УДК: 7642:(666.9.045; 666)

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ СМЕСИ α- И β-ПОЛУГИДРАТОВ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Абылова Амина Жанабаевна

д.ф.т.н. (PhD), Заведующая лабораторией «Химия», Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан,

Тел.: + 998977881900 (c),

E-mail: amina.abylova@mail.ru

Аннотация. Изучены коллоидно-химические особенности формирования структуры гипсовых вяжущих на основе смесей α- и β-полуводного гипсового вяжущего. Определено влияние фазового состава на процессы гидратации, микроструктуру и прочностные характеристики. Применены методы XRD, DTA, СЭМ и ζ-потенциального анализа. Установлено, что увеличение доли α-фазы способствует уплотнению структуры и росту прочности. Полученные данные позволяют регулировать свойства гипсовых материалов и оптимизировать их состав для практического применения.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие, α- и β-модификации, коллоидная химия, структура, физико-механические свойства, ζ-потенциал.

Аннотация. α- va β-yarim suvli gipsli bog‘lovchi aralashmalari asosida gipsli bog‘lovchilar strukturasi shakllanishining kolloid-kimyoviy xususiyatlari o‘rganildi. Gidratatsiya jarayonlari, mikrostruktura va mustahkamlik xarakteristikalariga fazaviy tarkibning ta’siri aniqlandi. XRD, DTA, SEM va ζ-potensial tahlil usullari qo‘llanilgan. α-faza ulushining ortishi strukturaning zichlashishiga va mustahkamlikning ortishiga yordam berishi aniqlangan. Olingan ma’lumotlar gips materiallarining xususiyatlarini boshqarish va ularning tarkibini amaliy qo‘llash uchun optimallashtirish imkonini beradi.

Kalit so'zlar: gipsli biriktiruvchi moddalar, a-va b-modifikatsiyalar, kolloid kimyo, tuzilish, fizik-mexanik xususiyatlar, z-potentsial.

Abstract. The colloidal-chemical features of the formation of gypsum binder structures based on α- and β-semihydrate gypsum binder mixtures were studied. The influence of the phase composition on hydration processes, microstructure, and strength characteristics was determined. XRD, DTA, SEM, and ζ-potential analysis methods were used. It has been established that an increase in the proportion of the α-phase contributes to the compaction of the structure and an increase in strength.

ISSN 3030-3907

The obtained data allow for regulating the properties of gypsum materials and optimizing their composition for practical application.

Keywords: gypsum binders, α- and β-modifications, colloidal chemistry, structure, physico-mechanical properties, ζ-potential.

Введение

Гипсовые вяжущие материалы находят широкое применение в строительной отрасли благодаря таким преимуществам, как экологическая безопасность, доступность природного сырья, низкие энергозатраты на производство и быстрое твердение. Основу этих материалов составляет полугидрат сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), который существует в двух кристаллических модификациях - α- и β-формах. α-полугидрат обладает плотной структурой, низкой водопотребностью и высокой прочностью, что делает его предпочтительным для изготовления прочных и точных строительных изделий. В свою очередь, β-полугидрат имеет рыхлую игольчатую структуру, требует больше воды при затворении и образует менее прочный камень, но отличается простотой и экономичностью производства [1-4].

Совместное применение α- и β-форм полугидрата позволяет варьировать прочностные, пластические и технологические свойства гипсового камня в широких пределах. Однако эффективность таких композиций определяется не только соотношением фаз, но и сложными коллоидно-химическими процессами, протекающими в водной среде в начальные моменты гидратации. К ним относятся адсорбционные явления, изменение ζ-потенциала, межчастичные взаимодействия, формирование гидратных оболочек и развитие микроструктуры. Именно эти процессы играют ключевую роль в структурообразовании и во многом определяют конечные характеристики материала [9].

Несмотря на наличие большого числа работ, посвящённых гипсовым системам, большинство из них акцентируют внимание на макроскопических параметрах - прочности, плотности, твердости - и термодинамике. В то же время коллоидно-химические механизмы взаимодействия α- и β-форм на ранних стадиях гидратации изучены недостаточно. Настоящее исследование направлено на выявление закономерностей структурной самоорганизации частиц в водной фазе, анализ роли ζ-потенциала и адсорбции, а также оценку влияния фазового состава на формирование реологических и прочностных свойств гипсового камня. Полученные данные позволят установить оптимальные параметры композиции и повысить эффективность применения гипсовых материалов.

ISSN 3030-3907

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. В статье проведено комплексное изучение коллоидно-химических механизмов взаимодействия α- и β-модификаций полугидрата сульфата кальция в водной среде с целью выявления их влияния на формирование структуры и физико-механические свойства гипсовых вяжущих. В качестве исходного сырья использовался природный гипсовый минерал с месторождений Каракалпакстана (образец Урге-№1). Для получения β-полугидрата осуществлялся низкотемпературный обжиг при 170 °C, а α-модификация синтезировалась с применением автоклавной обработки.

Экспериментальные образцы готовились из смесей α- и β-полугидратов в различных соотношениях и модифицировались суперпластификаторами двух типов: меламиноформальдегидными - СПМ1, СПМ2 и поликарбоксилатными - СПК3, СПК4. Вода вводилась в пропорциях вода/вяжущее (В/Т) от 0,40 до 0,50. Исследование охватывало все стадии структурообразования - от начального замешивания от 1 мин до 2 часов твердения.

Для оценки свойств гипсовых систем применялись следующие методы: рентгенофазовый анализ (XRD) и термогравиметрический анализ (TGA) - для определения минералогического и химического состава; измерение ζ-потенциала методом лазерной допплеровской электрофореза - для оценки электростатической стабилизации частиц; сканирующая электронная микроскопия (SEM) - для анализа морфологии и микроструктуры; оптическая микроскопия и турбидиметрия - для оценки степени дисперсности и флокуляции суспензий; а также стандартизованные методы по ГОСТ 23789–2018 - для определения нормальной густоты, сроков схватывания и прочностных характеристик [6].

Такой комплексный подход позволил всесторонне охарактеризовать влияние фазового состава и модифицирующих добавок на коллоидно-химические процессы, структурообразование и конечные физико-механические свойства гипсовых вяжущих материалов.

Анализ и результаты. В настоящем исследовании в качестве гипсовых вяжущих использовались полуводные модификации сульфата кальция: α-модификация (α-ПГВ) - гипс марки Г-16 и β-модификация (β-ПГВ) - гипс марки Г-9 БIII (Г-9), полученные из гипсового сырья месторождения Каракалпакстан (участок №1 Урге). Физико-механические свойства гипсовых вяжущих, полученных из гипсового сырья месторождения №1 (Урге), представлены в таблице 1.

ISSN 3030-3907

Таблица 1

Физико-механические свойства гипсовых вяжущих

№	Наименование показателей	Марка гипсового вяжущего	
		Г-16	Г-9
1	Тонкость помола, остаток на сите №02, %	1,2	1,5
2	Нормальная густота В/Г, %	39	52
3	Сроки схватывания начало, мин. конец, мин.	 4,5 20	 5 12
4	Предел прочности на сжатие, в возрасте 2 ч, МПа	16,4	9,2
5	Предел прочности на растяжение при изгибе, в возрасте 2 ч, МПа	58	44
6	Марка вяжущего	Г-16	Г-9
7	Содержание метало примесей, мг	2	2
8	Объемное расширение, % не более	0,1	0,1
9	Примеси, нерастворимые в соляной кислоте, %	0,1	0,1

Таблица 2

Характеристика α- и β-полуводный гипсовых вяжущих

Параметр	α-ПГВ	β-ПГВ
Метод получения	Автоклавная обработка (в водной среде)	Атмосферная кальцинация (сухой способ)
Форма частиц (по СЭМ)	Призматические, крупные, плотные	Игольчатые, рыхлые, агрегированные
Микроструктура	Плотная, однородная	Пористая, рыхлая
Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$)	2000–4000 см²/г	4000–8000 см²/г
ζ-потенциал суспензий	От −5 до −10 мВ (близко к изоэлектрической точке)	От −20 до −30 мВ (высокая стабильность)
Гидратация	Быстрая кристаллизация, плотное срастание	Замедленная, рыхлая структура кристаллов

ISSN 3030-3907

Водопотребность	Низкая (В/Г = 0,35–0, 40)	Высокая (В/Г = 0,50–0,60)
Прочность (через 7 сут.)	Высокая (до 20–30 МПа)	Низкая (5–10 МПа)
Применение	Высокопрочные гипсы, ГВЛ, медицинские формы	Штукатурные и строительные растворы

Для определения минерального состава гипсовых вяжущих, полученных из сырья месторождения №1 (Урге), был проведён качественный рентгенофазовый анализ. Результаты исследования представлены в виде РФА-диаграмм, на которых чётко выделяются характерные пики основных и сопутствующих фаз. Анализ РФА-диаграмм показал, что в составе вяжущих доминирует бассанит $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ с моноклинной кристаллической структурой. Кроме того, на РФА-диаграммах зарегистрированы пики, соответствующие сопутствующим минералам - ангидриту $CaSO_4$ (орторомбическая сингония), доломиту $CaMg(CO_3)_2$ (гексагональная структура) и α-кварцу SiO_2 (гексагональная модификация). Присутствие этих фаз обусловлено природным происхождением исходного сырья и не оказывает значительного влияния на физико-механические свойства гипсовых вяжущих (рис. 1).

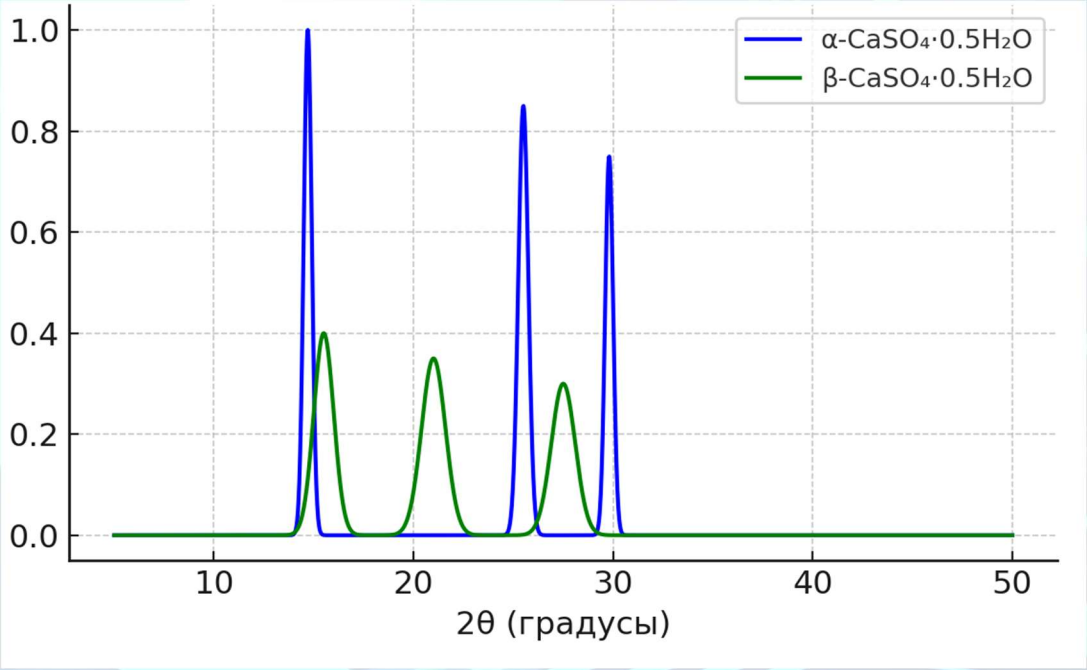


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов α- и β-ПГВ $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

На рисунке представлены сравнительные XRD-дифрактограммы α- и β-модификаций ПГВ ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), полученные моделированием типичных

ISSN 3030-3907

дифракционных пиков. Для α-полугидрата характерны пики высокой интенсивности и узкой формы, что свидетельствует о высокой степени кристалличности и упорядоченности структуры. Основные пики α-модификации расположены в областях 2θ ≈ 14,7°, 25,5° и 29,8°. В отличие от этого, дифрактограммы β-полугидрата демонстрируют более низкую интенсивность и расширенные пики, указывающие на менее упорядоченную и более пористую структуру; основные пики β-модификации наблюдаются при 2θ ≈ 15,5°, 21° и 27,5° [5-7].

Дифференциальный термический анализ (DTA) для обеих модификаций также выявил различия в термической стабильности полугидратов. Для β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ характерен резкий и глубокий эндотермический пик при температуре около 140 °C, что связано с рыхлой и менее стабильной структурой, способствующей более лёгкому удалению кристаллизационной воды. В случае α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ эндотермический пик дегидратации наблюдается при более высокой температуре (~170 °C) и имеет меньшую амплитуду, что указывает на более плотную и прочную кристаллическую структуру, затрудняющую быстрый выход воды при нагревании. Эти данные подтверждают тесную связь между микроструктурными особенностями и термической устойчивостью модификаций полугидрата сульфата кальция (рис. 2).

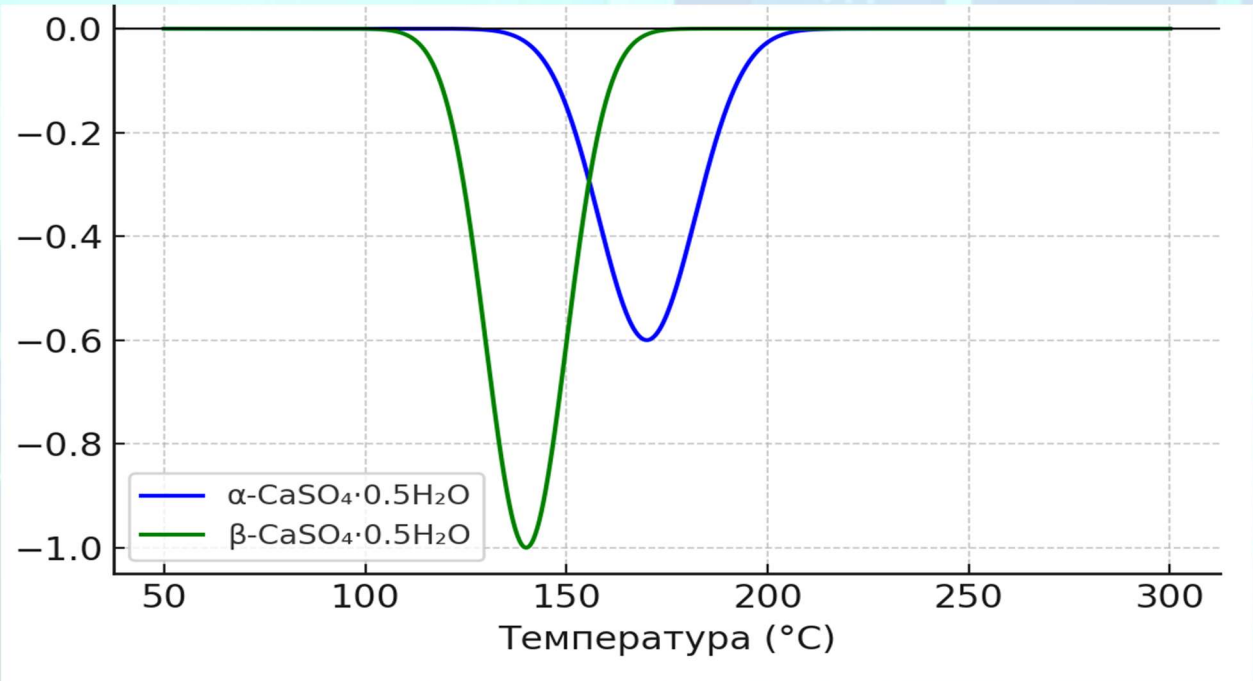
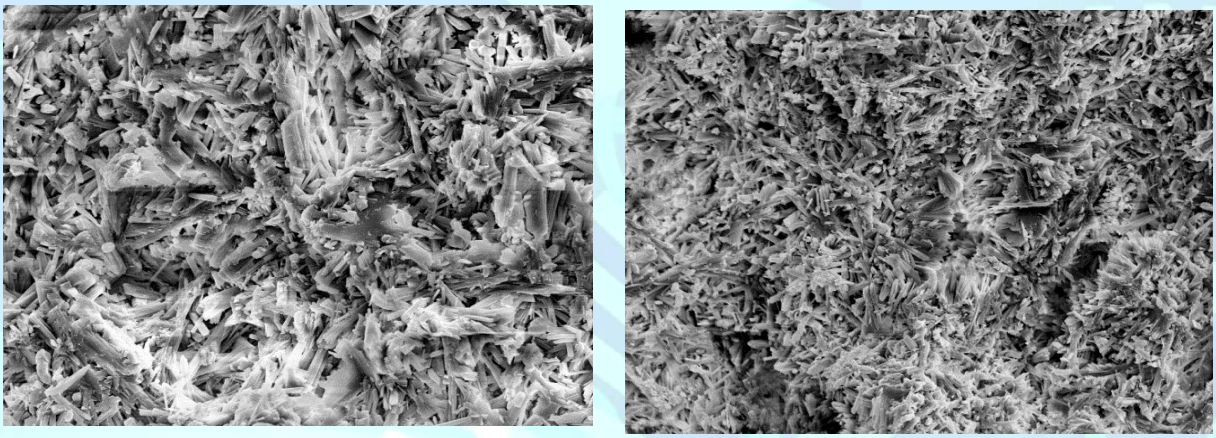


Рис. 2. Термограммы исследуемых образцов α- и β-ПГВ $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

Микроструктура образцов гипсовых вяжущих изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с поверхности грани и скола

ISSN 3030-3907

образцов на основе α-ПГВ (марка Г-16) и β-ПГВ (марка Г-9). Результаты микроструктурного анализа представлены на рисунке 3.



1 2

Рис. 3. Микроструктура исследуемых образцов: 1 - β - ПГВ, 2 - α -ПГВ.

По результатам СЭМ-исследований установлено, что структура гипсового камня представляет собой пористый материал, сформированный преимущественно из хаотично ориентированных кристаллов игольчатой и столбчатой формы диаметром около 1 мкм и длиной 10–20 мкм. Такая морфология обусловлена особенностями коллоидно-химических процессов, происходящих в системе - в частности, механизмом зарождения и роста кристаллов полуводного сульфата кальция в водной среде.

Коллоидно-химические взаимодействия ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе, а также процессы агрегации коллоидных частиц определяют формирование неупорядоченной кристаллической матрицы с высокой пористостью. Образование крупных сферических пор диаметром 100-200 мкм связано с избыточным содержанием свободной воды и динамикой осаждения частиц, что влияет на общую структуру и механические свойства материала.

Неупорядоченная структура кристаллов и распределение пор свидетельствуют о дисперсионных и коллоидных процессах, которые непосредственно влияют на прочностные характеристики гипсовых вяжущих. Таким образом, коллоидно-химические аспекты играют ключевую роль в формировании микроструктуры и последующей физико-механической стабильности гипсовых камней.

В ходе проведённого исследования была всесторонне изучена взаимосвязь коллоидно-химических процессов и структурообразования в гипсовых вяжущих, изготовленных на основе смесей α- и β-полугидратов сульфата кальция (ПГВ). Результаты показали, что соотношение этих двух модификаций существенно влияет на электростатическую стабильность суспензий, кинетику гидратации и формирование микроструктуры, что, в

ISSN 3030-3907

свою очередь, значительно отражается на физико-механических свойствах конечного материала (табл. 3). В частности, повышение доли α-ПГВ способствует увеличению прочности за счёт более плотной и упорядоченной кристаллической структуры, тогда как увеличение содержания β-ПГВ связано с более высокой пористостью и снижением механических характеристик. Эти закономерности подтверждаются результатами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, выявившими различия в морфологии и фазовом составе образцов [12, 13].

Таблица 3

Влияние модифицирующих добавок на кинетику структурообразования α- и β-ПГВ

Гипсовые вяжущие	Соотношения	P_m, кг/см^2					
		1 мин	5 мин	15 мин	30 мин	1 ч.	2 ч.
В/Т=0,40							
α- ПГВ + β- ПГВ	50:50	0,14	12,9	72,4	136	210	278
	60:40	0,21	19,6	92,2	168	286	389
	70:30	0,12	16,4	78,3	140	231	362
В/Т=0,50							
α- ПГВ + β- ПГВ	50:50	0,09	11,0	61,7	115	196	239
	60:40	0,16	17,2	78,9	139	265	347
	70:30	0,10	13,8	69,0	118	202	318

Измерения ζ-потенциала продемонстрировали, что при увеличении содержания α-полугидрата наблюдается повышение отрицательного заряда поверхности частиц, что усиливает электростатическое отталкивание и уменьшает агрегацию. Такая стабилизация способствует формированию более равномерной и плотной структуры гипсового камня, снижая пористость и повышая прочность. В то же время β-полугидрат, обладая более рыхлой и игольчатой морфологией, способствует формированию высокопористой структуры при отсутствии адекватной коллоидной стабилизации.

ISSN 3030-3907

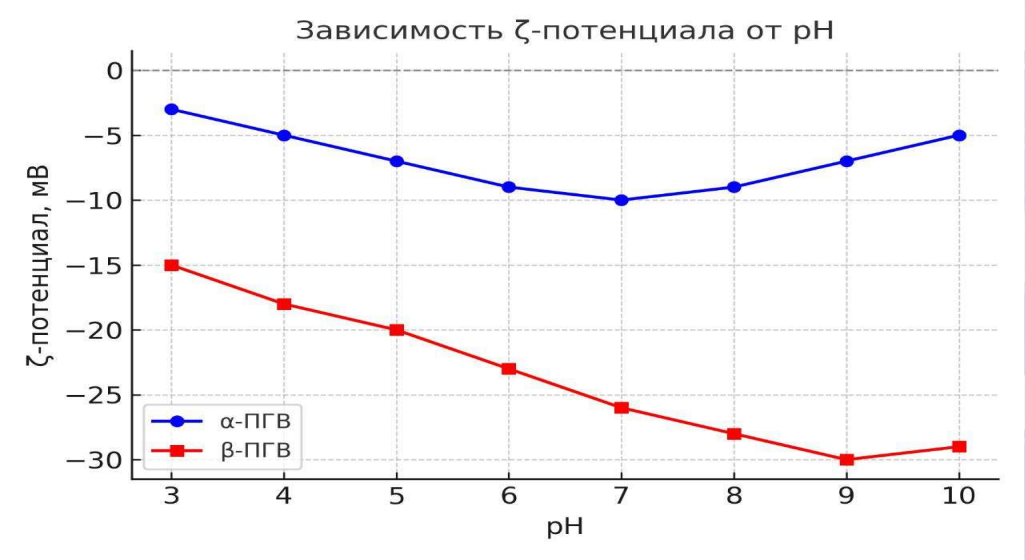


Рис. 4. Измерения ζ-потенциала α- и β-полуводный гипсовых вяжущих

Применение различных суперпластификаторов оказало значительное влияние на физико-химические и структурные характеристики гипсовых систем. Меламиноформальдегидные добавки - СПМ1, СПМ2 способствовали улучшенной адсорбции на поверхности частиц, увеличивая силу электростатического отталкивания и обеспечивая более равномерное распределение компонентов в суспензии. Поликарбоксилатные суперпластификаторы - СПК3, СПК4 благодаря наличию длинных разветвлённых полимерных цепей обеспечивали не только электростатическую, но и стерическую стабилизацию, эффективно препятствуя агрегации частиц.

Дополнение системы комплексными модификаторами на основе лимонной кислоты усиливало взаимодействие с ионами кальция, что способствовало равномерной гидратации и формированию более плотной, однородной микроструктуры.

Наилучшие результаты были получены при соотношении α- и β-полугидратов в составе гипсового вяжущего на уровне ~60:40 с использованием поликарбоксилатных добавок. Такие образцы отличались мелкозернистой, плотной структурой с пониженным содержанием пор и микродефектов.

Анализ кинетики структурообразования смесей α- и β-полугидратов сульфата кальция (в соотношении 60:40) показал, что все исследуемые суперпластификаторы способствуют ускоренному набору прочности на ранних стадиях твердения - особенно в первые 30 минут. Наиболее эффективным модификатором оказался суперпластификатор СПМ4 (поликарбоксилатного типа), обеспечивший максимальные значения прочности на всех временных интервалах от 1 минуты до 2 часов (табл. 4).

ISSN 3030-3907

Таблица 4

Влияние добавок на кинетику структурообразования смеси α- и β-ПГВ

Гипсовые вяжущие	Соотношения	Добавка	P_m, кг/см^2					
			1 мин	5 мин	15 мин	30 мин	1 ч.	2 ч.
В/Т=0,40								
α- ПГВ + β- ПГВ	60:40	СПМ1	0,3	10,8	150	400	520	600
		СПМ2	0,25	19,6	132,2	368	486	573
		СПМ3	0,28	31,1	260,7	425	547	582
		СПМ4	0,35	43,5	294	467	589	651
В/Т=0,50								
α- ПГВ + β- ПГВ	60:40	СПМ1	0,2	8,7	140	321	456	523
		СПМ2	0,18	15,0	126	290	429	497
		СПМ3	0,22	26,0	206	349	470	554
		СПМ4	0,25	24,5	230	365	497	576

Повышение водоцементного отношения с 0,40 до 0,50 сопровождается заметным замедлением темпов структурообразования и снижением уровня механических характеристик, особенно в начальные периоды твердения. Это связано с увеличением пористости гипсового камня, а также снижением плотности контактных зон между кристаллами дигидрата.

Таким образом, оптимальное сочетание модифицирующей добавки СПМ4, водоцементного отношения В/Т = 0,40 и фазового состава 60% α-ПГВ обеспечивает наиболее эффективное формирование плотной и прочной структуры гипсового вяжущего уже на ранних стадиях его твердения.

Дополнительный анализ турбидиметрии и оптической микроскопии показал, что системы с модифицированными α- и β-полугидратами обладают повышенной коллоидной стабильностью, что снижает склонность к флоккуляции и способствует равномерному распределению частиц, необходимому для формирования однородной прочной структуры. Такие результаты подтверждают ключевую роль коллоидно-химических механизмов в управлении процессами гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих [8].

Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что интеграция знаний о коллоидной стабильности, взаимодействиях на поверхности частиц и адсорбции модифицирующих добавок позволяет целенаправленно оптимизировать состав и технологию производства гипсовых вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Выбор оптимального соотношения α- и β-полугидратов в сочетании с

ISSN 3030-3907

применением эффективных суперпластификаторов обеспечивает повышение прочности, снижает водопотребность и улучшает структурную однородность материалов, что имеет важное значение для их практического использования в строительстве и промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. В результате проведённого исследования установлено, что коллоидно-химические свойства смесей α- и β-полугидратов сульфата кальция оказывают решающее влияние на формирование структуры и физико-механические характеристики гипсовых вяжущих. Оптимальное сочетание данных модификаций позволяет существенно улучшить электростатическую стабилизацию частиц, что способствует формированию плотной, однородной микроструктуры с повышенной прочностью и сниженной пористостью.

Применение суперпластификаторов разных типов, в частности меламиноформальдегидных и поликарбоксилатных, эффективно повышает коллоидную устойчивость и контролирует кинетику гидратации, улучшая механические свойства гипсовых композиций при одновременном снижении водопотребности. Комплексное использование модифицирующих добавок с лимонной кислотой дополнительно усиливает адсорбционные процессы и способствует равномерному структурообразованию.

Полученные результаты подтверждают важность учета коллоидно-химических взаимодействий при разработке гипсовых вяжущих на основе смесей α- и β-полугидратов. Рекомендуемое оптимальное фазовое соотношение и подбор эффективных суперпластификаторов позволяют создавать высококачественные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, что открывает перспективы их широкого применения в строительной индустрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева Е. В., Бочкарев Г. Н. Структурообразование вяжущих веществ: коллоидно-химические аспекты // Строительные материалы. - 2019. - № 3. - С. 20–25.
2. Панкратов В. И., Нечаев С. Ю. Модификация гипсовых вяжущих органическими добавками // Вестник МГСУ. - 2020. - № 4. - С. 53–60.
3. Lea F.M. Chemistry of Cement and Concrete. - 4th ed. - London: Arnold, 2004. - 1090 p.
4. Taylor H.F.W. Cement Chemistry. - 2nd ed. - London: Thomas Telford, 1997. - 459 p.
5. Соловьев В. А. Гипсовые и ангидритовые вяжущие вещества: технология, свойства, применение. - М.: Ассоциация строительных вузов, 2016. - 232 с.

ISSN 3030-3907

6. ГОСТ 23789–2018
7. Plank J. et al. The role of superplasticizers in the hydration of gypsum // Cement and Concrete Research. - 2005. - Vol. 35, Issue 5. - P. 867–873.
8. Журавлев Д. В., Романов А. А. Коллоидная химия строительных материалов. - М.: АСВ, 2011. - 216 с.
9. Müller A., Plank J. Interaction mechanisms of polycarboxylate superplasticizers with calcium sulfate hemihydrate // Journal of the American Ceramic Society. - 2012. - Vol. 95, No. 8. - P. 2547–2553.
10. Мещеряков А. В., Лапина М. А. Поверхностные явления в вяжущих системах: влияние на структурообразование // Химическая технология. - 2018. - № 6. - С. 35–40.
11. Рашитов Т. Р., Жураев Х. А. Исследование эффективности суперпластификаторов в гипсовых композитах // Известия вузов. Строительство. - 2021. - № 8. - С. 49–54.
12. Абылова А.Ж., Хамраев С.С. Химический состав гипсовых минералов месторождения Республики Каракалпакстан // Тезисы докладов IV Международной научной конференции «Коллоиды и поверхности». – Алматы. 3-5 июня 2015. – С. 130.
13. Абылова А.Ж., Туремуратов Ш.Н., Туремуратова А.Ш. Влияние минеральных наполнителей на физико-механические свойства гипсовых вяжущих веществ // Вестник Каракалпакского отделения АН РУз. – №4, 2017. – С. 41-48.

ISSN 3030-3907