

удк

Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, доктора техн. наук, В.А. КРУТИКОВ, канд. техн. наук, И.С. МАКАРОВА, бакалавр, Ижевский государственный технический университет; Р. МАЧЮЛАЙТИС, д-р техн. наук, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Литва); Х.-Б. ФИШЕР, проф., Bauhaus-Universität Weimar (Германия); А.Ф. БУРЬЯНОВ, канд. техн. наук, ВНИИСТРОМ им. П. П. Будникова (Московская обл.)

Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами

В настоящее время потребность в высокоэффективных теплоизоляционных материалах, применяемых для возведения многослойных ограждающих конструкций, обеспечивается цементными пенобетонами, имеющими ряд существенных недостатков. Безавтоклавные цементные пенобетоны и газобетоны обладают высокой стоимостью и низкой прочностью. Существенным недостатком пенобетонов в настоящее время является использование портландцемента в связи с его постоянным удорожанием.

Альтернативой портландцемента в композициях является ангидритовое вяжущее. Энергозатраты на его производство приблизительно в 12 раз ниже энергозатрат на изготовление такого же количества портландцемента и в 3 раза ниже затрат на изготовление строительного гипса [1]. При этом прочностные показатели ангидритового вяжущего сравнимы с портландцементом.

Ангидритовое вяжущее получают из природного ангидрита или техногенного отхода производства плавиковой кислоты – фторангидрита [2].

Ангидритовые вяжущие могут использоваться для выпуска различных изделий, так как потеря их прочности при увлажнении происходит значительно медленнее, чем у гипсовых вяжущих. Ангидритовое вяжущее используют в составах для устройства бесшовных полов, основы под линолеум, приготовления растворов, теплоизоляционных изделий [2, 3].

Для приготовления газобетона в качестве вяжущего использовали порошкообразный фторангидрит, соответствующий ТУ 5744-132-05807960–98. В качестве газообразователя применяли алюминиевую пудру. Используемый фторангидрит – порошкообразный отход производства ПО «Галоген» – содержит в своем составе более 92% безводного сульфата кальция CaSO_4 , осталь-

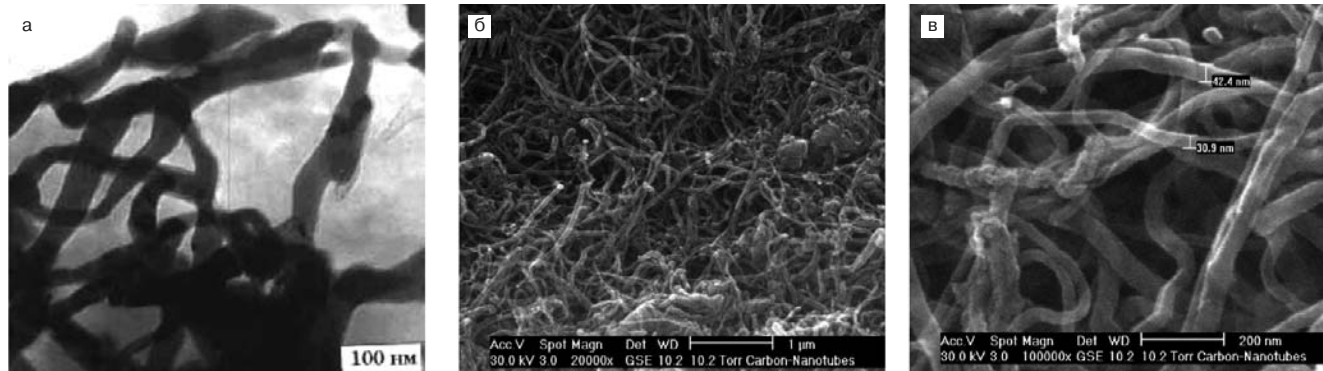


Рис. 1. Микроструктура нанодисперсных образований: *а* – из ароматических углеродов методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации; *б* – полученных каталитическим пиролизом

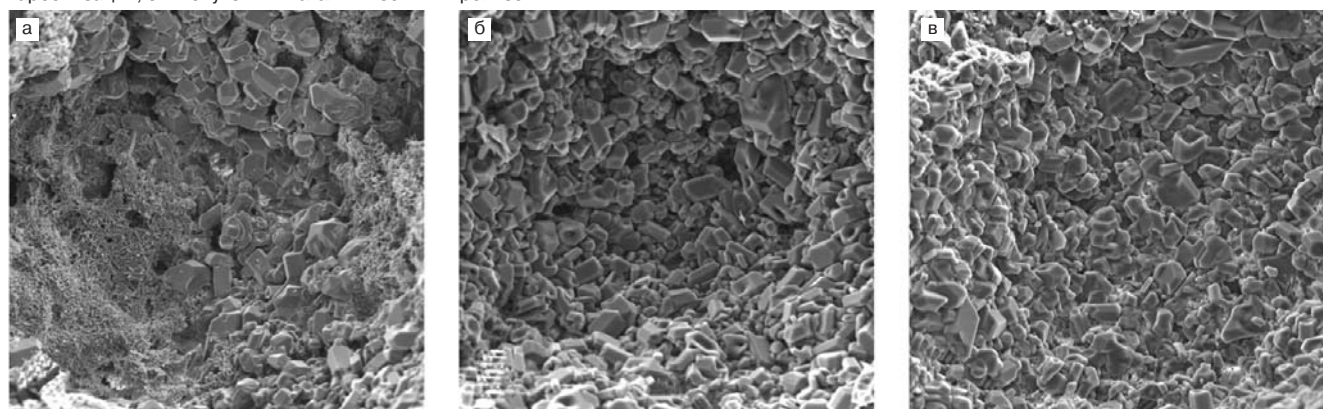


Рис. 2. Микроструктура поверхности стенок пор поризованной фторангидритовой композиции: *а* – контрольного образца без модифицирующих наносистем; *б* – модифицированного наносистемами, полученными методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации, заполненные атомами никеля; *в* – модифицированные нанотрубками, полученными каталитическим пиролизом

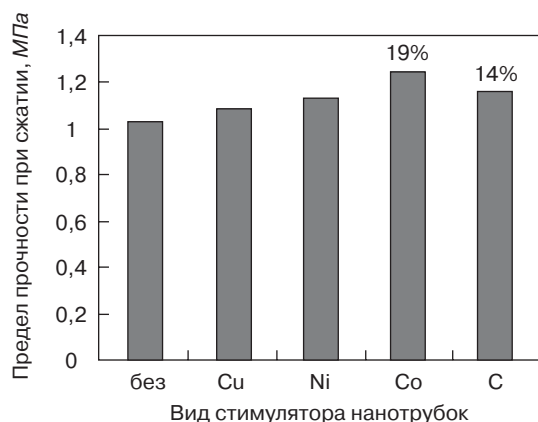


Рис. 3. Зависимость прочности поризованной фторангидритовой композиции от типа стимулятора, используемого при синтезе наносистем

ное – CaF_2 и CaCO_3 . Содержание алюминиевой пудры не превышало 0,2–0,3 % от массы матрицы [4].

Известно, что для повышения прочности и улучшения структуры пор в ячеистых бетонах возможна модификация состава углеродсодержащими наносистемами, при вводе которых возникает эффект армирования вяжущей минеральной матрицы [5].

Для улучшения структуры пор получаемого газобетона были использованы нанодисперсные образования двух видов. Использовались углеродные наносистемы, заполненные медью, кобальтом и никелем, получаемые методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации (рис. 1а) [6].

В качестве исходного углеродного материала использовали антрацен и фенантрен. В качестве активной среды использовали расплавы хлоридов алюминия, меди, кобальта, марганца, хрома с ультрадисперсными порошками соответствующих металлов. Также использовались углеродные нанотрубки «Таунит»*, полученные каталитическим пиролизом путем газофазного осаждения углеводородов (CH_4 , C_xH_y) на медных и никелевых катализаторах (рис. 1б, в) [7].

Содержание наночастиц в ангидритовой матрице не превышало 0,05% от массы матрицы, при этом достигалась структурная ориентация ангидритовой матрицы вокруг наночастиц с образованием плотного и прочного зародыша. Феномен сверхмалых концентраций наночастиц обусловлен чаще всего изменчивостью матрицы. Чем больше вероятных структур может принимать матрица, чем более она активна в своих изменениях, тем в большей степени она подвержена изменению при воздействии сверхмалых концентраций наноструктур.

При модифицировании газобетона углеродными наноструктурами происходит изменение микроstructures и улучшение его физико-технических характеристик. Как видно из рис. 2, структура газобетона становится плотнее, уменьшается перколяция стенок пор. Наличие углеродных наносистем в составе поризованной фторангидритовой композиции приводит к стабилизации его структуры (рис. 2б). Распределяясь в объеме поризованной фторангидритовой композиции, наносистемы играют роль центров направленной кристаллизации, что приводит, с одной стороны, к уменьшению перфорированности стенок пор материала, чем обеспечивается их непрерывность и сплошность (рис. 2б, в), а, с другой стороны, к появлению упрочняющей структурно-ориентированной надмолекулярной оболочки вокруг наносистем. При этом достигается повышение прочности поризованной фторангидритовой композиции (рис. 3) и снижение теплопроводности изделий на ее основе [8].

На рис. 3 приведена зависимость прочности поризованной фторангидритовой композиции от типа стимуля-

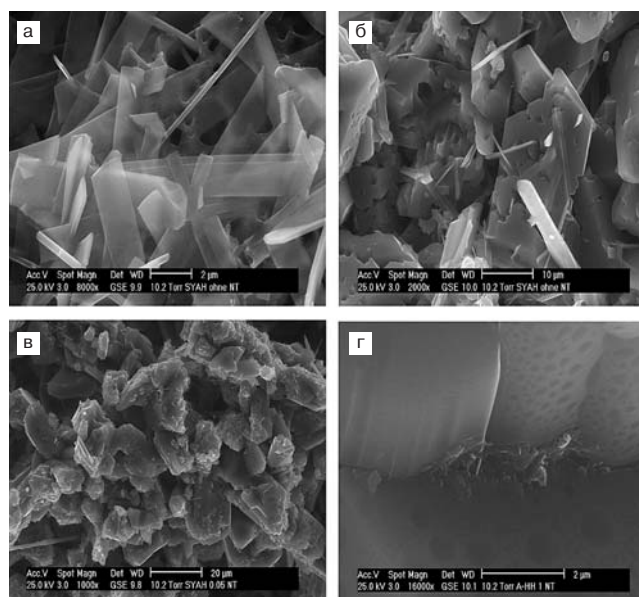


Рис. 4. Микроструктура поризованной фторангидритовой композиции: а, б – без добавления наносистем; в – с добавлением нанотрубок «Таунит»; г – вид межкристаллитной связи между кристаллами гипса

тора, используемого при синтезе. Применение наносистем приводит к повышению прочности поризованного фторангидрита. Прочность его повышается на 19% при использовании углеродных наносистем, полученных при стимуляции реакции дегидрополиконденсации атомами кобальта, и на 14% при использовании наносистем, полученных методом каталитического пиролиза.

Для исследования микроstructures поризованной фторангидритовой композиции (рис. 4а, б, в, г) был использован растровый электронный микроскоп с автономной электродной пушкой.

Анализ микроstructures поризованной ангидритовой композиции показал, что при введении углеродных наносистем меняется структура кристаллов гипса. Морфология кристаллов из пластинчатой (рис. 4а, б) трансформируется в ромбовидную с более плотной упаковкой кристаллов (рис. 4в), при этом наблюдается уменьшение дефектности самих кристаллов. Уплотнению структуры и повышению прочности материала способствует упрочнение межкристаллитных связей кристаллов гипса (рис. 4г).

Дифференциально-термический анализ поризованной фторангидритовой композиции (рис. 5а, б) показал, что при подъеме температуры до 350°C изменение линий TG, DTA и DTG в контрольной и модифицированной

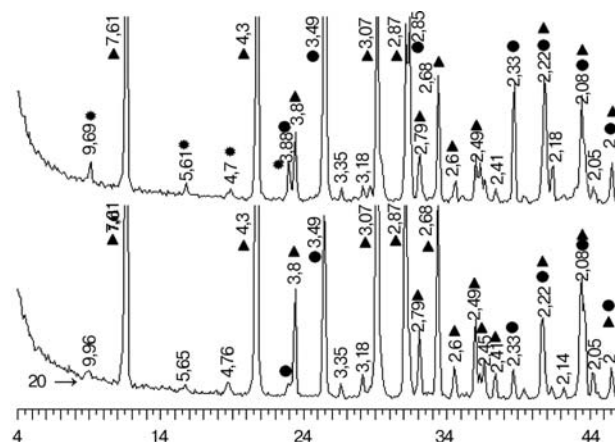


Рис. 6. Рентгенограммы поризованной фторангидритовой композиции: а – без модифицирующих наносистем; б – с добавлением 0,05 % наносистем (● – ангидрит, ▲ – двуводный гипс, ✱ – этtringит)

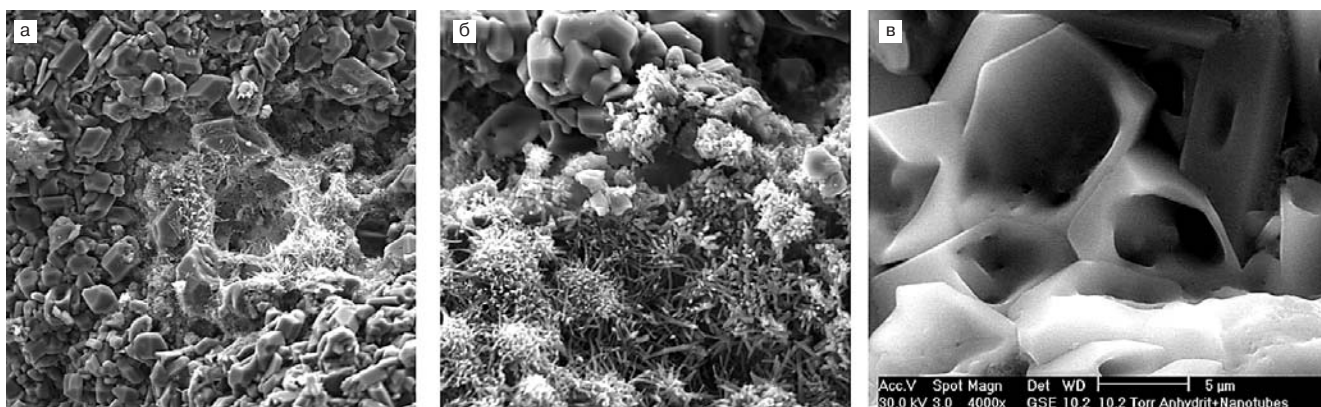


Рис. 7. Микроструктура поризованной фторангидритовой композиции: а – общий вид пор; б – фрагмент стенки поры, покрытый этtringитом; в – кристаллогидратные новообразования из гипса на поверхности пор

композиции идет практически одинаково. При достижении температуры 380°C, на спектре модифицированной нанотрубками композиции отмечено снижение интенсивности экзотермического пика (рис. 5б), соответствующего, согласно [9], перестройке структуры с образованием нерастворимого ангидрита, что позволяет говорить о снижении содержания ангидрита в модифицированной композиции вследствие улучшения гидратации.

Результаты дифференциально-термического анализа подтверждаются данными рентгенофазового анализа поризованной фторангидритовой композиции (рис. 6). Отмечено стимулирующее действие модифицирующих наносистем на гидратацию сульфата кальция. В спектре поризованного фторангидрита с добавкой наносистем (рис. 6б) линии сульфата кальция ($d_{\alpha} = 3,88; 3,49; 2,85; 2,33 \text{ \AA}$) существенно снизились, что позволяет говорить об интенсификации процессов взаимодействия ангидрита с водой с образованием двухводного гипса. Кроме того, снижается содержание этtringита в структуре композиции, модифицированной наносистемами (рис. 6а).

Анализ микроструктуры показал наличие на поверхности пор новообразований двух типов. Поверхность пор может быть покрыта волокнистыми образованиями, которые, судя по данным микроанализа и характерной морфологии, можно отнести к этtringиту (рис. 7а, б). Значительный интерес вызывают кристаллические образования на основе двухводного гипса, имеющие вогнутую поверхность граней (рис. 7в).

Вероятно, формирование кристаллов происходит из аморфной фазы, при этом наносистемы служат подложкой для формирующихся кристаллов гипса. При этом наносистемы, не полностью свернувшиеся в углеродные нанотрубки в процессе их синтеза, являются основой для кристаллогидратных новообразований вогнутой формы с полостями внутри кристаллов.

Таким образом, использование модифицирующих добавок в виде углеродных наносистем при приготовлении поризованной фторангидритовой композиции позволяет повысить физико-механические свойства изделий на ее основе, улучшить теплофизические характеристики поризованной фторангидритовой композиции за счет снижения ее теплопроводности. Отмечено, что

при введении углеродных наносистем в поризованные фторангидритовые композиции достигается активация гидратации ангидрита, происходит повышение прочности композиций, улучшение однородности и стабильности пор.

Список литературы

1. Второв Б., Фишер Х.-Б. Влияние активаторов твердения на свойства ангидритовых вяжущих // Материалы Второго международного научно-технического семинара «Нетрадиционные технологии в строительстве». Томск. ТАСУ, 2001. С. 371–376.
2. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. М.: Промстройиздат, 1954. 93 с.
3. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: Вища школа, 1975. 444 с.
4. Селезнев Г.Я. Возможность использования гипсо-державшего отхода производства в получении ячеистого бетона. Пермь: ППИ. 1987. С. 119–120.
5. Yakovlev G.I., Kerien Ja., Plechanova T.A., Krutikov V.A. Nanobewehrung von Schaumbeton // Beton- und Stahlbetonbau. Vol. 102. Is. 2. 2007. S. 120–124.
6. Бабушкина С.Н., Кодолов В.И., Кузнецов А.П., Николаева О.А., Яковлев Г.И. Способ получения углерод-металлсодержащих наноструктур. Патент РФ на изобретение № 216999. Оpubл.: БИ. 2001. № 18.
7. Ткачев А.Г. Производство и использование углеродного наноструктурного материала «Таунит» // Тезисы докладов Всероссийской конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2007. С. 98.
8. Кузьмина И.С., Яковлев Г.И., Плеханова Т.А., Фишер Х.-Б., Керене Я. Фторангидритовые композиции с ультрадисперсными модификаторами // Материалы III Всероссийского семинара с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». Тула. 2006. С. 182–188.
9. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: Справ. пособие. М.: Стройиздат, 1994. 584 с.