

УДК 691.553.2

С.А. СЕНЬКОВ¹, канд. техн. наук (energots@rambler.ru), Н.С. СЕМЕЙНЫХ¹, канд. техн. наук (semeyn@mail.ru); Г.И. ЯКОВЛЕВ², д-р техн. наук (jakowlew@udm.net), И.С. ПОЛЯНСКИХ², канд. техн. наук

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

² Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Адгезионные свойства гипсового вяжущего в присутствии калийсиликатного цемента

Рассмотрена возможность повышения адгезионных свойств гипсовых вяжущих систем при применении калийсиликатного цемента в сочетании с органическими веществами-модификаторами. Определено влияние каждого из выбранных компонентов на основные свойства гипсовых отделочных смесей. Добавка калийсиликатного цемента повышает щелочность среды гипсового раствора, интенсифицирует процессы растворения и коллоидации полуводного сульфата кальция, ускоряет сроки схватывания массы и снижает ее водоудерживающую способность. Гипсовое вяжущее с добавкой калийсиликатного цемента обладает высокой прочностью сцепления с керамическим основанием. Подобраны порошкообразные органические вещества-модификаторы, позволяющие регулировать процессы схватывания и твердения гипсовых растворов с добавкой калийсиликатного цемента. Высокая адгезионная прочность к керамическому основанию растворов с органоминеральным модификатором обеспечивает значительную экономию гипсового вяжущего в составе отделочных смесей.

Ключевые слова: гипсовые отделочные смеси, калийсиликатный цемент, вещества-адгезивы, адгезионные свойства.

S.A. SENKOV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (energots@rambler.ru), N.S. SEMEYNYKH¹, Candidate of Sciences (Engineering) (semeyn@mail.ru); G.I. YAKOVLEV², Doctor of Sciences (Engineering), (jakowlew@udm.net), I.S. POLYANSKIY², Candidate of Sciences (Engineering)

¹ Perm State National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy Avenue, Perm, 614990, Russian Federation)

² Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Adhesion Properties of a Gypsum Binder in the Presence of Potassium-Silicate Cement

A possibility of improving adhesion properties of gypsum binder systems when potassium-silicate cement is used in combination with organic substances-modifiers is considered. The influence of each selected component on basic properties of gypsum finishing mixes is defined. The addition of potassium-silicate cement increases the alkalinity of gypsum solution medium, intensifies processes of solution and colloidation of calcium sulfate hemihydrates, accelerates the setting time of the mass and reduces its water-retaining capacity. Gypsum binder with the addition of potassium-silicate cement has high adhesion strength to the ceramic base. Powder organic substances (modifiers) which make it possible to regulate processes of setting and hardening of gypsum solutions with the addition of potassium-silicate cement have been selected. High adhesion strength of mortars with an organic-mineral modifier to the ceramic base ensures the significant economy of the gypsum binder in the composition of finishing mixes.

Keywords: gypsum finishing mixes, potassium-silicate cement, adhesive substance, adhesion properties.

Сухие гипсовые смеси для отделочных работ находят широкое применение в современном строительстве, но их состав и свойства постоянно совершенствуются, улучшаются, модифицируются. Необходимостью изменения состава является либо повышение вяжущих и адгезионных свойств смесей, либо экономия вяжущего вещества при сохранении адгезионных свойств смесей на необходимом уровне [1].

Целью проводимого исследования является определение возможности повышения адгезионной прочности к пористому основанию гипсовых вяжущих и сухих смесей на их основе при использовании органоминерального модификатора.

В составе гипсовых штукатурных и шпаклевочных смесей, как правило, присутствуют порошкообразные наполнители, которые позволяют уменьшить количество вяжущего вещества.

Известно [2], что тонкодисперсный карбонатный наполнитель (известняковая мука) обладает повышенной реакционной способностью за счет активации его частиц при измельчении. Он заполняет полости между кристаллами дигидрата сульфата кальция, что способствует увеличению прочности контактов между кристаллами, повышению плотности и, как следствие, увеличению прочности и долговечности затвердевших отделочных составов. Степень наполнения и удельная поверхность карбонатных наполнителей оказывает влияние и на водопотребность смесей. Она снижается на 10–15% при введении 5–20% тонкомолотого известняка. Однако при использовании добавки тонкомолотого известняка в сухие смеси на гипсовых вяжущих наблю-

дается повышение жесткости раствора и склонность к образованию трещин.

При изготовлении сухих гипсовых смесей, особенно предназначенных для производства штукатурных работ, большое значение имеет правильный выбор добавок, регулирующих начало и конец схватывания. В этом случае необходимо учитывать не только вид гипсового вяжущего, но и pH-среды приготовленного гипсового раствора [2].

Для замедления сроков схватывания и повышения адгезионных свойств растворов на основе гипсовых вяжущих, а также для улучшения удобоукладываемости в их состав вводят органические вещества-адгезивы.

Для нейтральной среды гипсового раствора эффективными замедлителями схватывания могут быть желатины – КМЦ, смесь лигносульфонатов, лимонная кислота.

Для гипсовых растворов с щелочной средой эффективными замедлителями схватывания являются винная кислота, а также замедлитель на основе винной кислоты и пластретарда (смесь лимонной кислоты с полифосфатами и желатином).

Роль пластифицирующей добавки и замедлителя сроков схватывания гипсового вяжущего выполняют также полимеры марки Vinnaraas R1 551 Z, RE 510 Z (0,3–1,5% от массы гипсового вяжущего) и др. вещества. Их введение значительно замедляет сроки схватывания смесей, но снижает огнестойкость изделий [1].

Ранее [3] показано, что для повышения адгезионных свойств в составе сухих смесей можно использовать минеральный модификатор, композиция которого бывает представлена различными составляющими.

Таблица 1

Соотношение компонентов, %		В/Т	Сроки схватывания, мин		Водоудерживающая способность, %
Гипсовая смесь	КСЦ		Начало	Конец	
100	-	0,55	10	12	99,45
98	2	0,55	9	11	99,03
95	5	0,55	3,5	6	98,56
90	10	0,55	Мгновенное схватывание		98,12

Таблица 2

Состав композиции, %		Прочность на отрыв (МПа), в возрасте, сут	
Гипс Г-5	КСЦ	3	5
100	-	0,05	0,51
98	2	0,61	0,74
95	5	1,3	1,66
90	10	0,59	1,3

В качестве минерального модификатора, повышающего прочность сцепления гипсовых смесей с основанием, может быть предложен калийсиликатный цемент (КСЦ), обладающий значительной адгезией к металлу, бетону, керамике, стеклу (авт. свид. № 571458 на изобр. Вяжущее / Федоров Н.Ф., Кожевникова Л.В., Семейных Н.С.).

Твердение калийсиликатного цемента обусловлено процессами гидратации тетрасиликата калия с образованием его кристаллогидрата, обеспечивающего высокие механические свойства цементного камня.

Одновременно при взаимодействии данного цемента с водой возникает щелочная среда (рН=12,2) как за счет высокой растворимости дисиликата калия, образующегося при синтезе наравне с тетрасиликатом калия, так и за счет гидролиза K_2CO_3 исходной шихты и образования бикарбоната калия ($KHCO_3$). Щелочность среды способствует образованию в продуктах твердения большого количества геля кремниевой кислоты, что обеспечивает цементу высокое значение адгезионной прочности [4].

Для изучения влияния добавки калийсиликатного цемента на свойства гипсовой смеси проведены исследования зависимости сроков схватывания и водоудерживающей способности гипсового теста от содержания компонентов. Величина водотвердого отношения для всех составов была принята равной 0,55. Результаты исследования представлены в табл. 1.

При испытании гипсовых смесей, содержащих добавку калийсиликатного цемента в количестве от 2 до 10%, выявлено, что она ускоряет схватывание гипсовой смеси и снижает ее водоудерживающую способность.

Данные результаты свидетельствуют о том, что введение калийсиликатного цемента интенсифицирует процессы растворения и коагуляции полуводного сульфата кальция за счет повышенной щелочности среды, что приводит к сокращению сроков схватывания массы. При этом в результате протекающего активного взаимодействия гипса с водой затворения и образования в большем объеме кристаллического сростка в ранние сроки повышается объем свободно выделяющейся воды, т. е. снижается величина водоудерживающей способности. Проведенный эксперимент позволяет квалифицировать калийсиликатный цемент как минеральный модификатор свойств гипсовых вяжущих.

Определение влияния минерального модификатора (калийсиликатного цемента) в составе смеси в количестве 2, 5 и 10% на адгезионные свойства гипса к керамическому полнотелому кирпичу в возрасте 3 и 5 сут воздушного твердения проводилось с использованием гипсового вяжущего Гипс Г-5 Ергачевского месторождения при величине водотвердого отношения 0,55.

Состав композиций на основе гипса и минерального модификатора и прочность на отрыв к керамическому кирпичу в возрасте 3 и 5 сут приведены в табл. 2.

Результаты определения адгезионных свойств гипсового вяжущего в присутствии минерального модифи-

катора (калийсиликатного цемента) показывают, что величина прочности на отрыв к керамическому кирпичу исследуемых композиций в возрасте 5 сут выше, чем у чистого гипса в 2–5 раз. Наилучшие результаты получены при содержании минерального модификатора 5%, когда прочность на отрыв в возрасте 3–5 сут составила 1,33–1,66 МПа соответственно. Увеличение содержания добавки модификатора до 10% приводит к снижению прочности на отрыв до 0,59 МПа в 3 сут и 1,3 МПа в возрасте 5 сут. Это можно объяснить резкой потерей подвижности массы за счет коротких сроков схватывания, когда структура еще недостаточно сформировалась в результате быстрого взаимодействия гипсовой составляющей с водой затворения.

Повышение адгезионной прочности гипсовых вяжущих в присутствии КСЦ обеспечивается также и за счет продуктов твердения самого калийсиликатного цемента, а именно геля кремниевой кислоты.

Известно [5], что сухие гипсовые смеси изготавливают с применением органических добавок, повышающих их прочность сцепления с основанием, а также обеспечивающих пластифицирующий эффект. В то же время добавки-пластификаторы могут выполнять и роль замедлителей схватывания гипсовых вяжущих [2]. Так как установлено, что композиции на основе гипса и минерального модификатора при высоких адгезионных свойствах имеют короткие сроки схватывания, оказалось необходимым определить, какой вид органической добавки-пластификатора возможно использовать в составе таких композиций.

При проведении исследования были выбраны пластификатор и замедлители схватывания: пластификатор № 1; винная кислота (порошок); Retardan (50%) (жидкий). Добавки вводились в количестве 0,1% от массы смеси.

Зависимость сроков схватывания гипсового вяжущего от вида органического модификатора приведена в табл. 3.

При оценке влияния органического модификатора на сроки схватывания гипсового вяжущего установлено, что из проверенных органических модификаторов сильнодействующим эффектом обладает жидкий замедлитель схватывания Retardan (50%), но для сухой смеси желательно иметь порошкообразный замедлитель схватывания.

Из порошкообразных органических модификаторов высокий эффект замедления схватывания гипса показала винная кислота (замедление на 50% для начала схватывания и на 30% для конца схватывания).

Из литературы [2] известно, что винная кислота является эффективным замедлителем схватывания гипсового вяжущего теста, если присутствует щелочная среда. При постановке исследования в качестве минерального модификатора выбран калийсиликатный цемент, который обеспечил увеличение адгезионных свойств гипсового вяжущего в 3–4 раза.

Отмечено, что такое увеличение прочности на отрыв гипсового вяжущего с добавкой модификатора (КСЦ)

Таблица 3

Содержание компонентов, %				Сроки схватывания, мин	
Гипс Г-5	Органический модификатор			Начало	Конец
	Пластификатор № 1 (порошок)	Retardan (50%) (жидкий)	Винная кислота (порошок)		
100	–	–	–	7	13
99,9	0,1	–	–	5	13
99,8	0,2	–	–	8	13
99,9	–	0,1	–	Отсутствие схватывания > 90	
99,9	–	–	0,1	11	17

Таблица 4

Состав композиции, %			Сроки схватывания, мин		Прочность на отрыв к кирпичу, МПа, в возрасте 3 сут
Гипс Г-5	ОММ		Начало	Конец	
	КСЦ	Винная кислота (порошок)			
100	–	–	7	13	0,05
99,9	–	0,1	11	17	0,005
95	5	–	3,5	6	1,31
94,9	5	0,1	30	45	0,59
89,9	10	0,1	43	53	0,57

обеспечивается за счет щелочной среды, создаваемой им в гипсовом тесте и активизирующей взаимодействие сульфатов кальция с водой, а также за счет присутствия геля кремниевой кислоты. Однако выявлено, что введение только калийсиликатного цемента приводит к сокращению сроков схватывания гипса (в 2–2,5 раза).

Поэтому требовалось оценить влияние на физико-механические и адгезионные свойства гипсового вяжущего вводимого в его состав органоминерального модификатора (калийсиликатного цемента и винной кислоты). В/Т=0,55 во всех экспериментах.

Зависимость физико-механических и адгезионных свойств гипсового вяжущего от содержания органоминерального модификатора (ОММ) приведена в табл. 4.

Из результатов проведенных исследований следует, что винная кислота почти полностью нейтрализует щелочную среду в гипсовом тесте, создаваемую калийсиликатным цементом и обеспечивающую высокие адгезионные свойства гипсовому вяжущему.

Прочность на отрыв гипсового вяжущего в присутствии замедлителя – винной кислоты, меньше величины прочности на отрыв чистого гипса в 10 раз.

Прочность на отрыв гипсового вяжущего только с калийсиликатным цементом в той же дозировке (без введения замедлителя) была выше прочности гипса в 26 раз.

Выводы

1. Показано влияние добавки калийсиликатного цемента на сроки схватывания сухой гипсовой смеси. Выявлено, что при введении добавки КСЦ в количестве 5 и 10% от массы смеси сроки схватывания резко сокращаются от 10 до 3,5 мин или до мгновенного схватывания при замешивании смеси.

2. Установлено, что водоудерживающая способность сухой гипсовой смеси при добавке от 2 до 10% КСЦ снижается с 99,45 до 98,12%, т. е. смесь быстрее отдает избыток воды основанию.

3. Определено, что при введении добавки 5% КСЦ к гипсовому вяжущему его адгезионные свойства резко возрастают и составляют величину 1,3 МПа в возрасте 3 сут. Для чистого гипсового вяжущего эта величина составляет 0,05 МПа, что в 26 раз ниже приведенного значения.

4. Рассчитано, что для получения сухой штукатурной смеси с рекомендованной величиной прочности сцеп-

ления с основанием 0,5–0,6 МПа возможно использовать разработанный состав гипсового вяжущего с органоминеральным модификатором.

5. Количество добавки КСЦ может составлять всего 2,5% от массы гипса, а количество заполнителя – песка может быть увеличено до 10%, что в два раза превышает его содержание в стандартных штукатурных смесях.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Коровяков В.Ф., Денисов Г.А. Технология сухих строительных смесей. М.: АСВ, 2003. 96 с.
2. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Баранов И.М. и др. Гипс в малоэтажном строительстве. М.: АСВ, 2008. 240 с.
3. Семейных Н.С., Сажина О.В. Композиционные гипсовые вяжущие для сухих строительных смесей. *Строительство, архитектура. Теория и практика: Тезисы докладов аспирантов, молодых ученых и студентов на научно-практической конференции строительного факультета*. Пермь: ПГТУ, 2008. С. 36–43.
4. Голубев В.А., Семейных Н.С., Сеньков С.А., Черемных И.Н. Процессы твердения и структурообразования щелочесиликатных цементов. *Строительство, архитектура. Теория и практика: Тезисы докладов аспирантов, молодых ученых и студентов на научно-практической конференции строительного факультета*. Пермь: ПГТУ, 2007. С. 24–25.
5. Безбородов В.А., Белан В.И., Мешков П.И. и др. Сухие смеси в современном строительстве / Под ред. д.т.н. проф. В.И. Белана. Новосибирск: НГАУ, 1998. 94 с.

References

1. Bazhenov Yu.M., Korovyakov V.F., Denisov G.A. *Tekhnologiya sukhikh stroitel'nykh smesei* [Technology of dry construction mixes]. Moscow: ASV. 2003. 96 p.
2. Ferronskaya A.V., Korovyakov V.F., Baranov I.M. et al. *Gips v maloetazhnom stroitel'stve*. [Gypsum is a low-rise building]. Moscow: ASV. 2008. 240 p.
3. Semeinyh N.S., Sazhina O.V. Composite gypsum binder for dry construction mixtures. *Construction, architecture. Theory and practice: Theses of reports of graduate students, young scientists and students at scientific and practical conference of construction faculty*. Perm: PGU. 2008, pp. 36–43. (In Russian).
4. Golubev V.A., Semeinyh N.S., Senkov S.A., Cheremnyh I.N. The curing process and structure of potassium-silicate cement. *Construction, architecture. Theory and practice: Theses of reports of graduate students, young scientists and students at scientific and practical conference of construction faculty*. Perm: PGU. 2007, pp. 24–25. (In Russian).
5. Bezborodov V.A., Belan V. I., Meshkov P. I., etc. *Sukhie smesi v sovremennom stroitel'stve*. [Dry mixes in modern construction]. Edited by Belan V.I. Novosibirsk. NGAU. 1998. 94 p.

В.А. ЛОТОВ, д-р техн. наук (valotov@tpu.ru), Ш.А. ХАБИБУЛИН, магистр техники и технологии
Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30)

Применение модифицированного жидкостеклового вяжущего в производстве строительных материалов*

Разработано жидкостеклово вяжущее, обладающее способностью к объемному твердению, высокой водостойкостью и хорошей адгезией по отношению к различным поверхностям. В качестве добавки-отвердителя использован портландцемент. В состав вяжущего введен этилсиликат, играющий роль пептизатора-замедлителя схватывания. Физико-химическими методами анализа исследована система жидкое стекло–цемент–этилсиликат. Вяжущее после отверждения и сушки представляет собой равномерно распределенные по объему водонерастворимого кремнеземистого ксерогеля субмикрорекристаллические кальциевые и натрий-кальциевые гидросиликаты. Оптимальный компонентный состав вяжущего: жидкое стекло – 83 мас. %, портландцемент – 8,5 мас. %, этилсиликат – 8,5 мас. %. На основе разработанного вяжущего получены композиционные материалы с различными наполнителями. Предел прочности при сжатии образцов на основе молотого песка составляет 67 МПа.

Ключевые слова: жидкое стекло, портландцемент, этилсиликат.

V.A. LOTOV, Doctor of Sciences (Engineering) (valotov@tpu.ru), Sh.A. KHABIBULIN, Master of Engineering and Technology
National Research Tomsk Polytechnic University (30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation)

The Use of a Modified Liquid Glass Binder in Production of Building Materials*

A liquid glass binder possessing the ability to harden volumetrically, high water resistance, and good adhesion to various surfaces has been developed. Portland cement is used as an additive-hardener. Ethyl silicate, which play the role of a peptizer-retarder of setting, is included in the composition of the binder. The binder after hardening and drying represents sub-microcrystalline calcium and natrium-calcium hydrosilicates evenly distributed in the volume of the water-insoluble siliceous xerogel. Optimal component composition of the binder: liquid glass – 83 %wt, Portland cement – 8.5 %wt, ethyl silicate – 8.5 %wt. On the basis of the developed binder, composite materials with different fillers have been obtained. The compressive strength of samples on the basis of crushed sand is 67 MPa.

Keywords: liquid glass, Portland cement, ethyl silicate.

Портландцемент является основным вяжущим материалом, широко используемым при производстве самых разнообразных строительных изделий, зданий и сооружений. По данным [1], в России в 2013 г. было произведено 66,45 млн т цемента. В период до 2020 г. планируется ввести в эксплуатацию дополнительно около 30 технологических линий общей производственной мощностью 60 млн т цемента в год.

Производство цемента является материалоемким и энергоемким. На производство 1 т продукта расходуется около 1,8 т природного и техногенного сырья при среднем удельном расходе условного топлива на обжиг клинкера 185 кг (5420,5 МДж)/т и удельном расходе электроэнергии 115 кВт·ч/т цемента. Для получения 1 т клинкера необходимо приготовить 1,5 т сырьевой смеси, содержащей примерно 75% карбонатного компонента (известняка, мела, мрамора), при обжиге которой выделяется примерно 450 кг диоксида углерода. С учетом доли клинкера (87,2%) в объеме произведенного цемента выбросы диоксида углерода составляют ориентировочно 26 млн т/г., что является серьезной экологической проблемой производства цемента [1].

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о целесообразности создания вяжущего, которое по своей природе и строительно-техническим свойствам не уступало бы портландцементу. Исходя из наработок отечественных и зарубежных исследователей [2, 3], авторы [4–6] предлагают в качестве такого вяжущего использовать жидкое стекло, а в качестве отвердителя – оксид или гидроксид кальция, вводимых в жидкое стекло в сухом, тонкодисперсном состоянии. Такой способ введения отвердителей резко замедляет протекание обменной реакции между жидким стеклом и кальцийсодержащей добавкой, продуктами которой являются раз-

личные гидросиликаты кальция и кремнегель, обладающие способностью образовывать прочные и водостойкие адгезионно-когезионные контакты между частицами наполнителя.

Сравнение технологий получения портландцемента и силикат-глыбы с модулем $m=3$ показывает снижение расхода тепла в 2,08 раза, выделения диоксида углерода до 153,8 кг на 1 т силикат-глыбы, а если учесть, что в составе жидкого стекла содержится 45–50% твердой фазы, то доля диоксида углерода, приходящаяся на 1 т жидкого стекла составит 70–77 кг. Помимо этого технология получения жидкого стекла, основанная на прямом растворении кремнезема в водном растворе щелочи позволяет полностью решить проблему выбросов углекислого газа и дает возможность получать жидкое стекло в больших объемах из доступного сырья [7, 8].

Смешивание кальцийсодержащих добавок в виде растворов солей, пасты гидроксида кальция с жидким стеклом приводит к образованию рыхлой, несвязанной массы продуктов взаимодействия, не обладающей вяжущими свойствами [4, 6]. Столь быстрое взаимодействие этих компонентов является следствием как высокой поверхностной и диффузионной активности частиц кальцийсодержащих добавок, так и значительной реакционной способностью жидкого стекла. Данное явление не позволяет в настоящее время широко использовать кальцийсодержащие добавки в качестве эффективных отвердителей жидкого стекла.

Низкая водостойкость жидкого стекла обусловлена присутствием в его составе подвижных катионов натрия. Данная проблема решается связыванием Na^+ анионами фтора в технологии кислотоупорных цементов [9], либо с помощью кальцийсодержащих агентов, как это сделано в работе [6].

* Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» №1235.

* Work is executed at financial support of GZ "Nauka" № 1235.