

УДК 691.32.01

**С.Н. Золотухин**, канд. техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: ser6812@yandex.ru)

**О.Б. Кукина**, канд. техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: lgkkn@rambler.ru)

**А.А. Абраменко**, проректор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: abramenko\_aa@mail.ru)

**В.Я. Мищенко**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: oseun@yandex.ru)

**А.А. Гапеев**, канд. хим. наук, преподаватель, ФГБОУ ВО «Воронежский институт ГПС МЧС России (Воронеж, Россия)» (e-mail: kratos\_1987@mail.ru)

**Е.А. Соловьева**, техник, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: sos71@list.ru)

**Е.А. Савенкова**, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: ser6812@yandex.ru)

**Ю.В. Камзолов**, аспирант, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, Россия) (e-mail: oseun@yandex.ru)

### **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЗАРАНЕЕ ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*В статье предложены основные концепции разрабатываемой теории структурообразования дисперсных материалов при получении композиционных строительных материалов (КСМ) с заранее заданными свойствами. Показано, что наряду с трудоемкими методами математического планирования для прогнозирования свойств КСМ можно применять недорогие методы исследования, например, термические. Приведены данные дифференциально-сканирующей калориметрии, микроскопического анализа, подтверждающие гипотезу о том, что толщины водных пленок на поверхности частиц дисперсных систем влияют на формирование нано- и микроструктур КСМ. На базе ВГТУ в центре коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова был проведен ряд испытаний на приборах различных отечественных и зарубежных производителей, таких как дериватограф фирмы «РАУЛИК», автоматический дифрактометр PANalytical EMPYREAN, рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2» и другие с использованием методов лазерной дифракции, синхронного термического анализа. На основании проведенных опытов были сделаны следующие выводы: наилучшими физико-механическими свойствами, коэф-фициентами водопоглощения и размягчения обладают системы ИПФМ с содержанием фосфогипса дигидрата 50 ... 60 %, извести 10 %, супеси 40 ... 30 %; сушка при температурах 60 ... 65 °С полученных материалов приводит к уменьшению толщины водных пленок между частицами и способствует даль-нейшему росту прочности; понимание механизма влияния толщины водных пленок на процессы структурообразования гидратных гидрофильных систем позволяет прогнозировать, что различные технологические приемы, приводящие к уменьшению их толщины, будут приводить к росту прочностных и иных показателей материалов, полученных по безобжиговым технологиям.*

**Ключевые слова:** раннее прогнозирование свойств, безобжиговые бесцементные эффективные строительные материалы, фосфогипс, структурообразование, водные пленки.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-5-93-106

**Ссылка для цитирования:** Исследования процессов структурообразования дисперсных материалов при получении строительных композитов с заранее заданными свойствами / С.Н. Золотухин, О.Б. Кукина, А.А. Абраменко, В.Я. Мищенко, А.А. Гапеев, Е.А. Соловьева, Е.А. Савенкова, Ю.В. Камзолов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 5(74). С. 93-106.

\*\*\*

В структурообразовании компо- (КСМ) наибольшее значение имеют элект-  
зиционных строительных материалов тростатические и гравитационные взаи-

модействия, которые зависят: от масс, величины зарядов частиц их образующих; от расстояния между частицами и среды взаимодействия. Реализуются эти взаимодействия посредством чередующихся полей притяжения и отталкивания, образующихся вокруг частиц, входящих в структуру КСМ.

Исследователи, изучающие полимербетоны, на микрофотографиях контактных слоев между полимером и заполнителем (наполнителем) наблюдают воздействие этих полей в виде чередующихся уплотнений и разряжений полимерной матрицы, которое при удалении от заполнителя (наполнителя) затухает [1, 2, 3, 4]. Причем величина и размеры уплотнений, разряжений (полей) зависят от минерального состава заполнителей и их гранулометрии. Таким образом, внешние поля (ВП), образующиеся вокруг минеральных компонентов (МК) КСМ, имеют большое влияние на свойства получаемых материалов.

Хотелось бы отметить важность влияния именно ВПМК на процессы структурообразования КСМ, так как принцип полиструктурности подразумевает наличие структур, обладающих собственными полями притяжения и отталкивания, которые зависят от расстояния между рассматриваемыми объектами. Иными словами, частицы МК (известки, цемента, гипса, песка и т. п.), как объект исследования КСМ, также многоструктурны, т. е. обладают большим числом собственных структур, имеющих собственные поля притяжения и отталкивания, которые, налагаясь друг на друга, образуют структуры внешних и внутренних полей частиц. Такая структурная иерархия обуславливает своеобразие возбужденных состояний, в котором находится структура КСМ в целом, так как наряду с внут-

ренними состояниями отдельных структур существуют относительные движения этих структур, интенсивность и характер которых и определяют свойства получаемых материалов.

Особое место в формировании структуры КСМ принадлежит воде. Вода является средой, в которой происходят взаимодействия частиц, а среда, как уже отмечалось, предопределяет силы взаимодействия между частицами.

Вода обладает многими замечательными свойствами, которые выделяют ее в один из основных структурообразующих компонентов, получаемых КСМ. Прочность, химическая стойкость, плотность и другие показатели КСМ зависят от положения, которое занимает вода в структуре рассматриваемого композита. Известно, что вода в структуре КСМ является химически связанной, адсорбционной, свободной. Все три фазы находятся в термодинамическом равновесии, и одна из них преобладает в зависимости от внешних условий.

Вода легко входит во взаимодействие с ВП составляющих КСМ, переходя в пленочное состояние. При этом под воздействием ВП нарушается термодинамическое равновесие структуры КСМ, и идет перестройка как ВПМК, так и воды с получением термодинамически стабильного состояния системы в целом [5, 6].

Прямые исследования взаимодействия между частицами МК очень сложны и поэтому подбор составов КСМ в настоящее время идет с помощью методов математического планирования эксперимента, но эти исследования требуют больших временных, энергетических и денежных затрат и не позволяют определить возможность использования тех или иных материалов в начале исследований.

Нами замечено, что исследования внешних полей МК, как производных сил взаимодействия воды с поверхностью МК, можно вести с помощью термогравиметрических методов. В Воронежском ИСИ [1] при помощи дериватографа фирмы «РАУЛИК» проводили исследования влияния водных пленок, образующихся на поверхности различных наполнителей КСМ, с целью проверки бытующего утверждения о том, что водные пленки на поверхности кварцевых наполнителей препятствуют образованию прочного адгезионного контакта между полимером и наполнителем, снижая при этом прочность и химическую стойкость получаемых материалов.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет сделать вывод о том, что получить прочные, химически стойкие полимербетоны можно, лишь используя наполнители, прочно удержива-

ющие на своих поверхностях водные пленки [1].

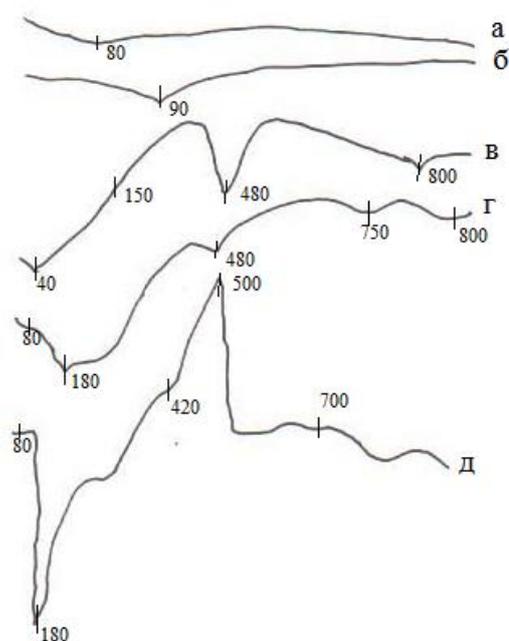


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа: а – кварцевый песок; б – андезит; в – известь; г – портландит; д – фосфогипс

Таблица 1

Составы КСМ

Компоненты КСМ	Массовые доли для составов №, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кварцевый песок	79,8			81,75				70,6		
Андезит					81,75		50		70,4	
Портландцемент		59,7								
Известь			59,7			81,75				
Фосфогипс полу-гидрат ЭД-20	20	30	30				49,5			
ПЭПА	0,2	0,3	0,3				0,5			
ПН-1				16	16	16				
Нафтенат кобальта				1,5	1,5	1,5				
Гипериз				0,75	0,75	0,75				
КФ-Ж								28	28	50
СКА								1,4	1,4	

Таблица 2

## Некоторые свойства КСМ

Свойства КСМ	№ составов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Предел прочности при сжатии, МПа	65	125	160	60	70	70	80	45	55	83
Коэффициент стойкости после 1 года экспозиции в воде	0,45	0,78	0,8	0,5	0,6	0,6	0,85	0,3	0,5	0,9
В 5 % воды				0,5	0,55	0,55		0,7	0,3	0,6
В 15 % воды	0,5	0,8	0,8				0,8			
В 5 % воды								0,6	0,77	0,7
В 10 % воды				0,5	0,6	0,6	0,9	0,25	0,4	0,6

На дериватограммах цемента (рис. 1, г), извести (рис. 1, в), фосфогипса (рис. 1, д) видно, что они прочно удерживают на своих поверхностях адсорбционную воду. Использование названных МК в качестве наполнителя различных полимербетонов позволяет получить прочный, химически стойкий материал. Прочно удерживают на своей поверхности воду и андезит (рис. 1, б), наиболее распространенный из наполнителей полимербетонов. Кварцевый песок (рис. 1, а) значительно слабее и меньше удерживает воды на своей поверхности по сравнению с названными наполнителями. Полимербетоны (табл. 1), наполненные кварцем, обладают невысокой прочностью и химической стойкостью (табл. 2). Объясняется это, по нашему мнению, большей обращенностью полей кварца внутрь материала, что связано с внутренним строением кварцевых зерен.

Одним из обязательных условий образования композита необходимо считать начальным перевод системы в термодинамически нестабильное состояние, которое необходимо понимать в самом широком смысле этого слова.

В настоящее время наиболее простым и часто применимым способом изменения энергетического состояния рассматриваемых структур является обжиг. Иными словами, термодинамическая стабильность дисперсных структур нарушается путем передачи материалу огромной тепловой энергии. Однако это далеко не единственный и не самый лучший из способов переработки сырья в строительные материалы, так как его применение не всегда экологически оправдано, вызывает сомнения и КПД используемого способа ввиду больших потерь тепла в атмосферу, связан с традиционализмом мышления и отсутствия оборудования и разработок в теории структурообразования КСМ.

Примером является невозможность прямого обжига фосфогипса дигидрата, так как находящиеся в его составе соединения фтора и фосфора, которые являются достаточно прочными при обычных температурно-влажностных условиях, разлагаются при повышении температуры, что приводит к выбросу их в атмосферу [7, 8, 9, 10, 11]. Нежелательно и «тепловое загрязнение» нашей атмосферы.

Понимая, что термодинамическую стабильность дисперсных структур легко нарушить диспергированием, введение в КСМ частиц с резко отличающимися ВП, химических добавок, имеющих различный рН среды, ПАВ, пластификаторов, а также прессование позволит получить материал, обладающий необходимыми свойствами. Это позволило предположить возможность прямого получения изделий из фосфогипса-дигидрата и методом прессования без обжига.

В наших опытах термодинамически стабильное состояние дисперсных систем фосфогипса-дигидрата первоначально нарушалось его диспергированием. При этом контролировалась влажность исходного материала, так как большая толщина водных пленок при переходе в меньшее сопровождается изменением сил, что приводит к возникновению внутренних напряжений материала. После этого при прессовании происходит повторное нарушение термодинамической стабильности. Исследования процессов, идущих при формировании структуры материала,

проводились с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2».

Рентгеноструктурный анализ показал, что исходный кристаллический материал перед прессованием представлен гипсом-дигидратом ( $d=0,754; 0,246; 0,379; 0,315; 0,306; 0,285; 0,277; 0,267; 0,258; 0,252; 0,248; 0,243; 0,239; 0,221; 0,207; 0,1984; 0,189; 0,1871; 0,1802; 0,1776; 0,1616; 0,1587$  нм). После прессования в материале появляются пики, характерные для гипса-полугидрата ( $d = 0,595; 0,345; 0,299; 0,28; 0,27; 0,233; 0,226; 0,213; 0,207; 0,2$  нм), интенсивность которых в процессе сушки возрастает [1].

С увеличением температуры сушки и (или) ее длительности появляются характерные для растворимого гамма-ангидрита пики ( $d = 0,602; 0,301; 0,28$  нм). Кроме этого, в образцах наблюдали потерю массы (кажущееся снижение плотности) и при определенном режиме сушки рост прочности и водостойкости полученного материала (табл. 3).

Таблица 3

Влияние температуры сушки на свойства КСМ

Температура , °С	Потери массы, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа, через		Коэффициент водостойкости
			1 сут	16 сут	
20	7,86	1,85	0,74	2,77	0,125
40	8,56	1,74	0,98	3,43	0,317
60	12,39	1,65	1,28	5,31	0,57
80	16,81	1,59	3,13		
100	18,24	1,55	3,73		
120	22,54	1,47	1,94		
150	27,65	1,38	1,29		

Из табл. 3 видно, что полученные материалы обладают достаточной прочностью и водостойкостью.

Кроме того, термодинамическую стабильность водных пленок в фосфогип-

се было предложено нарушить введением извести. Известно, что известь активно поглощает водяные пары и воду из окружающего ее пространства, взаимодействуя по формуле  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  [12,13].

Дальнейшие исследования проведены с использованием дешевых материалов: фосфогипс (отходы производства серной кислоты) из отвалов Уваровского химзавода ПО «Салют», гашеная воздушная известь производства Россошанского химкомбината, супесь из песчаного карьера г. Уварово с целью получения безобжигового известково-песчано-фосфогипсового материала (ИПФМ).

В качестве компонентов сырьевой смеси использовали:

- лежалый двуводный отвалный фосфогипс Уваровского химического завода с удельной поверхностью более 2500 см<sup>2</sup>/г. Площадь отвалов 6,4 км<sup>2</sup>, объем достигает порядка 35 млн.т;

- супесь с удельной поверхностью 4000 - 4500 см<sup>2</sup>/г из карьера Уваровского района Тамбовской области, находящегося в непосредственной близости от залежей фосфогипса;

- гашеную известь (производитель: г. Россошь, «Придонхимстройизвесть»); расфасовано: г. Воронеж, «Стройторгсервис»), дисперсность составляет более 9000 см<sup>2</sup>/г.

Технология безобжиговых ИПФМ построена на представлении механизма влияния толщины водных пленок, дисперсности материалов, температуры смеси и pH среды на процессы структурообразования между нано- и микроразмерными частицами КСМ [15].

Фосфогипс, известь и супесь – полидисперсные системы. При взаимодействии с водой на поверхности частиц этих материалов происходят сложные физико-химические процессы, связанные со смачиванием, адсорбцией, адгезией, гидратацией молекул воды. При этом происходит диспергирование систем и образование коллоидных гидратированных частиц. Анализ дисперсного состава

МК показал, что в исходном фосфогипсе содержится около 20% частиц с диаметром меньше 0,16 мм, в супеси – около 4 % частиц с диаметром меньше 0,16 мм, а в гашеной извести – около 5 % частиц с диаметром меньше 0,16 мм (табл. 4).

Процесс взаимодействия извести с водой носит взрывной характер. При этом выделяется большое количество тепла и происходит самодиспергирование частиц извести (удельная поверхность частиц гашеной извести превышает 5000 ... 8000 см<sup>2</sup>/г), что приводит к образованию коллоидного раствора с гидратированными частицами Са(ОН)<sub>2</sub>, имеющими адсорбционный и диффузный внешние поля с заряженными ионами [13, 14].

Фосфогипс – крупнотоннажный отход производства фосфатных удобрений - представляет собой ионный кристаллогидрат с дисперсностью до 2600...4500 см<sup>2</sup>/г. Образование кристаллогидратов фосфогипса дигидрата происходит при повышенных температурах (65...80 °С) во влажной среде. Ионы Са<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в растворе электролитов благодаря существованию ионной связи образуют ионную кристаллическую решетку. Ионные взаимодействия имеют четкую направленность, в результате чего выстраиваются длинные тонкие нано- и микроразмерные кристаллы, хорошо видимые на микрофотографии (рис. 2). По данным седиментационного анализа, методом лазерной дифракции, реализуемой на лазерном анализаторе частиц Fritsch «ANALISSETTE 22» NanoTec с пакетом управляющих программ Fritsch Mas control, в соответствии с требованиями ISO 13320-2009, выполненного в центре коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова ВГТУ из частиц фосфогипса с диаметром меньше 0,16 мм около 80 % приходится на частицы с диаметром менее 50 мкм.

Таблица 4

## Результаты гранулометрического анализа компонентов формовочной смеси

Наименование остатка	Остатки, % по массе, на ситах					Проход через сито с сеткой 0,16, % по массе
	2,5	1	0,63	0,315	0,16	
Фосфогипс						
Частный	13,78	8,74	9	17,86	30,82	19,8
Полный	13,78	22,52	31,52	49,38	80,2	-
Супесь						
Частный	6,58	9,2	16,36	43,22	20,34	4,3
Полный	6,58	15,78	32,14	75,36	95,7	-
Гашеная известь						
Частный	74,68	7,24	2,22	4,44	5,86	5,56
Полный	74,68	81,92	84,14	88,58	94,44	-

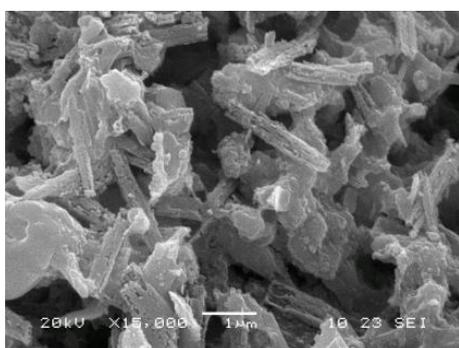


Рис. 2. Микрофотография фосфогипса

Мы предположили, что введение извести будет воздействовать на кислую среду внутри кристаллической решетки фосфогипса дигидрата, изменяя силы взаимодействия и ослабляя её и способствуя переупаковке микро- и наночастиц ИПФМ.

Зная, что повышение температуры, ослабляет сетки направленных водородных связей в воде, уменьшает дальное действие структурных сил и приводит к снижению устойчивости дисперсий, было решено проверить влияние температуры смеси на технологию приготовления ИПФМ [15].

Смесь для формования готовилась следующим образом: в смеситель с температурой подогрева 60 ... 80 °С насыпа-

ли и перемешивали супесь с фосфогипсом, параллельно в другой емкости горячей водой гасили известь, которую добавляли к сухим компонентам в процессе гашения. Затем все компоненты перемешивались до получения однородной массы с температурой не менее 60 °С. После чего полученная смесь прессовалась при давлении 5 МПа и 25 МПа на образец. Выбор давления прессования был обоснован давлением типового оборудования по производству силикатного кирпича. Набор прочности образцов происходил в нормально-влажностных условиях твердения [15]. Водотвердое отношение (В/Т) исследуемых составов подбиралось из условия удобного формования и получения бездефектных образцов. Механогидрохимическую активацию производили в лабораторной мешалке МЛА-30, с частотой вращения лопасти вокруг своей оси 126 об/мин, максимальная температура подогрева (200 ± 5) °С. Водородный показатель рН определялся при помощи иономера И-160. Физико-механические свойства образцов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 23789-79, ГОСТ 8736-93, ГОСТ 5802-86, ГОСТ 310.4.81, ГОСТ 22688-77, ГОСТ 125-79.

Весовые характеристики определяли при помощи электронных лабораторных весов РН-3413 с точностью до 1 г. Формование образцов (цилиндров размером  $5 \times 5$  см) производилось при помощи гидравлического пресса ПСУ-125. Предел прочности при сжатии образцов-цилиндров в возрасте 1, 3, 7, 14, 28 суток определяли при помощи универсальной электромеханической испытательной системы Instron 5982, погрешность по нагрузке  $\pm 0,5$  %. Водопоглощение, водостойкость определялось по ГОСТ 6428-83, ГОСТ 8462-75 (табл. 5).

Дифференциально-сканирующая калориметрия проводилась на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 A-0082-M (NETSCH, Германия) с программным обеспечением NETSCH Proteus. При выполнении методом дифференциально-сканирующей калориметрии проба образца принималась постоянной и равной 5...7 мг.

Скорость подъема температуры составила  $10$  °С/мин. Диапазон температур от  $30$  °С до  $1000$  °С. На рис. 3 – 5 представлены результаты исследований на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 A-0082-M (NETSCH, Германия).

Таблица 5

Свойства безобжигового ИПФМ

Номер состава	Состав			Предел прочности при сжатии (28 суток), МПа	В/Т	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент водопоглощения	Коэффициент размягчения
	Известь, %	ФГ, %	Супель, %					
1	10	60	30	4,76	0,30	1734	0,23	0,63
2	30	70	0	1,97	0,50	1565	0,32	0,57
3	50	50	0	2,35	0,78	1507	0,34	0,50

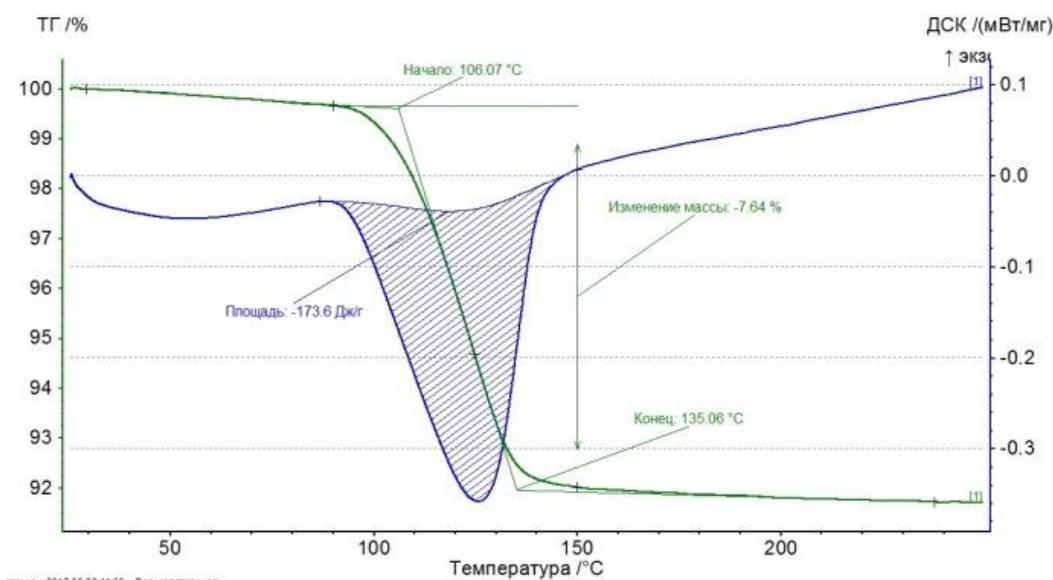


Рис. 3. Результаты термического анализа 1 состава

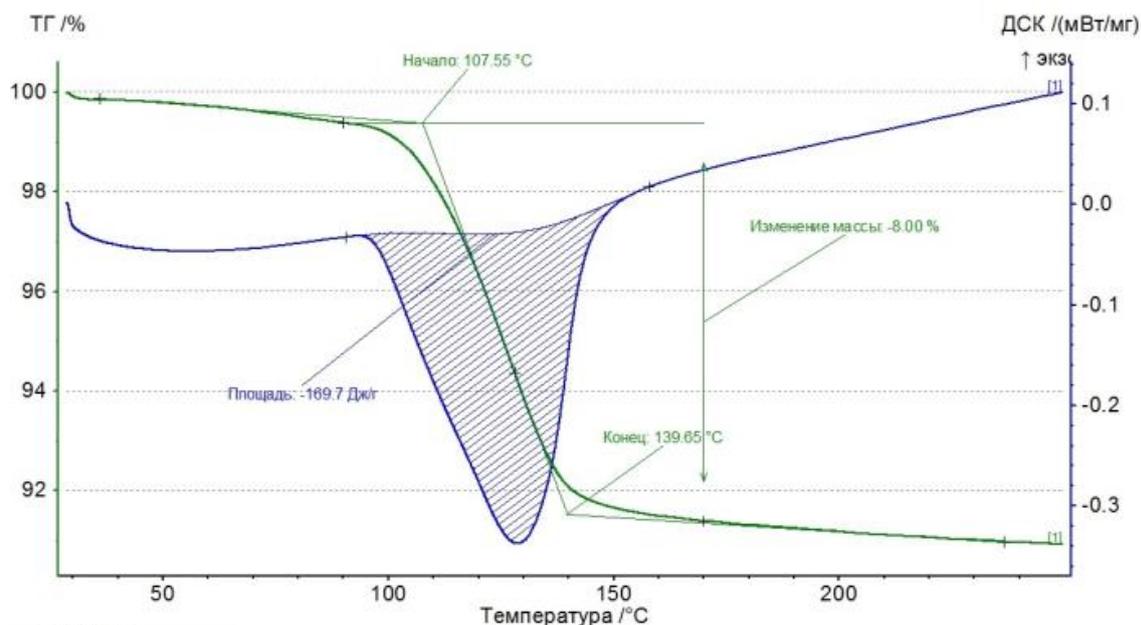


Рис. 4. Результаты термического анализа 2 состава

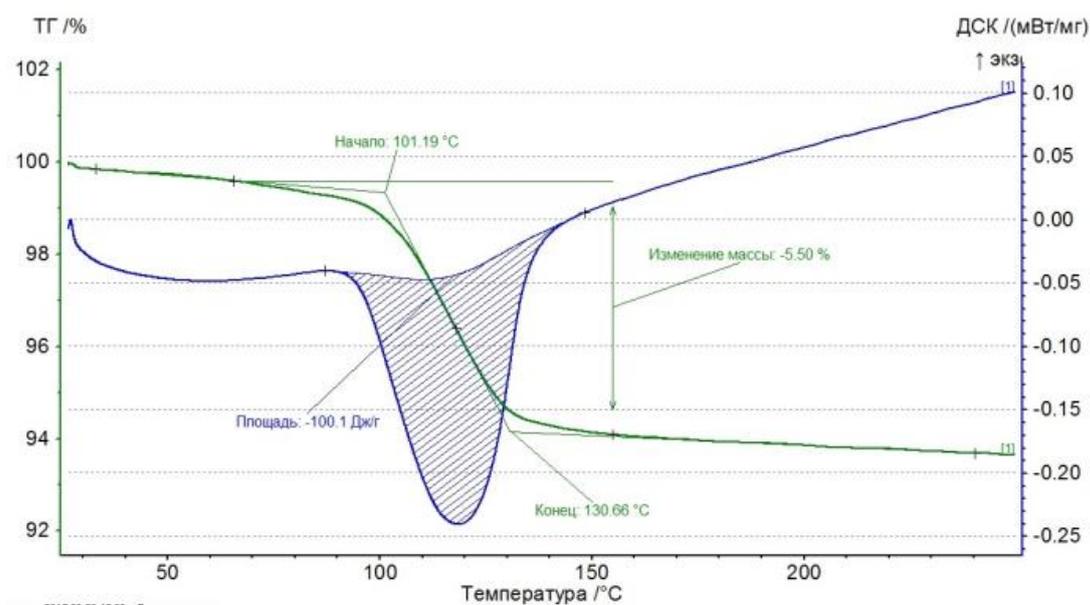


Рис. 5. Результаты термического анализа 3 состава

Для термического анализа были выбраны составы 1, 2, 3, у которых коэффициенты размягчения имели значения соответственно 0,63; 0,57; 0,50. Оценка энергетической составляющей процессов дегидратации воды в процессе термического анализа показала, что у 1 состава энергия дегидратации воды составила 173,6 Дж/г, у 2 состава – 169,7 Дж/г, а у

3 состава – 100,1 Дж/г. Таким образом, величина коэффициента размягчения увеличивается с увеличением массовой доли фосфогипса в сырьевой смеси ИПФМ. При этом увеличивается плотность материала. Это говорит о существенном вкладе фосфогипса и извести при процессах структурообразования ИПФМ.

Для подтверждения полученной зависимости образцы ИПФМ были исследованы на автоматическом дифрактометре PANalytical EMPYREAN с использованием излучения  $\text{Cu K}\alpha_1$  (гибридный  $\text{Ge}\{111\}$  монохроматор на первичном пучке) и позиционно-чувствительного детектора PIXcel<sup>1D</sup>. Измерение проводили в режиме отражения,  $\theta/2\theta$  сканирование с шагом  $0.026^\circ$  по  $2\theta$ . Диапазон измерения  $15 - 80^\circ 2\theta$ . Расчет межплоскостных расстояний и интегральных интенсивностей, используемых для уточнения параметров ячейки, проводился по данным профильного анализа экспериментальных дифрактограмм (метод Паули). Фазовый анализ (полуколичественный) проводился с использованием «порошковой» базы данных PDF-2 ICDD (международного центра дифракционных данных). Все расчеты по уточнению дифрактограмм, определению и уточнению параметров ячеек, определению фазового состава проводились с использованием комплекса программ HighScore Plus, Version:3.0.t (3.0.5), Date 30-01-2012. Produced by: PANalytical B.V. Amelo, The Netherland.

При сравнении дифрактограмм исходных сырьевых компонентов и безобжигового ИПФМ можно сделать вывод, что в композите исчезла фаза полуводного гипса, наблюдающаяся у фосфогипса из-за процессов гидратации полуводного гипса с превращением его в двуводный. Часть фазы портландита тоже перешла в ходе химических процессов за счет карбонизации в фазу карбоната кальция.

Рентгенофазовый анализ фосфогипса дигидрата и ИПФМ не показал наличие продуктов нейтрализации остатков кислот известью – водорастворимых соеди-

нений фосфора и фтора, которые в составе кристаллической решетки могли влиять на процессы структурообразования композита.

На рис. 6 представлены множественные контакты примыкания, срастания, прорастания между отдельными кристаллами различных фаз: портландита (в виде призм), кварца (в виде слоистых плоскостей) и фосфогипса (в виде игл) [16].

Частицы извести, глины, фториды, фосфаты, сульфаты, гидросульфаты, благодаря своей высокой дисперсности, заполняют пространство между кристаллами фосфогипса дигидрата, создавая оптимальные толщины водных пленок, что хорошо видно на микрофотографии (рис. 6).

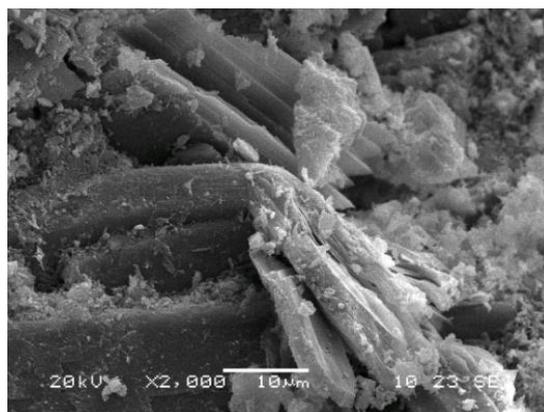


Рис. 6. Микрофотография структуры ИПФМ

На микрофотографии структуры ИПФМ видно, что расстояния между некоторыми плоскостями кристаллизации достигают приблизительно  $1 \times 10^{-7}$  м. Полученные микрофотографии хорошо подтверждают гипотезу о влиянии водных пленок на стабильность коллоидных систем, которые присутствуют в ИПФМ.

## Выводы

1. Наилучшими физико-механическими свойствами, коэффициентами во-

допоглощения и размягчения обладают системы ИПФМ с содержанием фосфогипса дигидрата 50 ... 60 %, извести 10 %, супеси 40 ... 30 %.

2. Величина коэффициента размягчения увеличивается с увеличением массовой доли фосфогипса в сырьевой смеси ИПФМ.

3. При твердении ИПФМ фаза полуводного гипса превращается в фазу двухводного гипса. При прессовании между плоскостями кристаллов портландита, фосфогипса, кварца, глины, фторидов, фосфатов, сульфатов, гидросульфатов происходят процессы срачивания с появлением контактов срастания, прорастания, примыкания с образованием кристаллизационных структур и ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия.

4. Расстояния между некоторыми плоскостями кристаллизации достигают приблизительно  $1 \times 10^{-7}$  м. Это хорошо подтверждает гипотезу о том, что если толщина водных пленок на поверхности гидратированных гидрофильных частиц составляет  $10^{-7} \dots 10^{-9}$  м, то при этом происходит переход через порог от расклинивающего давления к преобладанию сил, способствующих притяжению частиц друг к другу и появлению у этих материалов прочностных свойств.

5. Сушка при температурах 60 ... 65 °С полученных материалов приводит к уменьшению толщины водных пленок между частицами и способствует дальнейшему росту прочности. Твердение в сухих условиях ведет к уменьшению толщины водных пленок, увеличению силы кристаллизационных контактов между частицами разной дисперсности (от 50 мкм до наноразмерных) и значи-

тельному росту прочности получаемого ИПФМ.

6. По данным рентгенофазового анализа эффект роста кристаллогидратов новообразований не был замечен, следовательно, можно предположить, что прочность создается за счет наличия водных пленок с наноразмерной толщиной.

7. Предположение о том, что толщина водных пленок влияет на формирование нано- и микроструктур для кварцевых поверхностей при температурах 60 ... 65 °С подтвердилось и должно работать в любых гидратных гидрофильных системах.

8. Понимание механизма влияния толщины водных пленок на процессы структурообразования гидратных гидрофильных систем позволяет прогнозировать, что различные технологические приемы, приводящие к уменьшению их толщины, будут приводить к росту прочностных и иных показателей материалов, полученных по безобжиговым технологиям.

#### Список литературы

1. Золотухин С.Н. К вопросу о структурообразовании и технологии некоторых эффективных композиционных строительных материалов // Строительные материалы. 1993. № 5. С. 26.

2. Семенов В.Н. Строительные растворы на основе фосфогипса и безобжиговой технологии: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. М., 2002. 144 с.

3. Оптимизация составов наполненных эпоксидных композитов по прочностным показателям / А.В. Лазарев, С.В. Казначеев, В.Т. Ерофеев, В.В. Бредихин // Известия Юго-Западного государ-

ственного университета. Серия: Техника и технологии. 2012. №2. Ч.3. С. 235-239.

4. Влияние вида наполнителя на деформативность эпоксидных композитов / А.В. Лазарев, В.А. Худяков, С.В. Казначеев, В.Т. Ерофеев, В.В. Бредихин // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. №3(48). С. 176-179.

5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.П. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.

6. Дерягин Б.В., Чуров Н.В., Овчаренко Ф.Д. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. 288 с.

7. Rashad, Alaa M. Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles // Journal of cleaner production. 2015. No 87. P. 717-725.

8. Liu Laibao, Zhang Yunsheng, Tan Kefeng. Cementitious binder of phosphogypsum and other materials // Advances in cement research. 2015. Vol. 27, No 10. P. 567-570.

9. Hua Sudong, Wang Kejin, Yao Xiao. Effects of fibers on mechanical properties and freeze-thaw resistance of phosphogypsum-slag based cementitious materials // Construction and building materials. 2016. No 121. P. 290-299.

10. Yoon Seongjin, Mun Kyoungju, Hyung Wongil. Physical Properties of Activated Slag Concrete Using Phosphogypsum and Waste Lime as an Activator // Journal of asian architecture and building engineering. 2015. Vol. 14, No 1. P. 189-195.

11. Shen Yan, Qian Jueshi, Huang Yongbo. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum //

Cement & concrete composites. 2015. No 63. P. 67-75.

12. Степанова М.П., Потамоснева Н.Д., Кукина О.Б. К разработке технологии портландитовых систем твердения для получения бесклинкерных строительных композитов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5(38), ч. 2. С.166 – 170.

13. Чернышов Е.М., Потамоснева Н. Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (ч. 1) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. № 4. С. 12.

14. Чернышов Е.М., Потамоснева Н. Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (ч. 2) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. № 5. С. 8 – 9.

15. Пат. 2584018 Рос. Федерация, МПК С 04 В 11/26. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий по безобжиговой технологии / Золотухин С.Н., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А., Ибрагим Ф., Лобосок А.С., Абраменко А.А., Драпалюк А.А., Потапов Ю.Б.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронежский ГАСУ. № 2015106177/03; заявл. 24.02.15; опубл. 20.05.16, Бюл. №14.

16. Мищенко В.Я., Драпалюк Д.А., Солнцев Е.А. Мониторинг дефектов и учет старения строительных конструкций жилого фонда // Научный журнал строительства и архитектуры. 2009. № 4. С. 118-123.

*Поступила в редакцию 04.09.17*

UDC 691.32.01

**S.N. Zolotuhin**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: ser6812@yandex.ru)

**O.B. Kukina**, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: lgkkn@rambler.ru)

**A.A. Abramenko**, Pro-Rector, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: abramenko\_aa@mail.ru)

**V.JA. Mishhenko**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: oseun@yandex.ru)

**A.A. Gapeev**, Candidate of Chemical Sciences, Lecturer, Voronezh Institute of State Firefighting Service of EMERCOM of Russia (Voronezh, Russia) (e-mail: kratos\_1987@mail.ru)

**E.A. Solovyeva**, Technician, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: sos71@list.ru)

**E.A. Savenkova**, Technician, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: ser6812@yandex.ru)

**Yu.V. Kamzolov**, Postgraduate, Voronezh State Technical University (Voronezh, Russia) (e-mail: oseun@yandex.ru)

## THE RESEARCH OF THE STRUCTURE FORMATION PROCESSES OF DISPERSE MATERIALS AT THE OBTAINING OF THE COMPOSITE BUILDING MATERIALS WITH PREDETERMINED PROPERTIES

*The basic concepts of the developed theory of the structure formation of dispersed materials in the preparation of composite building materials (CBM) with predetermined properties are proposed in the article. It is shown that, in addition to laborious methods of mathematical planning, low-cost research methods, for example, thermal methods, can be used to predict the properties of CBM. The data of differential scanning calorimetry, microscopic analysis, confirming the hypothesis that the thicknesses of water films on the surface of particles of disperse systems affect the formation of nano- and microstructures of CBM are presented. On the basis of VSTU in the center of collective use of the name of Professor Yu.M. Borisov conducted a number of tests on instruments of various domestic and foreign manufacturers, such as the RAULIKD derivative, the automatic diffractometer PANalytical EMPYREAN, the X-ray diffractometer DRON-2 and others using laser diffraction, synchronous thermal analysis. On the basis of the conducted experiments, the following conclusions were made: the IPFM systems with a phosphogypsum dihydrate content of 50 ... 60%, 10% lime, sandy loam 40 ... 30% possess the best physical-mechanical properties, water absorption and softening coefficients; drying at temperatures of 60 ... 65 ° C of the obtained materials leads to a decrease in the thickness of the water films between the particles and promotes further strength growth; an understanding of the mechanism of the effect of the thickness of aqueous films on the processes of the formation of hydrate hydrophilic systems allows us to predict that various technological methods leading to a reduction in their thickness will lead to an increase in the strength and other indices of materials obtained from non-flammable technologies.*

**Key words:** early prognostication of the properties, roasting free, cementless effective building materials, phosphogypsum, structure formation, water films.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-5-93-106

**For citation:** Zolotuhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Mishhenko V.Ja., Gapeev A.A., Solovyeva E.A., Savenkova E.A., Kamzolov Yu.V. The research of the structure formation processes of disperse materials at the obtaining of the composite building materials with predetermined properties. Proceedings of the Southwest State University, 2017, vol. 21, no. 5(74), pp. 93-106 (in Russ.).

\*\*\*

### Reference

1. Zolotuhin S.N. К вопросу о структурообразовании и технологии некоторых

фактивных композиционных строительных материалов. Строительные материалы, 1993, no. 5, pp. 26.

2. Semenov V.N. Stroitel'nye rastvory na osnove fosfogipsa i bezobzhigovoj tehnologii. Diss. kand. tehn. nauk. 05.23.05. Moscow, 2002. 144 p.
3. Lazarev A.V., Kaznacheev S.V., Erofeev V.T., Bredihin V.V. Optimizacija sostavov napolnennyh jepoksidnyh kompozitov po prochnostnym pokazateljam. Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii, 2012, no.2, pt.3, pp. 235-239.
4. Lazarev A.V., Hudjakov V.A., Kaznacheev S.V., Erofeev V.T., Bredihin V.V. Vlijanie vida napolnitelja na deformativnost' jepoksidnyh kompozitov. Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta, 2013, no.3(48), pp. 176-179.
5. Derjagin B.V., Churaev N.V., Muller V.P. Poverhnostnye sily. Moscow, Nauka, 1985. 398 p.
6. Derjagin B.V., Churov N.V., Ovcharenko F.D. Voda v dispersnyh sistemah. Moscow, Himija, 1989. 288 p.
7. Rashad, Alaa M. Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles. *Journal of cleaner production*, 2015, no. 87, pp. 717-725.
8. Liu Laibao, Zhang Yunsheng, Tan Kefeng. Cementitious binder of phosphogypsum and other materials. *Advances in cement research*, 2015, vol. 27, no.10, pp. 567-570.
9. Hua Sudong, Wang Kejin, Yao Xiao. Effects of fibers on mechanical properties and freeze-thaw resistance of phosphogypsum-slag based cementitious materials. *Construction and building materials*, 2016, no. 121, pp. 290-299.
10. Yoon Seongjin, Mun Kyoungju, Hyung Wongil. Physical Properties of Activated Slag Concrete Using Phosphogypsum and Waste Lime as an Activator. *Journal of asian architecture and building engineering*, 2015, vol. 14, no. 1, pp. 189-195.
11. Shen Yan, Qian Jueshi, Huang Yongbo. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum. *Cement & concrete composites*, 2015, no. 63, pp. 67-75.
12. Stepanova M.P., Potamoshneva N.D., Kukina O.B. K razrabotke tehnologii portlanditovyh sistem tverdenija dlja poluchenija besklinsknyh stroitel'nyh kompozitov. Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta, 2011, no. 5(38), pt. 2, pp.166-170.
13. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Kukina O.B. Portlanditovye i portlanditokarbonatnye bescementnye sistemy tverdenija (pt. 1). Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka, 2002, no. 4, pp. 12.
14. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Kukina O.B. Portlanditovye i portlanditokarbonatnye bescementnye sistemy tverdenija (ch. 2). Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka, 2002, no. 5, pp. 8-9.
15. Zolotuhin S.N., Savenkova E.A., Solov'eva E.A., Ibragim F., Lobosok A.S., Aбраменко А.А., Драпалюк А.А., Потопов Ю.В. Syr'evaja smes' dlja izgotovlenija stroitel'nyh izdelij po bezobzhigovoj tehnologii. Patent RF, no. 2584018, 2016.
16. Mishhenko V.Ja., Drapaljuk D.A., Solncev E.A. Monitoring defektov i uchet starenija stroitel'nyh konstrukcij zhilogo fonda. Nauchnyj zhurnal stroitel'stva i arhitektury, 2009, no. 4, pp. 118-123.