

УДК 666.9.015.42:666.91

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.250918.42.195

ГИДРАТАЦИЯ ГИПСОВЫХ СИСТЕМ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. Н.¹, д-р техн. наук, проф.,

КОНДРАТЬЕВА Н. В.², канд. техн. наук, доц.,

ГРИШКО А. Н.³, канд. техн. наук, доц.

¹Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепро, Украина, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

²Кафедра химической технологии вяжущих материалов, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, 49005, Днепро, Украина, тел.: +38(0562) 47-05-66, e-mail: kondratyeva_n@i.ua

³Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Сергея Ефремова, 25, 49600, Днепро, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37, e-mail: gryshko.anna0101@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Аннотация. Постановка проблемы. Процесс гидратации зависит от многих факторов и одним из них является водогипсовое отношение, зависящее от удельной поверхности (гранулометрического состава), с увеличением которой изменяется скорость растворения и, соответственно, степень концентрации раствора. Последняя влияет на образование центров кристаллизации и структуру первоначального каркаса. Изменяя поверхностную энергию кристаллов и концентрацию растворов с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), можно изменять скорость формирования каркаса. **Цель статьи** - исследование влияния модификаторов в виде поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основные физико-механические свойства гипсовых систем и затвердевшей структуры. **Вывод.** Связывая участки тепловыделения с концентрацией раствора, формированием каркаса и прочностью, можно предположить, что формирование каркаса идет при повышенной концентрации раствора и высокой скорости тепловыделения. Второй участок (0,25-1,00 час), вероятно, относится к образованию контактов между сrostками и заполнению больших пустот. Наиболее интересным является третий участок(1,00-2,00 часа). Так, применение тонкомолотого гипса ускоряет процесс гидратации, но введение значительного количества тонкомолотой добавки в состав обычного гипса строительного ведет к снижению скорости гидратации. Формирование новообразований после образования каркаса, в замкнутом пространстве ведет к повышению внутренних напряжений и снижению прочности затвердевшей структуры, что подтверждают результаты механических испытаний.

Ключевые слова: гипсовые системы; гипсовые вяжущие; затвердевшая структура; гидратация; модификаторы; поверхностно-активные вещества

ГІДРАТАЦІЯ ГІПСОВИХ СИСТЕМ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.¹, д-р техн. наук, проф.,

КОНДРАТЬЄВА Н. В.², канд. техн. наук, доц.,

ГРИШКО Г. М.³, канд. техн. наук, доц.

¹Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

²Кафедра хімічної технології в'язучих матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел.: +38(0562) 47-05-66, e-mail: kondratyeva_n@i.ua

³Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko.anna0101@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Анотація. Постановка проблеми. Процес гідратації залежить від багатьох факторів і один із них - водогіпсове відношення, яке залежить від питомої поверхні (гранулометричного складу), у разі збільшення якої змінюється швидкість розчинення і відповідно ступінь концентрації розчину. Остання впливає на формування центрів кристалізації та структури первісного каркаса. Змінюючи поверхневу енергію кристалів і концентрацію розчинів за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР), можна змінити швидкість формування каркаса. **Мета статті** - дослідження впливу модифікаторів у вигляді поверхнево-активних речовин (ПАР) на основні фізико-механічні властивості гіпсових систем і затверділої структури. **Висновок.** Зв'язуючи ділянки тепловиділення з концентрацією розчину, формуванням каркаса та міцністю, можна припустити, що формування каркаса відбувається за підвищеної концентрації розчину і високої швидкості тепловиділення. Друга ділянка (0,25-1,00 година), ймовірно, належить до утворення контактів між новоутвореннями і заповненням великих пустот. Найцікавіша третя ділянка (1,00-2,00 години). Так, застосування тонкомеленого

гіпсу прискорює процес гідратації, але введення значної кількості тонкомеленої добавки в складі звичайного гіпсу будівельного знижує швидкість гідратації. Формування новоутворень після утворення каркаса, в замкнутому просторі викликає до підвищення внутрішніх напружень і зниження міцності затверділої структури, що підтверджують результати механічних випробувань.

Ключові слова: гіпсові системи; гіпсові в'язучі; затверділа структура; гідратація; модифікатори; поверхнево-активні речовини

HYDRATION OF GYPSUM SYSTEMS

DEREVYANKO V. N.¹, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,

KONDRAT' EVA N. V.², *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*

HRYSKO A. N.³, *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*

¹Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, State Higher Educational Establishment «Prydniprovs'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture», 24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipro, Ukraine, Tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

²Department of Chemical Engineering and Binding Materials, State Higher Educational Establishment «Ukrainian State University of Chemistry and Chemical Technology», 8 Gagarin prosp., 49005, Dnipro, Ukraine, Tel. +38(0562) 47-05-66, e-mail: kondratyeva_n@i.ua

³Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25 Serhii EfremovSt., 49600, Dnipro, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko.anna0101@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Summary. Problem statement. Hydration process depends on a number of factors including water-to-gypsum ratio that depends on the specific surface area (granulometric composition). Increasing the specific surface area results in the varied dissolution rate, and thus, the solution concentration. The latter affects the initial framework structure and the formation of crystallization nuclei. Modifying the surface energy of crystals and solution concentrations with surfactants can change the rate of framework formation. **Purpose.** The research of the impact of modifiers in the form of surfactants on the main physical and mechanical properties of gypsum systems and the hardened structure. **Conclusion.** Considering heat release regions along with the solution concentration, framework formation and strength, it can be assumed that the framework formation occurs with an increased solution concentration and high heat generation rate. The second region (0.25-1.00 hour) probably refers to forming contacts between splices and filling large voids. The third region (1.00-2.00 hour) is of the utmost interest. Thus, using finely ground gypsum catalyzes the hydration process, though adding a large amount of finely grained additive into the ordinary building gypsum composition leads to a lower hydration rate. The formation of newgrowths after the framework is formed in a confined space results in higher internal stresses and a lower strength of the hardened structure, which has been proved by the results of the mechanical tests.

Keywords: gypsum systems; gypsum binders; hardened structure; hydration; modifiers; surfactants

Актуальность проблемы. Конечным продуктом минеральных вяжущих является затвердевшая структура с определенными свойствами, получаемая после гидратации исходных материалов. Весь процесс и перечень факторов, влияющих, на свойства минеральных вяжущих можно представить следующим образом: сырьевые материалы – тепловая обработка – процессы гидратации – затвердевшая структура.

Рассматривая технологическую цепочку, можно отметить важность каждого этапа. Но особенно влияющим на конечный продукт и являющийся управляемым есть процесс гидратации.

Первый этап, позволяющий получить минеральные вяжущие вещества с определенным минералогическим составом, довольно сложный в исполнении с

технологической стороны. Сюда можно отнести широко рассматриваемые способы изменения минералогического состава вяжущих веществ, полученных после тепловой обработки, – введением различных добавок, что значительно упрощает технологию производства. Но, при увеличении количества компонентов более двух, механизм процесса гидратации усложняется и становится трудноуправляемым.

То есть второй этап (процесс гидратации) более сложный, так как зависит от первоначального состава вяжущих и с точки зрения представления самого механизма, но позволяет регулировать конечную структуру в более широких пределах.

Основой всех модификаций гипсовых систем является двухводный гипс – минерал, содержащий шестивалентные атомы серы, находящиеся в тетраэдрическом окружении ионов кислорода и образующие группы $[\text{SO}_4]^{2-}$. В кристаллах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются слои, образованные, с одной стороны, ионами Ca^{2+} и ближним сульфатным тетраэдром, а с другой - с дальним сульфатным тетраэдром.

Учитывая координационное число иона Ca^{2+} , равное 8 [1], что каждая связь иона кальция равна 1/8 его валентности. Внутри слоя Ca^{2+} и SO_4^{2-} имеются прочные связи, но в перпендикулярном направлении к слоям молекул воды связи слабее.

У двухводата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ весьма совершенная спайность по плоскости (010) и проходит между слоями $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Также имеется спайность по другим направлениям: совершенная по (111) и несовершенная по (100) [2].

Нарушение энергетического равновесия приводит к разрыву связей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} с молекулами воды и удалению последних [3; 4].

В зависимости от условий нарушения равновесия различают следующие модификации сернокальциевой соли: альфа-полуводный гипс $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, бета-полуводный гипс $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, альфа-растворимый ангидрит $\alpha\text{-CaSO}_4$, бета-растворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$, нерастворимый ангидрит CaSO_4 [5; 6].

Основными преимуществами гипсовых вяжущих является значительная прочность изделий, быстрота схватывания и твердения, что позволяет получить высокую оборачиваемость оборудования. Но более широкое использование гипсовых вяжущих обусловлено их низкой водостойкостью.

Низкие энергетические затраты на получение гипсовых вяжущих, особенно низкообжиговых, вынуждают исследователей возвращаться вновь и вновь к проведению работ по повышению их водостойкости и прочностных характеристик.

Анализ публикаций. Как было сказано выше, первый путь – изменение

технологических параметров при обжиге за счет изменения температуры, времени обжига, давления, среды т. д. с целью получения определенной структуры кристаллов и, соответственно, свойств вяжущих веществ, позволяющих после гидратации получить систему $\text{CaSO}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$ устойчивой во влажных условиях эксплуатации довольно сложной.

О. П. Мчедлов-Петросян процесс кристаллографической перестройки решетки двухводата гипса в полугидрат и ангидрит ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$) представил в виде изменения упаковки структуры несгибаемых шаров (рис. 1) [2].

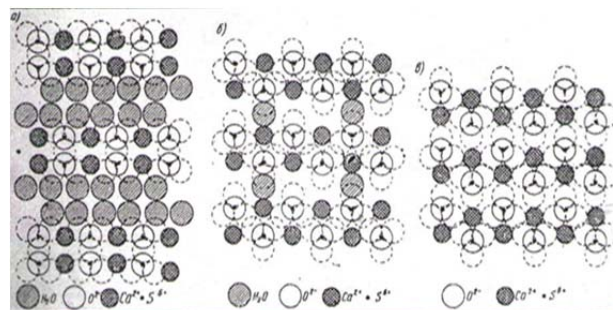


Рис. 1. Упаковка структуры:
а — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; в — CaSO_4

Нарушение энергетического равновесия приводит к удалению воды и уплотнению структуры, что подтверждается данными по параметрам элементарных ячеек [2] 40. После дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ часть воды остается в полых каналах между слоями $\text{Ca}^{2+} \text{SO}_4^{2-} \text{Ca}$ и удерживается за счет прилегающего к ней иона кальция, иона кислорода группы SO_4^{2-} . Она как бы поддерживает сохранение кристаллохимических связей.

Обезвоживание является фазовым превращением бездиффузионного типа, сопровождающимся кристаллографической перестройкой за счет сдвига слоев $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca}$ вдоль совершенной плоскости спайности (010).

Элементарная ячейка полугидрата гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеет координацию кристаллохимических связей, как и у двухводного гипса, но в несколько искаженном виде.

При перестройке в ангидрит активность снижается за счет упорядоченности координационного окружения [7].

Энергетические расчеты решеток модификаций имеют следующие значения:
 $I_k \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\ 300 \text{ кДж/моль}$;
 $I_k \text{ CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = 2\ 505 \text{ кДж/моль}$;
 $I_k \text{ CaSO}_4 = 2\ 638 \text{ кДж/моль}$.

Следовательно, удаление воды приводит к увеличению энергии кристаллической решетки, которая в значительной мере определяет физические и химические свойства кристалла: прочность, твердость, плотность, растворимость, химическую активность [8].

Таким образом, первый путь получения структуры кристаллов при обжиге - это изменение условий энергетического процесса удаления химической связанной воды.

Рассматривая структуру различных модификаций гипса, видим сложность технологического процесса производства. В данном направлении можно выделить основные модификации гипсовых вяжущих, используемых в строительном производстве: α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - α альфа-модификация, β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - β - модификация полуводного гипса и ангидрит CaSO_4 .

Следует отметить, что значительного прогресса здесь не наблюдается.

Второе направление исследований - уменьшение растворимости в воде сульфата кальция за счет применения различных добавок при гидратации гипсовых вяжущих [9-14]. В данном случае система усложняется, и в процессе гидратации образуются новые соединения гипса с веществами, входящими в состав добавок. Например, гипсошлаковые, гипсоцементные вяжущие вещества. Практически это создание многокомпонентных вяжущих материалов [15; 16], то есть управление структурой на субмикроструктурном уровне, но это происходит при значительном количестве дополнительных компонентов, что усложняет систему в процессе гидратации.

Рассматривая гипсовые системы α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , отмечаем, что процесс гидратации вяжущих веществ резко отличается даже в одной партии образованием зародышей двуhydrата и зависит от пересыщения раствора. Чем больше пересыщен раствор, тем выше скорость образования зародышей.

Как видно из рисунка 2, сделанного на сканирующем электронном микроскопе, кристаллы двуhydrата в основном имеют размер 10-15 мкм.

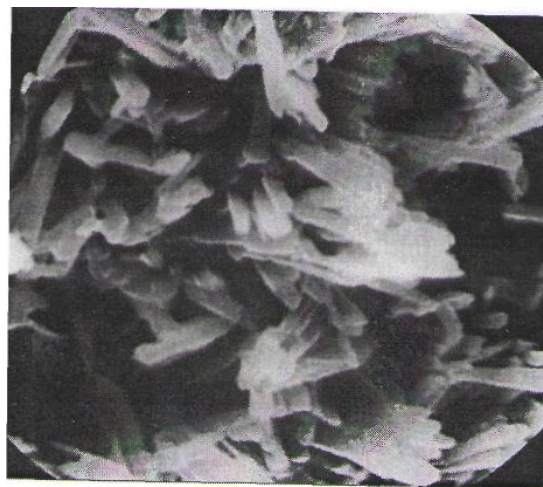


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности гипса без добавки ($\times 1000$)

Игольчатые кристаллы образуют блоки, сросшиеся в двойниковом положении. Ориентация и размер кристаллов ограничиваются размерами блоков. Формирование структуры в камне - результат действия закона геометрического отбора растущих кристаллов [17; 18]. Поверхность образовавшегося зародыша двуhydrата определяет направление их роста.

Определяющим для прочности является возникновение пространственной структуры, то есть срастание отдельных кристаллов в сплошной каркас. Микрофотографии поверхности скола гипсовой отливки (рис. 3) показывают распределение кристаллов и блоков.

Энергия кристаллической решетки зависит от элементарной ячейки, радиусов ионов, их заряда, эффекта поляризации и координационных чисел. Она в значительной мере определяет физические и

химические свойства кристалла: прочность, твердость, плотность, растворимость, способность вступать в химические реакции.



Рис. 3. Электронная микрофотография поверхности скола гипсового образца ($\times 3\ 500$)

Электровалентные или ионные (электростатические) связи характерны тем, что заряды нейтрализуются за пределами гетерогенной решетки. Свободных сил нет. Идеальной ионной связи практически не бывает (кроме MgO). Среда часто возбуждает решетку. Индуцированный дипольный момент:

$$p = zed = \alpha \cdot E,$$

где z – число элементарных зарядов;

e, d – расстояние между разноименными зарядами;

E – напряженность электрического поля;

α – коэффициент пассивной поляризации (10^{-24} см³).

Способность данного иона притягивать противоположно заряженные ионы, что соответствует поляризующей силе иона в решетке, характеризуется коэффициентом ρ . В таблице 1 приведены значения α, β, ρ для некоторых ионов.

Для удобства расчетов можно использовать таблицу значений ионных радиусов (Å) по Гольдшмидту-Полингу [19], Белову и Бокию [14; 20] для к. ч. = 6. При других к. ч. поправки: = 8-(+3 %); к. ч. = 12-(+12 %); к. ч. = 4-(-6 %).

Образование структуры твердеющего гипсового вяжущего протекает в две стадии [21]. На первой формируется каркас

кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами новообразований, а на второй происходит обрастание уже имеющегося каркаса, т. е. рост составляющих его кристалликов. Происходит как рост прочности структуры, так и уменьшение ее за счет появления внутренних растягивающих напряжений, возникающих в результате роста кристаллов.

Прочность структуры в значительной степени определяется величиной и кинетикой пресыщения в жидкой фазе твердеющей суспензии, также зависит от растворимости исходного вяжущего и суммарной скорости его растворения. Благоприятные условия для роста кристаллов при формировании каркаса и его заполнении способствуют росту напряжений и снижают прочность структуры. Наоборот, чем более благоприятны условия для возникновения новых зародышей кристалликов и контактов между ними, тем меньше напряжение. Первое возможно при меньшем пресыщении и суммарной скорости реакции, а второе – при высоком пресыщении и большей скорости растворения.

Однако следует отметить, что слишком сильное измельчение кристалликов, составляющих структуру, приводит также к снижению ее прочности. Поэтому для достижения наибольшей прочности структуры необходимы оптимальные условия гидратации, обеспечивающие возникновение кристаллов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры.

Теоретические разработки и экспериментальные исследования последних лет показали, что возникновение кристаллизационной структуры может происходить при выполнении следующих условий. Во-первых, частицы дисперсной фазы должны находиться на достаточно малом расстоянии h , при котором возможно образование кристаллизационных контактов

между ними (рис. 4 а). Во-вторых, концентрация растворенного вещества в дисперсной среде должна быть больше

растворимости гидрата, т. е. система должна быть метастабильной [22].

Таблица 1

Изменение размера иона в зависимости от типа поляризации

Ионы	Пассивная поляризация ионов, α ,	Активная поляризация ионов, β	Сила притяжения, ρ	Ионы	Пассивная поляризация ионов, α ,	Активная поляризация ионов, β	Сила притяжения, ρ
Li^+	0,06	1,7	1,19	Ba^{2+}	2,08	1,4	1,4
Na^+	0,19	1,0	1,18	Ti^{4+}	0,27	9,8	1,41
K^+	0,91	0,6	1,14	Al^{3+}	0,07	9,2	1,44
Be^{2+}	0,03	16,0	1,42	Si^{4+}	0,04	26,0	1,42
Mg^{2+}	0,11	3,3	1,26	O^{2-}	3,1	1,1	1,26
Ca^{2+}	0,57	1,8	1,19	F^{-}	0,91	0,6	
Sr^{2+}	1,38	1,2	1,17	Cl^{-}	3,06	0,3	

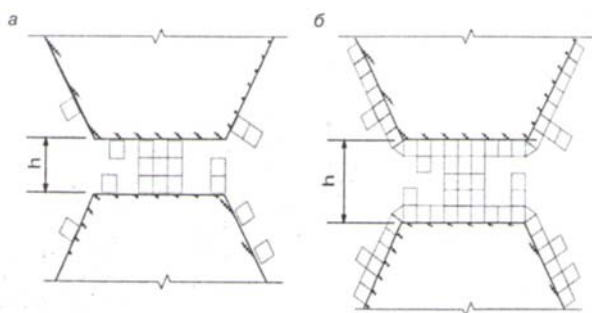


Рис. 4. Схема механизма срастания кристаллов: а — при $h \leq 3\delta_0$; б — $h > 3\delta_0$

Если $r_a > 0$, то катион поляризует анион; при $r_a < 0$ катион поляризуется анионом, при равенстве поляризаций $r_k = r_a$ связь имеет более ионный характер — ковалентная связь отсутствует, например, в MgO силы притяжения одинаковы и имеет место полная нейтрализация. В этом случае — почти идеальная ионная связь.

Чем выше насыщение раствора, тем больше может быть расстояние между срастающимися частицами гидрата, при котором возможно образование кристаллизационной структуры. Расстояние между частицами h , обеспечивающее формирование кристаллизационных контактов по А. Ф. Полаку [23], равно:

$$h = 0,5\delta_0 \left[\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*} + \sqrt{\left(\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*} \right)^2 + \frac{4\varphi \cdot (1-x)}{kT \cdot \ln \alpha}} \right] \quad (2)$$

где: δ_0 — межмолекулярное расстояние;
 α — степень насыщения раствора ($\alpha = c/c_\infty$);
 α^* — степень насыщения, при которой возможно возникновение двухмерных зародышей роста ($\alpha^* \sim 1,5$);
 φ — энергия отрыва ($\varphi = 2\delta^2\sigma$);
 x — коэффициент физико-химической неоднородности.

Понятие физико-химической неоднородности введено А. Ф. Полаком для характеристики сродства образующихся зародышей и подложки, которая может быть количественно оценена коэффициентом x . Величина x изменяется в пределах от 0 до 2. Значение $x=0$ соответствует идентичности новообразования и подложки. При $x=2$ между зародышем и подложкой никаких связей не возникает и физико-химическая неоднородность достигает своего максимального значения.

При гидратации двухводный гипс, выделяясь из раствора, формирует коллоидно-дисперсную массу в виде геля. Кристаллы двуводного гипса связаны слабыми

ван-дер-ваальсовими силами молекулярного сцепления.

На первом этапе (кристаллизации) гель перекристаллизуется в более крупные кристаллы. Затем идет их срастание между собой и образование кристаллических сростков. Процесс характеризуется твердением системы и ростом ее прочности.

Исследования показывают [24] что размер частиц, образовавшихся через раствор, составляет примерно 2,5 нм, тогда как частица, рожденная на поверхности твердой фазы, имеет размер в 2 раза меньший.

Результаты исследований. Процесс гидратации зависит от многих факторов и одним из них является В/Г отношение, зависящее от удельной поверхности (гранулометрического состава), с увеличением которой изменяется скорость растворения и, соответственно, степень концентрации раствора. А последняя влияет на образование центров кристаллизации и структуру первоначального каркаса.

Проведенные нами исследования влияния размера частиц на основные свойства гипсовых систем и затвердевшей структуры показали зависимость структуры, степени прессыщения от размеров исходного вяжущего вещества [25; 26].

При исследовании использовали обычный гипс строительный Г5-Н-2 и гипс строительный тонкомолотый Г5-Н-3 с удельной поверхностью 4 250 см²/г и 4 650 см²/г. Изменяя соотношение гипс тонкомолотый / гипс обычный, изменяли гранулометрический состав (удельную поверхность). Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 5.

Можно предположить, что для образования прочного каркаса затвердевшей структуры следует использовать значительное прессыщение раствора или увеличить твердую поверхность.

Особенности формирования центров кристаллизации двуводрата CaSO₄·2H₂O состоит в том, что процесс происходит в условиях, когда степень прессыщения раствора быстро меняется [26]. И если в начале он достигает значительной

величины, то в конце приближается к единице. В соответствии с этим рост кристаллов происходит в две стадии. При высокой степени прессыщения рост кристаллов проходит в кинетической области, так как образуются двухмерные зародыши (по Фольмеру) [20].

Таблица 2
Влияние гранулометрического состава на физико-механические свойства гипсовых систем

Состав Г5/Г5т	В/Г	Сроки схв., мин		Прочность, МПа	
		н	T _к	R _н	R _с
Г5-Н-2	0,57			1,47	3,41
Г5-Н-3					
80 % + 20 %	0,60	14-00	20-00	1,20	3,00
85 % + 15 %	0,58	14-05	20-10	1,64	3,85
90 % + 10 %	0,58	15-30	21-50	1,60	3,62
95 % + 5 %	0,57	12-30	18-40	1,54	3,81

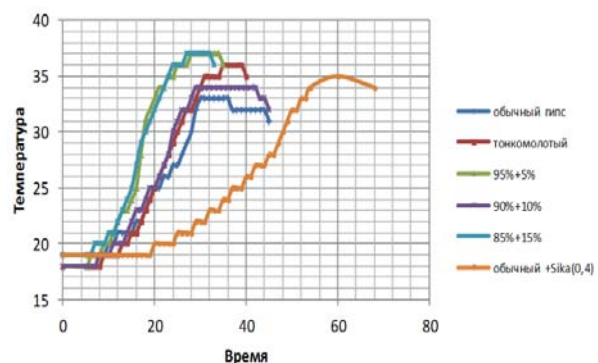


Рис. 5. Влияние удельной поверхности на температуру твердеющей смеси

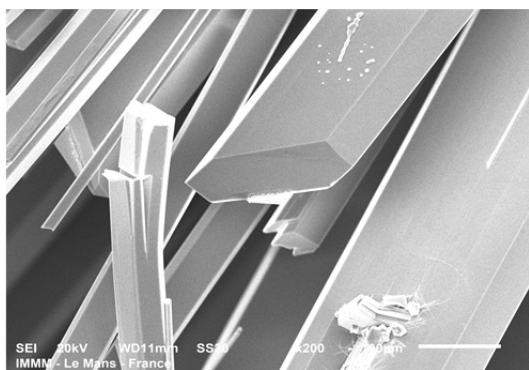
По мере уменьшения степени прессыщения образование двумерных зародышей становится энергетически не выгодным. Скорость роста кристаллов зависит от диффузии растворимой жидкости.

Развитие структуры твердения при кристаллизации двуводного гипса проходит также в несколько этапов. На первом формируется каркас кристаллизационной структуры и возникают контакты срастания между кристаллами новой фазы. На втором – рост кристаллов. И третий этап –

заполнение объемов и возникновение напряжений [26]. Конец процесса гидратации завершается формированием структуры с соответствующими свойствами.



а



б

Рис. 6. Фотография а и микрофотография б кристаллов, полученных методом встречного выращивания на основе CaCl_2 , Na_2SO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$

В соответствии с поставленной целью программой исследований предусматривалось определение структуры гипсового вяжущего, формирующейся при минимальном влиянии других факторов. Для этого использована методика встречного выращивания кристаллов на основе растворов CaCl_2 , Na_2SO_4 и H_2O .

Рассматривая форму кристаллов, образованных раствором, $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$, можно отметить, что каждый кристалл имеет вид тонких ниток, которые формируют пространственную структуру ватообразного вида (рис. 6)

На фотографии различаются три слоя. Нижний, относительно плотный, средний в виде хвойного леса, с которого растут вертикально кристаллы высотой 25-30 мм. Вероятно, процесс формообразования

зависит от концентрации начальных компонентов и проходит три стадии. Это и выражает сформированную структуру. Характерно, что кристалл представляет нитеобразную основу (рис. 6 а), из которой растут игольчатые кристаллы.

Микроструктура гипсовых образцов, изготовленных без добавок, волокнистая, со значительным количеством пор. Очень хорошо видно, что рост кристаллов происходит по граням (010) с энергией 240 мДж/м².

Таблица 3

Результаты исследований влияния удельной поверхности на термодинамику процесса гидратации

Время, час	Тепловыделение, мW/g		
	Г5-Н-2	Г5-Н-3	Г5-Н-2(80 %)
0,25	25,00	30,10	28,00
0,50	20,00	16,80	18,75
0,75	10,20	8,56	8,10
1,00	4,80	4,00	4,50
1,25	4,30	3,43	4,05
1,50	2,52	2,10	3,40
1,75	1,54	1,50	2,30
2,00	0,50	0,25	1,20

Термодинамика процесса гидратации подтверждает влияние концентрации раствора на процесс гидратации минеральных вяжущих веществ и формирование затвердевшей структуры с определенными свойствами (рис. 6).

Термодинамические кривые имеют три характерных участка: период возрастающего тепловыделения – примерно соответствующий времени твердения, второй участок можно отнести к заполнению новообразованиями больших пустот, а третий соответствует, по всей вероятности, значительному снижению концентрации раствора и заполнению новообразованиями участков мелких объемов.

Результаты исследований влияния удельной поверхности на термодинамику процесса гидратации приведены в таблице 3.

Выводы. Связывая участки тепловыделения с концентрацией раствора, формированием каркаса и прочностью,

можно предположить, что формирование каркаса идет при повышенной концентрации раствора и высокой скорости тепловыделения. Изменяя поверхностную энергию кристаллов и концентрацию растворов с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), можно изменять скорость формирования каркаса.

Второй участок (0,25-1,00 час), вероятно, относится к образованию контактов между сrostками и заполнению больших пустот.

Наиболее интересным является третий участок (1,00-2,00 часа). Применение

тонкомолотого гипса ускоряет процесс гидратации, но введение значительного количества тонкомолотой добавки в состав обычного гипса строительного ведет к снижению скорости гидратации.

Формирование новообразований после образования каркаса в замкнутом пространстве ведет к повышению внутренних напряжений и снижению прочности затвердевшей структуры, что подтверждают результаты механических испытаний [27-33].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arai Y. Crystal Structure of Gypsum / Y. Arai, T. Ysue // Gypsum and Lime. – 1979 – № 161. – P. 139–154.
2. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1988. – 304 с.
3. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов : науч. изд. / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1986. – 408 с. : ил.
4. Кондращенко О. В. Гіпсові будівельні матеріали підвищеної міцності і водостійкості (фізико-хімічні та енергетичні основи) : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : спец. 05.23.05 / Кондращенко Олена Володимирівна ; Харків. нац. акад. міськ. госп-ва. – Харків, 2004. – 23 с.
5. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) : учеб. для студ. вузов / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольчиков. – Москва : Стройиздат, 1979. – 476 с.
6. Колбасов В. М. Технология вяжущих материалов : учеб. для техникумов пром-сти строит. материалов / В. М. Колбасов, И. И. Леонов, Л. М. Сулименко. – Москва : Стройиздат, 1987. – 432 с. : ил.
7. Волженский А. В. Структура и прочность двухгидрата, образующегося при гидратации полуводного гипса / А. В. Волженский, К. Н. Рожкова // Строительные материалы. – 1972. – № 5. – С. 26.
8. Бушуев Н. Н. О структурных особенностях полугидрата сульфата кальция / Н. Н. Бушуев // Доклады Академии Наук СССР. – 1980. – Т. 255. – № 5. – С. 1104–1109.
9. Ратинов В. Б. О механизме действия добавок – ускорителей твердения бетона / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, И. А. Смирнова // Бетон и железобетон. – 1964. – № 6. – С. 282–285.
10. Ратинов В. Б. Исследования механизма твердения гипсовых вяжущих веществ в присутствии добавок / В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг // Доклады АН СССР, Физическая химия. – 1956. – Т. 109. – № 5. – С. 979–981.
11. Ушаков В. В. Выбор химических добавок в составе сухих строительных смесей / В. В. Ушаков // Промышленное и гражданское строительство. – 2003. – № 12. – С. 41–42.
12. Коровяков В. Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве / В. Ф. Коровяков // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – № 4. – С. 18–25.
13. Фишер Х.-Б. Исследование процесса стабилизации свойств гипсовых вяжущих / Х.-Б. Фишер, П. В. Кривенко, М. А. Саницкий // Строительные материалы и изделия. – 2013. – № 1. – С. 3–6.
14. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция : монография / В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов, Г. И. Яковлев, В. Б. Петропавловская, Х.-Б. Фишер, И. С. Маева, Т. Б. Новиченкова. – Москва : Де Нова, 2012. – 196 с.
15. Pera J. New applications of calcium sulfoaluminate cement / J. Pera, J. Ambroise // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34, iss. 4. – P. 671–676.
16. Структура и свойства композиционного материала на основе гипсового вяжущего и углеродных нанотрубок / А. Г. Чумак, В. Н. Деревянко, С. Ю. Петрунин, М. Ю. Попов, В. Е. Ваганов // Нанотехнологии в строительстве : науч. Интернет-журнал. – 2013. – № 2. – С. 27–37. – Режим доступа: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2013.pdf.
17. Королев Е. В. Нанотехнология в строительном материаловедении / Е. В. Королев // Вестник Московского государственного строительного университета. – 2017. – Т. 12. – Вып. 7 (106). – С. 711–717.
18. Пашенко А. А. Вяжущие материалы : учеб. для вузов по спец. "Хим. технология вяжущих материалов" / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – 2-е изд., перераб. и доп. – Киев : Вища шк., 1985. – 439 с.

19. Potapova E. Influence of the modifying additives on properties of the gypsum cement-puzzolanitic binder / E. Potapova, A. Manushina // Ibausil 19. Internationale Baustofftagung (Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 16-18 September 2015). – Weimar : F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2015. – Ban. 2. – S. 675–683.
20. Белов В. В. Современные эффективные гипсовые вяжущие, материалы и изделия : науч.-справоч. изд. / В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов, В. Б. Петропавловская ; под общ. ред. А. Ф. Бурьянова. – Тверь : ТГТУ, 2007. – 132 с.
21. Increase of gypsum water resistance by mineral additives / A. A. Plugin, O. A. Plugin, H.-B. Fisher, G. N. Shabanova // 1 Weimarer Gipstagung, (Weimar, Bundesrepublik Deutschland, **30-31 März 2011**) : Tagungsbericht. – Weimar : F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2011. – N P21. – S. 435–443.
22. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications / Chong Cheng, Shuang Li, Arne Thomas, Nicholas A. Kotov, Rainer Haag // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117 (3). – Iss. 3. – P. 1826–1914.
23. Полак А. Ф. Твердение минеральных вяжущих веществ : Вопросы теории / А. Ф. Полак, В. В. Бабков, Е. П. Андреева. – Уфа : Башк. кн. изд-во, 1990. – 216 с.
24. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов : науч. изд. / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1986. – 408 с.
25. Фишер Х.-Б. Исследование процесса старения гипсовых вяжущих / Х.-Б. Фишер, С. С. Шленкина, М. С. Гаркави // Строительные материалы и изделия : межвуз. сб. науч. тр. / Магнитогор. гос. техн. ун-т им. Г. И. Носова. – Магнитогорск : МГТУ, 2000. – С. 43–50.
26. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными добавками / И. С. Маева, Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Ф. Бурьянов, А. П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 4–5.
27. Investigation of nanomodified hemihydrate calcium sulfate hydration processes / V. N. Derevianko, N. V. Kondratieva, N. V. Sanitskiy, H. M. Hryshko // Meridian Ingenieresc. – 2016. – Vol. 4. – P. 37–41.
28. Derevianko V. M. The effect of carbon nanotube additives on the structure and properties of calcium sulfate hemihydrate / Derevianko V. M., Kondratieva N. V., Hryshko H. M. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури : зб. наук. пр. – Одеса, 2018. – Вип. 71. – С. 89–93.
29. Деревянко В. Н. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса / В. Н. Деревянко, А. Г. Чумак, В. Е. Ваганов // Строительные материалы. – 2014. - № 7. - С. 22–24.
30. Наномодифицированное гипсовое вяжущее / В. Н. Деревянко, Л. В. Мороз, В. Ю. Мороз, Л. А. Кушнерова, А. Н. Гришко // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. / Приднепр. гос. акад. стро-ва и архитектуры. – Дніпро, 2017. – Вып. 96. – С. 73–78. – (Стародубовские чтения 2017).
31. Derevianko V. Study of the impact and mechanism of gypsum binder hydration process in the presence of nanomodifiers / Victor Derevianko, Natalia Kondratieva, Hanna Hryshko // French-Ukrainian Journal of Chemistry / Taras Shevchenko National University of Kyiv. – 2018. – Vol. 6. – No. 1 : Spec. iss. "Hydrogen energy: towards better materials for higher efficiency". – P. 92–100.
32. Деревянко В. Н. Влияние наномодификаторов на физико-механические свойства гипсовых вяжущих / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпро, 2017. – № 2 (227-228). – С. 62–67.
33. Деревянко В. Н. Влияние нанодобавок на гидратацию гипсовых вяжущих / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко, В. Ю. Мороз // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків, 2018. – Вип. 178. – С. 88–97.

REFERENCE

1. Arai Y and Ysue T. *Crystal Structure of Gypsum*. Gypsum and Lime. 1979, no. 161, pp. 139-154.
2. Mchedlov-Petrosyan O.P. *Khimiya neorganicheskikh stroitelnykh materialov* [Chemistry of inorganic building materials]. Ed. 2, Moskva: Stroyizdat, 1988, 304 p. (in Russian).
3. Babushkin V.I., Matveev G.M. and Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Ed. 4, Moskva: Stroyizdat, 1986, 408 p. (in Russian).
4. Kondraschenko O.V. *Gipsovi budivelnI materialI pidvischenoi mltsnostI I vodostIykostI* (fiziko-himichni ta energetichni osnovi). *Avtoref. Diss* [Gypsum building materials of increased durability and water resistance (physico-chemical and energy bases) Author's abstract.]. *Kharkiv. nats. akad. misk. gosp-va* [Kharkiv National academy of urban economy]. Kharkiv, 2004, 23 p. (in Ukrainian).
5. Volzhenskiy A.V., Burov Yu.S., and Kolokolchikov V.S. *Mineralnyie vyazhuschie veschestva (tehnologiya i svoystva)* [Century. Mineral binders (technology and properties)]. Moskva: Stroyizdat, 1979, 476 p. (in Russian).
6. Kolbasov V.M., Leonov I.I. and Sulimenko L.M. *Tehnologiya vyazhuschih materialov* [Technology of binding materials]. Moskva: Stroyizdat, 1987, 432 p. (in Russian).

7. Volzhenskiy A.V. and Rozhkova K.N. *Struktura i prochnost dvuhgidrata, obrazuyushegosya pri gidratatsii poluvodnogo gipsa* [Structure and strength of two-hydrate formed during hydration of semi-aquatic gypsum]. *Stroitelnyie materialyi* [Construction materials]. 1972, no. 5, 26 p. (in Russian).
8. Bushuev N.N. *O strukturnyih osobennostyah polugidrata sulfata kaltsiya* [On the structural features of calcium sulfate hemihydrate]. *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Papers of Science Academy]. 1980, vol. 255, no. 5, pp. 1104–1109. (in Russian).
9. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. and Smirnova I.A. *O mehanizme deystviya dobavok – uskoriteley tverdeniya betona* [About the mechanism of action of additives - concrete hardening accelerators]. *Beton I zhelezobeton* [Concrete and reinforce concrete]. 1964, no. 6, pp. 282–285. (in Russian).
10. Ratinov V.B., Zabezinskiy Ya.I. and Rozenberg T.I. *Issledovaniya mehanizma tverdeniya gipsovyih vyazhuschih veschestv v prisutstvii dobavok* [Studies of the mechanism of hardening gypsum binders in the presence of additives]. *Doklady AN SSSR, Fizicheskaya himiya*. [Papers of the Academy of Sciences of the USSR, Physical chemistry]. 1956, vol. 109, no. 5, pp. 979–981. (in Russian).
11. Ushakov V.V. *Vyibor himicheskikh dobavok v sostave suhih stroitelnyih smesey* [The choice of chemical additives in the composition of dry construction mixtures]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitelstvo* [Industrial and Civil Construction]. 2003, no. 12, pp. 41–42. (in Russian).
12. Korovyakov V.F. *Gipsovyie vyazhuschie i ih primenenie v stroitelstve* [Gypsum binders and their use in construction]. *Rossiyskiy himicheskii zhurnal* [Russian chemical journal]. 2003, vol. XLVII, no. 4, pp. 18–25. (in Russian).
13. Fisher H.B., Krivenko P.V. and Sanitskiy M.A. *Sanitskiy Issledovanie protsessa stabilizatsii svoystv gipsovyih vyazhuschih* [Study of the process of stabilization of the properties of gypsum binders]. *Stroitelnyie materialyi i izdeliya* [Construction materials and products]. 2013, no. 1, pp. 3–6. (in Russian).
14. Belov V.V., Buryanov A.F., Yakovlev G.I., Petropavlovskaya V.B., Fisher H.B., Maeva I.S. and Novichenkova T.B. *Modifikatsiya struktury i svoystv stroitelnyih kompozitov na osnove sulfata kaltsiya* [Modification of the structure and properties of building composites based on calcium sulfate:]. Moskva: De Nova, 2012, 196 p. (in Russian).
15. Rera J. and Ambroise J. *New applications of calcium sulfoaluminate cement*. *Cement and Concrete Research*. 2004, vol. 34, iss. 4, pp. 671–676.
16. Chumak A.G., Derevyanko V.N., Petrunin S.Yu., Popov M.Yu. and Vaganov V.E. *Struktura i svoystva kompozitsionnogo materiala na osnove gipsovogo vyazhushego i uglerodnyih nanotrubok* [Structure and properties of the composite material based on gypsum binder and carbon nanotubes]. *Nanotehnologii v stroitelstve: nauch. Internet-zhurnal* [Nanotechnologies in construction: scientific Internet magazine]. 2013, no. 2, pp. 27–37. Available at http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2013.pdf.
17. Korolev E.V. *Nanotehnologiya v stroitelnom materialovedenii* [Nanotechnology in construction materials science]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of Moscow State Construction University]. 2017, vol. 12, iss. 7 (106), p. 711–717. (in Russian).
18. Paschenko A.A., Serbin V.P. and Starchevskaya E.A. *Vyazhuschie materialyi* [Binding materials]. Ed. 2, Kiev: Vischa shk., 1985, 43 p. (in Russian).
19. Potapova E. and Manushina A. *Influence of the modifying additives on properties of the gypsum cement-puzzolanic binder*. Ibaasil 19. Internationale Baustofftagung (Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 16-18 September 2015). Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2015, no. 2, pp. 675–683.
20. Belov V.V., Buryanov A.F. and Petropavlovskaya V.B. *Sovremennyye effektivnyie gipsovyie vyazhuschie, materialyi i izdeliya* [Modern effective gypsum binders, materials and products]. Tver': TGTU, 2007, 132 p.
21. Plugin A.A., Plugin O.A., Fisher H.B. and Shabanova G.N. *Increase of gypsum water resistance by mineral additives*. Weimarer Gipstagung, (Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 30-31 März 2011): Tagungsbericht. – Weimar.
22. Cheng Chong, Li Shuang, Thomas Arne, Kotov Nicholas A and Haag Rainer *Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications*. *Chemical Reviews*. 2017, vol. 117 (3), iss. 3, pp. 1826–1914. (in Russian).
23. Polak A.F., Babkov V.V. and Andreeva E.P. *Tverdenie mineralnyih vyazhuschih veschestv* [Hardening of mineral binders]. *Voprosy teorii* [Issues of theory]. Ufa: Bashk. kn. izd-vo, 1990, 216 p. (in Russian).
24. Babushkin V.I. Matveev O.P. and Mchedlov-Petrosyan G.M. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Ed. 4, Moskva: Stroyizdat, 1986, 408 p. (in Russian).
25. Fisher H.-B., Shlenkina S.S. and Garkavi M.S. *Issledovanie protsessa stareniya gipsovyih vyazhuschih* [Study of the aging process of gypsum binders]. *Stroitelnyie materialyi i izdeliya* [Construction materials and products]. *Magnitogor. gos. tehn. un-t im. G. I. Nosova*. [Magnitogorsk state technical university named after G. I. Nosova]. Magnitogorsk: MGTU, 2000, pp. 43–50. (in Russian).
26. Maeva I.S., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Buryanov A.F., and Pustovgar A.P. *Strukturirovanie angidritovoy matritsyi nanodispersnyimi dobavkami* [Structuring of the anhydrite matrix with nanodispersed additives]. *Stroitelnyie materialyi* [Construction materials]. 2009, no. 6, pp. 4–5. (in Russian).

27. Derevianko V.N., Kondratieva N.V., Sanitskiy N.V. and Hryshko H.M. *Investigation of nanomodified hemihydrate calcium sulfate hydration processes*. Meridian Ingeresc. 2016, vol. 4, pp. 37–41.
28. Derevianko V.M. Kondratieva N.V. and Hryshko H.M. *The effect of carbon nanotube additives on the structure and properties of calcium sulfate hemihydrates*. Visnik Odeskoi derzhavnoi akademi budivnitstva ta arhitektury [Bulletin of Odessa state academy of construction and architecture]. Odesa, 2018, iss. 71, pp. 89–93.
29. Derevyanko V.N., Chumak A.G. and Vaganov V.E. *Vliyanie nanochastits na protsessyi gidratatsii poluvodnogo gipsa Stroitelnyie materialy* [Construction materials]. 2014, no. 7, pp. 22–24. (in Russian).
30. Derevyanko V.N., Moroz L.V., Moroz V.Yu., Kushnerova L.A. and Grishko A.N. *Nanomodifitsirovannoe gipsovoe vyazhuschee* [Nano-modified gypsum binder]. *Stroitelstvo, materialovedenie, mashinostroenie* [Construction, material engineering, engineering]. *Pridnepr. gos. akad. str-va i arhitektury* [Pridneprovs'ka state academy of civil engineering and architecture]. Dnipro, 2017, no. 96, pp. 73–78. (in Russian).
31. Derevianko V., Kondratieva N. and Hryshko H. *Study of the impact and mechanism of gypsum binder hydration process in the presence of nanomodifiers*. French-Ukrainian Journal of Chemistry. Taras Shevchenko National University of Kyiv. 2018, vol. 6, no. 1, spec. iss. "Hydrogen energy: towards better materials for higher efficiency". pp. 92–100.
32. Derevyanko V.N. and Grishko A.N. *Vliyanie nanomodifikatorov na fiziko-mekhanicheskie svoystva gipsovyih vyazhuschih* [The influence of nano-modifiers on the physical and mechanical properties of gypsum binders]. *Visnyk Prydniprovskoi derzhavnoi akademii budivnitstva ta arhitektury* [Bulletin of Prydniprovs'ka academy of civil engineering and architecture]. Dnipro, 2017, no. 2 (227-228), pp. 62–67. (in Russian).
33. Derevyanko V.N. Hrishko A.N. and Moroz V.Yu. *Vliyanie nanodobavok na gidratatsiyu gipsovyih vyazhuschih* [The influence of nano-additives on the hydration of gypsum binders]. *Zbirnyk naukovykh prats Ukrainського derzhavnogo universitetu zaliznichnogo transport* [Bulletin of Ukraine state university of railway transport]. Kharkiv, 2018, iss. 178. pp. 88–97. (in Russian).

Рецензент: Савицький М. В., д-р техн. наук, проф.

Надійшла до редколегії: 24.03.2018 р.