

УДК 666.913

И.С. МАЕВА, магистр, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, доктора техн. наук, Ижевский государственный технический университет; А.Ф. БУРЬЯНОВ, канд. техн. наук, ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова; А.П. ПУСТОВГАР, канд. техн. наук, Московский государственный строительный университет

Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками

Изучение механизма структурообразования вяжущих на основе ангидрита с использованием модельных систем представляет теоретический и практический интерес, так как анализ кристаллизации новообразований при модификации их нанодисперсными добавками позволит управлять процессами получения ангидритовых материалов с оптимальными свойствами.

Гидратацию ангидрита можно представить процессом растворения ангидрита за счет адсорбции воды на поверхности тонкомолотых частиц с последующим разрывом химических связей CaSO_4 . Морфология и структура новообразований во многом определяется наличием центров кристаллизации для пересыщенного раствора двуводного гипса и значением водородного показателя среды.

В частности, принимается [1], что активирующее влияние добавок извести, каустического доломита и других малорастворимых соединений, имеющих кристаллохимическое подобие с гипсом, заключается в том, что частицы добавок служат центрами кристаллизации, способствующими быстрому выводу пересыщенного раствора дигидрата, образующегося при гидратации ангидрита из состояния равновесия с выделением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осадок, вследствие чего пересыщение снижается и создаются условия для растворения новых порций ангидрита.

Теоретическая возможность образования различных структур в за-

висимости от значения водородного показателя среды и природы тонкодисперсного наполнителя, исследованная с помощью программы HyperChem Release 6, показала возможность получения структур с различной морфологией кристаллов — от волокнистой до традиционной, из блоков пластинок [2]. При повышенных значениях pH отмечалась возможность формирования аморфной структуры новообразований. Экспериментальные исследования структуры гипсоцементно-пуццолановых вяжущих подтверждают возможность управления морфологией новообразований в формирующейся гипсовой матрице [3].

Потенциальные возможности управления этим процессом могут быть реализованы нанодисперсными добавками, модифицирующими первичные метастабильные структуры. В работе [4] приведены данные об упорядоченности структуры матрицы в граничном слое по поверхности нанодисперсного модификатора и отмечается образование структурированной оболочки на его поверхности. При определенном содержании наполнителя осуществляется фазовый переход вяжущей матрицы из объемного состояния в пленочное, формируются граничные слои, структура матрицы в которых наследуется в соответствии со структурой нанодисперсной модифицирующей добавки.

Модификация ангидритовой матрицы достигалась введением многослойных углеродных нанотру-

бок Graphistrength™ фирмы Arkema (рис. 1, а), которые имеют 10–15 слоев трубок с внешним диаметром 10–15 нм, длиной 1–15 мкм со средней плотностью 50–150 кг/м³ [5].

Гранулы, включающие многослойные углеродные нанотрубки, предварительно обрабатывались в ультразвуковом диспергаторе с добавлением жидкого пластификатора СП-1. Применение ультразвукового диспергатора с кавитационным эффектом позволяет разделить исходные нанотрубки на фрагменты со средним размером частиц 180 нм (рис. 1, б), которые создают устойчивую дисперсию взвешенных в воде частиц.

Использование для затворения ангидритового вяжущего полученной дисперсии коренным образом изменяет механизм кристаллизации за счет структурной организации новообразований в твердеющей ангидритовой матрице. Отсутствие модифицирующих нанодисперсных добавок в составе гидратирующей ангидритовой матрицы сопровождается кристаллизацией двуводного гипса с формированием традиционных по форме крупных пластинчатых кристаллов (рис. 2, а). Уже на ранней стадии гидратации ангидрита наблюдается ускорение кристаллизации гипса на поверхности нанодисперсных частиц с формированием кристаллов различной морфологии (рис. 2, б).

Введение углеродных наносистем способствует структурированию воды с изменением водородного показателя среды [6]. Для усиления эффекта влияния pH среды на

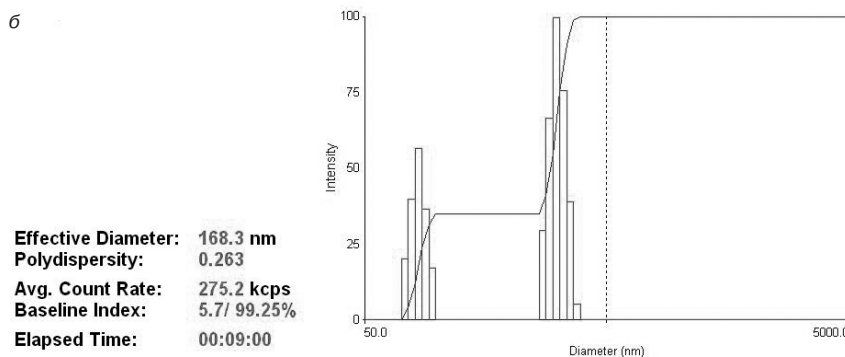
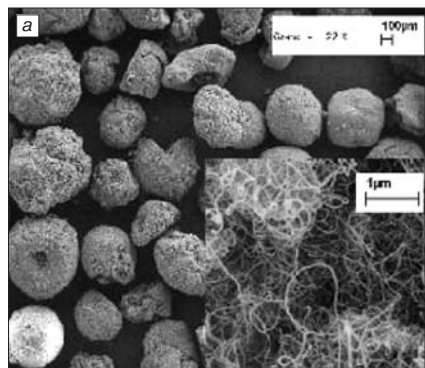


Рис. 1. Общий вид нанотрубок Graphistrength™ [5]; а — распределение по размерам после диспергации в ультразвуковом поле б

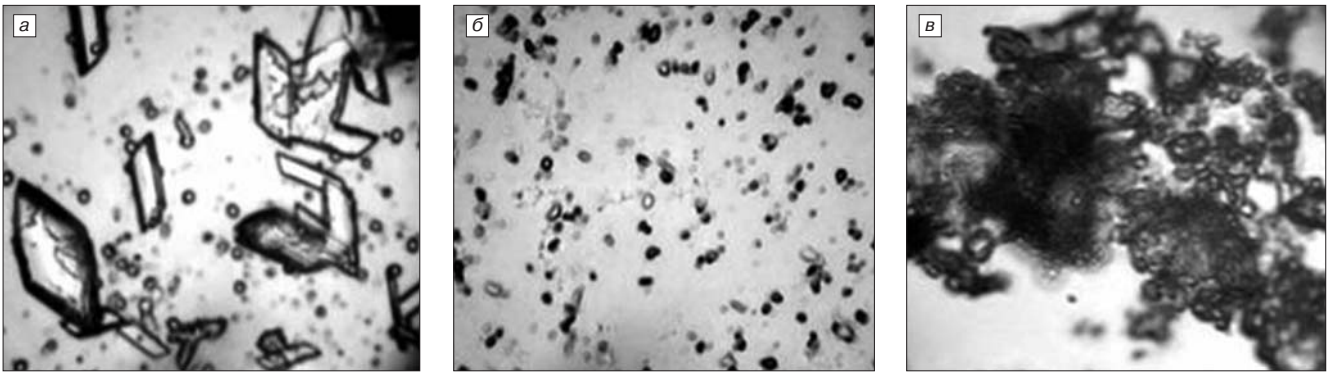


Рис. 2. Микроструктура кристаллов гипса при 400-кратном увеличении: а – без нанодисперсных добавок; структурирование кристаллов по поверхности диспергированных углеродных нанотрубок Graphistrength™; б – на начальном этапе гидратации; в – в конце гидратации при значении pH = 10,85

структуру кристаллогидратных новообразований использовалась ионизированная вода с водородным показателем среды 10,85, получаемая на установке для электролиза воды. Введение углеродных нанотрубок, диспергированных в ультразвуковом поле, приводило к образованию мелкокристаллической структуры по поверхности нанотрубок (рис. 2, в).

Морфология новообразований существенным образом влияет на конечную структуру кристаллогидратных новообразований. Как видно на рис. 3, а, без введения модифицирующей добавки образуется слабосвязанная структура кристаллов с большим количеством микропор.

Введение углеродных нанотрубок в ангидритовую матрицу приводит к формированию новообразо-

ваний протяженных упорядоченных структур с плотной упаковкой кристаллогидратов (рис. 3, б).

Наличие подобной структуры в ангидритовой матрице приводит к существенному повышению прочности затвердевшего материала. Как видно из рис. 4, оптимальное содержание углеродных нанотрубок при этом составляет 0,0024% от массы исходного ангидрита. В сравнении с контрольным образцом отмечается 3-кратное увеличение прочности при сжатии.

В работе [7] приводятся данные, подтверждающие влияние изменения морфологии на прочность и водостойкость изделий на основе ангидритовых и гипсовых вяжущих.

Таким образом, анализ структуры модифицированной углеродными нанотрубками ангидритовой вя-

жущей матрицы показал интенсификацию процессов гидрато- и структурообразования ангидритового вяжущего, формирование структуры ангидритового вяжущего с образованием упорядоченных структур с плотной упаковкой кристаллогидратов, обладающих повышенной плотностью и прочностью.

Список литературы

1. Kudyakow A., Anikanowa L. Fluorahydratbindemittel für die Herstellung von Baumaterialien // In 14. Internationale Baustofftagung «Ibausil». Tagungsbericht-Band 1. Weimar, 2000. S. 269–275.
2. Jakowlew, G.; Lasis, A.; Kolodov, V.; Rats, Y. Strukturmit der ionisiertem Wasser angemachten Gipsashekompositionen / 13 Internationale Baustofftagung 2, Weimar, 1997. S. 461–468.
3. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. М. Стройиздат, 1984. 257 с.
4. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Крутиков В.А., Макарова И.С., Керене Я., Фишер Х.-Б., Бурьянов А.Ф. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами // Строит. материалы. 2008. № 3. С. 70–72.
5. Bordere S., Corpart J.M., Bounia NE. El, Gaillard P., Passade-Boupat N., Piccione P.M., Plée D. Industrial production and applications of carbon nanotubes/ Arkema, Groupement de Recherches de Lacq, www.graphistrength.com.
6. Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня. Автореф. дис. канд. техн. наук. СПб., 2009.
7. Sergejus Gaiducis, Romualdas Maciulaitis, Antanas Kaminskas Eco-balance features and significance of hemihydrate phosphogypsum reprocessing into gypsum binding materials / Journal of civil engineering and management № 15(2), 2009. S. 205–213.

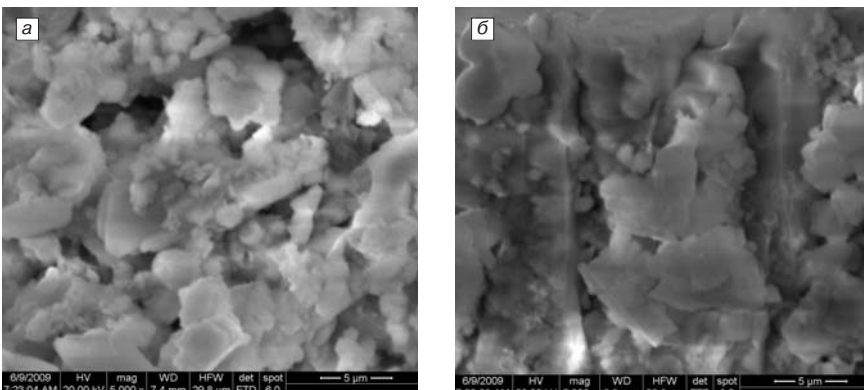


Рис. 3. Микроструктура ангидритовой матрицы: а – без модифицирующих углеродных нанотрубок; б – с применением диспергированных углеродных нанотрубок Graphistrength™

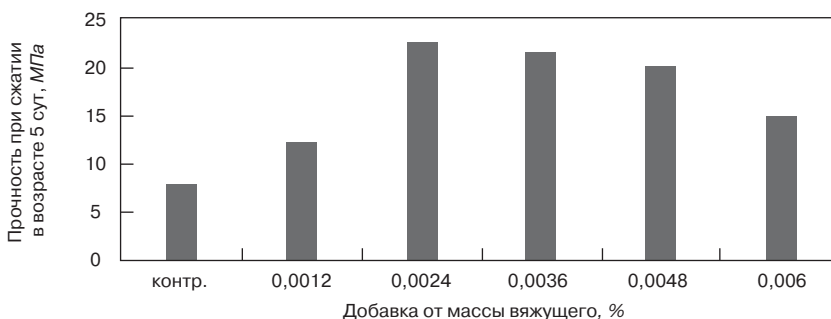


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии ангидритовой матрицы от содержания углеродных нанотрубок в возрасте 5 сут