Т.И., Кучеряева Г.Д., Смирнова И.А., Ратинов В.Б. В: Сб. тр. ВНИИЖелезобетона, 1964, вып. 9, с. 5—6.
40. Книгина Г.И., Тимофеева Л.Г. Строит. материалы, 1962, № 12, с. 18—19.
41. Волженский А.В., Ферронская А.В., Михайлова Г.Ф. Там же, 1965, № 10, с. 21—22.
42. Волженский А.В., Ферронская А.В., Васильева Т.А. Там же, 1967, № 12, с. 19—20.
43. Коровяков В.Ф. Дисс. ... канд. техн. наук. М., 1978.
44. Коровяков В.Ф. В сб.: Современные гипсосодержащие материалы и изделия. Рига: ЛатИНТИ, 1977, с. 152—155.
45. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Калеев И.П. В сб.: Аннотированный перечень научно-технических разработок вузов г. Москвы, предлагаемых для внедрения в практику строительства. М., 1988, с. 6—7.
46. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Строева Г.Ю., Петрова Г.Н. Строит. материалы, 1985, № 3, с. 12—14.
47. Шубин В.И., Коровяков В.Ф., Королькова Г.А. Промышленность строит. материалов Москвы, 1986, № 3, с. 18—21.
48. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Петрова Г.Н. Строит. материалы, 1977, № 3, с. 21—22.
49. Ферронская А.В., Баженов Ю.М., Коровяков В.Ф., Андреев Е.И. Там же, 1984, № 9, с. 16—17.
50. Ферронская А.В., Андреев Е.И., Коровяков В.Ф. Совершенствование химии и технологии строительных материалов. Сб. научн. тр. М.: МИСИ-БТИСМ, 1984, с. 48—50.
51. Баранов И.М. В сб.: Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов. М.: Изд. МГСУ, 2000, с. 59—60.
52. Абакумова Н.В. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 1987.
53. Строева Г.Ю. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 1986.
54. Коровяков В.Ф., Ферронская А.В., Чумаков Л.Д., Иванов С.В. Бетон и железобетон, 1991, № 11, с. 17—18.
55. Баженов Ю.М., Коровяков В.Ф. Строит. материалов, оборудование, технологии XXI века, 1999, № 7—8, с. 18—19.
56. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Мельниченко С.В., Чумаков Л.Д. Строит. материалы, 1992, № 5, с. 15—17.
57. Коровяков В.Ф., Ферронская А.В., Баженов Ю.М., Чумаков Л.Д. Экологическое строительство и оборудование. Тез. докл. на 1-м Межд. симп., МГСУ, 1994, с. 7—8.
58. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. Мат. 1-й Всерос. конф. по проблемам бетона и железобетона, М.: Стройиздат, 2001, с. 333—336.
59. Коровяков В.Ф. Там же, 2001, с. 212—214.
60. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. Строит. материалы, 1998, № 6, с. 34—36.
61. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Чумаков Л.Д., Мельниченко С.В. Бетон и железобетон, 1992, № 6, с. 12—14.