

Научная статья

УДК 691

<https://doi.org/10.24866/2227-6858/2024-4/115-129>

Водостойкий и морозостойкий мелкозернистый бетон на основе композиционного гипсового вяжущего

Наталья Васильевна Чернышева^{1,2}, Мария Юрьевна Дребезгова¹,
Елена Валерьевна Коваленко², Роман Сергеевич Федюк^{3,4,✉}, Любовь Петровна Нагрузова⁵

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация

² Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
Белгород, Российская Федерация

³ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация,

⁴ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

⁵ Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова, Абакан, Российская Федерация

✉ fedyuk.rs@dvfu.ru

Аннотация. Фасадная и отделочная плитка из мелкозернистого гипсоцементного бетона, имитирующая природный камень, является стремительно развивающимся перспективным строительным материалом. Однако из-за содержания гипса отделочные материалы на его основе обладают недостаточно высокой водостойкостью и морозостойкостью, что существенно снижает область их использования. В статье представлены результаты экспериментальных исследований физико-механических характеристик водостойкого композиционного гипсового вяжущего (КГВ) с минеральной добавкой тонкодисперсного высокоактивного метакрилатного ВМК-45 и комплексом органических добавок (суперпластификатором Melflux 1641 F и гидрофобным диспергируемым полимерным порошком Vinnapas 8034H), а также мелкозернистого бетона на основе КГВ для наружной отделки фасадов зданий и сооружений. Установлено, что при дополнительном введении в состав КГВ метакрилатного ВМК-45 (5% от массы портландцемента) при одинаковой подвижности гипсоцементной смеси процесс начала и конца схватывания незначительно ускоряется (с 4-30 до 4-00 минут и с 6-00 до 5-30 минут соответственно), повышаются показатели предела прочности при сжатии затвердевших образцов КГВ: в первые 2 часа твердения – на 11% (с 5,8 до 6,5 МПа) и в возрасте 28 суток – в 2,2 раза (с 6,0 до 16,0 МПа) в сравнении с образцами без добавки, а также повышается значение коэффициента размягчения – с 0,65 до 0,78. На основе разработанных КГВ получены мелкозернистые бетоны, обладающие прочностью на сжатие 17 МПа (2 часа), 29 МПа (2 суток), 33 МПа (7 суток) и 45 МПа (28 суток). Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе КГВ класса В20-В22,5 при соотношении «заполнитель: КГВ – 1:1», с коэффициентом размягчения 0,9, маркой по морозостойкости F150, что в полной мере отвечает требованиям к их использованию для наружной отделки зданий и сооружений.

Ключевые слова: активные минеральные добавки, композиционное гипсовое вяжущее, мелкозернистый бетон, свойства

Для цитирования: Чернышева Н.В., Дребезгова М.Ю., Коваленко Е.В., Федюк Р.С., Нагрузова Л.П. Водостойкий и морозостойкий мелкозернистый бетон на основе композиционного гипсового вяжущего // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2024. № 4(61). С. 115–129.

Original article

Water-resistant and frost-resistant fine-grained concrete based on composite gypsum binder

Natalia V. Chernysheva^{1,2}, Maria Y. Drebezgova¹, Elena V. Kovalenko²,
Roman S. Fedyuk^{3,4}✉, Liubov P. Nagruzova⁵

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russian Federation

² Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russian Federation

³ Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

⁴ Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

⁵ Katanov Khakass State University, Abakan, Russian Federation

✉ fedyuk.rs@dvfu.ru

Abstract. Facade and finishing tiles made of fine-grained gypsum cement concrete, imitating natural stone, is a rapidly developing promising building material. However, due to the presence of gypsum, finishing materials based on it do not have high enough water resistance and frost resistance, which significantly reduces the scope of their use. The article presents the results of experimental studies of the physico-mechanical characteristics of a water-resistant composite gypsum binder (CGB) with a mineral additive of finely dispersed highly active methacacolin VMK-45 and a complex of organic additives (Melflux 1641 F superplasticizer and hydrophobic dispersible polymer powder Vinnapas 8034H), as well as fine-grained concrete based on CGB for exterior decoration of facades of buildings and structures. It was found that with the additional introduction of VMK-45 metakaolin into the composition of CGB (5% of the weight of the portland cement) with the same flowability of the gypsum cement mixture, the process of beginning and end of setting is slightly accelerated (from 4-30 to 4-00 minutes and from 6-00 to 5-30 minutes respectively), the indicators of compressive strength of hardened samples increase CGB: in the first 2 hours of hardening by 11% (from 5,8 to 6,5 MPa) and at the age of 28 days by 2,2 times (from 6,0 to 16,0 MPa) in comparison with samples without additives, and the value of the softening coefficient increases from 0,65 to 0,78. Fine-grained concretes with compressive strength of 17 MPa (2 hours), 29 MPa (2 days), 33 MPa (7 days) and 45 MPa (28 days) were obtained on the basis of the developed CGS. Compositions of fine-grained concrete based on CGB of class B20-B22,5 with a ratio of "filler" have been developed : CGB – 1:1", with a softening coefficient of 0,9, the frost resistance mark F150, which fully meets the requirements for their use for outdoor.

Keywords: active mineral additives, composite gypsum binder, fine-grained concrete, properties

For citation: Chernysheva N.V., Drebezgova M.Yu., Kovalenko E.V., Fedyuk R.S., Nagruzova L.P. Water-proof and frost-resistant fine-grained concrete based on composite gypsum binder. *FEFU: School of Engineering Bulletin*, 2024, no. 4(61), pp. 115–129. (In Russ.).

1. Введение

В современных дизайнерских решениях при внутренней и наружной отделке зданий и сооружений продолжает набирать популярность отделочная плитка (гипсовые 3D панели, барельефы и другие элементы), имитирующая природный камень из мелкозернистого бетона, в том числе на основе композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) вместо портландцемента. Эти инновационные строительные изделия напрямую отвечают основным функциям отделочных материалов – повышению эстетических и эксплуатационных свойств, а также обеспечению защиты от атмосферных воздействий. Создание эффективных отделочных материалов с высокими физико-механическими свойствами, с максимальным использованием гипсового сырья и отходов промышленности позволят обеспечить конкурентоспособность.

Такие материалы обладают преимуществами как портландцемента, так и гипса, а именно – короткими сроками схватывания и быстрым набором прочности при высоких показателях экологичности. Так как основная часть КГВ – это гипс, то его производство требует

меньших затрат энергоресурсов, снижает выброс CO_2 в сравнение с производством портландцемента. Отделочные материалы на основе КГВ легко обрабатываются. Они позволяют создавать оригинальный дизайн и богатый выбор цветового решения интерьера, способны поглощать избыточную влажность воздуха и, наоборот, отдавать ее, поддерживая микроклимат внутри помещения, технологии изготовления их из доступных компонентов сравнительно просты и др. [1–5].

Однако содержание гипса в составе КГВ, помимо вышеперечисленных преимуществ, приносит отделочным материалам еще и ряд недостатков: высокая водостойкость и морозостойкость, что существенно снижает область их использования. Учеными ведутся активные исследования, направленные на улучшение физико-механических характеристик композитов на основе КГВ. Для повышения водостойкости КГВ предлагается увеличить количество портландцемента в его составе, а также использовать активные минеральные добавки – трепел, зола, диатомиты и т.п., содержащие в составе активный кремнезем [6–16].

Эффективной среди имеющейся на рынке активной минеральной добавкой является высокоактивный метакеолин (ВМК) – искусственно изготовленная пуццолановая добавка. Частицы ВМК-45 имеют пластинчатую форму и высокую удельную поверхность, достигающую $30000 \text{ м}^2/\text{кг}$ [17]. Однако пробел в исследованиях заключается в том, что композиционные гипсовые вяжущие с метакеолитом не разрабатывались.

В настоящей работе проведены целенаправленные исследования, направленные на получение водостойкого и морозостойкого мелкозернистого бетона на основе КГВ с комплексом минеральных и химических добавок и мелким заполнителем из песчаной фракции отсева дробления кварцитопесчанника для производства плитки, используемой при наружной отделке зданий и сооружений.

Задачами по достижению поставленной цели являлись: разработать КГВ и мелкозернистый бетон на его основе; исследовать гранулометрический состав КГВ; оптимизировать микроструктуру твердеющего композита и повысить его физико-механические свойства; провести комплексный анализ микроструктуры затвердевшего композита; исследовать физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона.

2.1. Материалы

В исследованиях для получения КГВ и мелкозернистого бетона на его основе применяли следующие материалы:

– *вяжущие вещества*: гипсовое вяжущее с маркой ГВВС-16 α -модификации (Г-16), ЗАО «Самарский гипсовый комбинат», удовлетворяющий требованиям ГОСТ 125-2018;

– *бездобавочный портландцемент* ЦЕМ I 42,5Н (ПЦ), ОАО «Евроцемент», ГОСТ 31108-2016;

– *тонкодисперсная минеральная добавка*: метакеолин ВМК-45 с удельной поверхностью $1490 \text{ м}^2/\text{кг}$ производства компании «Синерго», Челябинская обл.;

– *мелкий заполнитель* – отсев дробления кварцитопесчанника (из техногенных песков Курской магнитной аномалии);

– *органические добавки*: суперпластифицирующая и суперредуцирующая добавка Melflux 1641 F (производится ООО «АДДИТИВ ПЛЮС», г. Подольск (ГОСТ 24211-2008); гидрофобный диспергируемый полимерный порошок Vinnapas 8034H (производитель BASF Constraction Polymers Trostberg, Германия).

Долговечность мелкозернистого бетона на КГВ зависит от правильного соотношения составляющих его компонентов, а также от природы, степени измельчения и зернового состава минеральных добавок и заполнителя.

Для повышения эксплуатационных характеристик КГВ, обеспечения его стабильности и поддержания концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе твердения на требуемом уровне, в состав вяжущего вводили минеральную добавку – высокоактивный метакеолин ВМК-45, в составе которого наиболее значимыми в количественном отношении оксидами являются SiO_2 и Al_2O_3 (табл. 1), способные взаимодействовать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием нерастворимых соедине-

ний, т.е. обладают гидравлической активностью, зависящей также от дисперсности частиц минеральной добавки.

Таблица / Table 1

Химический состав метакеолина ВМК-45
Chemical composition of metakaolin VMK-45

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+ K ₂ O	TiO ₂
Метакеолин ВМК-45	56,1	40,5	0,9	0,16	-	0,15+0,79	-

Далее в работе на основе разработанного КГВ был получен мелкозернистый бетон для наружной отделки фасадов зданий с высокими показателями прочности, водостойкости и морозостойкости. В качестве мелкого заполнителя применяли песчаную фракцию отсева дробления кварцитопесчаника. Его частицы имеют угловатую форму с шероховатой поверхностью, на которой находится большое количество пылевидных частиц, что может привести к снижению прочности мелкозернистого бетона. Поэтому отсев дробления кварцитопесчаника был промыт, высушен до постоянной массы, и затем подобран зерновой состав, вписывающийся в график с областью нормируемого зернового состава, с целью формирования наиболее плотной структуры частиц (табл. 2).

Таблица / Table 2

Оптимизированный зерновой состав отсева дробления кварцитопесчаника
Optimized grain composition of quartzite sandstone crushing screening

Остатки на ситах, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16
Модуль крупности $M_k=2,2$					
Частные остатки, %	36,5	24,7	21,2	17,6	0
Полные остатки, %	36,5	61,20	82,4	100	0

2.2. Методы

Для обеспечения эксплуатационных характеристик отделочных материалов из мелкозернистого бетона на основе КГВ (прочности, морозостойкости и др.) необходимо повышение плотности твердеющей системы за счет оптимизации гранулометрического состава компонентов вяжущего. С этой целью с помощью прибора ПСХ-10а была определена удельная поверхность компонентов вяжущего, а далее с помощью прибора Microsizer 201, позволяющего определять размеры частиц от 0,2 до 600 мкм, разбивая указанный диапазон на 40 фракций, исследован их гранулометрический состав. Эффективность структурообразования разработанных композитов проверялась комплексом методов, таких как изучение времени схватывания, исследование кинетики тепловыделения, рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально-термический анализ (ДТА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Прочность на сжатие исследовалась через 2 часа, а также 2, 7 и 28 суток.

Долговечность исследовалась по показателям водопоглощения, морозостойкости и коэффициента размягчения. Для оценки показателей морозостойкости мелкозернистого бетона на основе КГВ были заформованы образцы-балочки размером 40x40x160 мм. Соотношение «заполнитель: КГВ» было принято 1:1. Испытания образцов на морозостойкость проводили в возрасте 28 суток по ускоренной методике, в соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости».

3. Результаты и дискуссия

3.1. Разработка состава и исследование свойств КГВ

Опытным путем был осуществлен подбор необходимого количества активной минеральной добавки в составе КГВ (табл. 3) при условии, что концентрация CaO в водной суспензии не превысит 1,1 г/л в возрасте 5 суток, а на седьмые сутки – не превысит 0,85 г/л, в соот-

ветствии с ТУ 21-31-62-89 «Гипсоцементно-песчано-гравийное вяжущее» [18]. Было установлено, что введение 5% (от массы портландцемента) метакрилатов ВМК-45 с удельной поверхностью 1490 м²/кг в состав гипсоцементной композиции обеспечивает снижение концентрации СаО до требуемых пределов, удовлетворяя требования ТУ 21-31-62-89.

Таблица / Table 3

Кинетика поглощения оксида кальция
Kinetics of absorption of calcium oxide

№	Материалы, г			Концентрация СаО в р-ре, г/л, через:	
	Г-16	ПЦ	ВМК-45	5 сут	7 сут
1	4	2,5	0,125	0,5	0,46
2	4	2,5	0,25	0,47	0,42
3	4	2,5	1,25	0,05	0,029
4	4	2,5	2,5	0,028	0,024
5	4	2,5	3,75	0,022	0,016

С учетом полученных данных и рекомендаций был подобран состав КГВ, масс. %: гипсовое вяжущее Г-16 – 70%, портландцемент – 30% и ВМК-45 – 5% (от массы портландцемента). Приготовление КГВ осуществляли последовательным смешиванием, совмещенным с кратковременным домолом (до 5 мин) в лабораторной вибрационной мельнице, портландцемента с метакрилатом ВМК-45, а затем – с гипсовым вяжущим Г-16 (до 5 мин). С целью подтверждения эффективности использования в качестве активной минеральной добавки метакрилатов ВМК-45 были изучены физико-механические характеристики разработанных КГВ (сроки схватывания, предел прочности при сжатии, коэффициент размягчения). Для определения предела прочности при сжатии затвердевших образцов КГВ были заформованы образцы-кубы размером 30х30х30 мм и испытаны в возрасте 2 часов, 7-ми суток и 28-ми суток (табл. 4).

Таблица / Table 4

Состав и свойства КГВ
Composition and properties of KGV

№ п/п	Г-16	ПЦ	ВМК*	В/Вяз	Сроки схватывания, мин, с		D (мм)	R _{сж} , МПа			
					начало	конец		2 ч	7 сут	28 сут	Кр
1	70	30	-	0,53	4-30	6-00	180	5,8	9,0	6,2	0,65
2	70	28,5	1,5		4-00	5-30		6,5	14,1	16,0	0,78

Установлено, что при дополнительном введении в состав КГВ метакрилатов ВМК-45 (5% от массы портландцемента) при одинаковой подвижности гипсоцементной смеси процесс начала и конца схватывания незначительно ускоряется (с 4-30 до 4-00 минут и с 6-00 до 5-30 минут соответственно), повышаются показатели предела прочности при сжатии затвердевших образцов КГВ: в первые 2 часа твердения – на 11% (с 5,8 до 6,5 МПа) и в возрасте 28 суток – в 2,2 раза (с 6,0 до 16,0 МПа) в сравнении с образцами без добавки, а также повышается значение коэффициента размягчения – с 0,65 до 0,78.

Для эффективного управления процессом гидратации КГВ на ранней стадии были рассмотрены результаты термокинетических исследований его компонентов (портландцемента, гипсового вяжущего и метакрилатов ВМК-45) (табл. 5, рис. 1).

После затворения водой были установлены различия в максимальной скорости тепловыделения исследуемых компонентов (по убыванию): гипсовое вяжущее (98,37 Дж/г·ч) – портландцемент (29,39 Дж/г·ч) – метакрилат ВМК-45 (7,04 Дж/г·ч). У разработанного КГВ по сравнению с гипсовым вяжущим после затворения водой за счет активирующего действия метакрилатов ВМК-45 значение скорости экзотермического эффекта несколько повышается до 99,06 Дж/г·ч.

Сопоставление полученных кривых тепловыделения с кривыми скорости гидратации показало их практически полное соответствие [19, 20].

Таблица / Table 5

Значения термокинетических показателей компонентов КГВ
Values of thermokinetic parameters of CGB components

№	Компоненты КГВ	Начало реакции, с	Экзоэффект			Тепловыделение макс. за 72 ч, Дж/г
			Момент достижения	Величина максимума, Дж/г·ч	Тепловыделение, Дж/г	
1	ЦЕМ I 42,5 Н	12	5 мин 38 с	29,39	1,54	253,52
			16 час 51 мин	7,96	73,99	
2	Г-16	22	51 мин 28 сек	98,37	61,84	91,91
3	Метакаолин	17	1 мин 00 с	7,04	0,09	1,99
4	КГВ	21	26 мин 06 с	99,06	38,64	93,79

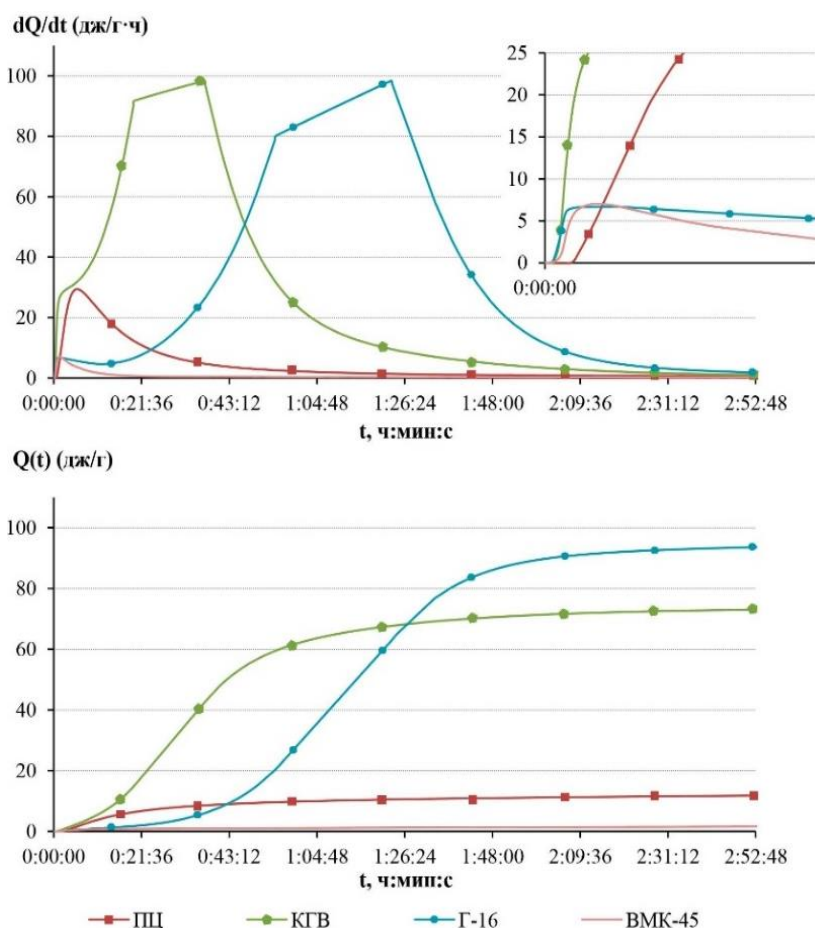


Рис. 1. Кинетика тепловыделения при гидратации КГВ с минеральной добавкой метакаолина ВМК-45

Fig. 1. Kinetics of heat release during hydration of KGV with the mineral additive metakaolin VMK-45

Проведенные термокинетические исследования подтверждают реакционную способность метакаолина ВМК-45 и согласуются с показателями физико-механических характеристик КГВ (табл. 4).

Определена удельная поверхность компонентов вяжущего (табл. 6) и исследован их гранулометрический состав (рис. 2).

Таблица / Table 6

Удельная поверхность компонентов КГВ

Specific surface area of CGB components

Компоненты КГВ	Удельная поверхность, м ² /кг
Портландцемент	4155
Г-16	6344
ВМК-45	7596
КГВ	9000

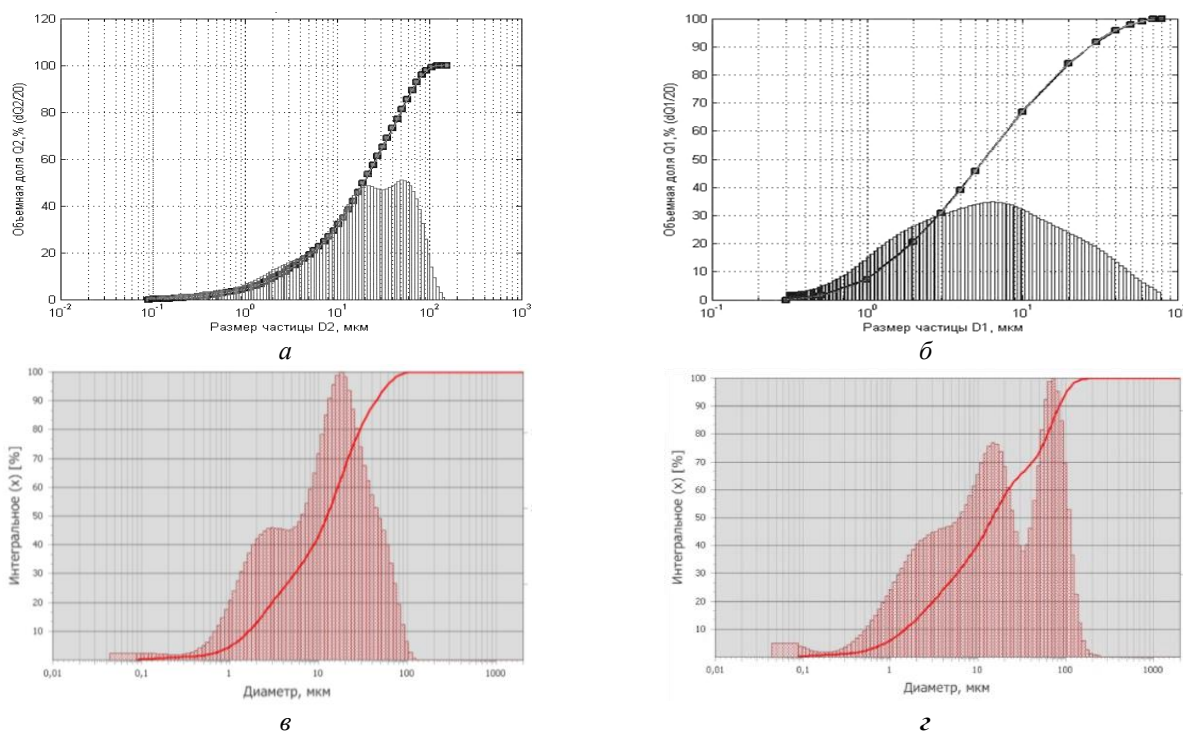
**Рис. 2. Гранулометрический состав:*****а* – портландцемент; *б* – гипсовое вяжущее; *в* – метакраолин ВМК-45; *г* – КГВ**

Fig. 2. Granulometric composition:

a – Portland cement; *b* – gypsum binder; *c* – metakaolin VMK-45; *g* – KGV

Анализ распределения частиц по размерам, проведенный методом лазерной гранулометрии, показал, что зерновой состав компонентов вяжущего и КГВ отличается.

У *портландцемента* (рис. 2, *а*) основной диапазон частиц находится в интервале от 0,1 до 154 мкм с максимумом (90%) в области 66,94 мкм, 50% составляет фракция частиц 19,59 мкм и 10% – 2,27 мкм. Кривая имеет прерывистый характер с двумя небольшими пиками в области частиц 19,45 мкм и 51,37 мкм.

У *гипсового вяжущего* (рис. 2, *б*) Г-16 основной диапазон частиц находится в интервале от 1 до 100 мкм 16–20 мкм с максимумом (90%) в области 30 мкм, 50% составляет фракция частиц 7,00 мкм и 10% – 0,3 мкм. График распределения частиц по размерам – одномодальный, плавный.

У *метакраолина ВМК-45* (рис. 2, *в*) кривая распределения частиц по размерам имеет прерывистый характер, с двумя пиками в области частиц 2,75 мкм и 17,12 мкм и содержит значительное количество мелких частиц размером от 1 до 5 мкм, имеющих пластинчатую форму и слоистую шероховатую поверхность. Основной диапазон частиц находится в интервале от 0,09 до 136,4 мкм, с максимумом (90%) в области 44,02 мкм; 50% составляют частицы размером 12,43 мкм и 10% – размером 1,63 мкм.

У КГВ, содержащего гипсовое вяжущее Г-16, портландцемент и метакеолин ВМК-45 (рис. 2, з), гранулометрический состав характеризуется в 2,5...3 раза более высоким, по сравнению с портландцементом, содержанием мелких фракций, привносимых гипсом и метакеолином ВМК-45, что способствует наиболее плотной упаковке частиц КГВ. Основной диапазон частиц находится в интервале от 0,07 до 409 мкм, с максимумом (90%) в области 169 мкм, 50% составляет фракция 29,28 мкм и 10% – 1,73 мкм. Особенностью гранулометрического состава КГВ является присутствие двух выраженных максимумов на графике распределения размеров частиц (первый максимум отражает наибольшее количество частиц размером в 106 мкм, второй – 11 мкм), что способствует наиболее плотной упаковке зерен КГВ. Прерывистая гранулометрия оптимизирует условия синтеза кристаллогидратов [21,22].

Для дальнейшего повышения качества КГВ применяли суперпластификатор Melflux 1641F, введение которого обеспечивает возможность регулирования и управления структурообразованием в пластичном состоянии и в процессе формирования структурной прочности композита. Установлена рациональная дозировка СП Melflux 1641F – 0,5% (от массы КГВ), позволяющая обеспечить распыл гипсоцементного теста (по Суттарду) – 180 + 5 мм, при минимальном водовязующем отношении В/Вяз=0,2 (рис. 3).

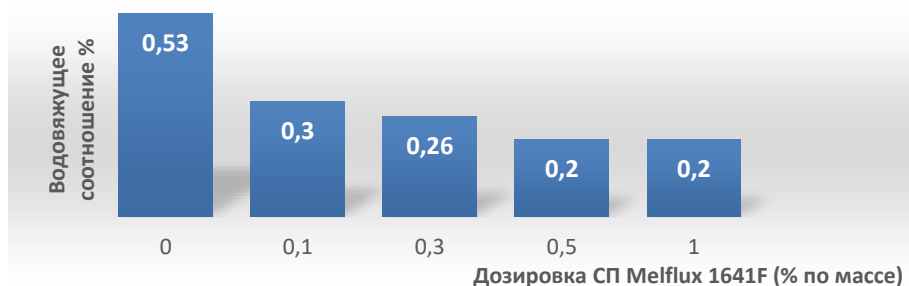


Рис. 3. Зависимость водовязующего отношения от дозировки СП Melflux 1641F (при диаметре расплыва – 180 мм, по Суттарду)

Fig. 3. Dependence of the waterbinding ratio on the dosage of Melflux 1641F joint venture (with a spreading diameter of 180 mm, according to Souttard)

Также выявлено, что при дозировке СП Melflux 1641F 0,5% от массы вяжущего для достижения нормальной густоты гипсоцементного теста снижается водопотребность КГВ (В/Вяз=0,2) и в 2 раза замедляется конец схватывания (с 7-00 до 16-00 мин), а также в 4 раза увеличиваются значения предела прочности при сжатии затвердевшего КГВ во все сроки твердения: через 2 ч – с 6,5 МПа до 27,2 МПа, 7 сут – с 12,8 МПа до 51 МПа и в 28 сут – с 14,6 МПа до 55,8 МПа (табл. 7).

Таблица / Table 7

Влияние СП Melflux 1641F на свойства затвердевших КГВ
The effect of Melflux 1641F joint venture on the properties of solidified CGB

Состав	СП Melflux, масс. %	Расплав, мм	В/Вяз	Сроки схват. мин, с		Предел прочности при сжатии, МПа, через:			Кр
				начало	конец	2 ч	7 сут	28 сут	
1	-	180	0,53	5-35	7-00	6,5	12,8	14,6	0,78
2	0,1		0,30	5-15	6-45	13,7	36,5	48,2	0,85
3	0,3		0,26	6-00	7-40	18,4	51,8	53,6	0,85
4	0,5		0,20	6-20	15-00	26,5	49,0	55,1	0,87
5	1		0,20	6-22	16-00	27,2	51,0	55,8	0,89

Коэффициент размягчения Кр, характеризующий водостойкость затвердевших образцов КГВ, повышается с 0,78 до 0,89, что позволяет отнести КГВ к категории водостойких материалов.

Разрабатываемое КГВ предназначено для строительных материалов из мелкозернистого бетона, используемых в наружной отделке фасадов зданий, которые должны обладать повышенной устойчивостью к внешним воздействиям. В связи с этим было изучено влияние редиспергируемого полимерного порошка Vinnapas 8034H на свойства КГВ (табл. 8).

Было установлено, что с увеличением дозировки добавки Vinnapas 8034H с 0,3 до 1% начало схватывания гипсоцементной смеси замедляется с 5 мин 35 с до 6 мин 45 с соответственно, а конец схватывания – ускоряется с 14 мин до 12 мин 50 с. При этом наблюдается снижение предела прочности при сжатии образцов: в начальные сроки твердения, через 2 ч – на 17,7% (с 27 МПа до 22,2 МПа), через 7 сут – на 7% (с 48,0 МПа до 44,6 МПа) и в 28 сут – на 6% (с 52 МПа до 48,7 МПа).

Таблица / Table 8

Влияние добавки Vinnapas 8034H на свойства КГВ
The effect of the Vinnapas 8034H additive on the properties of CGB

№	Vinnapas 8034H, %	В/Вязж	Сроки схватывания, мин, с		Предел прочности при сжатии, МПа, через:			Кр
			начало	конец	2 ч	7 сут	28 сут	
1	0	0,2	5-35	14-00	27,0	48,0	52,0	0,87
2	0,3		6-30	13-30	26,2	47,5	52,0	0,88
3	0,5		6-30	13-30	25,9	47,0	51,5	0,90
4	1		6-45	12-50	22,2	44,6	48,9	0,91

Примечание: расплыв гипсоцементных смесей – 180 ± 5 мм (по Суттарду).

Причиной потери прочности образцов является образование полимерной пленки на поверхности твердых частиц вяжущего, что препятствует протеканию процессов гидратации, особенно на ранних стадиях твердения. Положительное влияние добавка Vinnapas 8034H оказывает на коэффициент размягчения (Кр) образцов. При дозировке 0,3...1% коэффициент размягчения повышается с 0,87 до 0,9, а водопоглощение (по массе) снижается – с 5,2% до 1,6% соответственно (рис. 4).

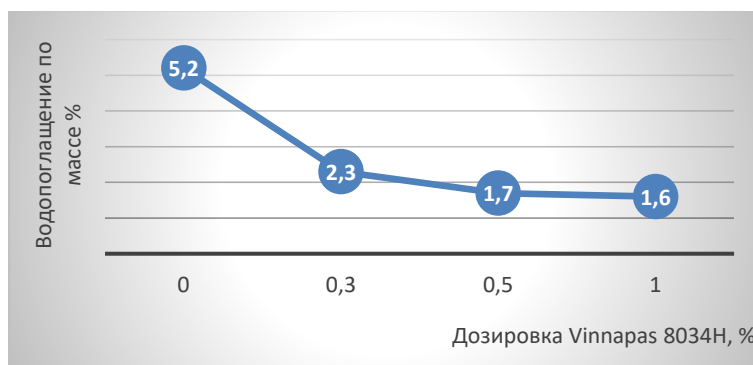


Рис. 4. Влияние дозировки добавки Vinnapas 8034H на водопоглощение затвердевших КГВ

Fig. 4. The effect of the dosage of Vinnapas 8034H additive on the water absorption of solidified CGB

Для подтверждения стабильности сформировавшихся структур КГВ с активной минеральной добавкой метаксаолина ВМК-45 и комплексом органических добавок – суперпластификатором Melflux 1641F и полимерным порошком Vinnapas 8034H, были проведены исследования фазовых превращений, происходящих при его затвердевании методами ДТА, РФА и электронной микроскопии (рис. 5).

Метаксаолин ВМК-45 в составе КГВ активно участвует в процессе гидратации. Основными цементирующими веществами исследуемой пробы затвердевшего КГВ с высокоактивной минеральной добавкой метаксаолина ВМК-45 являются: двуводный сульфат кальция ($d=7,62; 4,28; 3,81 \dots \text{\AA}$), карбонат кальция ($d=2,502; 2,088; 1,89 \dots \text{\AA}$), кварц ($d=3,34; 1,54 \dots \text{\AA}$),

частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция ($d=11,3; 5,00; 3,07; 2,87; 2,79; 2,41; 1,99; 1,84; 1,81... \text{\AA}$), следы портландита ($d=2,73; 1,95; 1,93; 1,78... \text{\AA}$). Линии этtringита ($d=5,6; 4,92; 4,73... \text{\AA}$) на рентгенограммах КГВ не были обнаружены (рис. 5, а).

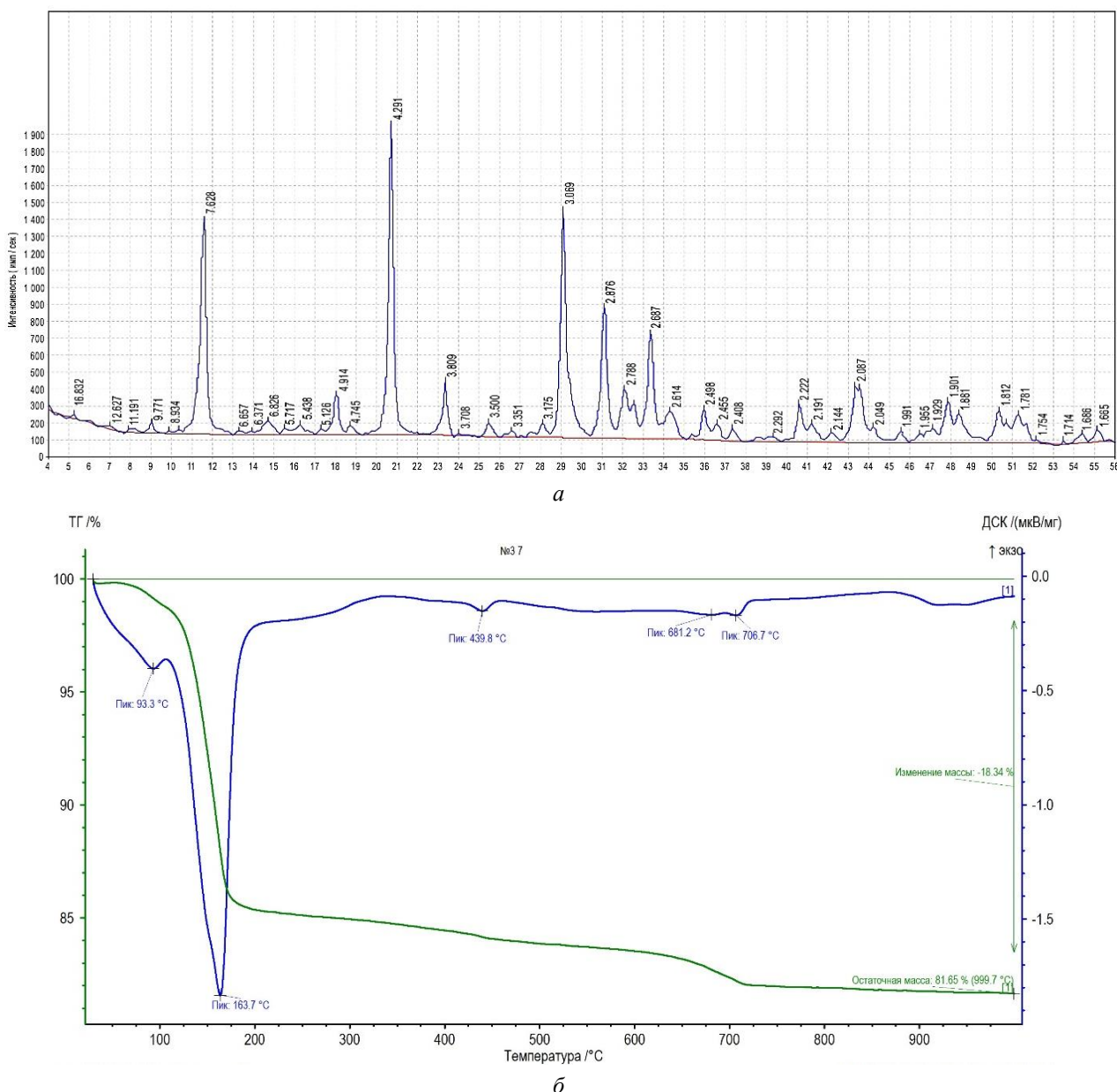


Рис. 5. РФА (а) и ДТА (б) затвердевшего КГВ (срок твердения 7 сут)

Fig. 5. RFA (a) and DTA (b) of the hardened CGB (the hardening period is 7 days)

Данные РФА полностью подтверждают результаты ДТА (рис. 5, б). На дериватограмме гидратированного КГВ, твердеющего в течение 7 суток, на кривой ДТА присутствует четыре эндотермических пика – при температурах 93,3°C, 163,7°C, 439,8°C и 706,7°C. Первый и второй пики, самые глубокие, связаны с удалением связанной воды в процессе дегидратации двухводного гипса до полуводного. Третий, более слабый эндоэффект с максимумом при температуре 439,8°C, связан с образованием нерастворимого ангидрита, а четвертый эндоэффект при температуре 706,7°C связан с разложением CaCO_3 .

Анализ снимков микроструктуры (рис. 6) затвердевшего КГВ, проведенный при помощи СЭМ, показал, что комплекс добавок (минеральной и органических) в его составе обеспечил формирование гипсоцементного камня с достаточно плотной упаковкой кристаллов за

счет нано-и микроразмерных низкоосновных гидросиликатов кальция и др., уплотняющих пустоты и поры между кристаллами гипса.

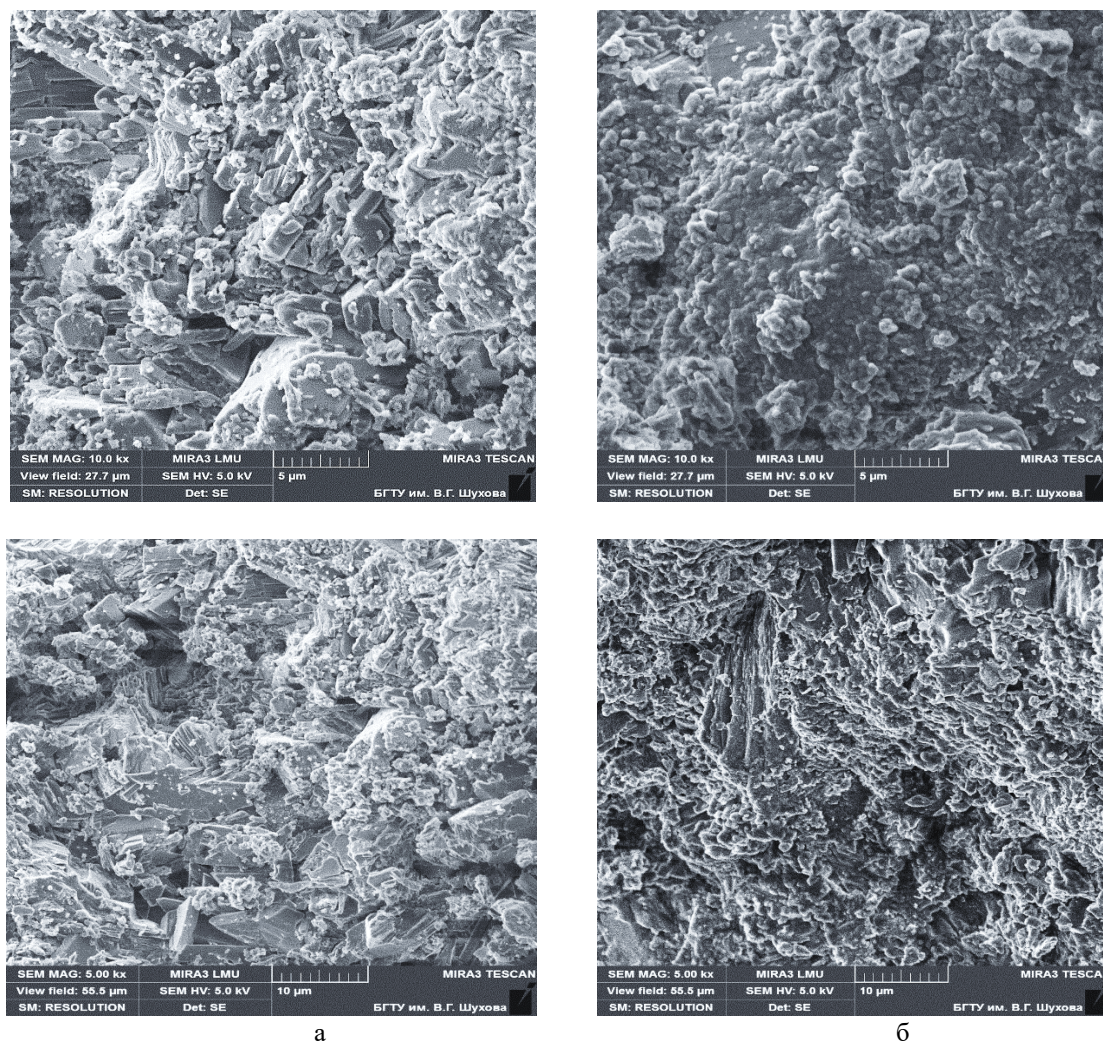


Рис. 6. Микроструктура затвердевших образцов КГВ:
а) 2 сут; б) 7 сут

Fig. 6. Microstructure of solidified CGB samples:
a) 2 days; b) 7 days

3.2. Состав и свойства мелкозернистого бетона на КГВ

За счет рационального гранулометрического состава КГВ с комплексом минеральной и органических добавок, а также оптимизированного зернового состава мелкого заполнителя из отсева дробления кварцитопесчаника была достигнута минимальная водопотребность бетонных смесей при соотношении «заполнитель: КГВ – 1:1 и 1:0,5» (табл. 9).

Таблица / Table 9

Влияние вида и количества заполнителя на свойства мелкозернистого бетона
The effect of the type and amount of filler on the properties of fine-grained concrete

№	Соотношение заполн.: КГВ	В/Вяз	Ср. плотн., кг/м ³ (28 сут)	Предел прочности при сжатии, МПа, через:			
				2 ч	24 ч	7 сут	28 сут
1	1:1	0,26	2200	8	20	27	31
2	1:0,5	0,22	2260	17	29	33	45

Было выявлено, что с увеличением доли заполнителя предел прочности при сжатии образцов из мелкозернистого бетона снижается, что связано с повышением водопотребности бетонной смеси. Испытания образцов на морозостойкость проводили в возрасте 28 суток по ускоренной методике, в соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости» (табл. 10).

Таблица / Table 10

Показатели морозостойкости образцов мелкозернистого бетона на КГВ

Frost resistance indicators of fine-grained concrete samples per CGB

Число циклов замораживания и оттаивания (F)	-	8 (F50)	13 (F 75)	20 (F 100)	20-30 (F 150)
Предел прочности при сжатии образцов, МПа	23,75	24,3	25,9	25,4	25,1

Согласно полученным данным, морозостойкость разработанного мелкозернистого бетона на КГВ, определяемая по ускоренной методике, соответствует марке F150. Исследуемые образцы мелкозернистого бетона выдержали 30 циклов замораживания и оттаивания без видимых разрушений и потери прочности. Было выявлено, что прочность образцов в период между 8-м и 13-м циклами повысилась, причиной послужила цементная составляющая КГВ, продолжившая гидратацию во влажных условиях.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлен характер влияния состава и структуры КГВ с активной минеральной добавкой метаксаолина ВМК-45 и комплексной химической добавкой, включающей суперпластификатор Melflux 1641F и редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 8034H, а также мелкозернистого бетона на его основе. Научная новизна результатов заключается в следующем:

1. Повышение эффективности объясняется оптимизацией размеров и морфологии частиц вяжущего, а также созданием высокоплотной упаковки мелкого заполнителя из песчаной фракции отсева дробления кварцито-песчаника, что позволило оптимизировать микроструктуру твердеющего бетона и повысить его физико-механические свойства.

2. Особенностью гранулометрического состава КГВ является присутствие двух выраженных максимумов на графике распределения размеров частиц (первый максимум отражает наибольшее количество частиц размером в 106 мкм, второй – 11 мкм), что способствует наиболее плотной упаковке зерен КГВ. Разная гранулометрия компонентов оптимизирует условия синтеза кристаллогидратов.

3. Комплексный анализ микроструктуры затвердевшего КГВ показал, что комплекс добавок (минеральной и органических) в его составе обеспечил формирование гипсоцементного камня с достаточно плотной упаковкой кристаллов за счет нано-и микроразмерных низкоосновных гидросиликатов кальция и др., уплотняющих пустоты и поры между кристаллами гипса.

4. На основе разработанных КГВ получены мелкозернистые бетоны, обладающие прочностью на сжатие 17 МПа (2 часа), 29 МПа (2 суток), 33 МПа (7 суток) и 45 МПа (28 суток). Разработаны составы мелкозернистого бетона на основе КГВ класса В20-В22,5 при соотношении «заполнитель: КГВ – 1:1», с коэффициентом размягчения (K_p) – 0,9, маркой по морозостойкости F150, что в полной мере отвечает требованиям к их использованию для наружной отделки зданий и сооружений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN(0205) -2022-0002.

ВКЛАД АВТОРОВ | CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Н.В. Чернышева – разработка концепции и дизайна исследования; М.Ю. Дребезгова, Е.В. Коваленко – сбор данных, проведение исследований, интерпретация результатов; Р.С. Федюк, Л.П. Нагрузова – анализ и интерпретация результатов; подготовка и редактирование текста. Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

The authors confirm contribution to the paper as follows: N.V. Chernysheva – development of the concept and design of the study; M.Yu. Drebezgova, E.V. Kovalenko – data collection, research, interpretation of results; R.S. Fediuk, L.P. Nagruzova – analysis and interpretation of the results; preparation and editing of the text. All the authors have read and approved the final version of the manuscript.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ | CONFLICT OF INTEREST

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Рахимов Р.З., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р., Зиганшина Л.В. Структура и свойства мелкозернистых бетонов для 3D-печати на основе гипсоцементно-пуццолановых сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2024. № 7. С. 33–40.
2. Вавренюк С.В., Федюк Р.С., Рамазанов Р.Г., Чжан С. Современные и перспективные фасадные материалы // Инженерное дело на Дальнем Востоке России: материалы конференции. Владивосток. 2024. С. 196–200.
3. Арасланкин С.В., Бурьянов А.Ф., Щанкин М.В. Оптимизация составов штукатурных смесей на гипсовом вяжущем с применением REOLIN RA 120 // Строительные материалы. 2024. № 7. С. 18–25.
4. Андриянов Г.В. Эффективность применения РПП MAPF® PE 5044 S в системах наружной теплоизоляции фасадов // Строительные материалы. 2024. № 7. С. 16–17.
5. Отман Азми С.А., Чернышева Н.В., Дребезгова М.Ю., Коваленко Е.В., Масалитина С.В. Состав и свойства композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости // Строительные материалы. 2023. № 5. С. 81–88.
6. Отман Азми С.А., Чернышева Н.В., Дребезгова М.Ю., Коваленко Е.В., Масалитина С.В. Особенности структурообразования композиционных гипсовых вяжущих с комплексом минеральных и органических добавок // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. 2023. № 4. С. 24–33.
7. Лесниченко Е.Н., Чернышева Н.В., Дребезгова М.Ю., Коваленко Е.В., Бочарников А.Л. Разработка многокомпонентного гипсоцементного вяжущего с применением метода математического планирования эксперимента // Строительные материалы и изделия. 2022. №. 5(2). С. 5–12.
8. Бурьянов А.Ф., Фишер Х.-Б., Коровяков В.Ф., Гальцева Н.А., Будыжова Е.Н. Ангидритовое вяжущее, модифицированное комплексной добавкой, для сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2022. № 8. С. 36–40.
9. Гордина А.Ф., Полянских И.С., Жукова Н.С., Яковлев Г.И. Исследование влияния пуццоланового компонента на структуру и состав модифицированных сульфатных матриц // Строительные материалы. 2022. № 8. С. 51–58.
10. Chernysheva N., Lesovik V., Fediuk R., Vatin N. Improvement of performances of the gypsum-cement fiber reinforced composite (GCFRC) // Materials Science Forum. 2020. № 13. Art. 3847.
11. Батова М.Д., Семёнова Ю.А., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф., Стивенс А.Э., Бегунова Е.В. Структура и свойства гипсовых композиций с минеральными дисперсными добавками // Строительные материалы. 2021. № 10. С. 49–53.
12. Бурьянов А.Ф., Фишер Х.-Б., Гальцева Н.А., Махортов Д.Н., Хасаншин Р.Р. Исследование влияния различных активизирующих добавок на свойства ангидритового вяжущего // Строительные материалы. 2020. № 7. С. 4–9.
13. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Нефедьев А.П., Худовекова Е.А. Гипсовое вяжущее низкой водопотребности: производство и свойства // Строительные материалы. 2020. № 7. С. 34–38.
14. Рузина Н.С., Яковлев Г.И., Гордина А.Ф., Первушин Г.Н., Семёнова Ю.А., Бегунова Е.В. Модификация вяжущих на основе сульфата кальция комплексными добавками // Строительные материалы. 2020. № 7. С. 18–22.
15. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Drebezgova M.Y., Lesnichenko E.N. Thermal insulating and constructive foamed concrete on a composite gypsum binder // Materials Science Forum. 2020. № 974. P. 125–130.
16. Морозова Н.Н., Кузнецова Г.В., Майсурадзе Н.В., Ахтариёв Р.Р., Абдрашитова Л.Р., Низамутдинова Э.Р. Исследование активности пуццоланового компонента и суперпластификатора для гипсоцементно-пуццоланового вяжущего белого цвета // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 26–30.
17. Кузнецова Т.В., Нефедьев А.П., Коссов Д.Ю. Кинетика гидратации и свойства цемента с добавкой метакаолина // Строительные материалы. 2015. № 7. С. 3–6.

18. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1989. 19 с.
19. Дребезгова М.Ю. К вопросу кинетики тепловыделения при гидратации гипсовых вяжущих (часть I) // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. 2017. № 3. С. 19–23.
20. Дребезгова М.Ю., Чернышева Н.В. Кинетика тепловыделения при гидратации композиционных гипсовых вяжущих (часть 2) // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2017. № 4. С. 6–9.
21. Отман Азми С.А., Чернышева Н.В., Дребезгова М.Ю., Марголис Б.И., Новиченкова Т.Б. Влияние гранулометрического состава композиционного гипсового вяжущего на его свойства // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова 2023. № 6. С. 1–10.
22. Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Гранулометрический состав как критерий регулирования свойств дисперсных систем // Строительные материалы. 2013. № 1. С. 64–65.

REFERENCES

1. Rakhimov R.Z., Mukhametrakhimov R.H., Galautdinov A.R., Ziganshina L.V. Structure and properties of fine-grained concretes for 3D printing based on gypsum cement-pozzolan dry building mixes. *Building materials*, 2024, no. 7, pp. 33–40. (In Russ.).
2. Vavrenyuk S.V., Fedyuk R.S., Ramazanov R.G., Zhang S. Modern and promising facade materials. *Engineering in the Russian Far East: Conference materials*. Vladivostok, 2024. P. 196–200. (In Russ.).
3. Araslankin S.V., Buryanov A.F., Shchankin M.V. Optimization of plaster mixtures on gypsum binder using REOLIN RA 120. *Building materials*, 2024, no. 7, pp. 18–25. (In Russ.).
4. Andriyanov G.V. The effectiveness of the use of MAPF® PE 5044 S RPP in systems of external thermal insulation of facades. *Building materials*, 2024, no. 7, pp. 16–17. (In Russ.).
5. Otman Azmi S.A., Chernysheva N.V., Drebegzova M.Yu., Kovalenko E.V., Masalitina S.V. Composition and properties of a composite gypsum binder of increased water resistance. *Building materials*, 2023, no. 5, pp. 81–88. (In Russ.).
6. Otman Azmi S.A., Chernysheva N.V., Drebegzova M.Yu., Kovalenko E.V., Masalitina S.V. Peculiarities of structure formation of composite gypsum binders with a complex of mineral and organic additives. *Bulletin of V.G. Shukhov BSTU*, 2023, no. 4, pp. 24–33. (In Russ.).
7. Lesnichenko E.N., Chernysheva N.V., Drebegzova M.Yu., Kovalenko E.V., Bocharnikov A.L. Development of a multicomponent gypsum cement binder using the method of mathematical experimental planning. *Construction materials and products*, 2022, no. 5(2), pp. 5–12. (In Russ.).
8. Buryanov A.F., Fischer H.-B., Korovyakov V.F., Galtseva N.A., Buldyzhova E.N. Anhydrite binder modified with a complex additive for dry construction mixtures. *Construction materials*, 2022, no. 8, pp. 36–40.
9. Gordina A.F., Polyanskikh I.S., Zhukova N.S., Yakovlev G.I. Study of the influence of the pozzolanic component on the structure and composition of modified sulfate matrices. *Construction materials*, 2022, no. 8, pp. 51–58. (In Russ.).
10. Chernysheva N., Lesovik V., Fediuk R., Vatin N. Improvement of performances of the gypsum-cement fiber reinforced composite (GCFRC). *Materials Science Forum*, 2020, no. 13, art. 3847.
11. Batova M.D., Semenova Yu.A., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Buryanov A.F., Stevens A.E., Begunova E.V. Structure and properties of gypsum compositions with mineral dispersed additives. *Building materials*, 2021, no. 10, pp. 49–53. (In Russ.).
12. Buryanov A.F., Fisher H.-B., Galtseva N.A., Makhortov D.N., Khasanshin R.R. Investigation of the effect of various activating additives on the properties of anhydrite binder. *Building materials*, 2020, no. 7, pp. 4–9. (In Russ.).
13. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Nefediev A.P., Khudovekova E.A. Gypsum binder of low water demand: production and properties. *Building materials*, 2020, no. 7, pp. 34–38. (In Russ.).
14. Ruzina N.S., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Pervushin G.N., Semenova Yu.A., Begunova E.V. Modification of binders based on calcium sulfate with complex additives. *Building materials*, 2020, no. 7, pp. 18–22. (In Russ.).
15. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Drebegzova M.Y., Lesnichenko E.N. Thermal insulating and constructive foamed concrete on a composite gypsum binder. *Materials Science Forum*, 2019, pp. 125–130.
16. Morozova N.N., Kuznetsova G.V., Maisuradze N.V., Akhtariyev R.R., Abdrashitova L.R., Nisamutdinova E.R. Investigation of the activity of the pozzolan component and superplasticizer for gypsum cement-pozzolan binder of white color. *Building materials*, 2018, no. 8, pp. 26–30. (In Russ.).

17. Kuznetsova T.V., Nefediev A.P., Kossov D.Y. Kinetics of hydration and properties of cement with methacolin addition. *Building materials*, 2015, no. 7, pp. 3–6. (In Russ.).
18. TU 21-31-62-89 Gypsum cement Puzzolan binder. Technical conditions. Moscow, Publishing House of Standards. 1989. 19 p. (In Russ.).
19. Drebezgova M.Yu. On the issue of kinetics of heat release during hydration of gypsum binders (Part I). *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2017, no. 3, pp. 19–23. (In Russ.).
20. Drebezgova M.Yu., Chernysheva N.V. Kinetics of heat release during hydration of composite gypsum solids (part 2). *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2017, no. 4, pp. 6–9. (In Russ.).
21. Otman Azmi S.A., Chernysheva N.V., Drebezgova M.Yu., Margolis B.I., Novichenkova T.B. Influence of granulometric composition of composite gypsum binder on its properties. *Bulletin of V.G. Shukhov BSTU*, 2023, no. 6, pp. 1–10. (In Russ.).
22. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Belov V.V., Buryanov A.F. Granulometric composition as a criterion for regulating the properties of dispersed systems. *Building materials*, 2013, no. 1, pp. 64–65. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Чернышева Наталья Васильевна – доктор технических наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Санкт-Петербург, Российская Федерация); профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова (Белгород, Российская Федерация)

✉ chernysheva56@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8376-5065>

Natalia V. Chernysheva – Doctor of Engineering Sciences, Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (Saint Petersburg, Russian Federation); Professor of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (Belgorod, Russian Federation)

Дребезгова Мария Юрьевна – кандидат технических наук, доцент Высшей школы дизайна и архитектуры Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

✉ mdrebezgova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8458-1951>

Maria Yu. Drebezgova – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Higher School of Design and Architecture, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (Saint Petersburg, Russian Federation)

Коваленко Елена Валерьевна – соискатель Белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова (Белгород, Российская Федерация)

✉ elenadmitriev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5678-6557>

Elena V. Kovalenko – Applicant, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (Belgorod, Russian Federation)

Федюк Роман Сергеевич – доктор технических наук, доцент, профессор военного учебного центра при Дальневосточном федеральном университете (Владивосток, Российская Федерация)

✉ roman44@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2279-1240>

Roman S. Fediuk – Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, Professor of the Military Training Center at the Far Eastern Federal University (Vladivostok, Russian Federation)

Нагрузова Любовь Петровна – доктор технических наук, доцент, профессор Хакасского государственного университета имени Н.Ф. Катанова (Абакан, Российская Федерация)

✉ l_nag@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7295-6557>

Lyubov P. Nagruzova – Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, Professor of N.F. Katanov Khakass State University (Abakan, Russian Federation)

Статья поступила в редакцию / Received: 26.10.2024.

Доработана после рецензирования / Revised: 31.10.2024.

Принята к публикации / Accepted: 09.12.2024.