

**В.В. БЕЛОВ, А.Ф. БУРЬЯНОВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ,
В.Б. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ, Х.-Б. ФИШЕР, И.С. МАЕВА,
Т.Б. НОВИЧЕНКОВА**

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

Монография

Москва 2012

УДК 691-4
ББК 38.3
Б 92

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. В.Ф. Коровяков (ГУП «НИИМОССТРОЙ»)
д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (Магнитогорский государствен-
ный технический университет им. Г.И. Носова)
д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (Гульский государственный уни-
верситет)

**Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б.,
Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б.**

**Модификация структуры и свойств строительных композитов
на основе сульфата кальция:** монография // под общей редакцией А.Ф.
Бурьянова. - Москва: Изд-во Де Нова, 2012. - 196 с.

Рассматриваются современные эффективные вяжущие и материалы на основе сульфата кальция для строительства. Особое внимание уделено связи структуры и свойств гипсовых материалов и изделий, а также целенаправленному созданию гипсовых строительных материалов, изделий и конструкций с заданными структурой и свойствами в результате использования оптимальных технологических процессов, применения ультра- и нанодисперсных добавок.

Показаны механизмы структурообразования дисперсных систем двухводного техногенного гипса, базирующиеся на зависимости растворимости гипса от размера контактирующих частиц. Обоснована возможность получения гипсовых композиционных строительных изделий методом полусухого прессования на основе гипсосодержащих отходов керамических производств. Излагаются перспективы развития гипсовых строительных материалов с точки зрения использования техногенных вторичных ресурсов, местного сырья при их получении, снижения энергоемкости и повышения качества.

Монография может быть полезна студентам, аспирантам строительного и строительного-технологического профилей, научным сотрудникам и специалистам в области строительного материаловедения и производства строительных материалов.

ISBN 5 93536 083 7



© Российская гипсовая ассоциация
© Коллектив авторов

ВВЕДЕНИЕ

Светлой памяти

Анны Васильевны Герронской посвящается...

Производство эффективных строительных материалов и изделий, отвечающих современным требованиям по экологичности, основным физико-механическим характеристикам, доступности и стоимости, – важная и нерешенная в полном объеме задача строительства и промышленности строительных материалов. Ориентация политики государства на малоэтажное строительство требует привлечения в строительную индустрию таких современных материалов и технологий их производства, которые бы позволили существенно сократить использование материальных и топливно-энергетических ресурсов при максимальном использовании местного сырья и отходов.

Гипсовые материалы отвечают всем современным требованиям: по огнестойкости, звукопоглощению, по экологической оценке требованиям Международных стандартов ИСО 14000, учитывающих все этапы жизненного цикла изделия, начиная от добычи сырья и кончая утилизацией, а также нормам Киотского договора, не требуют больших трудо- и энергозатрат, времени, сложного технологического оборудования, могут изготавливаться широкой номенклатуры и функционального назначения. Все это позволяет отнести гипс к востребованным современным эффективным материалам [1-4].

Однако есть факторы, сдерживающие развитие технологий получения строительных материалов на основе гипса [1,3,5]. В России складывается критическое положение с обеспечением гипсового производства качественным природным сырьем. Не каждый регион имеет месторождения гипсового камня, что вынуждает привозить сырье или готовое вяжущее из других областей, а это связано с большими транспортными затратами. Кроме того, даже в тех районах, где имеются запасы природного гипса, оно не всегда отвечает требованиям по качеству [2,3]. Месторождения требуют сегодня модернизации, реконструкции, что связано с большими капитальными вложениями. Поэтому вовлечение высококачественных техногенных гипсосодержащих отходов химической [7,8], топливной [9], керамической [1,6], фаянсовой и других отраслей промышленности в виде синтетического гипса, к которому можно отнести химический гипс – побочный продукт химических производств и гипс, получаемый при десульфуризации отходящих газов ТЭС, а также регенерируемые гипсовые изделия, например, отработанные формы для литья, в производство строительных материалов и изделий является насущной проблемой сегодняшнего дня [2].

Наряду с необходимостью увеличения объема выпуска гипсовых

материалов и изделий, основной задачей стало повышение качества гипсовой продукции, ее прочности, водостойкости, что значительно расширяет область применения гипсовых материалов в строительной отрасли.

Для решения этих непростых задач необходимо совершенствовать существующие технологии и разрабатывать новые принципы получения гипсовых изделий как на основе гипсовых вяжущих, так и из гипсовых отходов промышленности по энергосберегающим малоотходным технологиям, позволяющим обеспечить широкие слои населения дешевыми, безопасными, качественными и долговечными материалами.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам профессору, д-ру техн. наук В.Ф. Коровякову, профессору, д-ру техн. наук М.С. Гаркави, профессору, д-ру техн. наук А.А. Трещеву за ценные замечания и пожелания при подготовке монографии к печати.

ГЛАВА 1. ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Обожженная гипсовая порода является традиционным минеральным вяжущим веществом, которое известно человечеству уже несколько тысяч лет, использование которого в качестве отделочного, штукатурного гипса начато в XIII в. Благодаря полезным свойствам, невысоким экономическим затратам и гарантированной в будущем сырьевой ситуации это вяжущее средство применяется все шире не только для отделочных работ, но и в новых формах (связанные гипсом строительные материалы, объемные строительные элементы). Минеральные вяжущие на основе сульфата кальция производят на основе как сырья природного происхождения (месторождения гипсовой породы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидритовой породы CaSO_4), так и, во все возрастающей мере, побочных гипсосодержащих продуктов промышленного производства, например синтетического гипса, который получается при производстве фосфорной кислоты или очистке дымовых газов от SO_3 , и синтетического ангидрита – побочного продукта производства фтористоводородной кислоты. Важную роль играет гипс, полученный при очистке дымовых газов от SO_3 (десульфуризация отходящих газов ТЭС) [9].

В настоящее время в мире ежегодно добывается около 100 млн. т гипсовой породы, одновременно в качестве побочных продуктов производится около 150 млн. т синтетического гипса, из этого количества – больше 100 млн. т химического гипса, прежде всего, фосфогипса, около 35 млн. т гипса в результате очистки дымовых газов от серы. Многочисленными исследованиями доказана ресурсная ценность отходов и побочных продуктов промышленности. Их ежегодное количество в нашей стране составляет по разным оценкам от 2,4 до 3,4 млрд. т, а индустрия их утилизации, вторичной переработки и использования практически не развита [3].

Мировое производство обожженного гипса составляет около 70 млн. т, причем 60% (40 млн. т) производят из природного гипса и 40% (около 30 млн. т) – из синтетического гипса и относящихся к нему регенерируемых гипсовых изделий. При этом свыше 90% используемого в гипсовой промышленности синтетического гипса составляет гипс, получаемый при десульфуризации отходящих газов ТЭС, и лишь незначительная часть химического гипса используется в качестве сырья для гипсовых вяжущих. В будущем эти материалы все больше будут использоваться как сырьевая база. Высокое производство гипсовых вяжущих имеют США, Франция, Англия, Испания (55-75 кг на душу населения), а также Италия и Германия (35 кг на душу населения). В этих странах доля гипсовых вяжущих в общем объеме производства вяжущих материалов (цемент, строительная известь, гипсовые вяжущие) составляет свыше 4-10%. Большой расход гипсовых вяжущих обусловлен, прежде всего, массовым производ-

ством гипсокартонных плит, а в Германии, кроме того, традиционно широким применением гипсовой штукатурки [4].

Следует иметь в виду, что большое количество гипсовой породы и фосфогипса используется в цементной промышленности в качестве регулятора сроков схватывания.

Гипсовые вяжущие находят все более широкое применение благодаря относительно невысокой энергоемкости производства и ценным строительным свойствам. По химическому составу гипс нетоксичен, при его переработке не выделяется в окружающую среду CO_2 .

Международная тенденция развития заключается в усиливающемся использовании синтетического гипса как побочного продукта различных промышленных производств и смесей гипса с ангидритом; модифицировании свойств гипсовых вяжущих посредством химических добавок, включая гидравлические вещества; уменьшении водопотребности (добавка ангидрита); изготовлении пеногипсовых изделий; использовании легких заполнителей; улучшении качества гипсовых изделий (например, гидрофобизацией) [4].

Сульфат кальция встречается в природе в виде больших залежей гипсовой и ангидритовой породы, которые чаще разрабатываются карьерным способом и реже шахтным. Гипсовая порода, особо чистая и хорошо окристаллизованная форма которой называется также алебастром и селенитом, относится к осадочным породам Пермского, триасового и третичного периодов.

Вяжущие на основе сульфата кальция (гипсовые и ангидритовые) – это неорганические минеральные порошкообразные вяжущие вещества, которые минимум на 50% по массе состоят из продуктов дегидратации дигидрата сульфата кальция, к которым для варьирования определенных свойств могут добавляться различные вещества. Вяжущие на основе сульфата кальция изготавливаются из гипсовой породы или других, богатых сульфатом кальция побочных продуктов или отходов химического производства путем соответствующей термической обработки и размола [4]. Если гипсовое или ангидритовое вяжущее производится из побочных продуктов или отходов производства, то требуется дополнительная очистка его от вредных примесей, часто сопряженная с дополнительными затратами. При затворении водой вяжущие на основе сульфата кальция твердеют в зависимости от фазового состава более или менее быстро.

Возможность изготовления из гипсовой породы или побочных продуктов промышленного производства (табл. 1.1) минерального гипсового или ангидритового вяжущего [3, 4, 6] основывается на том, что при нагревании (технически – при обжиге или варке) происходит дегидратация гипса (удаление воды).

При нормальной температуре окружающей среды этот обожженный гипс в виде разрыхленного порошка способен вновь поглощать воду,

образуя компактную, подобную гипсовой породе массу (гипсовый камень). Ангидритовое вяжущее твердеет с достаточной для строительных целей скоростью только в том случае, когда к нему добавляются активаторы твердения в виде добавок, возбуждающих и ускоряющих кристаллизацию (см. п. 1.6).

Таблица 1.1. Получение вяжущих на основе сульфата кальция

Происхождение	Исходный материал, название		Переработка в вяжущее	
	Обычное	Химическое	Дегидратация	Примечания
Природные месторождения	Гипсовая порода (гипс)	Дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Обжиг: в варочных котлах, автоклавах, вращающихся печах, спекательных решетках, помольно-сушильных установках, во взвешенном слое	После обжига готовое вяжущее
	Ангидритовая порода	Сульфат кальция CaSO_4	Отсутствует	Тонкий помол, добавка активаторов твердения
Побочные продукты промышленного производства	Синтетический гипс (химический гипс), например фосфогипс	Дигидрат сульфата кальция	Обжиг в варочных котлах (автоклавах), варка в растворе CaCl_2 Обжиг в обычных агрегатах (см. выше)	Очистка, перекристаллизация
	Гипс - продукт очистки дымовых газов	Гидратированный сульфат кальция	Отсутствует	Продукт очистки дымовых газов от серы
	Синтетический ангидрит, например, фторангидрит	Сульфат кальция		Очистка, добавка активаторов твердения

Первоначально вяжущие на основе сульфата кальция подразделялись и назывались по цели их применения, например, штукатурный гипс (Futzgips), отделочный гипс (Stuckgips), гипс для выполнения монолитных полов (Estrichgips). Название Alaungips (AG), или квасцовый гипс (другие названия: мраморный гипс, или цемент Кина), указывает на способ получения.

По сравнению с другими минеральными вяжущими вяжущие на основе сульфата кальция имеют несколько особенностей. Они характеризуются: короткими сроками схватывания и, следовательно,

быстрым технологическим процессом; хорошей формуемостью и удобоукладываемостью, равномерностью изменения объема при твердении и отсутствием необходимости уплотнения; образованием благоприятной пористой или капиллярной структуры, позволяющей регулировать влажность (положительное влияние на микроклимат в помещении), незначительной плотностью и, как следствие, повышенной теплоизоляционной способностью; высокой огнестойкостью; благоприятным поведением при высыхании, низкой равновесной влажностью; хорошей обрабатываемостью; небольшими производственными затратами (несмотря на довольно большие количества используемого в строительных элементах гипса, энергетические затраты на подготовительной стадии в этом случае существенно ниже, чем для цементобетонных элементов, в большей степени это относится к сравнению с кладочным кирпичом).

Следует обращать особое внимание на следующие неблагоприятные свойства вяжущих на основе сульфата кальция:

- большое капиллярное водопоглощение;
- высокая водопотребность при затворении;
- ползучесть затвердевшего вяжущего;
- специальное оформление технологического процесса в случае тонких строительных элементов.

Около трети мирового производства вяжущих на основе сульфата кальция составляет так называемый многофазный гипс с зерновым составом: примерно 25% по массе фракций > 200 и до 1000 мкм и 75% по массе < 200 мкм. Он содержит β-полугидрат и ангидрит III в количестве от 30 до 60% по массе, а также ангидрит II с температурой образования от 300 до 700°C и выше. Многофазный гипс получают в результате смешивания высоко- и низкообжигового гипса в современных установках. Регулируя соотношение отдельных фаз, достигают желательных свойств, например сокращения начала и удлинения конца схватывания, которые могут модифицироваться и далее в нужном направлении посредством введения добавок.

1.1. Дегидратация гипса и модификации сульфата кальция

Дегидратация измельченной или молотой гипсовой породы для получения гипсового вяжущего осуществляется в зависимости от желательного конечного продукта различными технологическими способами в высокопроизводительных установках: варочных котлах, вращающихся печах, циклонных теплообменниках, на спекательных решетках. Регулируя температуру обжига, получают гипсовые вяжущие, отличающиеся строительно-техническими свойствами. Степень дегидратации двуводного гипса зависит от температуры и длительности тепловой обработки, а также от давления водяных паров.

В зависимости от температуры и длительности процесса образуются различные обедненные водой формы или безводная форма обожженного гипса. В системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ согласно стехиометрическому составу существуют: дигидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; ангидрит CaSO_4 . Ангидрит существует в трех формах: III, II и I; полугидрат и ангидрит III имеют каждый по две модификации: α - и β -полугидрат и α - и β -ангидрит III, причем существует разница в их энергетической природе, обусловленная также различной степенью дисперсности. Фазовый состав определяется условиями дегидратации (среди прочего температура, содержание водяного пара, давление, степень дегидратации). Дегидратация дигидрата до полугидрата связана с полной перестройкой кристаллической решетки от моноклинной до ромбической симметрии. Термические превращения двухводного гипса могут быть представлены схемой (рис. 1.1).

При 105-135°C двухводный гипс сравнительно быстро теряет кристаллизационную воду и переходит в полугидрат. С дальнейшим повышением температуры гипс постепенно превращается в безводную модификацию – обезвоженный полугидрат, который, в свою очередь, переходит в растворимый ангидрит (ангидрит III или AIII). α -полугидрат образуется в результате тепловой обработки гипсового камня при температуре выше 100°C в среде насыщенного пара, а также при кипячении его в растворах солей. Отщепляемая вода удаляется из гипса в жидком состоянии и не вызывает разрыхления или разрушения зерен, что обеспечивает плотную упаковку и гладкий рельеф поверхности кристаллов α -полугидрата. β -полугидрат получают, если вода при дегидратации выходит в виде пара, что приводит к сильному механическому диспергированию зерен, образованию шероховатого, «изъеденного» рельефа поверхности. Его кристаллы тем мельче, чем ниже давление водяного пара и выше температура. Структурные отличия заметно отражаются на свойствах α - и β -модификаций полуводного гипса. β -полугидрат характеризуется повышенной растворимостью в воде, большей скоростью гидратации, для получения подвижного гипсового теста он требует большего количества воды (50-70% массы гипса), для α -полугидрата достаточно 30-45% воды.

При переходе полугидратов в обезвоженные полугидраты тип кристаллической решетки не меняется, однако резко снижается степень ее упорядоченности, и в результате водопотребность возрастает на 5-6%. При воздушном хранении обезвоженные полугидраты легко поглощают влагу и превращаются в водные полугидраты, поэтому некоторые исследователи отрицают существование α - и β -обезвоженных полугидратов как отдельных модификаций.

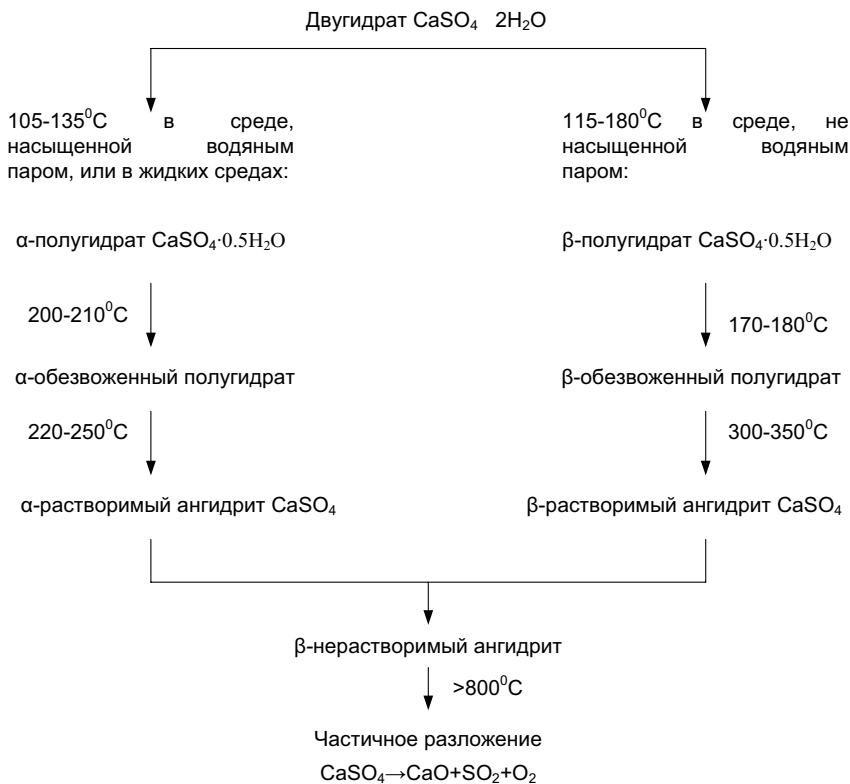


Рис. 1.1. Дегидратация двухводного гипса при различных температурах

Переход обезвоженных полугидратов в растворимые ангидриты сопровождается перестройкой моноклинной кристаллической решетки в ромбическую. Растворимый ангидрит отличается высокой удельной поверхностью и пористостью, поэтому требует воды на 25-30% больше, чем полугидраты, и создает камень меньшей прочности. При тепловой обработке гипсового камня следует избегать образования растворимого ангидрита.

Начиная с 400°C растворимый ангидрит переходит в нерастворимый (ангидрит II или АII), «намертво» обожженный, который почти совсем не схватывается. Этот переход происходит без изменения кристаллической решетки, но сопровождается интенсивным снижением удельной поверхности и соответственно уменьшением водопотребности, удлинением сроков схватывания и продолжительности твердения вяжущего. Этот ангидрит способен твердеть только при добавлении

активаторов. В качестве таковых служат сульфаты калия, натрия, цинка или алюминия в количестве 3% по массе, а также портландцемент или оксид кальция в количестве 5% по массе.

Выше 700°C начинается термическое разложение сульфата кальция: $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$. Начинается частичная диссоциация серноокислого кальция, и в составе продукта обжига появляется свободная известь. Образующийся в результате ангидрит I содержит наряду с CaSO_4 оксид кальция и известен под названием эстрихгипс, который снова приобретает способность схватываться и твердеть.

В зависимости от вида сырья, режима обжига и других факторов кристаллы каждой модификации сульфата кальция могут в известных пределах отличаться друг от друга формой, размером и свойствами. В целом все известные модификации сульфата кальция имеют три типа кристаллических решеток: двухводного гипса, полугидрата и ангидрита. Их общий структурный элемент – цепочки $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Ca} - \text{SO}_4$. При обезвоживании полугидрата ионы в них преимущественно сохраняют свою ориентацию, но в то же время смещаются перпендикулярно или параллельно направлению цепочек. При обезвоживании двуводного гипса до полугидрата или растворимого ангидрита расстояние между ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} несколько увеличивается, а при образовании нерастворимого ангидрита уменьшается. Продукт тепловой обработки практически представляет собой смесь отдельных фаз системы $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

1.2. Сырье для производства вяжущих на основе сульфата кальция

Основное сырье для производства гипсовых и ангидритовых вяжущих – гипсовый камень или природный двухводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с теоретическим химическим составом, %: 32,56 CaO; 46,51 SO_3 ; 20,93 H_2O . Однако часто он содержит примеси других материалов: известняка, доломита, глинистых веществ. Гипсовый камень – мягкий минерал. Его твердость по шкале Мооса 2; плотность 2200-2400 кг/м³.

При оценке качества сырья нужно знать не только его химический состав, но и физическую структуру, вид и количество примесей, характер их распределения в массе материала. Содержание примесей в гипсовом камне по ГОСТ 4013-82 для производства гипсовых вяжущих материалов должно быть для гипса 1-4-го сорта соответственно не более 5, 10, 20 и 30%. Важен характер кристаллизации двухводного гипса. Мелкокристаллический гипс обезвоживается быстрее и при более низкой температуре.

Гипсовое сырье добывают в основном открытым способом. Гипсодобывающие предприятия в основном представляют собой крупные высокомеханизированные производства с объемом добычи до 1-2 млн. т камня в год. Почти на всех предприятиях камень отгружается потребителю после первичного дробления и отсева на фракции 0-300, 0-60 и 60-300 мм.

Однако, к сожалению, гипсовое сырье на карьерах и рудниках практически не обогащается.

Важный резерв сырьевой базы гипсовой промышленности страны – гипсосодержащие отходы химической, пищевой и других отраслей, к которым относятся фосфогипс, борогипс, фторогипс, отходы производства лимонной кислоты и др.

При получении фосфорной кислоты, до 95% которой производится по мокрому способу, и в результате некоторых мероприятий по защите окружающей среды, например при очистке дымовых газов от серы, в качестве побочного продукта образуется в больших количествах так называемый „химический” гипс в виде влажного тонкодисперсного материала. В производстве фосфорной кислоты из 1 т фосфата и 1 т серной кислоты при выходе 0,4-0,5 т фосфорной кислоты получается 1,7 т фосфогипса. По этому способу в мире ежегодно получают свыше 100 млн. т гипса, из которых только около 4% используется. Причиной такого незначительного использования этого очень чистого фосфогипса являются главным образом технические трудности дальнейшей переработки. Негативная с технологической точки зрения вытянутая форма кристаллов остается как после дегидратации в сухой атмосфере, так и после размола. Отфильтрованный от фосфорной кислоты фосфогипс состоит на 80-98% из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но содержит до 25% влаги и загрязнен примесями фосфатов (0,5-1,2% P_2O_5), фтора и другими. Он отличается очень высокой дисперсностью – размер частиц колеблется в пределах 0-150 мкм. Возможность утилизации фосфогипса для производства вяжущих на основе сульфата кальция лимитируется главным образом содержанием в нем P_2O_5 . При высоком содержании P_2O_5 фосфогипс после тепловой обработки либо имеет низкую прочность, либо совсем не твердеет. Органические примеси отрицательно сказываются на окраске и прочности. Из неорганических не оказывают вреда нерастворимый гидрофосфат кальция (CaHPO_4) и небольшие количества глинистых минералов. Остатки фтористоводородной кислоты на прочности практически не сказываются вследствие связывания ее в нерастворимый фторид кальция (CaF_2). Растворимые гидрофосфаты кальция, изоморфно встроенные в кристаллическую решетку или в тончайшие пустоты, сравнительно сильно влияют на схватывание гипса и цемента, обуславливая действие добавок, прочност и чувствительность гипса к извести. Для устранения последней потребуется перекристаллизация, например в автоклаве, при одновременном образовании α -полугидрата.

Гипс, получаемый в результате очистки дымовых газов от серы, представляет собой влажный тонкодисперсный порошок. Очистка от серы дымовых газов, образующихся при сгорании ископаемых горючих веществ (бурого и каменного угля, мазута) в установках сгорания электростанций, может происходить путем отмывания дымовых газов известняковой или

известковой суспензиями. При этом диоксид серы связывается в сульфит кальция и после превращения его в гидросульфит кальция окисляется кислородом воздуха до гипса. Из 1 т серы в топливе получается 5,4 т гипса. Сегодня в отвалах США, Японии и Германии находится около 3 млн. т такого гипса, и количество его в последние годы значительно растет. Использование гипса от очистки дымовых газов в производстве гипса и цемента технически и экономически возможно.

Борогипс – отход производства борной кислоты – представляет собой шлам влажностью 40-50%. Основная его составляющая – сульфат кальция; содержание кремнезема достигает 20-25%, V_2O_5 – 0,5-1,5%.

Фторогипс – отход производства фтористоводородной кислоты из плавикового шпата. Он представляет собой плотную массу с влажностью 15-20%, состоящую в основном из сульфата кальция (80-85%) с примесью 2-2,5% фтористого кальция.

Исходными материалами для ангидритовых вяжущих служат как ангидрит природного происхождения, так и побочные продукты промышленного производства. Ангидрит образуется осадочным путем, иногда в результате дегидратации гипса. В геологические отрезки времени при соприкосновении с водой может протекать обратный процесс, ведущий к образованию гипсовой породы. Как следствие, во многих месторождениях ангидрит залегает вместе с гипсовым камнем, а в залежах ангидрита могут встречаться все переходные формы от ангидрита до двухводного гипса. Химический состав природного ангидрита, %: 41,19 CaO и 58,81 SO_3 . Твердость по шкале Мооса 3-3,5; плотность 2900-3100 $кг/м^3$. Для получения ангидритовых вяжущих подходят только высокосортные ангидритовые породы.

В международной практике в качестве сырья для получения ангидритовых вяжущих находят применение содержащие сульфат кальция побочные продукты производства фосфорной кислоты, например, синтетический фторангидрит из производства плавиковой кислоты. Из 1 т плавикового шпата (CaF_2) и 1,25 т серной кислоты получается 0,5 т плавиковой кислоты и 1,7 т тонкодисперсного сухого ангидрита. Ежегодно в мире производится по такому способу 2-3 млн. т ангидрита, который используется лишь частично.

Сульфат кальция, являющийся побочным продуктом производства и очистки органических и неорганических кислот, таких, как винная, лимонная, щавелевая и борная, или регенерации сульфатсодержащей воды затворения, или нейтрализации слабых кислот (например, при получении пигмента из диоксида титана), не получил до сих пор применения из-за значительного содержания вредных примесей и высокой влажности.

1.3. Добавки

К гипсовому раствору по аналогии с цементобетоном иногда добавляют незначительные количества (до 2% по массе от содержания вяжущего) химических веществ с целью оптимизации свойств раствора с точки зрения его применения. Представление о наиболее распространенных добавках дает табл. 1.2. Введение добавок в раствор производится либо на заводе-изготовителе, либо на стройплощадке.

Таблица 1.2. Добавки к вяжущим на основе сульфата кальция

Характер действия	Добавки	Область использования
Ускорение схватывания	Гипс, сульфат калия	Гипсокартонные и звукопоглощающие плиты
Замедление схватывания	Бура, лимонная кислота/ее соли, сульфитный щелок Декстрин, клей	Керамическая промышленность Гипсовые строительные элементы, штукатурные работы Мраморный гипс
Повышение твердости	Калиевые квасцы, карбамидно-формальде-гидный клей (мочевино-формальдегид) ПВА – поливинилацетат Известняк/сульфат алюминия	Специальное гипсовое вяжущее
Пено- и порообразование	Пенообразователи	Порогипсовые элементы Пеногипсовые элементы
Гидрофобизация	Силиконы Парафин Горный воск	Отделочные элементы Гипсокартонные плиты Гипсовые строительные элементы Несущие элементы
Повышение прочности во влажном состоянии	Цемент 5% по массе Шлакопортландцемент	Керамическая промышленность Гипсовые вяжущие низкой водопотребности
Разжижение теста	Суперпластификаторы (нафталиновые и меламиновые смолы)	Акустические плиты Специальное гипсовое вяжущее Гипсокартонные плиты, акустические плиты
Активизация расширения	Лигносulfонаты технические, сульфитный щелок Карбоксиметилцеллюлоза	Гипсовые элементы Специальное гипсовое вяжущее
Армирование	Целлюлозное волокно, стекловолокно	
Наполнители	Шлаки/песок Древесная мука/опилки	

При этом необходимо учитывать, что действие добавок комплексное. Часто оно обуславливает не только желательные, но и другие побочные эффекты. Так, например, большинство замедлителей и ускорителей схватывания отрицательно влияет на конечную прочность гипсовых изделий. Кроме того, замедлители обычно вызывают усадку затвердевших

гипсовых вяжущих, а ускорители, приводящие к раннему образованию жесткого структурного каркаса, наоборот, способствуют определенному расширению.

Одновременного улучшения многих свойств гипсовых вяжущих можно достичь за счет введения многофункциональных добавок, состоящих из пластификаторов, полимеров, регуляторов твердения, гидрофобизаторов, водоудерживающих и других добавок. Можно, например, одновременно влиять на сроки схватывания путем введения замедлителей или ускорителей, на текучесть с помощью разжижителей, на повышение поверхностной твердости и уменьшение растворимости в воде. Особый интерес представляет комплексное действие регуляторов сроков схватывания и разжижителей, чаще всего используемых в качестве добавок.

Замедлители схватывания. Замедлители схватывания оказываются необходимыми потому, что, несмотря на то, что на практике в большинстве случаев требуются медленно схватывающиеся вяжущие, однако из соображений экономии энергии при обжиге чаще производят гипсовые вяжущие с короткими сроками схватывания. Почти все замедлители схватывания, за исключением известьсодержащих продуктов, вызывают незначительное повышение текучести при постоянном водогипсовом отношении. Это легко разжижающее действие позволяет снижать водогипсовое отношение при сохранении необходимых технологических свойств теста и тем самым предупреждать снижение прочности. Прочность при сжатии при малых количествах добавок изменяется не существенно, большие количества замедлителей схватывания вызывают значительное падение прочности. При водогипсовом отношении 0,75, например, добавка 0,16% по массе лимонной кислоты удлиняет начало схватывания с 14 до 140 мин и снижает прочность на растяжение при изгибе больше, чем на 90%.

Замедлители на базе гидроксида кальция ведут себя иначе: легкому падению прочности при сохранении постоянной текучести противостоит повышение прочности при постоянном водогипсовом отношении. Благодаря замедлителям схватывания, таким, как бура, лимонная кислота и ее соли, отработанный сульфитный щелок, клей, уменьшается величина расширения на стадии гидратации, в то время как скорость диффузии воды в гипсовом изделии повышается. Причиной этого среди прочего является изменение замедлителями схватывания характера кристаллизации двуводного гипса и, как следствие, пористой и капиллярной структуры.

Основным правилом при использовании замедлителей схватывания должно быть ограничение их количества, в противном случае наносится ущерб таким свойствам, как прочность при сжатии, расширение, капиллярное водопоглощение.

Ускорители схватывания. Ускорители схватывания необходимы для изготовления тонкостенных строительных элементов на высокопроизводительных установках с быстрым оборотом форм. В качестве ускорителей схватывания находят применение главным образом сульфат калия и тонко измельченный гипсовый камень (кристаллические зародыши). Уже 0,5% по массе сульфата калия и тонкомолотого дигидрата сульфата кальция сокращают сроки схватывания вдвое. Дигидрат действует тем интенсивнее, чем он тоньше. Благодаря ускорителям схватывания повышается прочность в раннем возрасте твердения. С увеличением же возраста вплоть до полного высыхания прочность при сжатии гипсовых вяжущих с добавкой ускорителей падает по сравнению с прочностью гипсовых вяжущих без ускорителей схватывания. Причина этого видится в активизации рекристаллизационных процессов, поскольку это тем заметнее, чем большее количество добавок введено. Падение прочности при этом обуславливается возникновением крупных кристаллов, которые имеют регулярное строение, меньше срастаются друг с другом, образуют более крупные поры. Поэтому введение ускорителей схватывания должно ограничиваться строго необходимым количеством.

Разжижители. Пластификаторы (лигносульфонаты технические (ЛСТ) и отработанный сульфитный щелок) обуславливают при постоянном водогипсовом отношении повышение величины распыла конуса и разжижение (текучесть) раствора. Благодаря этому уменьшается количество воды, необходимое для получения раствора с теми же реологическими свойствами, что, в свою очередь, ведет к повышению прочности. Особенно сильное действие оказывают суперразжижители (суперпластификаторы (С-3 в сухом или жидком виде, 10-03 и 40-03 в жидком виде).

Разжижители влияют и на сроки схватывания. Последние удлиняются при сохранении постоянного водогипсового отношения и не сокращаются или сокращаются незначительно при сохранении постоянной текучности. Например, суперпластификатор в количестве до 1,5% по массе вызывает относительно небольшое увеличение сроков схватывания, тогда как отработанный сульфитный щелок при постоянной текучности сильно замедляет схватывание.

Суперпластификаторы в количестве от 0,5 до 1% по массе при сохранении тех же технологических свойств теста повышают прочность затвердевшего гипсового раствора во влажном состоянии на 50-60%, в высушенном – на 30%. При постоянном водогипсовом отношении введение добавок в количестве более 1% по массе приводит к падению прочности.

Специальные добавки. Сульфид бария (BaS) вследствие стабилизации кристаллической структуры позитивно сказывается на

прочности при сжатии и водостойчивости гипсовых вяжущих. При соотношении компонентов в смеси гипсовое вяжущее: сульфид бария : вода = 60:3:37 прочность при сжатии повышается на 15-30%. Образование сульфата бария должно происходить во время твердения гипсового вяжущего, но не при перемешивании. Хлорид бария и карбонат бария из-за их либо слишком высокой, либо слишком низкой растворимости в воде действуют на прочностные свойства отрицательно.

Водопоглощение благодаря таким добавкам, как силикон, парафин, обладающим гидрофобным действием, существенно снижается или, по меньшей мере, временно сильно замедляется. В то время как для обычных гипсовых вяжущих водопоглощение составляет 40-45% по массе, для гидрофобизованных после водного хранения в течение 2 ч оно составляет только 3-7% по массе. У строительных элементов, изготовленных из гипсовых вяжущих с гидрофобными добавками, наблюдается при варьировании температуры сушки в зависимости от плотности в сухом состоянии в 2,5-10 раз меньшее водопоглощение. Потребность в воде гипсовых вяжущих, модифицированных гидрофобными добавками, меньше, чем бездобавочных.

Один из способов гидрофобизации – пропитка расплавом: при затворении гипсового теста добавляется низкоплавкий гранулят, который в результате нагревания в процессе сушки готовых гипсовых изделий разжигается, впитывается в поры гипсового камня, как бы футеруя их при этом. Сушка при температуре выше 60°C должна быть непродолжительной, с тем чтобы, с одной стороны, обеспечить расплавление, а с другой – избежать дегидратации. Оправдала себя пропитка расплавом горного воска тонких гипсокартонных плит.

Пено- и порообразующие вещества делают возможным изготовление пористых строительных элементов из гипсовых и ангидритовых вяжущих для легких, ненесущих стен с преимущественно изоляционными свойствами.

Гипсовые отвердители могут использоваться как в виде обмазки затвердевшего гипсового изделия, так и в качестве добавок при получении гипсового теста. Они позволяют повышать поверхностную твердость (например, при заделке швов) или общую твердость. Последнее имеет значение для изготовления тонкопрофильных изделий. В качестве обмазки для повышения поверхностной твердости употребляются фторсиликаты, растворы сульфата меди, двухвалентного железа и цинка, растворимое стекло. Добавками, повышающими общую твердость, являются декстрин, гидроксид кальция, концентрированный раствор сульфата магния, калиево-алюминиевые квасцы, бура, разбавленный спирт, активная кремнекислота, меламиновая смола.

В качестве красящих пигментов для гипсовых вяжущих применяются, например, оксид железа черный, красный, желтый и оксид хрома зеленый. При этом возможно повышение прочности при сжатии.

Глиноподобную пластичность гипсовое тесто обретает при добавлении к нему коллоидного водного экстракта тиссового корня, одновременно удлиняются сроки схватывания. Особые свойства гипсового теста обуславливаются при этом образованием пластинчатых кристаллов и значительного количества гипсового геля.

1.4. Гипсовые вяжущие

Гипсовые вяжущие – это порошкообразные материалы, состоящие из полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и получаемые тепловой обработкой при температуре в пределах 105-180°C природного двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или гипсосодержащих техногенных отходов (вторичных ресурсов).

При термообработке двухводного гипса в паровой среде под давлением в автоклавах или в водных растворах некоторых солей при атмосферном давлении образуется α -полуводный сульфат кальция (*гипсовое вяжущее α -модификации*).

Гипсовые вяжущие для строительных целей получают преимущественно при нагревании гипса до 120-180°C (иногда до 250°C), при этом образуется в основном β -полугидрат наряду с ангидритом III (*гипсовое вяжущее β -модификации*).

Модификации полуводного гипса отличаются размерами и формой кристаллов: α -модификация имеет более крупные кристаллы без пустот и пор; β -модификация – бесформенные кристаллы, в которых много пор. Вследствие этого гипсовое вяжущее α -модификации имеет меньшую водопотребность, а затвердевший гипс из α -полугидрата приобретает повышенную плотность и прочность по сравнению с β -полугидратом.

Гипсовые вяжущие по традиции с некоторой условностью, отвечающей практическим целям, разделяют: на строительный гипс, состоящий из β -полугидрата; формовочный гипс того же состава с повышенными техническими свойствами; высокопрочный гипс, состоящий из α -полугидрата.

Свойства гипсовых вяжущих. Гипсовые вяжущие различают по *тонкости помола*. Существуют индексы помола: I – грубый; II – средний; III – тонкий. С увеличением тонкости помола качественные показатели гипсовых вяжущих улучшаются.

Водопотребность – это количество воды затворения, которое необходимо для получения теста нормальной густоты. Вода затворения выполняет две функции: с одной стороны, она является реакционным компонен-

том, необходимым для гидратации, обеспечивающей твердение, и вместе с тем средой, в которой происходят процессы кристаллизации и рекристаллизации, а с другой, она необходима как средство для обеспечения требуемых той или иной технологией реологических свойств гипсового теста, например, его способности к литью. Для того чтобы гарантировать хорошие технологические свойства, достичь необходимой пластичности гипсового теста, нужно добавлять воды больше, чем это необходимо для полной гидратации гипсового вяжущего. Гипсовые растворы затворяются большим избытком воды, чем цементные. В качестве воды затворения может использоваться вся встречающаяся в природе вода, которая не загрязнена химикатами, кроме морской (содержащиеся в ней соли сокращают сроки схватывания); при использовании сильно железистой воды затвердевший раствор может приобрести коричневую окраску.

Стехиометрически необходимое количество воды для превращения полугидрата сульфата кальция гипсового вяжущего в дигидрат соответствует теоретическому водогипсовому отношению 0,186 или 18,6% воды.

Гипсовые вяжущие, состоящие из β -модификации полуводного гипса, имеют высокую водопотребность (обычно 50-70%). Избыточная вода, испаряясь, оставляет поры, поэтому снижается прочность затвердевшего материала. Водопотребность гипсовых вяжущих, состоящих из α -модификации полуводного гипса, значительно меньше – 35-45%. Поскольку α -модификация (высокопрочный гипс) требует меньше воды для затворения, чем β -модификация (строительный гипс), то пористость затвердевшего материала в первом случае меньше, а прочность больше, чем во втором. В остальных свойства этих вяжущих практически одинаковы.

Сроки схватывания. Различают три вида гипсовых вяжущих по срокам схватывания: А – быстротвердеющий – не ранее 2 и не позднее 15 мин; Б – нормальнотвердеющий – не ранее 6 и не позднее 30 мин; В – медленнотвердеющий – не ранее 20 мин, конец схватывания не нормируется. Быстрое схватывание гипсовых вяжущих является во многих случаях положительным их свойством, позволяющим быстро извлекать изделия из форм. Однако нередко быстрое схватывание нежелательно. Для регулирования сроков схватывания (ускорения и замедления) в гипсовые вяжущие при затворении вводят различные добавки. В частности замедлителями схватывания являются добавки ПАВ (поверхностно-активных веществ).

Структура гипсового камня. Затвердевшее гипсовое вяжущее имеет равномерно образованный каркас из кристаллов дигидрата сульфата кальция с характерной, зависящей от условий кристаллизации формой. Кристаллы могут иметь форму от столбчатой до пластинчатой. Механическая прочность возникает благодаря росту и тесному переплетению кристаллов друг с другом.

Недостаточное уплотнение и избыточная вода образуют в гипсовом растворе поры. Вид, форма, распределение и количество пор в значитель-

ной мере обуславливают свойства, например влагосодержание затвердевшего гипсового камня. При обычном водогипсовом отношении 0,6-0,7 пористость составляет 45-55% по объему. Поры соединены друг с другом, благодаря чему возможны быстрое поглощение и отдача свободно перемещающейся избыточной воды. Преимущественно это макропоры с диаметром более 5 мм. Доля микропор в гипсовых строительных материалах (максимум 2%) по объему относительно общего объема пор очень незначительна.

В тесной связи с пористостью находится влажность готового изделия и максимальное водопоглощение; и то, и другое в каждом случае меньше пористости. При этом величина максимального водопоглощения является показателем капиллярной пористости, которая составляет максимум 80% всей пористости.

Водогипсовое отношение, подобно водоцементному отношению, также имеет центральное значение для структуры и свойств гипсового теста и образующего из него гипсового камня. С увеличением водогипсового отношения увеличивается объем заполняемых водой капилляров, повышается текучесть (расплыв конуса), увеличивается усадка, удлиняется процесс твердения, снижается прочность при сжатии, замедляется начало схватывания, уменьшается расширение и плотность материала.

Варьированием водогипсового отношения в области 0,55-1,2 можно получить плотность в сухом состоянии от 1,3 до 0,7 кг/дм³. Плотность 0,4 кг/дм³ и меньше достигается при использовании пено- или порообразующих средств, а выше 1,1 кг/дм³ благодаря применению тяжелых заполнителей.

Прочность. Определяется испытанием изготовленных из гипсового теста нормальной густоты образцов-балочек размером 4×4×16 см в возрасте 2-х часов на изгиб, а их половинок – на сжатие. В зависимости от предела прочности при сжатии и изгибе определяют марку гипсовых вяжущих: Г2, Г3, Г4, Г5, Г6, Г7, Г10...Г25 (цифра в обозначении марки показывает минимальную прочность на сжатие в МПа). При высыхании гипсовые изделия становятся прочнее примерно в 2 раза.

Между природным двуводным гипсом и синтетическим гипсовым камнем, несмотря на одинаковый химический состав, имеется существенная разница в микроструктуре. Обусловленные этим различия в значениях плотности и прочности при сжатии показаны в табл. 1.3.

Затвердевшие гипсовые и ангидритовые растворы обладают хорошей прочностью сцепления по отношению к другим строительным материалам, с которыми они используются. Благоприятно также соотношение прочности на растяжение при изгибе и прочности при сжатии (примерно 1:3). Модуль упругости гипсового камня составляет от 2000 до 6000 МПа.

Таблица 1.3. Свойства исходных материалов и затвердевшего вяжущего

Вид материала или вяжущего	Химическая формула	Плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Природный гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	2,3	40-45
Затвердевший гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	0,5-1,5	1-35
Природный ангидрит	CaSO ₄	2,6	100-150
Затвердевшее ангидритовое вяжущее	CaSO ₄ · 2H ₂ O с CaSO ₄	1,9	20-30

Изделия из гипса неводостойкие (коэффициент размягчения гипса колеблется в пределах 0,3-0,45 и зависит главным образом от его средней плотности). Механические свойства гипсового камня очень сильно зависят от его влажности, причем особенно при малых ее значениях. Отчетливое повышение прочности наблюдается при влажности менее 2-3% по массе. Высушенные гипсовые изделия с влажностью около 1% по массе имеют прочность при сжатии, вдвое-втрое превосходящую прочность при сжатии влажных изделий. При столь незначительной влажности уже малые ее колебания сказываются на механических свойствах: так, колебания около 0,1% по массе могут обусловить изменение прочности примерно до 8%. Многократное увлажнение и высушивание не позволяет достичь максимальной прочности в сухом состоянии. В неблагоприятных случаях происходит разупрочнение, иногда связанное с трещинами и короблением.

Вода, удерживаемая физико-механическими силами в затвердевшем гипсовом камне, может удаляться при небольших энергетических затратах. Эта вода состоит из капиллярной или поровой влаги и адсорбционных пленок воды. Процесс ползучести при одновременном высушивании гипсовых строительных изделий останавливается после удаления свободной воды. При сушке гидратированных влажных гипсовых изделий между окончанием гидратации и достижением постоянной массы имеется граница при влажности около 5% по массе, ниже которой удаление воды идет очень медленно и стоимость сушки при этом сильно повышается. Влажность должна ограничиваться условиями транспортировки и монтажа или обработки строительных элементов в кладке.

Растворы и бетоны на основе сульфата кальция имеют в затвердевшем состоянии преимущественно сообщающиеся макропоры, благодаря чему влага быстро поглощается и также быстро выделяется. Неидеальная кристаллическая структура дигидрата в затвердевшем гипсовом вяжущем обуславливает гигроскопичные свойства гипсовых изделий; аналогично действует вследствие пористости большая внутренняя поверхность, способная адсорбировать воду. Таким образом, происходит поглощение влаги из окружающего воздуха. Равновесная влажность гипсовых изделий составляет

в зависимости от пористости около 0,2% по массе при относительной влажности воздуха 80%, а при влажности 90% – около 0,4% по массе. Это незначительное количество влаги, тем не менее усиливает деформируемость гипсовых строительных элементов, так как тонкие слои воды, распространяющиеся по кристаллам гипса, снижают сопротивление сдвигу.

Гипсовые строительные изделия можно использовать в помещениях с относительной влажностью воздуха менее 75%, а в особо влажных помещениях (кухни, ванные комнаты) только в тех случаях, когда предприняты достаточные защитные меры от увлажнения, или применять гипсовые строительные элементы, изготовленные из гипсовых вяжущих с повышенной водостойкостью.

Водостойкость повышается: 1) применением интенсивных способов уплотнения жестких гипсобетонных смесей при формировании; 2) нанесением покровных пленок или пропитыванием изделий уплотняющими или гидрофобными веществами; 3) применением смешанных гипсовых вяжущих, которые являются более водостойкими (например, гипсоцементно-пуццолановые вяжущие – ГЦПВ).

Теплофизические свойства. Удельная теплоемкость высушенного до равновесной влажности гипсового строительного материала колеблется от 840 до 1050 Дж/(кг · К). Расчетные значения теплопроводности в области значений плотности от 0,6 до 1,2 кг/м³ составляют от 0,25 до 0,55 Вт/(м · К).

Растворы и бетоны на основе сульфата кальция принадлежат к классическим огнезащитным материалам. При температуре выше 110 °С гипсовый камень быстро обезвоживается и вследствие разрушения кристаллического каркаса разупрочняется. Выделяющаяся при этом вода образует пленку пара между огнем и гипсовым строительным элементом. Чем эта пленка толще, т.е. чем больше имеется гидратной воды для испарения, тем лучше пожарозащитное действие. Температура защитных плит на этой стадии составляет максимум 100 °С, причем уже обезвоженный слой гипса является дополнительной защитой.

Стальная арматура в гипсовых строительных изделиях. Насыщенный раствор сульфата кальция имеет рН = 6,2. Это же значение рН имеет и влажный гипсовый камень. Поэтому со стороны рН нет естественной защиты стальной арматуры. Коррозии благоприятствует и возможное высокое влагосодержание вследствие большой пористости. Скорость коррозии стали зависит, прежде всего, от остаточной влажности гипсового камня и поэтому велика во внутренних помещениях с высокой влажностью (кухни, ванные комнаты), а также в наружных стеновых элементах при воздействии наружной атмосферы. Содержащиеся в гипсовых смесях гигроскопичные соли могут ускорять коррозию. В гипсовом камне, остающемся постоянно сухим, коррозия стали незначительна.

Стальная арматура в гипсовых строительных элементах должна защищаться от коррозии, например, специальными покрытиями, посредством горячего цинкования или распыления по металлу. Очень надежна сталь, которая сначала оцинковывается напылением, а затем алюминировается напылением.

Алюминий, цинк, свинец и медь могут считаться устойчивыми в гипсовом камне.

Основные области применения гипсовых вяжущих. Гипсовые вяжущие применяют для получения гипсокартонных и гипсоволокнистых листов, а также облицовочных изделий, вентиляционных коробов, плит для перегородок и т.п., используемых в конструкциях зданий и сооружений при относительной влажности воздуха не более 60%; при условии повышения водостойкости – для элементов наружных стен малоэтажных зданий.

Лучшие значения важнейших свойств гипсовых изделий, такие, как высокая прочность и равномерная структура гипсового камня, а также технологичность гипсового теста и необходимые сроки схватывания, отсутствие комкования достигаются, если принимаются во внимание рекомендации:

- гипсовое вяжущее нужно затворять только чистой водой (она должна быть свободна от органических и неорганических загрязнений), иначе происходит комкование теста и изменение сроков схватывания с последующим повреждением гипсовых изделий;
- замешивание гипсового теста должно производиться в чистой емкости, поскольку остатки схватившегося гипсового вяжущего действуют как кристаллические затравки, сокращая сроки схватывания и тем самым время жизнеспособности гипсового теста; затворенное и схватившееся гипсовое вяжущее использовать повторно путем дополнительного разведения водой нельзя, так как при этом разрушается необходимая для затвердевания структура и, как следствие, образуются трещины и падает прочность; вода затворения должна иметь температуру в пределах 15-25°C, иначе изменяются сроки схватывания;
- необходимо соблюдать заданное поставщиком водогипсовое соотношение, в противном случае при слишком большом количестве воды последуют укорочение сроков схватывания, снижение прочности, увеличение расширения и повышение расхода гипсового вяжущего, а при слишком незначительном количестве воды – удлинение сроков схватывания, снижение прочности, усадка и образование трещин;
- гипсовое вяжущее следует медленно всыпать в воду в течение 1-2 мин, пока оно не покроет воду и полностью не увлажнится; время перемешивания гипсового теста должно быть от 20 до 60 с, причем

перемешивание должно быть сильным, но не резким, иначе появляется опасность образования комков и вовлечение воздуха, что снижает прочность; модифицированное гипсовое вяжущее требует перемешивания от 1 до 5 мин; более длительного перемешивания теста нужно избегать (опасность так называемого «намертво» перемешанного теста), так как в этом случае нарушается образование игольчатых, переплетающихся друг с другом кристаллов двуводного гипса (прежде всего у быстро схватывающихся гипсовых вяжущих), что ведет к значительному снижению прочности гипсового камня;

- при необходимости нормальные сроки схватывания гипсового вяжущего можно изменить путем введения соответствующих добавок: замедлителей или ускорителей.

1.5. Ангидритовые вяжущие

Ангидритовые вяжущие – негидравлические вяжущие вещества, которые изготавливаются главным образом путем совместного тонкого измельчения природного и синтетического ангидритов с кристаллизационными затравками в качестве активаторов твердения. Имеет место и поставка отдельных тонкомолотых основных компонентов (ангидрита) и активаторов твердения. Однако это удлинит выполнение работы потребителем при использовании ангидритовых вяжущих. Ангидритовые вяжущие состоят в основном из ангидрита – безводного сульфата кальция CaSO_4 .

Ангидрит, таким образом, представляет собой природное вяжущее, не требующее предварительной термической обработки. Этим объясняются также и незначительные затраты энергии на его получение.

Гидратация ангидрита протекает в технически реальные сроки только в том случае, если ангидрит измельчен тончайшим образом (до 10 мкм) или его активацию обеспечивают при обычной тонкости помола сульфатные или щелочные активаторы твердения. Поскольку процесс размала требует больших энергетических затрат, технически более приемлемым оказывается второй вариант: использование активаторов твердения при достаточной тонкости помола. В их качестве применяют растворимые сульфаты некоторых металлов (Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 и др.) и вещества, отличающиеся щелочным характером (известь, обожженный доломит, основные гранулированные доменные шлаки, золы, содержащие свободный оксид кальция, др.).

Активаторы твердения ускоряют растворение ангидрита и тем самым способствуют ускорению превращения его в гипс. Растворимость ангидрита при этом не повышается, поскольку используются главным образом сульфаты, т.е. соли с тем же анионом, а обеспечивается более быстрая кристаллизация сульфата кальция из раствора. В отличие от полуводного

гипса ангидритовые вяжущие медленно схватываются и твердеют, но их прочность и водостойкость выше. Для ускорения твердения подходят комбинированные активаторы, которые заметно снижают содержание сульфата кальция в растворе и тем самым тоже способствуют образованию двухводного гипса. Выбор активатора твердения имеет большое значение для свойств ангидритового вяжущего. Активаторы влияют не только на схватывание, но и на деформации усадки-расширения. Благодаря этому возможно получать вяжущие с незначительной усадкой или сильным расширением. Несмотря на то, что эти крайние случаи в строительной практике не встречаются, процессы расширения могут иметь место при длительном увлажнении конструкций. Опыт показывает, что кратковременное увлажнение раствора на основе ангидрита при последующем быстром высыхании не причиняет вреда вследствие расширения.

К ангидритовым вяжущим относятся ангидритовый цемент и высокообжиговый гипс.

Ангидритовый цемент, предложенный П.П. Будниковым, получают обжигом гипсового сырья при 600-750 °С и последующим тонким помолом продукта обжига с добавками активаторов или одним только измельчением природного ангидрита с указанными добавками. Ангидритовый цемент состоит в основном из нерастворимого ангидрита, который с водой практически не взаимодействует. В присутствии указанных добавок активаторов ангидрит приобретает способность к взаимодействию с водой и твердению. В ангидритовый цемент рекомендуется вводить известь в количестве 3-5%, смесь бисульфата или сульфата натрия с железным или медным купоросом в количестве 0,5-1% каждого. Обожженный доломит вводят в количестве 3-8%, а основной гранулированный доменный шлак – 10-15%. Активаторы добавляют в ангидритовый цемент обычно при помоле ангидрита. Те из них, которые хорошо растворимы в воде, можно вводить с водой затворения.

Ангидритовый цемент – это медленно схватывающееся вяжущее вещество с началом схватывания не ранее 30 мин, концом – не позднее 24 ч. Марки ангидритового цемента по прочности при сжатии М50, 100, 150 и 200. Применяют ангидритовые цементы для приготвления кладочных и отделочных растворов, бетонов, производства теплоизоляционных материалов, искусственного мрамора и других декоративных изделий.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают обжигом природного гипса или ангидрита при температуре 800...1000°С с последующим тонким измельчением. При этом происходит не только полное обезвоживание, но и частичная диссоциация (разложение) ангидрита с образованием СаО (в количестве 3...5%) по реакции $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_3$. При затворении водой СаО действует как катализатор по схеме твердения ангидритового цемента, рассмотренной выше. Высокообжиговый гипс медленно схватывается и твердеет, но водостойкость и прочность при сжатии (10...20 МПа)

позволяют успешно использовать его при устройстве мозаичных полов, изготовлении искусственного мрамора и др. Изделия из высокообжигового гипса мало тепло- и звукопроводны, они обладают по сравнению с изделиями из гипсового вяжущего более высокой морозостойкостью, повышенной водостойкостью и меньшей склонностью к пластическим деформациям.

Известен также высокообжиговый мраморный гипс, или цемент Кина (AG). Это дважды обожженный гипс, который между обжигами пропитывается раствором квасцов (сульфат калия, алюминия). Благодаря этому затвердевшая масса приобретает высокую твердость. Мраморный гипс отличается высокой степенью чистоты, тонким помолом и высокой прочностью. Из него изготавливают искусственный мрамор с гладкой и красивой поверхностью, кроме того, используют для заделки швов между облицовочными плитками и для замазки изоляторов.

При изготовлении ангидритовых растворов необходимо обращать большое внимание на количество добавляемой воды, так как падение прочности при избытке или недостатке воды значительно; следует строго соблюдать рекомендации изготовителя вяжущего относительно количества воды. Несмотря на то, что гидратация ангидритового вяжущего и обожженного гипса ведет к одному конечному продукту (дигидрату сульфата кальция), ангидритовое вяжущее не получает достаточного для полного превращения в гипс количества воды, тогда как обожженный гипс всегда затворяется при большом избытке воды.

Особое внимание следует обращать на температуру, при которой ангидритовое вяжущее твердеет. Она должна составлять от 5 до 35°C. Выше 35°C ангидрит, несмотря на добавление активизаторов, недостаточно быстро превращается в гипс, раствор слишком долго остается мягким. Ниже 5°C замедляется высыхание раствора и полов из него, однако масса еще твердеет. Действия мороза нужно избегать. Длительное хранение во влажной атмосфере, несмотря на медленное взаимодействие ангидрита с водой, может привести к изменению сроков схватывания и уменьшению прочности. Поэтому время хранения ангидритовых вяжущих составляет не более 6 недель. При транспортировке и хранении они должны быть защищены от воздействия влаги.

Готовые строительные изделия и монолитные полы из ангидритовых вяжущих могут иногда иметь высолы после увлажнения и последующего высыхания вследствие переноса влаги и вместе с ней солей – активизаторов твердения по поверхности. Поскольку состав вяжущего относительно добавок-активаторов оптимизирован, то, как правило, речь идет о дефектах внешнего вида (а не о более серьезных повреждениях), которые могут негативно сказываться на последующей обработке поверхности.

ГЛАВА 2. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТВЕРДЕНИЕ ГИПСА

2.1. Твердение и структурообразование дисперсных систем на основе гипсовых вяжущих (полуводного гипса)

Наибольшей известностью в настоящее время пользуются три основные теории гидратации и твердения гипсовых вяжущих веществ.

Согласно кристаллизационной теории Ле-Шателье, процесс гидратации обусловлен растворением полуводного гипса с образованием метастабильного насыщенного раствора, его гидратацией в растворенном состоянии с образованием двуводного гипса по реакции



Поскольку вещества, участвующие в реакции, обладают разной растворимостью (растворимость полугидрата в воде в пересчете на CaSO_4 составляет 8 г/л, а дигидрата 2 г/л), то раствор, насыщенный по отношению к полугидрату, будет пересыщенным по отношению к дигидрату, поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов дигидрата и выпадения их из раствора. Это вызывает уменьшение концентрации полугидрата в жидкой фазе, создавая возможность для растворения новых порций этого вещества и образования пересыщенного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы дигидрата растут, переплетаются, срстаются, обволакивая схватывание и твердение смеси.

В основе *теории Ле-Шателье* лежит положение о том, что химическая реакция гидратации вяжущего вещества протекает в жидкой фазе (растворе) после растворения исходного продукта. С окончанием химического процесса гидратации заканчивается и физический процесс кристаллизации. К этому же времени достигается и максимальная прочность системы во влажном состоянии. В дальнейшем прочность затвердевшего гипса по мере высыхания значительно возрастает, что объясняется уже не дальнейшими процессами гидратации, а удалением воды. Из водного раствора при этом выделяется дигидрат, способствующий упрочнению контактов между кристаллическими сростками. При полном высыхании рост прочности прекращается.

По *Михаэлису* коллоидная масса из мельчайших частиц дигидрата, образующаяся в результате проникновения молекул воды в поверхностный слой частиц полуводного гипса постепенно кристаллизуется. Прочность в дальнейшем растет за счет самоуплотнения системы вследствие перераспределения влаги от периферийных слоев к центру зерна вяжущего.

По *теории Байкова* процесс твердения вяжущих делится на три периода: I – смачивание и частичное растворение исходного вещества с образованием насыщенного раствора; II – взаимодействие полугидрата с молекулами воды с их прямым присоединением к твердому веществу и образованием коллоидной массы высокодисперсных частичек дигидрата в виде геля; III – кристаллизация.

Коллоидный раствор (гель) очень неустойчив и уже через короткий промежуток времени, измеряемый минутами, кристаллизуется. Вследствие образования более крупных кристаллов устойчивость системы нарушается, раствор, насыщенный по отношению к мелким кристаллам, пересыщен по отношению к крупным. В результате крупные кристаллы растут и снижают концентрацию вещества в растворе. Это нарушает равновесие раствора с мелкими кристалликами, которые растворяются, стремясь повысить концентрацию до насыщения. Процесс продолжается до полного исчезновения мелких кристаллов. Рост прочности гипсового камня происходит в течение некоторого периода и объясняется перекристаллизацией тонкодисперсных частичек дигидрата в более крупные кристаллы.

Таким образом, различие двух теорий заключается в том, что по теории Байкова структура упрочняется вследствие перекристаллизации гидратных новообразований из мелких в более крупные того же состава, а по теории Михаэлиса идет только кристаллизация дигидрата.

В дальнейшем теории твердения получили свое развитие в работах П.П. Будникова, А.В. Волженского, И.П. Выродова, А.Ф. Полака, В.Б. Ратинова, П.А. Ребиндера, Е.Е. Сегаловой и др. [12, 16 –20,21].

В настоящее время отсутствует единое мнение о механизме гидратационного твердения гипсовых вяжущих. Большинство ученых придерживаются и развивают кристаллизационную теорию твердения [10,19,22]. Некоторые считают, что гидратация вяжущих веществ происходит топомхимическим путем [22].

Исследователей привлекает гипотеза, по которой взаимодействие различных вяжущих с водой в реальных условиях протекает по смешанной схеме, т.е., одновременно, по Ле-Шателье, с растворением частиц вещества в воде, последующей гидратацией и переходом в кристаллический дигидрат, и топомхимически, по А.Байкову, с прямым присоединением воды к твердой фазе. В настоящее время наибольшее внимание уделяется изучению элементарных актов гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих веществ.

При гидратационном твердении процессы, протекающие в системе «вяжущее – вода» подразделяются на три группы:

- растворение и взаимодействие воды с исходным твердым веществом;
- образование зародышей новых гидратных соединений;
- конденсация и образование кристаллической структуры.

Растворение представляет собой сложный процесс. По мнению последователей кристаллизационной схемы гидратационного твердения, при соприкосновении твердой фазы (полугидрата) с водой происходит адсорбция молекул воды. Последние, имея сильнополярную структуру, взаимодействуют с ионами кристаллической решетки полугидрата по ионно-дипольной схеме. В результате чего кристаллическая решетка исходного

вещества разрушается, ионы твердой фазы за счет диффузии переходят в раствор, концентрация его постепенно повышается и достигает насыщения.

При гидратации по твердофазной схеме, когда нет условий для полного растворения полугидрата, активные центры, которые образуются при обжиге гипса в результате протонной перегруппировки OH^- групп, согласно новой концепции дегидратации гипса, и имеют высокую реакционную способность, не могут существовать долгое время в окружении молекул воды, и они немедленно хемосорбируют ее.

В ходе гидратации образуются также вторичные активные центры. Именно они являются определяющими при образовании конденсационных контактов, в которых имеет место непосредственное взаимодействие твердых поверхностей.

Химическое взаимодействие молекул воды с твердой фазой (переход полугидрата в дигидрат) в первом случае происходит в растворе, а во втором – топохимически.

Возникновение зародышей по кристаллизационной схеме из пересыщенного раствора обусловлено столкновением, ориентацией и срастанием одно- и двухмерных частиц дигидрата, образующихся в пересыщенном растворе.

А в случае смешанного механизма гидратационного твердения, когда продукты реакции полугидрата с водой уже не могут растворяться, они образуют гель. Гель также является метастабильной системой, которая постепенно превращается в конденсационно-кристаллизационную структуру. Необходимым условием срастания первичных кристаллов является их сближение до расстояний молекулярного порядка, что возможно только при отсутствии энергетического барьера между частицами. Учитывая, что образование первичных кристаллов двуводного гипса коллоидных размеров, т.е. коллоидация, сопровождается увеличением объема твердой фазы, что в свою очередь приводит к возникновению в твердеющей системе „гипс-вода” стесненного состояния, преодоление энергетического барьера при кристаллизации происходит самопроизвольно.

Надо отметить, что все перечисленные периоды не идут в строгой последовательности и накладываются друг на друга. На поверхности полугидрата возможно образование коллоидной массы еще до полного насыщения раствора, а кристаллизация начинается еще до окончания процессов растворения и коллоидации. Процесс твердения будет протекать более благоприятно, если срастание первичных кристаллов происходит в начале процесса твердения, когда концентрация раствора высока.

Развитие структуры твердения, по мнению П.А. Ребиндера и его сотрудников [10], протекает в два этапа:

- формирование каркаса кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами новообразований;
- рост составляющих этот каркас кристалликов дигидрата. При этом происходит как рост прочности структуры, так и ее уменьшение за счет появления внутренних растягивающих напряжений, возникающих в результате направленного роста кристаллов.

Конечная прочность структуры твердения в значительной степени определяется величиной и кинетикой пресыщения в жидкой фазе твердеющей суспензии, что зависит от растворимости исходного вяжущего и суммарной скорости его растворения [11]. Высокое пересыщение и большая суммарная скорость растворения благоприятствуют увеличению числа возникающих зародышей кристаллов и контактов между ними, что способствует уменьшению внутренних напряжений и увеличению прочности структуры. Для достижения наибольшей прочности структуры необходимо создать оптимальные условия гидратации, обеспечивающие возникновение кристалликов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры.

2.2. Твердение и структурообразование дисперсных систем на основе двуводного гипса

Впервые возможность получения материала из тончайшего порошка двуводного гипса показана П.П. Будниковым [12], который объяснял схватывание смеси более высокой растворимостью тончайших фракций и их перекристаллизацией.

В.Н. Юнгом было выдвинуто предположение о гидратационной природе твердения увлажненных порошков горных пород, имеющих небольшую растворимость, таких как серпентинит, магнетит, кварцит и другие [23]. Образование прочной структуры объяснялось поверхностной гидратацией тонкого слоя вещества горной породы при достаточном сближении зерен в условиях прессования. Твердение гипсового безобжигового цемента происходит в результате растворения зерен гипсового камня, образования пересыщенного раствора, кристаллизации двуводного гипса и создания прочного кристаллического сростка. Чем тоньше измельчен гипсовый камень, тем полнее должен протекать процесс перекристаллизации и повышаться прочность структуры.

В настоящее время установлено, что получение кристаллизационной структуры на основе двуводного гипса без традиционного его перевода в вяжущее вещество (полуводный гипс) может осуществляться по гидратационной и негидратационной схеме твердения [13,14,15,16].

Как при гидратационном, так и негидратационном твердении основными стадиями являются:

- растворение исходного вещества и образование пересыщенного раствора;
- кристаллизация дигидрата сульфата кальция в активных центрах;
- рост кристаллов и упрочнение структуры.

Так как, по мнению многих исследователей [15, 24] процесс образования первичной структуры сводится к образованию связей между твердыми частицами под действием внешних или внутренних сил, то прочные контакты между частицами двуводного гипса возникают только при наличии нескольких обязательных условий:

- создание в жидкой фазе необходимого уровня пересыщения;
- сближение частиц исходного дигидрата сульфата кальция до расстояний молекулярного порядка.

Эти условия взаимосвязаны. Чем выше степень пересыщения раствора, тем больше может быть расстояние между срастающимися частицами. И наоборот, чем меньше расстояние между частицами, тем меньше может быть пересыщение, при котором возможно образование контактов.

Образование пересыщенного раствора в случае твердения дисперсных систем на основе двуводного гипса по гидратационной схеме происходит за счет наличия в твердеющей системе полуводного гипса. Ввиду того, что полуводный гипс имеет большую по сравнению с двуводным растворимость, гидратируясь, он обеспечивает достаточную степень пересыщения раствора по отношению к двуводному и возникают зародышевые кристаллизационные контакты в зазорах между частицами дигидрата. При этом рост кристаллов в процессе структурообразования гидратационных систем происходит при высокой степени пересыщения раствора и высокой суммарной скорости растворения в начальный период.

Присутствие полуводного гипса в системе может обеспечиваться простым введением добавки полуводного гипса, использованием частично дегидратированного при помоле высокодисперсного порошка двуводного гипса, а также за счет частичной или полной дегидратации двуводного гипса в процессе получения изделий.

Предложенное А.Ф. Полаком, В.В. Бабковым и их учениками введение полугидрата в виде порошка гипсового вяжущего в систему на основе двуводного гипса позволяет создать высокую степень пересыщения и исключить необходимость сближения частиц дигидрата до расстояний молекулярного порядка [15, 25].

При гидратационной схеме твердения, предложенной И.М. Ляшкевичем, пересыщение за счет полугидрата создается во всем объеме жидкой фазы. Длительное поддержание невысокого уровня пересыщения в жидкой фазе обеспечивается введением добавки, замедляющей растворение полугидрата, что (согласно теории П.А. Ребиндера и Е.Е. Сегаловой) способствует образованию крупнокристаллической структуры [10].

При сочетании в системе двухводного и полуводного гипса, гидратационное твердение системы имеет стадии:

первая – растворение и гидратация полуводного гипса, и его кристаллизация с образованием первичной пространственной структуры;

вторая – длительное упрочнение образовавшейся структуры за счет изотермической перегонки вещества дигидрата, частицы которого имеют размеры достаточно широкого спектра, что согласно В. Оствальду и Г. Хьюлетту, обуславливает перегонку в жидкой фазе частиц дигидрата, не связанных в структуру [13,26].

Образование кристаллизационных структур без введения структурообразующей добавки полугидрата – по негидратационной схеме, предложенной А.Ф. Полаком, происходит за счет растворения наиболее мелких частиц (тонкой фазы) [16].

Процесс формирования первичной кристаллизационной структуры в этом случае обусловлен искусственным сближением частиц на расстояния межмолекулярного взаимодействия, при котором возникают зародыши срастания между крупными частицами дигидрата (крупной фазы).

Роль тонкой фазы сводится к созданию пересыщенного по отношению к частицам крупной фазы раствора. Практика показывает, что системы такого рода способны твердеть только при наличии в системе дигидрата достаточного количества частиц тонкой фазы и внешнего давления, которые обеспечивают необходимый уровень пересыщения в системе и сближение частиц соответственно.

Процесс перекристаллизации в системе происходит до полного растворения тонкой фазы и образования контактов срастания между частицами крупной фазы по схеме, представленной на рис. 2.1.

Расстояние между частицами дисперсной фазы, при котором возможно возникновение кристаллизационных контактов зависит от степени пересыщения [27]. Зависимость между параметрами h (расстояние между кристаллами), α (степень пересыщения раствора) и χ (физико-химической неоднородностью между исходной фазой и новообразованием) описывается уравнением А.Ф. Полака

$$h = \frac{\delta}{2} \left[\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*} + \sqrt{\left(\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*} \right)^2 + \frac{4\varphi}{kT} \frac{1 - \chi}{\ln \alpha^*}} \right],$$

где δ – межмолекулярное расстояние; α^* – степень пересыщения, при которой возможен рост кристаллов; $\varphi = 2\delta^2\sigma$ – условная энергия отрыва одной молекулы.

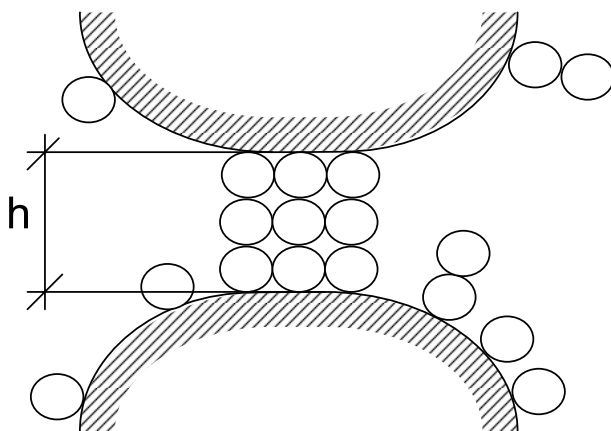


Рис. 2.1. Механизм образования контактов срастания между частицами крупной фазы двуводного гипса

Если на поверхности кристаллов имеются выступы, размеры которых соизмеримы с размерами зародыша (шероховатость), то они в значительной мере облегчают процесс срастания. Если же выступ образует щель с соприкасающимся кристаллом, то в ней твердое вещество может конденсироваться без энергозатрат при соблюдении условия:

$$\varepsilon \leq \pi \cdot (1 - \chi),$$

где ε – угол раскрытия щели, т.е. щель самопроизвольно заполняется веществом, находящимся в растворе, и кристаллы срастаются, образуя монолит (рис. 2.2).

Согласно механизму структурообразования в бинарных смесях двуводного гипса, разработанному в Тверском государственном техническом университете, формирование кристаллизационных контактов в системе двуводного гипса происходит за счет достижения пересыщения в результате перекрывания приповерхностных слоев частиц двуводного гипса разных диаметров, который лежит в основе образования первичной структуры [28].

Способность вещества к переходу в другую фазу в процессе растворения в термодинамике определяется энергией Гиббса. Она указывает на степень удаленности данного состояния системы компонентов или веществ от равновесного при данных условиях. При изменении степени дисперсности вещества равновесие в системе может сдвигаться, т.е. растворимость может изменяться.

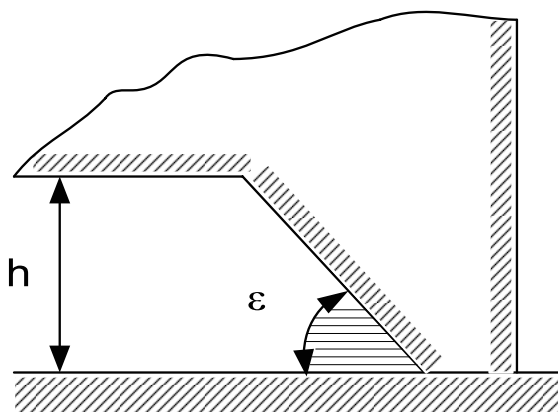


Рис. 2.2. Механизм конденсации вещества

Зависимость растворимости от размера частиц описывается уравнением Кельвина (Томпсона) для процесса растворения

$$\ln(c_d / c_s) = \pm 2\sigma V_M / (RT r),$$

где c_d и c_s – растворимости вещества в высокодисперсном состоянии и растворимость при равновесии с крупными частицами этого вещества; V_M – мольный объем растворяемого вещества; r – размер частицы.

Для полидисперсных систем это уравнение принимает вид

$$\ln(c_{s2} / c_{s1}) = \frac{2M\sigma}{\rho_T RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right),$$

где c_{s1} , c_{s2} – растворимости соответствующие размерам частиц r_1 , r_2 ; M – молекулярная масса вещества; σ – поверхностное натяжение на границе фаз твердое тело – жидкость; ρ_T – плотность растворяющегося вещества.

Заметное изменение растворимости, как показывают расчеты, следует ожидать для частиц, размеры которых менее 0,01 мкм. Однако в ряде случаев повышение растворимости констатируется для частиц более крупных размеров [29]. При взаимодействии жидкости с полидисперсной смесью кристаллов наблюдается уменьшение растворимости, что обусловлено перекристаллизацией – растворением мелких и ростом крупных кристаллов.

Проведенные исследования показывают, что растворимость дисперсных систем двухводного гипса зависит от тонкости помола, от соотношения размеров частиц, содержащихся в системе, и их количества. С увеличением дисперсности двухводного гипса концентрация раствора, находящегося в контакте с осадком растет, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 2.3). Определение растворимости двухводного гипса производилось кондуктометрическим методом. С увеличением среднего размера частицы гипса во фракции от 0,14 до 2,5 мм растворимость снижается с 1,01 до 0,19 г/л, что подтверждает возможность создания пересыщения по от-

ношению к более крупным частицам в бинарных системах. При растворении полидисперсной системы двуводного гипса частицы разных диаметров находятся в одном объеме, и концентрация раствора в этом случае определяется величиной растворимости всех частиц присутствующих в системе. Следует отметить, что в условиях простого физического растворения в первую очередь обогащаются веществом те слои жидкости, которые прилегают к поверхности растворения.

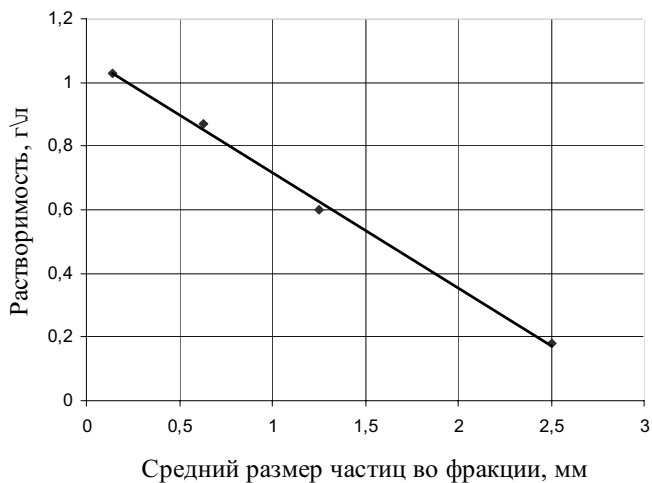


Рис. 2.3. Зависимость равновесной концентрации раствора от размера фракции

А.Н. Щукаревым сформулирован основной закон кинетики физического растворения: плотность потока вещества с поверхности растворения пропорциональна концентрационному недонасыщению раствора, который может быть записан в виде

$$j = K(C_s - C_1),$$

где j – плотность диффузионного потока; C_s – концентрация насыщения; C_1 – концентрация раствора; K – коэффициент скорости растворения.

У поверхности растворения, согласно Нойесу и Уитнею, формируется очень тонкий слой насыщенного раствора. Скорость растворения вещества определяется его диффузией из этого слоя в основную массу растворителя. Нернстом установлено, что на поверхности раздела фаз весьма быстро достигается равновесие, а концентрация становится равной концентрации насыщения C_s . Даже при достаточно интенсивном перемешивании вблизи поверхности растворения (1), как показано на рис. 2.4, возникает непод-

вижный слой жидкости (2) толщиной δ , в пределах которого концентрация раствора изменяется от максимального значения C_s до C_1 – концентрации в основной массе раствора (3).

Толщина этого слоя, рассчитанная Бруннером и Толлочко по экспериментально найденным значениям коэффициента скорости растворения K , при различных скоростях перемешивания изменяется в пределах от 5 до 100 мкм.

Исходя из вышесказанного, предлагается физико-химическая модель образования кристаллизационных контактов за счет использования разной растворимости вещества в бинарной системе двухводного гипса.

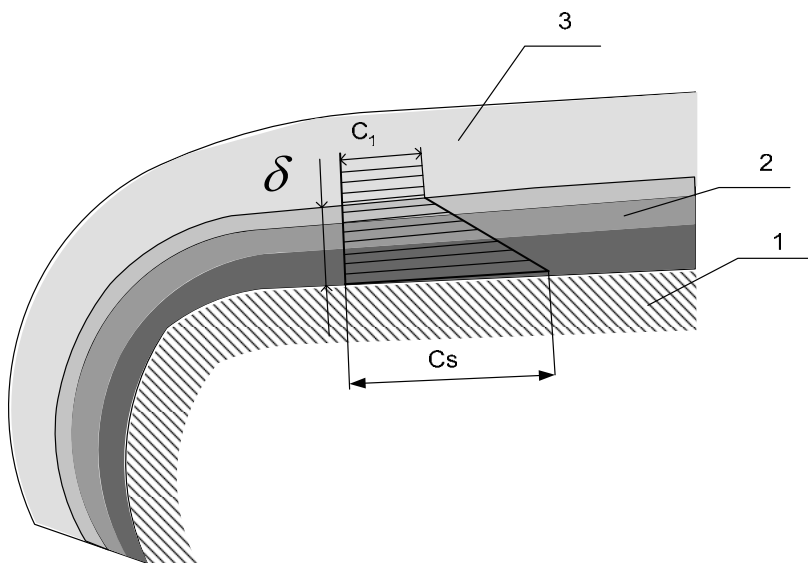


Рис. 2.4. Изменение концентрации раствора двухводного гипса по мере удаления от поверхности растворения

В такой системе концентрация раствора у поверхности мелкой частицы (слой неподвижного раствора (1) толщиной δ_1) составит $C_{\text{мелк.}}$, у поверхности крупной частицы (слой неподвижного раствора (2) толщиной δ_2) – $C_{\text{крупн.}}$, а на некотором удалении, большем толщины неподвижного слоя δ , она будет равна концентрации основной массы раствора (3) $C_{\text{равн.}}$, как показано на рисунке 2.5, т.е. концентрация раствора у частиц разных диаметров будет разной, она будет больше у поверхности с меньшим радиусом.

Если при прессовании такие частицы дигидрата сульфата кальция сближаются (рис. 2.6.), то создаются условия, при которых крупная части-

ца (4) оказывается в пересыщенном по отношению к ней приповерхностном растворе (2) мелкой частицы (5). В результате начнется процесс конденсации растворенного вещества из области перекрытия приповерхностных слоев (3) на поверхности крупной частицы (4). При сближении гипсовых частиц в системе негидратационного твердения точки контактов обладают наибольшей отрицательной кривизной, что отвечает условиям активной конденсации растворенного вещества.

Если сближаются частицы разного размера, то конденсация вещества из пересыщенного раствора приведет к образованию фазового контакта между ними. Кристаллизация в этом случае облегчается за счет минимальной физико-химической неоднородности.

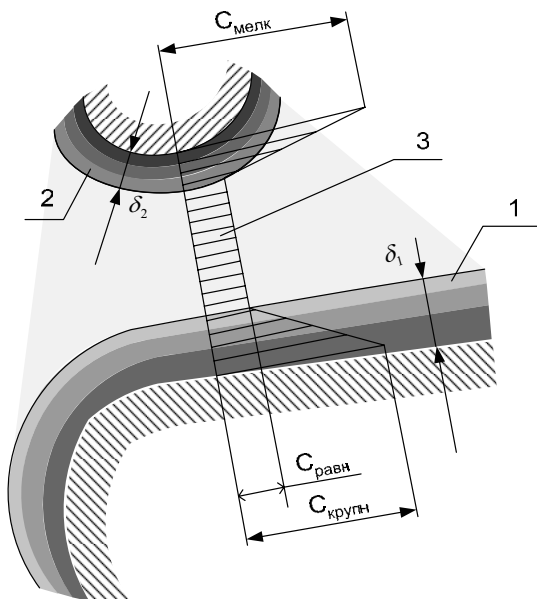


Рис. 2.5. Изменение концентрации раствора двуводного гипса в приповерхностном слое растворяющихся частиц

При идентичности новообразований и подложки коэффициент физико-химической неоднородности стремится к нулю, что и обуславливает возможность формирования кристаллизационных контактов при пересыщении, стремящемся к единице.

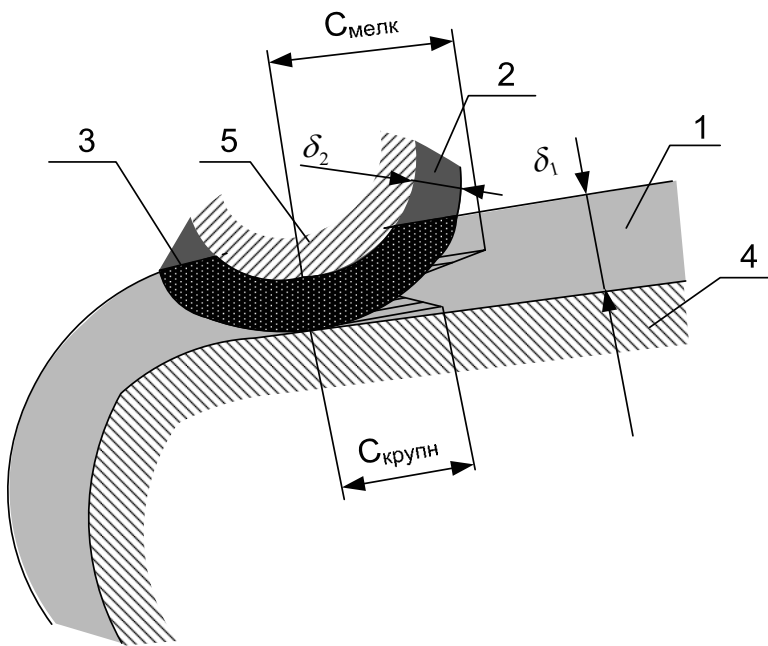


Рис. 2.6. Модель образования кристаллизационных контактов в местах сближения частиц двуводного гипса с разной растворимостью при перекрытии приповерхностных слоев раствора

Таким образом, образование кристаллизационных контактов в системе негидратационного твердения возможно при выполнении условий:

- сближение частиц на расстояния действия близкодействующих сил;
- наличие в системе частиц, обладающих разной растворимостью;
- однородность новообразования и подложки;
- наличие приповерхностного слоя раствора, концентрация которого определяется размером частицы.

Как указывалось ранее, структурообразование систем на основе двуводного гипса при негидратационном твердении несколько отличается от вышеописанных схем твердения: отсутствуют стадии гидратации и образования коагуляционной структуры. Процесс, как и в случае гидратационного твердения, включает стадию растворения, однако происходит растворение дигидрата сульфата кальция, растворимость которого значительно ниже растворимости полугидрата. В дальнейшем происходит конденсация растворенного дигидрата в активных центрах кристаллизации, образование кристаллизационной структуры и рост кристаллов дигидрата. В случае негидратационной схемы твердения процессы структурообразования при

невысокой степени пересыщения протекают в течение длительного периода времени.

Следует отметить, что не все контакты между частицами двухводного гипса образуют кристаллическую структуру, т.е. не все контакты являются «эффективными». Количество «эффективных» контактов, являющихся вторичными активными центрами кристаллизации, определяется соотношением размеров сблизившихся частиц и количественным содержанием частиц разных размеров в составе смеси. Прочность структуры изменяется соответственно растворимости смеси дигидрата сульфата кальция, определяющей количеством «эффективных» контактов. Отсюда следует, что необходимо использовать бинарные смеси определенного типа [31, 32], позволяющие получать максимальное количество контактов крупных и мелких частиц в упаковке. Такие смеси получаются из двух «монофракций», значительно различающихся по дисперсности, и состоящих из зерен, имеющих форму, близкую к изометрической. Под определением «монофракция» следует понимать порошок с узким диапазоном размеров частиц, входящих в его состав.

Бинарная смесь, приготовленная на основе двух «монофракций» с размерами зерен D и d при $D \gg d$, может быть получена двух типов структур: квазибазальная или квазипоровая, соответственно наличию контактов между крупными частицами, как частицами фазы. Величина пустотности бинарной смеси, имеющей структуру квазипорового типа меньше пустотности фракции с размерами зерен D на величину объема монолитных зерен с размерами d , содержащихся в смеси. Если насыпной объем фракции с размерами зерен d превышает объем межзерновых пустот фракции с размерами D , то в бинарной смеси начинает проявляться физическое явление раздвижки зерен больших размеров зернами меньших размеров, структура переходит в квазибазальную. Такая структура характеризуется отсутствием контактов между зернами крупной фракции. Оптимальная структура с точки зрения количества «эффективных» контактов формируется при условии наличия одного зерна с малым диаметром d между зернами с большими размерами D (рис. 2.7).

Образование структуры такого типа возможно в смеси при соотношении диаметров частиц $D/d \geq 16$. При таком соотношении размеров зерен бинарную смесь квазибазального типа можно получить при минимальном времени перемешивания, поскольку зерна с размерами d заполняют объем пустот подобно жидкости, т.к. они свободно проходят между зернами больших размеров. В этом случае фракция с размерами зерен d расходуется на заполнение объема межзерновых пустот фракции с размерами зерен D . Следовательно, качественные характеристики искусственного гипсового камня предопределяются дисперсностью слагающих его частиц двухводного гипса и их процентным содержанием в системе.

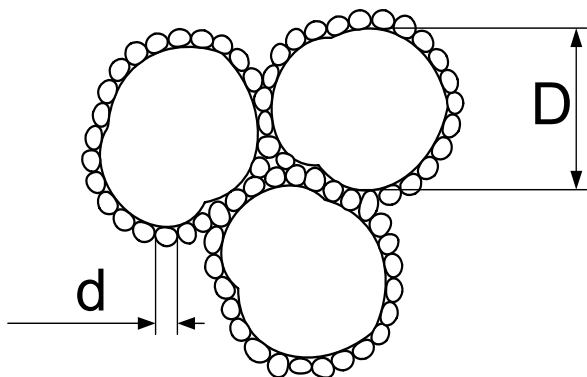


Рис. 2.7. Оптимальная структура систем негидратационного твердения на основе бинарной смеси квазибазального типа, образующаяся при смешивании двух монофракций двуводного гипса

Прочность образующихся кристаллизационных структур на основе двуводного гипса обусловлена характером формирования кристаллизационных контактов. Факторами, определяющими прочность структуры негидратационного твердения, как и любой кристаллизационной структуры, являются прочность единичного контакта и его площадь. Отсюда следует, что с увеличением дисперсности увеличивается количество контактов в структуре твердения, а значит и ее прочность. Но в системе негидратационного твердения излишнее повышение дисперсности повлечет снижение прочности структуры, т.к. количество и площадь контактов определяется соотношением диаметров частиц дигидрата, участвующих в образовании активных центров кристаллизации.

Однако прочность кристаллизационных структур не определяется только размерами частиц, участвующих в структурообразовании, а зависит также и от условий их срастания. Чем выше пересыщение в системе, тем больше скорость кристаллизации. При быстрой кристаллизации из сильно пересыщенных растворов образуется искаженная кристаллическая структура, а образующиеся контакты обладают избытком свободной энергии по сравнению с правильно сформированным кристаллом. Следовательно, прочность единичного контакта будет ниже, а значит и всей структуры в целом.

Также для возникновения кристаллизационных контактов в системе на основе двуводного техногенного гипса согласно предлагаемой схеме необходимо сочетание в системе пересыщения дигидрата и механических усилий, удерживающих кристаллы гипса в определенном, фиксированном относительно друг друга положении. Такие усилия могут быть либо следствием давления, приложенного извне, либо – кристаллизационного давле-

ния, развиваемого в процессе направленного роста кристаллов в уже сформированном каркасе. Чем более благоприятные условия создаются для роста кристаллов дигидрата сульфата кальция (меньше пересыщение и суммарная скорость реакции при прочих равных условиях), тем больше напряжения, снижающие прочность структуры. И наоборот, чем более благоприятны условия для возникновения новых зародышей кристалликов и контактов между ними (высокое пересыщение, большая суммарная скорость растворения), тем меньше напряжения, возникающие при переупаковке структуры. Однако сильное измельчение кристаллов, составляющих структуру твердения, также неблагоприятно отражается на качестве искусственного гипсового камня, т.к. по данным исследований А.В. Волженского совместно с А.В. Ферронской, обуславливает повышенную способность затвердевших гипсовых систем к пластическим деформациям ползучести. В связи с этим необходимо создать оптимальные условия в твердеющей системе, предусматривающие регулирование скорости кристаллизации путем изменения степени пересыщения раствора в местах контактов и снижения напряжений во вновь формирующейся структуре до значений, обеспечивающих уплотнение, а не разрушение последней.

При этом необходимо учесть, что в системе негидратационного твердения, как отмечалось выше, степень пересыщения связана с величиной внешнего механического давления. При высокой степени пересыщения образование первичных кристаллизационных контактов возможно при низком внешнем давлении, когда оно обуславливает только физико-механическое воздействие на образующуюся структуру. Однако такие условия, как было уже сказано ранее, способствуют образованию мелкокристаллической структуры, обладающей повышенной ползучестью. И наоборот, использование низкой степени пересыщения при высоком внешнем давлении позволяет получать крупнокристаллическую структуру, обладающую невысокой прочностью. Таким образом, давление прессования является одним из факторов, обуславливающих структурообразование в системе негидратационного твердения на основе двухводного гипса.

Согласно работам А.Ф. Полака, в системах на основе двухводного гипса необходимо использовать удельное давление, достаточное для сближения частиц на расстоянии порядка $h \sim 3\delta_0$ (δ_0 – размер молекулы), при котором возможно образование кристаллизационной структуры при незначительном пересыщении.

Для относительно пластичных материалов, к которым относится двухводный гипс, как установили Е.А. Амелина и Е.Д. Щукин [33, 34], в случае поджима при прессовании следует ожидать превышение предела текучести и появления остаточных деформаций в месте контакта. В результате увеличивается контактная поверхность, на которой осуществляется сцепление за счет внутрикристаллических сил, т.е. сил, действующих внутри кристаллической решетки. Т.к. кристаллическая решетка двухводного гипса

состоит из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и молекул воды, то внутри сцепление обусловлено электростатическим взаимодействием между ионами и более сложным взаимодействием с ними молекул воды. Следовательно, путем варьирования силы механического поджима дисперсных частиц двуводного гипса друг к другу можно в широком диапазоне ($10^{-3} - 10^{-1}$ дин или $10^{-8} - 10^{-6}$ Н) менять силы сцепления между частицами, а, следовательно, прочность индивидуальных контактов.

Согласно расчетам прочности индивидуальных контактов в пористых дисперсных структурах, полученных прессованием порошка двуводного гипса, проведенным по методике, предложенной Е.А. Амелиной и Е.Д. Щукиным, усилие, приходящееся на один контакт, при котором сцепление частиц осуществляется за счет близкодействующих сил, составляет $4,16 \cdot 10^{-5}$ Н, что соответствует давлению не менее 30 МПа.

Поэтому в системах негидратационного твердения двуводного гипса высокая прочность получаемого материала обеспечивается за счет формирования прочных первичных кристаллизационных контактов, что в свою очередь требует использования гиперпрессования и низкой степени пересыщения* $\sim 1,15$ (по уравнению А.Ф. Полака) в момент кратковременного приложения внешнего давления и формирования кристаллов дигидрата сульфата кальция оптимального размера при невысоком пересыщении в дальнейшем, после снятия нагрузки. Особенно высокая прочность структуры гипса и соответственно индивидуальных контактов между его частицами обусловлена именно перекристаллизацией гипса в контактах и значительным упрочнением последних. Поскольку сила сцепления частиц, возникающая за счет пластических деформаций, обусловленных кристаллизационным давлением (подобно сварке металлов в твердом состоянии при их совместном пластическом деформировании), достигает того же порядка, что и прочность фазовых контактов, т.к. они обусловлены одними и теми же близкодействующими силами, то это должно обеспечивать системе дополнительный резерв прочности. Таким образом, процесс структурообразования в случае негидратационного твердения системы на основе двуводного гипса можно условно разделить на две стадии [16].

На первой стадии, в момент прессования в исследованной системе на основе двуводного техногенного гипса происходит искусственное сближение частиц дигидрата на расстояния, необходимые для образования фазовых контактов за счет близкодействующих сил.

В местах контакта в результате флуктуационного изменения плотности пересыщенного раствора в узких зазорах между сближенными крупной и мелкой частицами в соответствии с принципами минимума энергии, образуются кристаллизационные зародыши-контакты, в данном случае – за счет перекрытия слоев насыщенного раствора двух частиц. Совокупность частиц, связанных образующимися мостиками срастания, и создает первичную пространственную кристаллизационную структуру уже в первые

часы твердения, которая обладает некоторой прочностью, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 2.8).

Именно в этот период образуется основная часть кристаллизационных контактов, что подтверждает величина прочности структуры через 2 часа.

Вследствие малости площади первичных фазовых контактов прочность структуры непосредственно после прессования мала – 5 МПа, что составляет около 30% от прочности, достигаемой через 28 суток. Это же подтверждает вклад в образование структуры факта механического сближения частиц при прессовании.

Если прочность обуславливается только наличием слабых коагуляционных, как показано в экспериментальных исследованиях, проведенных В.В. Бабковым и его учениками [15] на фосфогипсовых образцах, полученных прессованием при условиях, исключающих образование кристаллизационных контактов, то при погружении в воду образцы полностью разрушаются в течение 10 – 15 с.

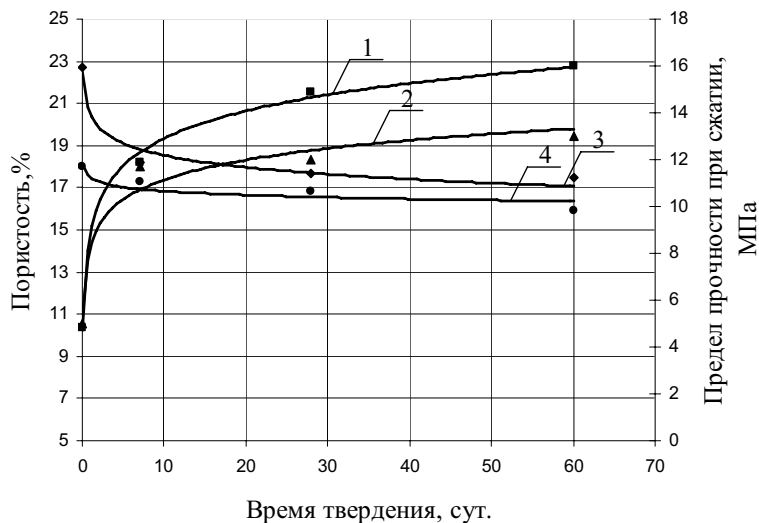


Рис. 2.8. Изменение пористости и прочности прессованных образцов на основе техногенного двуводного гипса во времени: 1 – прочность образцов, твердевших во влажных условиях; 2 – прочность образцов, твердевших в сухих условиях; 3 – пористость образцов, твердевших во влажных условиях; 4 – пористость образцов, твердевших в сухих условиях

Однако образцы, полученные по негидратационной схеме из двуводного гипса, не только не разрушаются при погружении их в воду, но и обладают водостойкостью, характеризующейся коэффициентом размягчения

$k_{\text{разм}} = 0,4$ уже через 2 часа. Это подтверждает наличие в образующейся структуре именно водостойких кристаллизационных контактов.

На втором этапе негидратационного твердения (упорядочение структуры и срастание кристаллов внутри самого контакта за счет развивающегося при росте кристаллов кристаллизационного давления), согласно теоретическим положениям, как указывалось ранее, возможно снижение прочности структуры в результате ее частичного разрушения за счет внутренних напряжений, развивающихся в материале при росте кристаллов.

Проведенными исследованиями установлено, что в системах негидратационного твердения на основе двухводного гипса при поддержании невысокого уровня пересыщения в твердеющей системе, давление не только не приводит к частичной потере прочности, но и упрочняет структуру материала, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 2.8).

В период до 28 суток происходит дальнейшее повышение прочности вследствие увеличения площади контактов при продолжающейся перекристаллизации. Скорость нарастания прочности прессованных образцов на основе двухводного техногенного гипса в период до 7 суток составляет 7% за одни сутки; от 7 до 28 суток – 2...2,5%; после 28 суток – 0,2%.

Так как процесс структурообразования негидратационных систем двухводного гипса на втором этапе обусловлен изотермической перегонкой, которая наблюдается практически во всех дисперсных системах с частицами, размер которых соответствует области действия эффекта Кельвина, то этот процесс ведет к постепенному исчезновению мелких частиц и уменьшению поверхностной энергии Гиббса. Завершенность данного процесса для системы на основе двухводного техногенного гипса определяется наличием внешних физико-химических условий получения структур.

На кинетику структурообразования, как показали проведенные исследования дисперсных структур на основе дигидрата сульфата кальция, оказывает заметное влияние добавка извести. Известь, вводимая в систему на основе дигидрата сульфата кальция, влияет на растворимость гипса, в случае использования фосфогипса-дигидрата – нейтрализует вредные примеси, вступая с ними в химические реакции, и переводя в стабильные соединения фторидов, фторсиликатов и фосфатов кальция, участвует в процессе твердения гипсовых изделий, образуя на поверхности кристаллов гипса метастабильные соединения и меняя величину рН среды [8,35]. Для прессованного гипсового материала с добавкой извести характерна некоторая дефектность кристаллографической огранки образующихся кристаллов гипса [36].

В системе негидратационного твердения на основе двухводного гипса добавка извести повышает скорость образования гипсовой структуры негидратационного твердения и конечную прочность прессованного материала во все исследованные сроки твердения (рис. 2.9). Наиболее высокая скорость структурообразования в системе негидратационного твердения с

добавкой извести наблюдается в начальный период – первые семь суток твердения вследствие наличия дефектных кристаллов дигидрата, образующихся в присутствии извести, которые обуславливают более раннее и более активное протекание процессов их срастания.

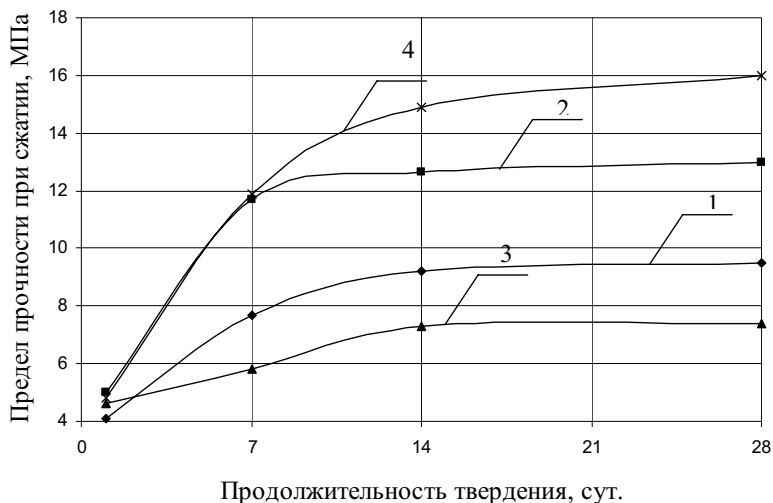


Рис. 2.9. Зависимость кинетики структурообразования системы негидратационного твердения на основе двуводного гипса от состава и условий твердения: 1 – двуводный гипс + вода, воздушно-сухие условия; 2 – двуводный гипс + насыщенный раствор извести, воздушно-сухие условия; 3 – двуводный гипс + вода, влажные условия; 4 – двуводный гипс + насыщенный раствор извести, влажные условия

При дальнейшей выдержке образцов до 28 суток происходит стабилизация скорости набора прочности. В этот период повышение прочности происходит за счет процессов карбонизации извести и образования труднорастворимых соединений, которые уплотняют гипсовую структуру. Эти процессы происходят на фоне дальнейшего протекания основного процесса структурообразования в системе – перекристаллизации дигидрата за счет изотермической перегонки, вследствие чего прочность материала заметно возрастает.

Обычно рассматривают три стадии изотермической перегонки: растворение, перенос вещества от мелких частиц к крупным и рост крупных частиц. В зависимости от условий каждая из этих стадий может быть лимитирующей.

Первая и третья стадии являются химическими процессами и, как правило, имеют большие энергии активации, при прочих равных условиях энергии активации этих стадий больше у твердых частиц. Скорости протекания обеих стадий зависят от природы системы и степени пересыщения.

Вторая стадия является диффузионной, она чаще всего и лимитирует процесс структурообразования вследствие медленного ее протекания. В данной однородной системе при постоянной температуре и давлении скорость диффузии зависит только от градиента концентрации (который в свою очередь определяется различием размеров частиц, между которыми осуществляется массоперенос). Ввиду того, что в исследуемой системе градиент концентрации относительно мал, то и скорость второй стадии тоже будет мала. Следовательно, процесс структурообразования должен протекать медленно, возможно в течение нескольких месяцев или лет. Но для продолжения процесса изотермической перегонки необходимо наличие соответствующих условий: достаточная влажность среды и полидисперсность твердых частиц, участвующих в процессе. Так как дигидрат сульфата кальция является нелетучим веществом (не способным испаряться при нормальных температурах среды), то его изотермическая перегонка возможна только через раствор. Поэтому при твердении системы на основе двуводного гипса во влажных условиях водные пленки обеспечивают протекание процесса изотермической перегонки, а, следовательно, и дальнейшее повышение прочности за счет увеличения площади контактов.

В системе после прессования остаются частицы исходного двуводного гипса, не связанные в структуру, поэтому вследствие продолжающегося процесса растворения более мелких из них и процесса их изотермической перегонки, как было отмечено ранее, будет происходить дальнейшее упрочнение твердеющей системы за счет перехода первичных конденсационных контактов в конденсационно-кристаллизационные. Ввиду того, что процесс протекает самопроизвольно и достаточно долго, до достижения системой минимального значения энергии Гиббса при данных условиях, то система негидратационного твердения на основе двуводного гипса обладает большим резервом роста прочности.

Еще одним фактором, обуславливающим наиболее полное протекание процесса структурообразования в системах негидратационного твердения на основе двуводного гипса, является наличие влажных условий на втором этапе твердения. На рис. 2.9 кривая прочности системы двуводного гипса, твердеющей во влажных условиях (кривая 1), располагается выше кривой прочности, характерной для сухих условий (кривая 2), причем прочность во влажных условиях растет во все исследованные сроки, в то время как рост прочности в сухих условиях в 14 суток почти прекращается. Более низкая прочность образцов, твердевших в воздушно-сухой среде, объясняется незавершенностью процесса структурообразования вследствие высыхания образцов. Процесс изотермической перегонки в этот период нахо-

дится в диффузионной стадии, которая характеризуется малой скоростью, и испарение влаги ведет к преждевременному затуханию процесса перекристаллизации. Рост прочности в отдаленные сроки твердения (после 28 суток) объясняется упорядочением структуры первичных контактов, ее частичным уплотнением за счет изотермической перегонки и кристаллизационного давления. Это подтверждается результатами исследования микроструктуры образующегося гипсового камня методом электронной микроскопии.

Структура материала в возрасте 28 суток (рис. 2.10) характеризуется высокой пористостью и наличием недостаточно развитых кристаллизационных контактов между частицами двуводного гипса.

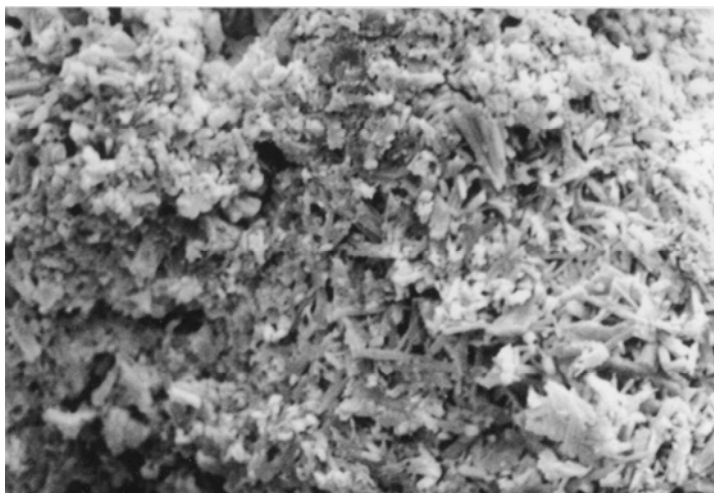


Рис. 2.10. Микроструктура прессованного гипсового камня негидратационного твердения в возрасте 28 суток (x1000)

При длительном твердении во влажных условиях (рис. 2.11, 2.12) кристаллизационные контакты развиваются, происходит срастание отдельных кристаллов в блоки, пористость структуры уменьшается.



Рис. 2.11. Микроструктура прессованного гипсового камня негидратационного твердения в возрасте одного года (x1000)



Рис. 2.12. Микроструктура прессованного гипсового камня негидратационного твердения в возрасте одного года (x2600)

Данный вывод подтверждается также увеличением коэффициента размягчения вследствие сокращения числа тонкодисперсных частиц в системе в результате изотермической перегонки. Таким образом, во влажной

среде, в условиях невысокой степени пересыщения процесс структурообразования в дисперсных системах негидратационного твердения протекает более полно, с развитием более крупных изометричных вторичных кристаллов двуводного гипса, что показывает влияние условий твердения на процесс формирования структуры двуводного гипса.

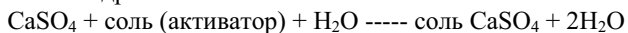
Таким образом, оптимальными условиями структурообразования систем негидратационного твердения на основе двуводного гипса являются наличие:

- влажных условий твердения ($W = (90 \pm 5)\%$);
- нормальной температуры ($T = (20 \pm 5)^\circ\text{C}$);
- длительности протекания процесса.

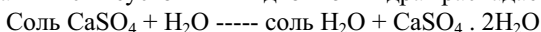
2.3. Твердение и структурообразование дисперсных систем на основе ангидритового вяжущего

Единого мнения о гидратации природного ангидрита, как и в вопросе о гидратации полуводного и двуводного гипса, также не существует. Первые данные о гидратации ангидрита принадлежат Шотту, установившему, что тонко измельченный, очень чистый ангидрит после затворения водой схватывается и твердеет.

Гидратация ангидритового вяжущего по принятой схеме (на основании работ П.П. Будникова) протекает следующим образом: в присутствии воды и ускорителя на поверхности частиц ангидрита образуются неустойчивые сложные гидраты:



Образовавшийся неустойчивый двойной гидрат распадается:



Т.е. гипс образует коллоидный гель, который затем выкристаллизовывается, образуя сросток. Оставшаяся свободная добавка опять образует комплексное соединение, обеспечивая дальнейшую гидратацию ангидрита.

И. Оттеман выделял в процессе гидратации ангидритового вяжущего этапы растворения, создания пересыщения в системе и кристаллизации гипса. И.Я. Голосовкер придерживался мнения, что гидратация ангидрита происходит в твердой фазе с последующей перекристаллизацией [38]. Действие добавок-ускорителей объясняется следующим образом: добавки, выделяющиеся из раствора в виде элементарных кристалликов, образуют потенциальные центры кристаллизации. Форма образующихся в процессе гидратации кристаллов дигидрата зависит от вводимой добавки, а в случае использования нескольких добавок образуется смесь кристаллов дигидрата, характерных для каждой добавки.

Для гидратации ангидрита характерна значительная продолжительность во времени, поэтому для обеспечения твердения ангидрита в технически реальные сроки применяются различные способы ускорения. Наиболее распространенным способом ускорения твердения ангидрита является

использование различных активизаторов. П.П. Будниковым было установлено, что природный ангидрит может быть «возбужден» посредством различных добавок (кислот, щелочей, солей, извести, доменных шлаков и т.д.) [12, 38].

Р. Конлей, В. Бунди объясняют ускоряющее действие добавок на процесс гидратации ангидрита образованием двойных солей. Ими было исследовано влияние отдельных анионов и катионов на процесс гидратации ангидрита и дана последовательность по эффективности их действия: $K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Fe^{2+} > H^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl^- > OH^-$.

Э.П. Даумантасом установлено [39], что ускорение процесса гидратации ангидрита в растворах добавок, имеющих одноименные ионы (Na_2SO_4 , K_2SO_4), обуславливается увеличением скорости растворения ангидрита, а ускорение процесса кристаллизации – наличием одноименного иона.

Механизм воздействия активизаторов зависит от вида активизатора – кислые повышают растворимость и химический потенциал на разных стадиях реакции гидратации, щелочные активизаторы играют определяющую роль при формировании новых фаз.

В исследованиях И. Кадзукико, Р. Гюртлера, В.И. Храмовой, Л.Г. Шпыновой и др. в качестве активизаторов твердения, оказывающих влияние на процесс гидратации ангидритового вяжущего, используются кремний и фосфорсодержащие добавки, смесь сульфатов калия и железа, железный сурик, обожженные отходы очистки кислых шахтных вод, сульфатосодержащую добавку в сочетании с отходом производства жирных кислот и поливинилацетатной эмульсией, дифосфат натрия или калия и другие.

Действие активизаторов, как и других технологических приемов, в том числе и тонкого измельчения, проявляется не только в ускорении гидратации ангидрита, но и в ускорении сопряженного с ним процесса – структурообразования.

В начальный период структурообразования, как показывают исследования М.С. Гаркави [40], в системе происходит образование первичной структуры, еще не являющейся непрерывной во всем объеме системы, степень гидратации в этот период не превышает 20%. Структурообразование происходит в результате преобладающего действия сил физической природы, т.е. за счет связывания воды в адсорбционные слои. В результате в системе образуются дискретные структурные комплексы, контакт между которыми осуществляется через прослойки жидкости, за счет действия межмолекулярных сил, обладающих значительным дальним действием. Развитие дальнедействующих сил способствует созданию в системе элементов новой пространственной структуры, в системе осуществляется процесс самоорганизации.

В этом процессе особая роль принадлежит жидкой фазе, которая непосредственно участвует в формировании структуры вяжущей системы. Это

проявляется в том, что молекулы воды, несмотря на дискретность их распределения в объёме системы, ведут себя как единое целое, осуществляя механизм положительной обратной связи. Это также является признаком самоорганизации, осуществляемой при твердении ангидритового вяжущего.

За начальным следует период, когда в системе развиваются деструктивные явления. Это связано с разрушением дискретных структурных комплексов, причем наличие в жидкой фазе ионов K^+ и SO_4^{2-} способствует этому процессу за счет разрушающего их действия на структуру воды. Развитию этого процесса способствует также и ускорение процесса гидратации ангидрита, при котором высвобождаются дополнительные ионы K^+ вследствие распада комплексных соединений. На фоне разрушения коагуляционной структуры в системе формируются коагуляционно-конденсационные контакты. В последующий период твердения ангидрита происходит образование жесткого пространственного каркаса с конденсационными контактами, количество твердой фазы в системе растет, усиливается межчастичное взаимодействие. В результате формируется конденсационная структура, обладающая высокой прочностью.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА

3.1. Теоретическое обоснование построения математической модели внутренней структуры дисперсных систем

Вопросы направленного формирования структур дисперсных систем, определяющих в дальнейшем и свойства строительных смесей, бетонов и изделий на их основе, требуют использования математического аппарата [41, 42]. Оптимизация зернового состава позволяет уплотнить структуру получаемого композита, тем самым повысить его прочностные характеристики, снизить расход вяжущего и модифицирующих добавок [42, 43, 44, 45].

Моделирование фракционного состава песков и наполнителей в составе сухих смесей позволяет снижать расход модифицирующих добавок, а в некоторых случаях повышать стабильность их работы [42, 44].

С.П. Сивковым использованы возможности моделирования при исследовании сухой строительной смеси с редииспергируемым полимерным порошком, что позволило определить роль полимера во взаимодействии с минеральными компонентами смеси и улучшить свойства композиции в целом. Методом компьютерного моделирования оптимизированы свойства полимерной дисперсии [46].

Исследованиям структурообразования трехфазных систем при доминирующей роли капиллярного сцепления посвящены работы В.В. Белова [47]. Моделирование капиллярного сцепления в трехфазных системах с наличием тонко- и грубодисперсного компонента дисперсной системы, проводимое как на простых, так и сложных системах, характерных для современных сырьевых смесях, применяемых в производстве строительных материалов, расширили области возможного применения технологии полусухого прессования [47].

Несколько меньше исследований посвящено оптимизации гранулометрического состава минеральных вяжущих [19, 48, 49].

В настоящее время вопросам создания высокой прочности в материалах за счет получения наиболее плотной упаковки частиц вяжущего посвящены работы многих ученых [45, 48]. Ю.Б. Потаповым предлагается создать систему с наиболее плотной упаковкой за счет использования сырьевой смеси определенного измельчения, содержащей частицы определенной формы. По мнению автора из однородных составов наиболее плотной упаковкой будут обладать составы, состоящие из частиц округлой или окатанной формы, что требует длительного измельчения и больших затрат. Но автором не рассматривается вопрос получения наиболее плотной упаковки частиц вяжущего во взаимосвязи с их химической активностью [50].

В.А. Вальцифером рассматриваются бифракционные системы на основе полуводного гипса. Описания структур двухфазных систем реальных материалов получены с использованием математического моделирования, где в качестве объектов выбраны суспензии [48]. Такая модель применима для композиционных материалов на основе полуводного гипса, когда в системе присутствует дисперсионная среда в достаточном количестве. Однако такие модели не применимы для систем, получаемых методом полусухого или гиперпрессования, когда дисперсионная среда присутствует в виде тончайших пленок на поверхности твердой фазы.

М.А. Вердияном с помощью методов математического моделирования даны описания расчета технологических систем измельчения цемента. Прочностные свойства цемента оптимизированы по показателю эксергии (части энергии, равной максимальной полезной работе, которую может совершить термодинамическая система при переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой) для смесей двух порошков цемента с различной дисперсностью [49].

Оптимизации зернового состава цементных композиций посвящены также работы М.М. Сычева, С.П. Сивкова [46, 51, 52]. Однако в работах М.М. Сычева [52] высокодисперсная фракция цемента рассматривается исключительно с точки зрения ее повышенной реакционной способности, тогда как С.П. Сивковым гранулометрический состав цемента отечественного и зарубежного производства рассмотрен на основе дифференциальных кривых распределения частиц с точки зрения минимизации пустотности [46]. Показана связь пустотности и прочности цемента на 2 и 28 сутки твердения. Автором предлагается оптимизировать гранулометрический состав отечественного цемента путем использования бидисперсной смеси частиц среднего размера со значительным количеством мелких частиц (менее 5 мкм). При оптимизации мелких частиц предлагается использовать формулу Розена-Раммлера-Шперлинга-Боннета (сокращенно Розина-Раммлера), которая получила широкое распространение как за рубежом, так и в нашей стране

$$\sigma(r) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{r}{r_0}\right)^n\right], \quad (1.3)$$

Эта формула приводится в нормах Германии DIN 4190 и пр. Однако во многих работах теоретически и экспериментально доказывается, что уравнение Розина-Раммлера к дисперсным составам в области мелких фракций (мельче 60 мкм) применять нельзя. К такому выводу пришли в своих работах Гебеляйн [53], Батель [54], Фукс [55] и др. Более адекватно описывает плотность логарифмически нормального распределения уравнение Н.А. Колмогорова [56]

$$\frac{dD}{dx} = f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \cdot \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_0)^2}{2 \ln^2 \sigma}\right], \quad (1.4)$$

Интегральная функция логарифмически нормального распределения имеет вид

$$D(x) = F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \int_{-\infty}^{\ln x} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln x_0)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right] d(\ln x) \quad (1.5)$$

где $\frac{dD}{dx}$ - частота наблюдения величины x ; x - размер частиц; x_0 - медиана распределения; σ - стандартное отклонение (среднее квадратическое отклонение). Медианой распределения с плотностью $f(x)$ называют такое значение $x=x_0$, при котором справедливо равенство

$$\int_0^{x_0} f(x) dx = \int_{x_0}^{\infty} f(x) dx \quad (1.6)$$

то есть половина всех частиц имеет размер больше x_0 , другая половина — меньше x_0

$$\ln x_0 = \frac{\sum g \ln x}{\sum g} = \frac{g_1 \ln x_1 + g_2 \ln x_2 + \dots + g_n \ln x_n}{\sum g} \quad (1.7) \text{ то есть } x_0 \text{ есть среднее}$$

геометрическое размеров частиц, g —вес фракции.

Закон Колмогорова в противоположность закону Розина-Раммлера хорошо соответствует действительности, что подтверждается исследованиями [56]. Также установлено, что при измельчении смеси материалов с разными плотностями распределение каждого материала оказывается таким же, что и при раздельном их измельчении. Н. Н. Пономарев [57] в результате исследований дисперсного состава порошков кварцевого песка, измельченного в шаровой мельнице, а также обработки литературных данных установил, что логарифмически нормальному закону хорошо подчиняются измельченный кварц, цемент, зола бурого угля, печная высокомолекулярная сажа, графита и др. Штыхов Г.С. [58] получил распределения, соответствующие логарифмически нормальному закону, материалов: сажи, глины, цемента, молотых кокса, графита, песка и др. Все полученные результаты в пределах от 2 до 70 мкм хорошо укладываются на кривые распределения в вероятностно-логарифмической сетке.

Математическая модель, предлагаемая А.Ф. Полаком для дисперсных систем на основе двухводного гипса, также предусматривает наличие в системе двух монофракций. Однако роль зернового состава определяется физико-химическим взаимодействием в системе. Кроме того, фильтпрессование, необходимое для создания пересыщения, предусматривает удаление из системы свободной части дисперсионной среды, вместе с ней из системы при формовании выводятся тончайшие частицы гипса, участвующие в структурообразовании [19].

В работе [59] анализ свойств дисперсной системы на примере суспензий выполнен с использованием теории перколяций и модели случайно упакованных сфер. При этом авторами использованы параметры, которые были введены Н.Б. Урьевым и А.А. Потаниным [60]: относительная порис-

тость структуры $v = \phi/\phi_0$; критическая относительная пористость структуры $v = \phi/\phi_0$; критическая относительная пористость $v_g = \phi_0/\phi_{\max}$; параметр $G(v)$, который отражает некоторое топологическое свойство дисперсной системы и определяется соотношением

$$G(v) = \frac{P_m(v)}{P_m(\Gamma)}, \quad (1.8)$$

где ϕ – концентрация (объемная доля) дисперсной фазы; ϕ_0 – минимальная концентрация начала образования структуры; ϕ_{\max} – максимальная объемная концентрация частиц в дисперсионной среде; $P_m(v)$ и $P_m(J)$ – прочность пористой структуры соответственно при эффективной пористости v и при максимальной объемной концентрации ϕ_{\max} . Если $v < v_g$, то $G(v) = 0$, а если $v > v_g$ (или $v \rightarrow v_g$), то $G(v) = (v - v_g)\mu$, где μ параметр, определяемый размерностью физического пространства (для трехмерного пространства $\mu \approx 1,8$). Согласно этой теории, на кривых, отражающих зависимость прочности структурной сетки дисперсной фазы от концентрации суспензии, выделяются два участка: пологий – от начала формирования структуры до его завершения, и крутой, соответствующий свойствам полностью структурированной системы.

Применение систем с минимальным количеством дисперсионной среды дает возможность использовать все вещество для образования контактов в системе при условии сближения частиц дисперсной фазы. При использовании гиперпрессования, как способа формирования систем на основе двухводного гипса, происходит уменьшение толщины пленок на частицах твердой фазы в момент приложения внешнего давления и образования первичных контактов [61].

Однако прочность образующейся структуры определяется также и количеством контактов, что в свою очередь зависит от топологических характеристик системы. Регулируя соотношение частиц разного размера в составе дисперсной системы, возможно направленно выстраивать образующуюся структуру негидратационного твердения. Ввиду того, что количество кристаллизационных контактов в дисперсной системе негидратационного твердения определяется соотношением размеров сблизившихся частиц и количественным содержанием частиц разного размера в составе дисперсной системы, необходимо использовать бинарные смеси определенного типа, позволяющие получать максимальное количество контактов крупных и мелких частиц в упаковке. Таким образом, установлено, что зерновой состав не только определяет внутреннюю структуру дисперсной системы, но и играет важную роль в фазообразовании.

Теоретические работы по изучению внутренней организации дисперсных систем ведут начало от работ Дж. Стокса, А. Эйнштейна, Дж. Хаппеля [62, 63, 64, 65] и в настоящее время продолжены в исследованиях В.А. Вальцифера [66], А.Н. Хархадина [45], Ю.М. Придатко [67] и др.

Исследования А.Н. Хархардина посвящены моделированию систем в виде зернистых и дисперсных материалов. Им исследованы такие теоретические вопросы, как плотность упаковки твердых сфер, координационное число, размерный фактор и использование фрактальной размерности при расчетах и подборе состава высокоплотных гранулометрических составов цементных бетонов, асфальто- и полимербетонов [45]. Упаковка структур характеризуется двумя фундаментальными топологическими характеристиками – величиной плотности упаковки в подсистемах и системы в целом (долевым объемом) и координационным числом (числом ближайшего окружения элемента структуры в системе). Они позволяют описать внутреннюю структуру дисперсной системы в целях её формирования и регулирования.

Математическое моделирование внутренней структуры дисперсных систем, базируется на результатах исследований таких классиков, как Навье, Дж. Стокс, Пуазейль, А. Дарси [68]. При проведении исследований по изучению внутренней структуры дисперсных систем на современном уровне возникает необходимость использования вычислительного эксперимента. В условиях, когда теоретические методы наталкиваются на серьезные трудности, а натурные эксперименты либо чрезмерно трудоемки, либо принципиально невозможны, численное моделирование часто оказывается единственным способом изучения рассматриваемых процессов. Численные расчеты проводятся на основе компьютерных моделей, создание которых происходит с использованием численных методов.

В.А. Вальцифером создана модель, позволяющая описать внутреннюю структуру полифракционных дисперсных систем на основе проведенного численного исследования внутренней структуры систем [48]. Задача решена путем создания математической модели, основанной на методе частиц, описывающей поведение твердых частиц в жидкой среде, с учетом образования всех возможных статистических конфигураций сферического наполнителя. В качестве объекта моделирования В.А. Вальцифером выбраны суспензии – взвеси порошков в жидкости. При решении был использован «метод частиц», который широко применяется для построения компьютерных моделей в физике и химии [48]. Разработанная модель описывает внутреннюю структуру полифракционных дисперсных систем, т. е. элементы дисперсной фазы представляют собой сферические частицы различных размеров. Частицы различного размера под действием сдвигового течения соударяются и образуют в дисперсной среде временные агломераты частиц. Ввиду того, что частицы в расчетной ячейке распределяются стохастически, т. е. начальные координаты задаются с использованием генератора случайных чисел, это не дает возможности управлять топологическим пространством дисперсной системы. Кроме того, модель имеет ограничения. Она применима только для суспензий с достаточным количест-

вом дисперсионной среды, что определяет область ее применения – различные загрязненные жидкости, дисперсии и т. д.

Таким образом, моделирование зернового состава дисперсных систем (бимодальной, бифракционной или бидисперсной) с точки зрения многих авторов позволяет регулировать структуру системы и свойства композиционных материалов на ее основе. Исследования по оптимизации зернового состава композиций большинства авторов проводились из условия получения классической наиболее плотной упаковки.

3.2 Построение модели топологического пространства внутренней структуры дисперсных систем на основе двуводного гипса

С точки зрения структурной топологии как науки о составе и наиболее общих геометрических (топологических) свойствах и уровнях организации структур топологического беспорядка, дискретность в общем случае определяется наличием в неупорядоченных или упорядоченных системах элементов создаваемых структур: зерен заполнителя в различных видах бетонов и растворов, пор в ячеистых материалах, либо частиц наполнителя в матричной основе [45]. Применительно к безобжиговым композиционным материалам элементами структуры негидратационного твердения будут являться частицы дигидрата разного размера.

Рассматриваемая в работе дисперсная система представляет собой упаковку элементов топологической структуры с упорядоченным размещением. Основными топологическими характеристиками, как было указано выше, в п. 3.1, являются величина плотности упаковки элементов в системе и координационное число.

Расчетами плотности упаковки и координационного числа занимались, начиная с XVIII века, немецкий геометр Р. Гоппе, С. Гюнтер, Бартель Леенберг, Ван дер Варден, Карл Шютте, Ласло Фейеш, Джон Лич. И. Ньютоном было установлено, что к центральному шару можно приложить 12 идентичных соприкасающихся с ним шаров. Предлагались и экспериментальные решения по исследованию наиболее плотных упаковок [15,70]. Так, например Дж. Скотт исследовал плотность упаковки стальных и свинцовых шариков в сферических бутылках при свободной (рыхлой) засыпке и при уплотнении утряской [45]. Координационное число определяется количеством зёрен (частиц), соприкасающихся (контактирующих) с центральным зерном по отношению к его ближайшему окружению, т.е. числом зёрен в ближайшем окружении центрального зерна. Величина координационного числа является усреднённой характеристикой и зависит от плотности упаковки.

Величины этих параметров топологических структур безразмерные, а многие из них – относительные. Чем больше плотность упаковки элементов структуры, тем большее их число будет в ближайшем окружении центрального зерна. Однако плотность упаковки при случайной засыпке в об-

шем случае определяется линейными размерами и формой предоставленного объема (сосуда) с дисперсным материалом, от размера и формы частиц в объеме (сосуде).

Наибольшее координационное число для мономерной системы, в соответствии с рисунком 3.1, состоящей из сфер одного размера равно 12.

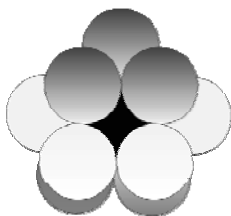
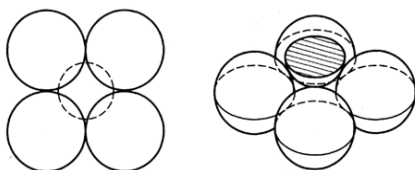


Рис. 3.1. Координационные элементы структуры регулярной плотнейшей укладки шаров

Плотность упаковки при этом изменяется от 0,5236 до 0,7405 в зависимости от регулярной укладки шаров (рис 3.2).

а)



б)

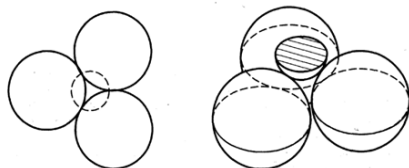


Рис.3.2. Регулярные укладки шаров: а – кубическая упаковка, б – гексагональная упаковка

Исследуя бимодальные упаковки – зернистые смеси, состоящие из двух фракций (наиболее крупной и мелкой) – автор [45] пришёл к выводу, что плотность упаковки частиц, в такого рода системах, увеличивается с уменьшением размера частиц мелкой фракции

$$\sigma_2 = \eta_1 + (1 - \eta_1)\psi_{i,f}^{(m)}$$

где $\psi_{i,f}^{(m)}$ – степень заполнения свободного объема в крупной фракции частицами мелкой; $(1 - \eta_1)$ – свободный объем в слое крупной фракции, заполняемый мелкой фракцией, η_1 – объемная доля элементов в системе.

Анализ результатов показывает, что с уменьшением плотности упаковки частиц крупной фракции степень заполнения её свободного объема мелкими частицами возрастает. При бимодальной упаковке максимальное координационное число также равно 12, а плотность упаковки 0,840 – 0,866. При использовании бидисперсной смеси частиц, как показано в работе [66], при увеличении плотности упаковки от 0,56 до 0,62 координационное число возрастает с 7 до 10. При дальнейшем увеличении плотности упаковки до 0,64 максимальное координационное число достигает 12.

Математическое определение координационного числа в дисперсных системах является весьма трудной задачей [45, 48, 71]. Это объясняется различными взаимодействиями элементов структуры (электростатическими, когезионными, капиллярными и др.). Кроме того, на реальные элементы системы влияют внешние факторы, такие как утряска, давление при полусухом формовании. Экспериментальное определение координационного числа в случае неупорядоченной системы сводилось к заливке сосуда со свинцовыми шариками уксусной кислотой с образованием темных пятен в местах контактов, компьютерного моделирования в суспензиях и др. [62,71,72,73].

В отличие от организации упаковки большинства строительных композитов, производимой из условия получения максимальной плотности, оптимизация системы негидратационного твердения производится с точки зрения получения максимального количества активных центров кристаллизации в соответствии с принципами формирования фазовых контактов и физико-химической моделью их образования в структуре дигидрата [74].

На основе теоретических предпосылок, приведенных в п. 3.1, были проведены вычислительные эксперименты по разработке математической модели внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения на системе, содержащей частицы сферической формы, расположенные в гексагональной структуре в расчетной ячейке в соответствии с рисунком 3.3. Система имеет сложную внутреннюю организацию, которая формируется под воздействием факторов, определяющих механизм негидратационного твердения. Основными характеристиками внутренней структуры дисперсной системы, как было сказано выше, являются плотность упаковки и координационное число.

В качестве объекта моделирования была выбрана дисперсная система, полученная на основе двух монофракций дигидрата сульфата кальция. Со-

отношение размеров (диаметров) элементарных частиц в составе бинарной системы колеблется от 1 до 16.

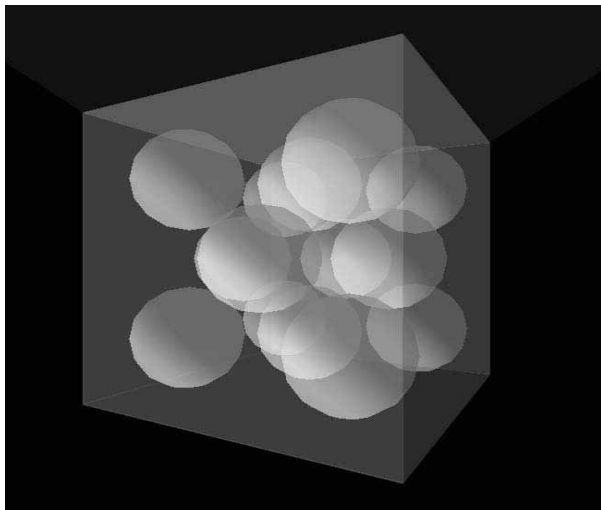


Рис. 3.3. Расчетная ячейка компьютерной модели

Задача решалась путем создания математической модели, описывающей распределение твердых частиц в единице объема (элементарной ячейке) с учетом образования максимального количества активных центров, отвечающих теории негидратационного твердения – мелкая частица должна располагаться в промежутке между двумя крупными частицами.

Для изучения структуры дисперсной системы и построения модели топологического пространства была разработана компьютерная модель, описывающая процесс формирования структуры в единичном объеме в соответствии с рисунком 3.4.

В качестве входных параметров были выбраны соотношение диаметров частиц и количество заполняющих сферических частиц. Выходными параметрами в вычислительных экспериментах являлись количество и относительные размеры упакованных частиц, их суммарный объем и объем пустот в соответствии с выбранной моделью структуры.

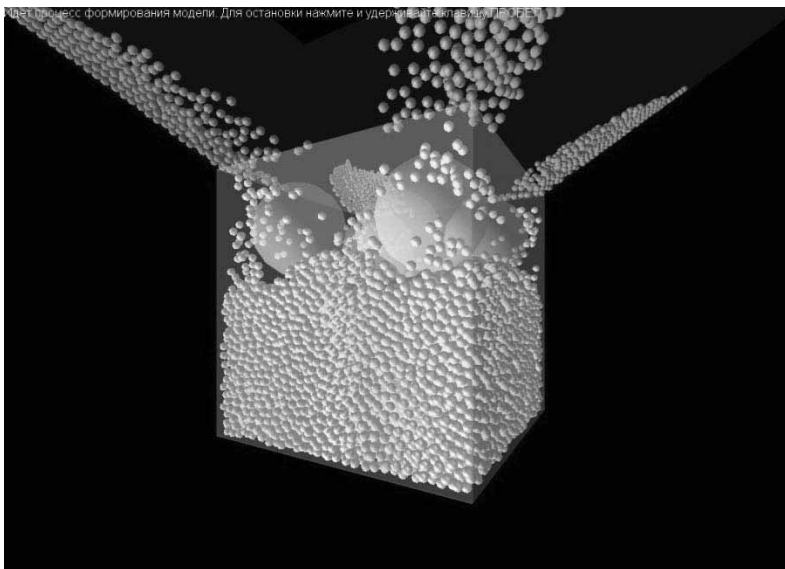


Рис. 3.4. Моделирование процесса формирования внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения в единичном объеме

Внутренняя структура дисперсной системы негидратационного твердения в соответствии с рисунком 3.5 имеет вид.

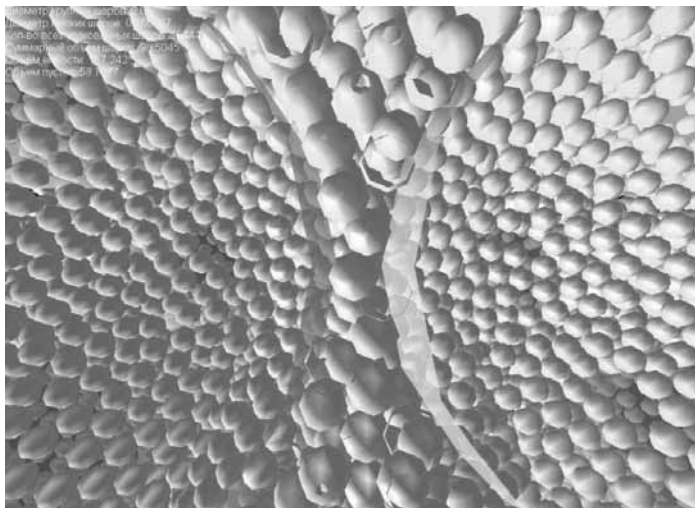


Рис. 3.5. Фрагмент внутренней структуры дисперсной системы

Координационное число рассчитывалось по методике А.Н. Хархардина [45]. В результате аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальных данных, полученных с помощью компьютерного моделирования, получено уравнение (рис. 3.6), описывающее одну из фундаментальных характеристик дисперсной системы – координационное число элементов топологической структуры

$$V = 3,24m^2 - 0,96m + 1,94,$$

где m – соотношение диаметров крупной и мелкой частиц, V – суммарное координационное число.

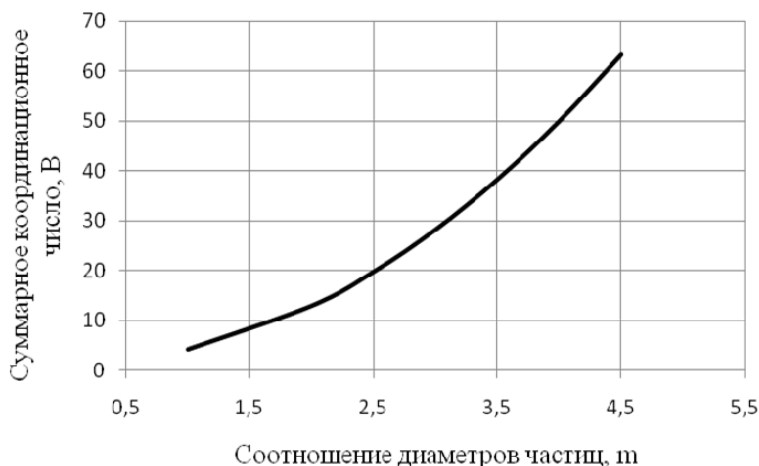


Рис. 3.6. Зависимость суммарного координационного числа от соотношения размеров (диаметров) частиц в бинарной дисперсной системе

Установлена зависимость, показывающая в соответствии с рисунком 3.7, что с увеличением разности в размерах возрастает количество активных центров в расчетной ячейке. Увеличение суммарного координационного числа частиц системы (рис.3.8), характеризующего количество активных центров кристаллизации, должно приводить, в частности, к увеличению прочности структур, полученных на основе бинарных смесей нормированного состава. Разработанная модель внутренней структуры предназначена для бинарной смеси монофракций дигидрата сульфата кальция.

Получение таких смесей в реальных условиях затруднительно и требует больших затрат, вследствие чего необходима экспериментальная проверка работоспособности данной модели на реальных полидисперсных системах.

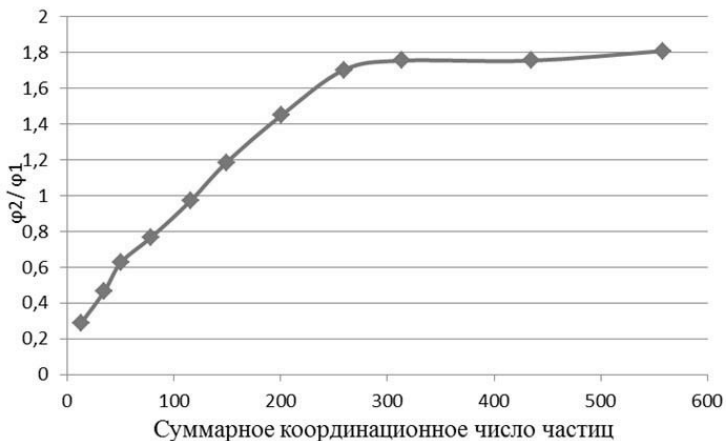


Рис. 3.7. Зависимость суммарного координационного числа от соотношения объёмных наполнений крупных и мелких частиц в бинарной дисперсной системе

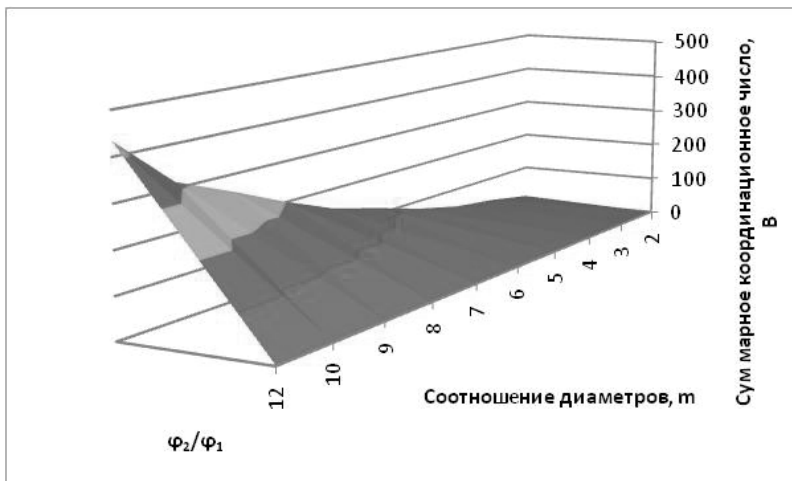


Рис. 3.8. Зависимость суммарного координационного числа от размеров частиц и соотношения объёмных наполнений крупных и мелких частиц в бинарной дисперсной системе

2.3.2 Влияние дисперсности, зернового состава и агрегации частиц на структуру топологического пространства дисперсных систем двухфазного гипса

С целью формирования оптимальной внутренней структуры дисперсной системы регулировался зерновой состав по критериям максимально полного вовлечения синтезируемых структурных связей в самосогласованную работу.

Практическая реализация этих принципов заключалась в назначении зернового состава и пределов содержания дисперсной фазы каждого уровня. В аспекте решения этой задачи в работе исследовалась структура порошков дигидрата различной степени дисперсности, а также их смесей.

Зерновой состав дисперсной системы характеризуется дисперсностью частиц и процентным содержанием их в системе. Гипсовые порошки обладают повышенной способностью к агрегации, поэтому уже при помоле они содержат не только отдельные «первичные» минеральные частицы, но и их агрегаты. Влияние таких агрегатов и отдельных частиц на технологические свойства порошков, в том числе на способность к уплотнению далеко не однозначны. Эти различия еще более отчетливо должны проявляться при смешивании порошков различного уровня дисперсной фазы.

Зерновой состав порошка может оказывать влияние и на его формовочные свойства. Наиболее мелкие частицы обладают большой прочностью при изгибе, величина которой может значительно превосходить величину деформации при прессовании, что резко может отражаться на величине упругого расширения. Характеристика дисперсности частиц и процентное содержание их в системе является определяющим фактором и для процессов твердения.

При микроскопическом исследовании порошка техногенного дигидрата с удельной поверхностью $971,9 \text{ м}^2/\text{кг}$ и средним размером частиц $2,806 \text{ мкм}$. Установлено, что порошок практически полностью агрегирован (рис. 3.9, 3.10).

Порошок, прошедший дополнительный помол, имеет удельную поверхность $1457,1 \text{ м}^2/\text{кг}$. Он отличается более узким диапазоном размеров образовавшихся агрегатов и практически отсутствием агрегатов из монодисперсных частиц (рис. 3.11, 3.12). Частицы высокодисперсной фракции порошка вошли в состав агрегатов образованных крупной фракцией, суммарная поверхность которой увеличилась.

При дальнейшем измельчении удельная поверхность порошка уменьшается до $1350,9 \text{ м}^2/\text{кг}$ при среднем размере частиц $1,775 \text{ мкм}$ вследствие усиливающегося процесса агрегации.

Суспензия (рис 3.13) показывает практическое отсутствие крупных частиц, и выравнивание состава дисперсной смеси. Мелкие частицы смываются (рис.3.13) с поверхности крупных, что дает возможность наглядно проследить количество частиц разной дисперсности и соотношение их размеров. При механической активации происходит дробление наиболее крупных частиц (количество наиболее крупных частиц снижается) и происходит дальнейшее измельчение наиболее мелких частиц. Очевидно, что

использование таких порошков для получения изделий будет не рационально.

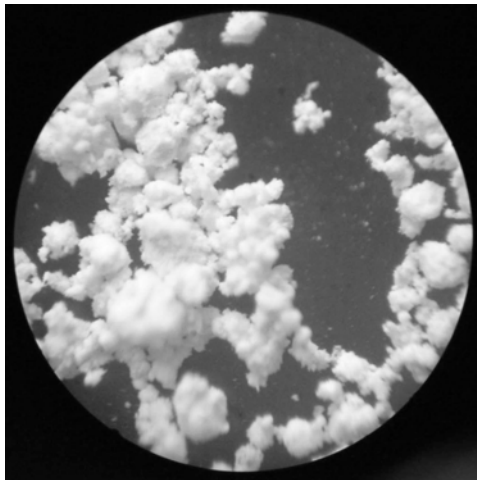


Рис. 3.9. Двухводный гипс техногенного генезиса с удельной поверхностью $971,9 \text{ м}^2/\text{кг}$ (x 42)

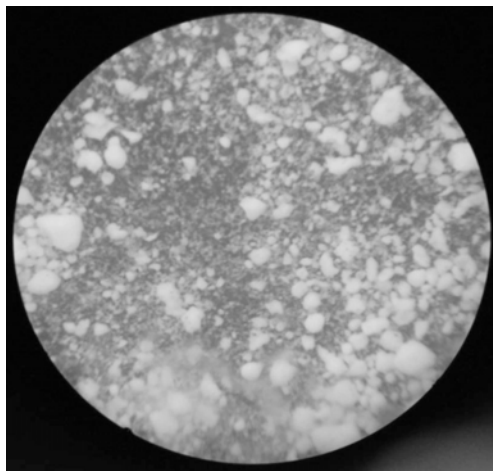


Рис. 3.10. Водная суспензия двухводного гипса с удельной поверхностью $971,9 \text{ м}^2/\text{кг}$ (x 42)

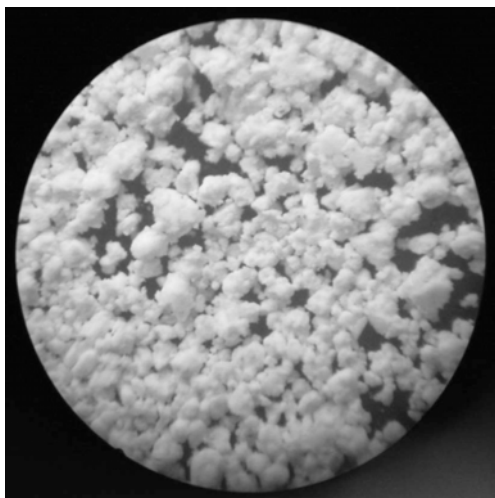


Рис. 3.11. Дигидрат с удельной поверхностью $1457,1 \text{ м}^2/\text{кг}$ (x 42)

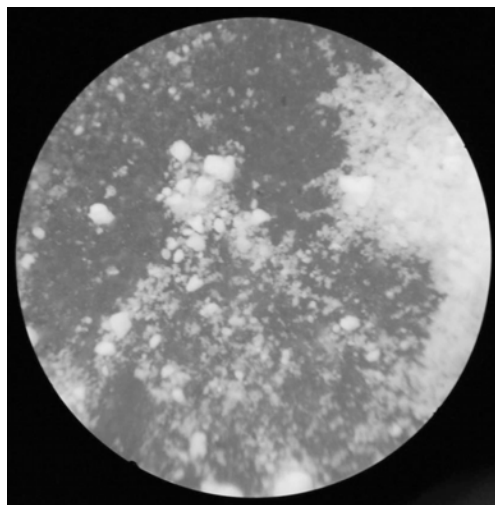


Рис. 3.12. Водная суспензия дигидрата с удельной поверхностью $1457,1 \text{ м}^2/\text{кг}$ (x 42)

Структура бинарной смеси характеризуется сохранением крупных агрегатов, а, следовательно, крупных частиц и увеличением содержания высокодисперсных. Такая структура порошка создает предпосылки для формирования максимального количества именно «эффективных» контактов – активных центров кристаллизации.

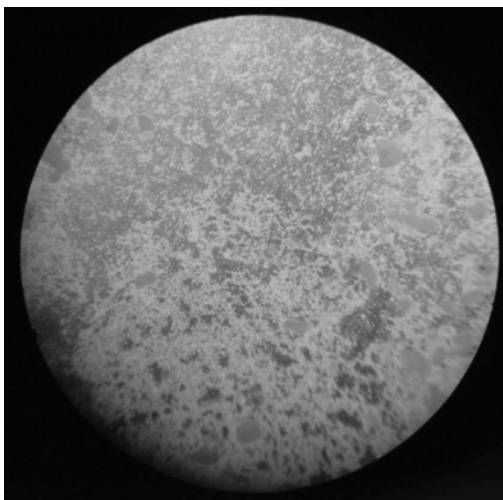


Рис. 3.13. Водная суспензия дигидрата с удельной поверхностью $1350,9 \text{ м}^2/\text{кг}$ (x 42)

Когезионное взаимодействие между крупными и мелкими частицами порошка обуславливает образование в системе агрегатов кластерного типа. Эти агрегаты характеризуются разными размерами, которые определяются размерами кластерообразующей частицы (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Внутренняя микроструктура бинарной дисперсной системы на основе порошков дигидрата (x 84)

Образовавшиеся кластеры, в свою очередь образуют фрактальную структуру, что подтверждается микроскопическими исследованиями (рис.3.15), микроструктура мелких агрегатов подобна общей структуре.

При соединении в одной системе двух структур разного уровня дисперсности с близкими объемными наполнениями φ_1 и φ_2 , взятых в объемах V_1 и V_2 соответственно, получаем структуру с объемным наполнением

$$\varphi = (\varphi_1 V_1 + \varphi_2 V_2) / (V_1 + V_2).$$

Оптимизированная бинарная система должна обладать большей активностью ввиду образования значительного количества зазоров и щелей с отрицательной кривизной поверхности, что способствует повышению ее растворимости и эффективности процесса структурообразования (повышению скорости образования и увеличению площади контактов).

В целях исследования зернового состава, как фактора структурообразования был проведен анализ порошков двуводного гипса техногенного генезиса различной тонкости измельчения с удельными поверхностями от 150 до 1400 м²/кг и бинарных систем на их основе.



Рис. 3.15. Внутренняя микроструктура бинарной дисперсной системы на основе порошков дигидрата (x 200)

Исследования характеристик дисперсности и гранулометрического состава порошков дигидрата сульфата кальция различной степени измельчения и бидисперсных смесей на их основе приведены на рисунках 3.16 – 3.22.

Гистограмма распределения частиц в составе порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 793 \text{ м}^2/\text{кг}$ в соответствии с рисунком 3.16 отвечает нормальному закону распределения, однако, вершина смещена относительно центра в сторону более крупных частиц.

Максимальное количество частиц составляет 20,37% с размером равным 20мкм ($\mu\text{м}$). Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 3,44 мкм ($\mu\text{м}$). Интегральная кривая пологая – диапазон разброса частиц по размерам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 50 мкм ($\mu\text{м}$).

Гистограмма распределения частиц в составе порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 785 \text{ м}^2/\text{кг}$ также отвечает нормальному закону распределения (рис. 3.17). Вершина кривой распределения смещена относительно центра в сторону более крупных частиц и по сравнению с предыдущим рисунком плотность распределения имеет большую асимметричность и меньший максимум, что обусловлено более продолжительным помолом порошка.

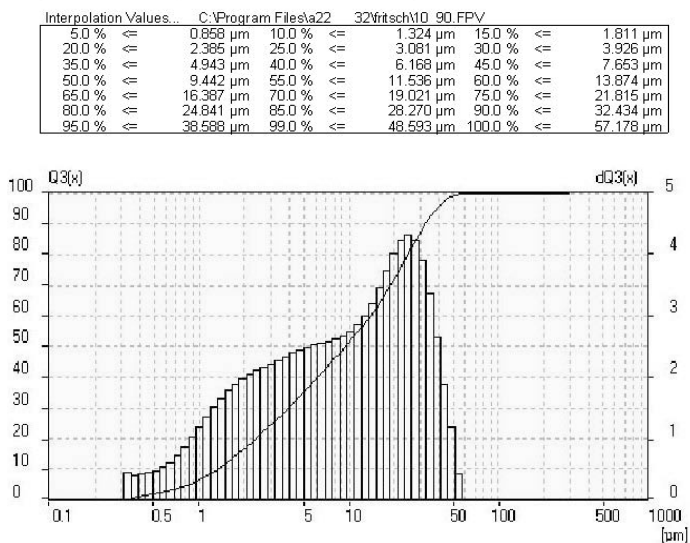


Рис. 3.16. Зерновой состав порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 793 \text{ м}^2/\text{кг}$

Таблица 3.1. Характеристики зерновой состава порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 793 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [μm]	13,639
Среднегеометрический диаметр, мкм [μm]	7,699
Среднеквадратическое отклонение, мкм [μm]	18,471
Гармонический средний диаметр, мкм [μm]	3,439
Среднее значение / Среднее отношение	1,446
Плотность, г/см ³ [g/cm^3]	2,2
Фактор формы	1

Максимальное количество частиц соответствует 19,00% и размеру 20 мкм (μm). Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 3,473 мкм (μm). Интегральная кривая пологая – диапазон разброса частиц по размерам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 80 мкм (μm).

5.0 %	0.862 μm	10.0 %	<=	1.324 μm	15.0 %	1.808 μm
20.0 %	2.374 μm	25.0 %	<=	3.066 μm	30.0 %	3.917 μm
35.0 %	4.961 μm	40.0 %	<=	6.233 μm	45.0 %	7.778 μm
50.0 %	9.644 μm	55.0 %	<=	11.849 μm	60.0 %	14.359 μm
65.0 %	17.107 μm	70.0 %	<=	20.093 μm	75.0 %	23.315 μm
80.0 %	26.935 μm	85.0 %	<=	31.180 μm	90.0 %	36.461 μm
95.0 %	44.572 μm	99.0 %	<=	58.581 μm	100.0 %	71.373 μm

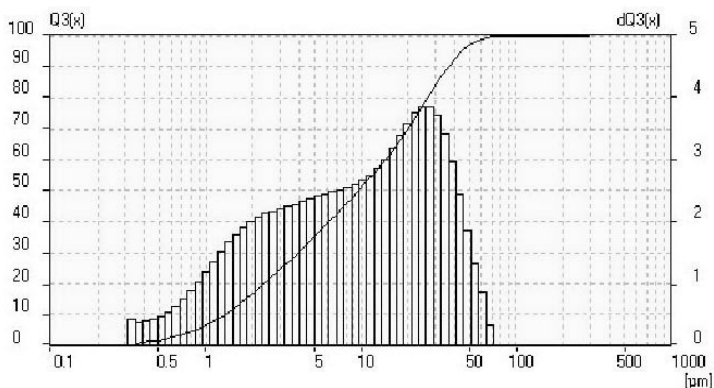


Рис. 3.17. Зерновой состав порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 785 \text{ м}^2/\text{кг}$

Гистограмма плотности распределения частиц в составе порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 803 \text{ м}^2/\text{кг}$ (по сравнению с предыдущим порошком) имеет некоторые отличия, в первую очередь – присутствием второй неявно выраженной вершины, а также несколько большей пологостью интегральной кривой, что обусловлено увеличением числа тонкодисперсных частиц (рис.3.18).

Таблица 3.2. Характеристики зернового состава порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 785 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [μm]	14,876
Среднегеометрический диаметр, мкм [μm]	8,021
Среднеквадратическое отклонение, мкм [μm]	20,746
Гармонический средний диаметр, мкм [μm]	3,473
Среднеквадратичное отклонение, мкм [μm]	14,533
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ [g/cm^3]	2,2
Фактор формы	1

Максимум соответствует вероятностному значению - 18,45% и размеру равному (20) мкм (μm). Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 3,395 мкм (μm). Интегральная кривая пологая – диапазон разброса частиц по размерам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 80 мкм (μm).

0.000- 0.300 μm =	***	0.300- 0.500 μm =	2.81%	0.500- 1.000 μm =	4.95%
1.000- 2.000 μm =	10.40%	2.000- 3.000 μm =	7.72%	3.000- 4.000 μm =	6.07%
4.000- 5.000 μm =	4.98%	5.000- 10.000 μm =	15.72%	10.000- 20.000 μm =	18.45%
20.000- 30.000 μm =	13.92%	30.000- 40.000 μm =	8.80%	40.000- 50.000 μm =	4.52%
50.000- 60.000 μm =	2.00%	60.000- 70.000 μm =	0.62%	70.000- 80.000 μm =	0.04%
80.000- 90.000 μm =	0.00%	90.000- 100.000 μm =	0.00%	100.000- 120.000 μm =	0.00%
120.000- 150.000 μm =	0.00%	150.000- 200.000 μm =	0.00%		

Interpolation Values... C:\Program Files\la22 32\Fritsch\10_90.FPV

5.0 % <=	0.839 μm	10.0 % <=	1.290 μm	15.0 % <=	1.769 μm
20.0 % <=	2.334 μm	25.0 % <=	3.019 μm	30.0 % <=	3.834 μm
35.0 % <=	4.806 μm	40.0 % <=	5.987 μm	45.0 % <=	7.460 μm
50.0 % <=	9.306 μm	55.0 % <=	11.547 μm	60.0 % <=	14.120 μm
65.0 % <=	16.925 μm	70.0 % <=	19.940 μm	75.0 % <=	23.161 μm
80.0 % <=	26.728 μm	85.0 % <=	30.903 μm	90.0 % <=	36.068 μm
95.0 % <=	43.960 μm	99.0 % <=	57.136 μm	100.0 % <=	71.372 μm

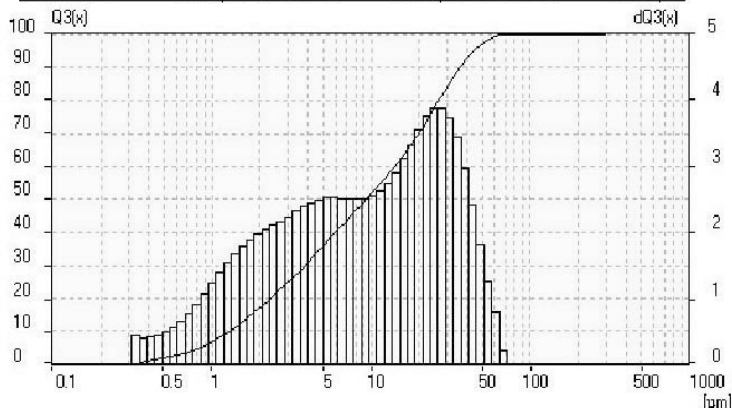


Рис. 3.18. Зерновой состав порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 803 \text{ м}^2/\text{кг}$

Гистограмма распределения частиц для порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 839 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис. 3.19) так же имеет вторую не явно выраженную вершину, большее количество тонкодисперсных частиц.

Таблица 3.3. Характеристики зернового состава порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 803 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [μm]	14,649
Среднегеометрический диаметр, мкм [μm]	7,857
Среднеквадратическое отклонение, мкм [μm]	20,458
Гармонический средний диаметр, мкм [μm]	3,395
Среднее значение / Среднее отношение	1,576
Плотность, г/см ³ [g/cm^3]	2,2
Фактор формы	1

0.000- 0.300 μm =	***	0.300- 0.500 μm =	2.84%	0.500- 1.000 μm =	5.05%
1.000- 2.000 μm =	11.01%	2.000- 3.000 μm =	8.43%	3.000- 4.000 μm =	6.43%
4.000- 5.000 μm =	5.16%	5.000- 10.000 μm =	17.28%	10.000- 20.000 μm =	20.49%
20.000- 30.000 μm =	12.82%	30.000- 40.000 μm =	6.92%	40.000- 50.000 μm =	3.18%
50.000- 60.000 μm =	1.20%	60.000- 70.000 μm =	0.17%	70.000- 80.000 μm =	0.00%
80.000- 90.000 μm =	0.00%	90.000- 100.000 μm =	0.00%	100.000- 120.000 μm =	0.00%
120.000- 150.000 μm =	0.00%	150.000- 200.000 μm =	0.00%		

Interpolation Values... C:\Program Files\la22 32\frtsch\10 90.FPV					
5.0 % <=	0.829 μm	10.0 % <=	1.269 μm	15.0 % <=	1.716 μm
20.0 % <=	2.222 μm	25.0 % <=	2.819 μm	30.0 % <=	3.539 μm
35.0 % <=	4.411 μm	40.0 % <=	5.459 μm	45.0 % <=	6.711 μm
50.0 % <=	8.191 μm	55.0 % <=	9.918 μm	60.0 % <=	11.912 μm
65.0 % <=	14.182 μm	70.0 % <=	16.709 μm	75.0 % <=	19.569 μm
80.0 % <=	22.822 μm	85.0 % <=	26.668 μm	90.0 % <=	31.654 μm
95.0 % <=	39.133 μm	99.0 % <=	51.984 μm	100.0 % <=	63.882 μm

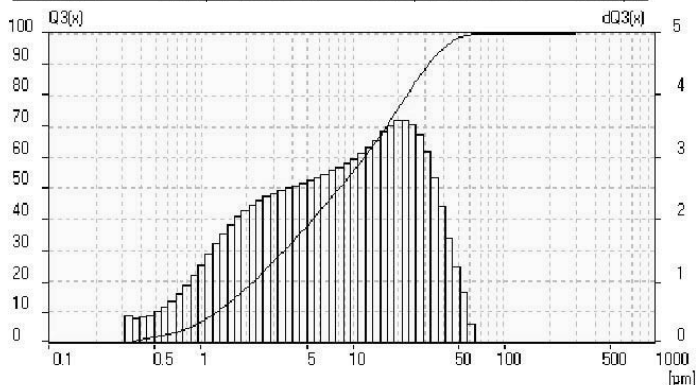


Рис. 3.19. Зерновой состав порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 839 \text{ м}^2/\text{кг}$

Максимальное количество частиц – 20,49% с размером, равным 20 мкм (μm). Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 3,252 мкм (μm). Интегральная кривая пологая – диапазон разброса частиц по разме-

рам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 50 мкм (μm).

Гистограмма распределения частиц в составе порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 841 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис.3.20) подчиняется нормальному закону распределения. Значительных отличий от предыдущего порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 839 \text{ м}^2/\text{кг}$ не имеет.

Пик плотности распределения соответствует максимальному количеству частиц в составе порошка и составляет 19,93% для размера частиц – 20 мкм (μm). Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 3,244 мкм (μm). Диапазон разброса частиц по размерам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 80 мкм (μm). Интегральная кривая достаточно пологая.

Таблица 3.4. Характеристики зернового состава порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 839 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [μm]	12,802
Среднегеометрический диаметр, мкм [μm]	7,069
Среднеквадратическое отклонение, мкм[μm]	17,946
Гармонический средний диаметр, мкм [μm]	3,252
Среднее значение / Среднее отношение	1,565
Плотность, г/см ³ [g/cm ³]	2,2
Фактор формы	1

Гистограмма распределения частиц для порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 890 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис.3.21) более пологую вершину. Содержание крупных частиц значительно уменьшилось. Пик соответствует максимальному количеству частиц и составляет 20,54% для размера частиц – 20 мкм (μm). Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 3,065 мкм (μm). Диапазон разброса частиц по размерам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 50 мкм (μm). Интегральная кривая достаточно пологая.

Таблица 3.5. Характеристики зернового состава порошка дигидрата сульфата кальция с удельной поверхностью $S_{уд} = 841 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [μm]	13,185
Среднегеометрический диаметр, мкм [μm]	7,171
Среднеквадратическое отклонение, мкм[μm]	18,585
Гармонический средний диаметр, мкм [μm]	3,244
Среднее значение / Среднее отношение	1,589
Плотность, г/см ³ [g/cm ³]	2,2
Фактор формы	1

0.000-	0.300µm=	0.00%	0.300-	0.500µm=	2.87%	0.500-	1.000µm=	5.15%
1.000-	2.000µm=	11.07%	2.000-	3.000µm=	8.31%	3.000-	4.000µm=	6.33%
4.000-	5.000µm=	5.09%	5.000-	10.000µm=	16.89%	10.000-	20.000µm=	19.93%
20.000-	30.000µm=	12.91%	30.000-	40.000µm=	7.21%	40.000-	50.000µm=	3.43%
50.000-	60.000µm=	1.44%	60.000-	70.000µm=	0.36%	70.000-	80.000µm=	0.01%
80.000-	90.000µm=	0.00%	90.000-	100.000µm=	0.00%	100.000-	120.000µm=	0.00%
120.000-	150.000µm=	0.00%	150.000-	200.000µm=	0.00%			

Interpolation Values... C:\Program Files\ast2 32\ritsch10_90.FPV								
5.0 %	⇐	0.821 µm	10.0 %	⇐	1.254 µm	15.0 %	⇐	1.698 µm
20.0 %	⇐	2.205 µm	25.0 %	⇐	2.808 µm	30.0 %	⇐	3.540 µm
35.0 %	⇐	4.426 µm	40.0 %	⇐	5.493 µm	45.0 %	⇐	6.775 µm
50.0 %	⇐	8.308 µm	55.0 %	⇐	10.119 µm	60.0 %	⇐	12.212 µm
65.0 %	⇐	14.602 µm	70.0 %	⇐	17.256 µm	75.0 %	⇐	20.229 µm
80.0 %	⇐	23.569 µm	85.0 %	⇐	27.614 µm	90.0 %	⇐	32.671 µm
95.0 %	⇐	40.453 µm	99.0 %	⇐	54.576 µm	100.0 %	⇐	71.365 µm

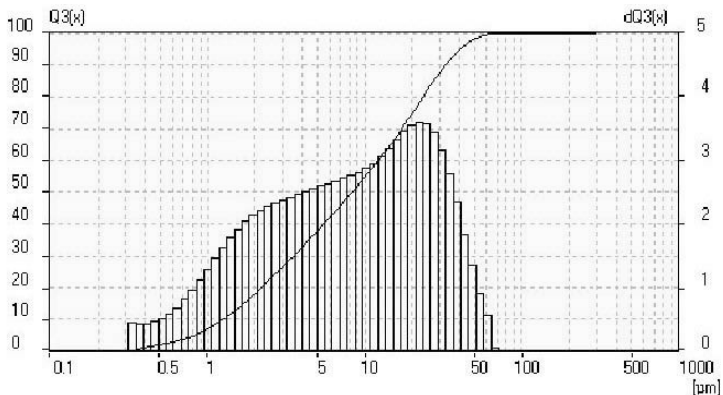


Рис. 3.20. Зерновой состав порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 841 \text{ м}^2/\text{кг}$

Гистограмма для порошка с удельной поверхностью $S_{уд} = 802 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис.3.22) снова имеет ярко выраженный максимум, что возможно связано с когезионным взаимодействием крупных и мелких частиц, что обуславливает образование в системе агрегатов кластерного типа. Образовавшиеся кластеры, в свою очередь могут образовывать фрактальную структуру [75]. Пик распределения соответствует максимальному количеству частиц в составе порошка – 20,49% для размера частиц - 20 мкм (µm).

Таблица 3.6. Характеристики зернового состава порошка дигидрата сульфата кальция с удельной поверхностью $S_{уд} = 890 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [µm]	11,142
Среднегеометрический диаметр, мкм [µm]	6,258
Среднеквадратическое отклонение, мкм [µm]	15,803
Гармонический средний диаметр, мкм [µm]	3,065
Среднее значение / Среднее отношение	1,61
Фактор формы	1

0.000-	0.300μm=	***	0.300-	0.500μm=	2.83%	0.500-	1.000μm=	5.43%
1.000-	2.000μm=	11.96%	2.000-	3.000μm=	9.23%	3.000-	4.000μm=	7.10%
4.000-	5.000μm=	5.73%	5.000-	10.000μm=	19.01%	10.000-	20.000μm=	20.54%
20.000-	30.000μm=	10.98%	30.000-	40.000μm=	5.27%	40.000-	50.000μm=	2.24%
50.000-	60.000μm=	0.68%	60.000-	70.000μm=	0.00%	70.000-	80.000μm=	0.00%
80.000-	90.000μm=	0.00%	90.000-	100.000μm=	0.00%	100.000-	120.000μm=	0.00%
120.000-	150.000μm=	0.00%	150.000-	200.000μm=	0.00%			

Interpolation Values... C:\Program Files\la22 32\ritsch\10 90.FPV

5.0 % <=	0.811 μm	10.0 % <=	1.219 μm	15.0 % <=	1.625 μm
20.0 % <=	2.073 μm	25.0 % <=	2.590 μm	30.0 % <=	3.196 μm
35.0 % <=	3.916 μm	40.0 % <=	4.765 μm	45.0 % <=	5.760 μm
50.0 % <=	6.922 μm	55.0 % <=	8.299 μm	60.0 % <=	9.896 μm
65.0 % <=	11.764 μm	70.0 % <=	13.933 μm	75.0 % <=	16.456 μm
80.0 % <=	19.439 μm	85.0 % <=	23.065 μm	90.0 % <=	27.841 μm
95.0 % <=	35.096 μm	99.0 % <=	47.935 μm	100.0 % <=	57.178 μm

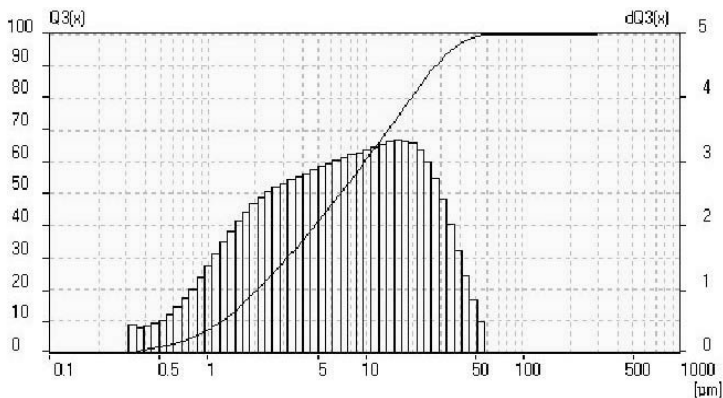


Рис. 3.21.Зерновой состав порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 890 \text{ м}^2/\text{кг}$

Средний размер частиц в составе сырьевой смеси – 4,038 мкм (μm). Диапазон разброса частиц по размерам согласно приведенной гистограмме достаточно узок – от 2 до 50 мкм (μm). Интегральная кривая достаточно пологая.

Таблица 3.7. Характеристики зернового состава порошка двуводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 802 \text{ м}^2/\text{кг}$

Среднеарифметический диаметр, мкм [μm]	13,351
Среднегеометрический диаметр, мкм [μm]	7,421
Среднеквадратическое отклонение, мкм[μm]	18,588
Гармонический средний диаметр, мкм [μm]	3,403
Среднее значение / Среднее отношение	1,537
Плотность, г/см ³ [g/cm ³]	2,2
Фактор формы	1

0.000-	0.300µm=	***	0.300-	0.500µm=	2.67%	0.500-	1.000µm=	4.75%
1.000-	2.000µm=	10.59%	2.000-	3.000µm=	8.19%	3.000-	4.000µm=	6.30%
4.000-	5.000µm=	5.09%	5.000-	10.000µm=	17.06%	10.000-	20.000µm=	20.49%
20.000-	30.000µm=	13.36%	30.000-	40.000µm=	7.42%	40.000-	50.000µm=	3.47%
50.000-	60.000µm=	1.37%	60.000-	70.000µm=	0.25%	70.000-	80.000µm=	0.00%
80.000-	90.000µm=	0.00%	90.000-	100.000µm=	0.00%	100.000-	120.000µm=	0.00%
120.000-	150.000µm=	0.00%	150.000-	200.000µm=	0.00%			

Interpolation Values...		C:\Program Files\A22		32\ritsch10 90.FPV	
5.0 % <=	0.867 µm	10.0 % <=	1.325 µm	15.0 % <=	1.796 µm
20.0 % <=	2.333 µm	25.0 % <=	2.974 µm	30.0 % <=	3.746 µm
35.0 % <=	4.677 µm	40.0 % <=	5.791 µm	45.0 % <=	7.118 µm
50.0 % <=	8.684 µm	55.0 % <=	10.531 µm	60.0 % <=	12.639 µm
65.0 % <=	14.994 µm	70.0 % <=	17.624 µm	75.0 % <=	20.528 µm
80.0 % <=	23.811 µm	85.0 % <=	27.741 µm	90.0 % <=	32.647 µm
95.0 % <=	40.170 µm	99.0 % <=	53.384 µm	100.0 % <=	63.882 µm

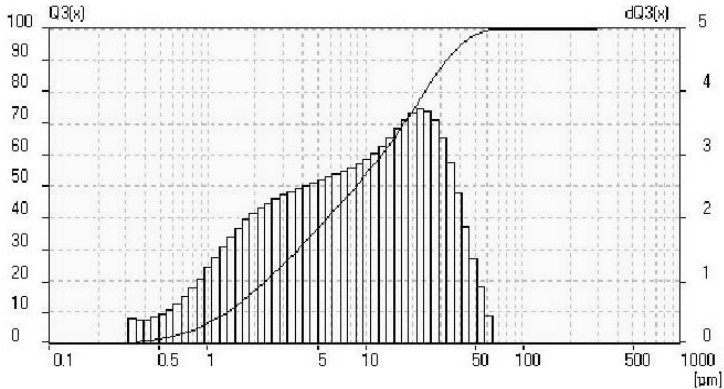


Рис. 3.22. Зерновой состав порошка двухводного гипса с удельной поверхностью $S_{уд} = 802 \text{ м}^2/\text{кг}$

Проведенным исследованиям гранулометрического состава порошков техногенного двухводного гипса с использованием лазерного анализатора частиц установлено, что в составе тонкодисперсных порошков присутствует достаточное количество частиц, отвечающих наноразмерам (в диапазоне размеров от 0,3 до 0,5 мкм в среднем содержится 2,8% частиц). Гистограммы распределения частиц в целом соответствуют нормальному закону, однако для большинства смесей они не симметричны относительно центра, что согласуется с исследованиями Колмогорова. Максимум распределения соответствует 20 мкм ($\mu\text{м}$) для большинства смесей. Средний размер частиц в составе сырьевых смесей 4, 038 – 3,051 мкм ($\mu\text{м}$). Диапазон разброса частиц по размерам – от 0,3 до 80 мкм ($\mu\text{м}$).

Полученные интегральные кривые распределения частиц в дисперсных системах на основе техногенного двухводного гипса (рис. 3.23) показывают, что реальные полидисперсные порошки тонкого и грубого помола имеют достаточно широкие распределения, фактор формы (пологости) кривой (ФФ) более 2 (для крупнодисперсного порошка 3,62, для высокодисперсного – 3,68, для их смеси – 4,23). Кривые пологие, в

случае грубодисперсного порошка дифференциальное распределение в большей степени подчиняется закону распределения Гаусса.

При смешивании порошков грубого и тонкого помола получаются смеси с самым широким распределением. Дифференциальная кривая имеет две четко выраженные вершины, соответствующие максимальному содержанию крупных и мелких частиц в составе смеси.

При сравнении полидисперсности систем, полученных помолот или смешиванием, установлено, что длительный помол снижает полидисперсность системы (степень полидисперсности Π порошка тонкого помола равная отношению максимального размера частиц к минимальному равна 68). При смешивании порошков грубого и тонкого помола степень полидисперсности возрастает ($\Pi = 347$).

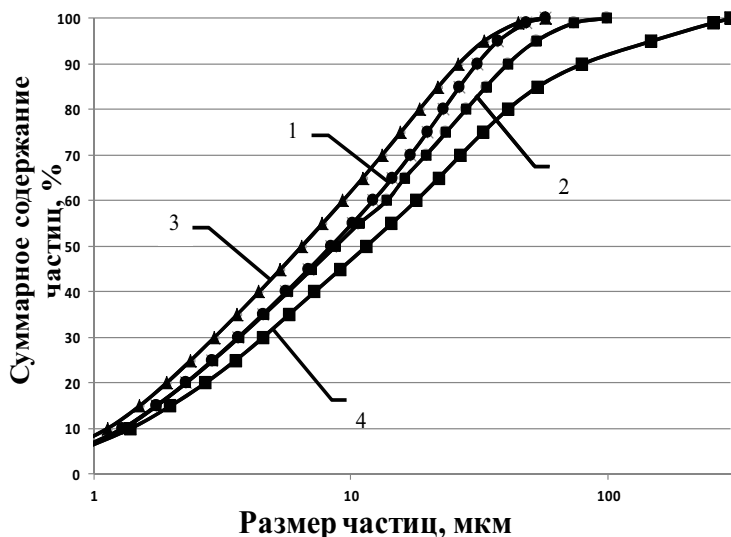


Рис. 3.23. Интегральные кривые зернового состава порошков и их смесей со средним размером (диаметром) частиц в составе смеси:

1 — 3,32 мкм; 2 — 2,48 мкм; 3 — 3,15 мкм; 4 — 3,06 мкм

При низкой полидисперсности в системе негидратационного твердения возникает минимальное количество именно активных контактов между частицами, что обуславливает невысокую прочность структуры.

Смешивание или домол обеспечивают увеличение количества активных центров и, соответственно, высокую прочность, что подтверждается экспериментальными результатами. Структура системы состоящая из крупных агрегатов - кластеров имеет межагрегатное пространство, которое может быть заполнено при наличии в системе

агрегатов меньшего размера и свободных дисперсных частиц. Это повышает плотность всей системы. При уплотнении дисперсной системы в условиях прессования можно говорить о явлениях пластической деформации применительно к агрегатам, образующимся в смеси, и отдельным зернам, пластифицированным прослойками воды. Пластическая деформация при прессовании агрегатов происходит в результате взаимного скольжения минеральных частиц по водным пленкам. При этом происходит изменение формы агрегатов и их уплотнение. Однако при увеличении доли крупных частиц в смеси уменьшается способность смеси к пластическим деформациям за счет разрушения цепочечных агрегатов и выжимания мелких частиц в более крупные промежутки между большими по размеру частицами. Между последними образуются конденсационные контакты, что обуславливает возникновение упругих деформаций. При избыточном содержании тонких фракций нарушается баланс в системе и образование конденсационных контактов не наблюдается.

Исследованиями насыпной плотности порошков дигидрата и их смесей установлено, что при вариации радиусов от 2 мкм до 4 мкм средний оптимальный размер частиц в дисперсной системе соответствует интервалу от 2,8 мкм до 3,2 мкм (рис.3.24).

Ввиду того, что реальные порошки для получения бидисперсной смеси полидисперсны, средний размер частиц в них рассчитывается как средневзвешенный для каждого порошка. Результат расчета использовался в предлагаемой математической модели. При исследовании зернового состава смесей, из которых получены прессованные композиты с наилучшими строительно-техническими свойствами, установлено совпадение расчетных и опытных зерновых составов, что подтверждает работоспособность предложенной математической модели. Отклонения расчетных и опытных характеристик находятся в пределах 5%. Незначительное отклонение от расчетных значений является следствием различия расчетных – бимодальных и реальных – бидисперсных систем.

Исследования зернового состава дисперсных систем на основе дигидрата сульфата кальция, составленных из полидисперсных порошков в различных сочетаниях, подтверждают наличие в составе системы агрегатов различной крупности, а также частиц разного размера, соответствующих требованиям образования фазовых контактов в системе на основе дигидрата сульфата кальция.

Сравнительная гистограмма зернового состава бидисперсных смесей порошков дигидрата сульфата кальция (рисунок 3.25) показывает, что оптимальной с точки зрения теории негидратационного твердения является дисперсная система, составленная из гипсовых порошков с содержанием грубо- и тонкодисперсного порошков в пропорции 30% : 70%, имеющая оптимальное соотношение «пиков максимума» в составе дисперсной сис-

темы, удовлетворяющее теоретическим положениям и предлагаемой модели структуры.

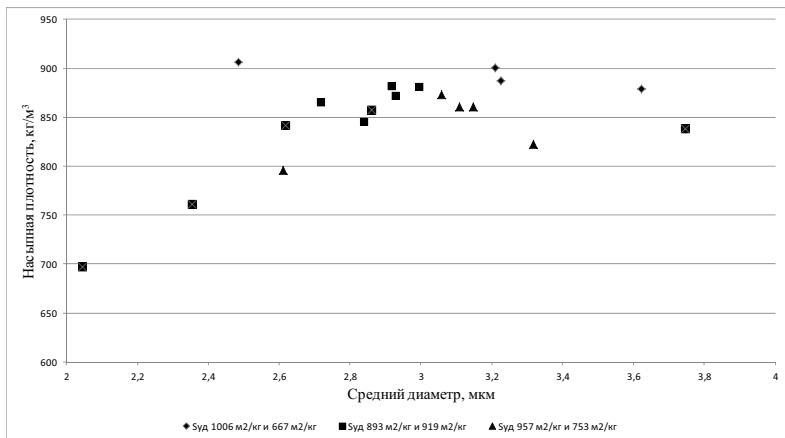


Рис. 3.24. Изменение насыпной плотности бидисперсных смесей дигидрата сульфата кальция от среднего диаметра частиц в составе смеси

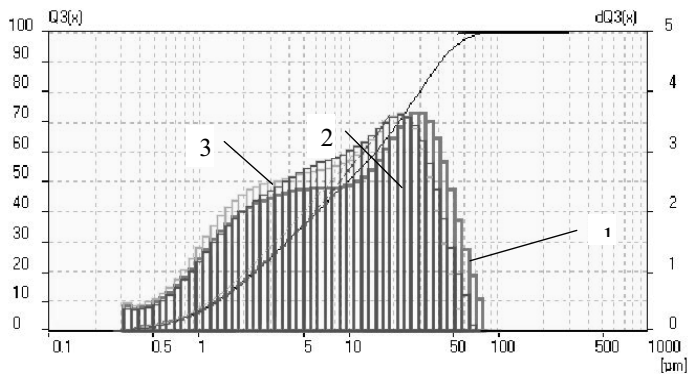


Рис.3.25. Сравнение гистограмм зернового состава смесей порошков дигидрата сульфата кальция:
 1 – 30% – тонкого помола и 70% – грубого помола; 2 – 50% – тонкого помола и 50% – грубого помола; 3 – 70% – грубого помола и 30% – тонкого помола

Таким образом, регулирование зернового состава системы негидратационного твердения на основе дигидрата сульфата кальция с использованием модели топологического пространства открывает широкие возможности по управлению процессом структурообразования при получении безобжиговых прессованных композитов на основе техногенных отходов промышленности.

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В БЕЗОБЖИГОВЫХ ПРЕССОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ

В России складывается критическое положение с обеспечением гипсового производства качественным природным сырьем. Не каждый регион имеет месторождения гипсового камня, что вынуждает привозить сырье или готовое вяжущее из других областей, а это связано с большими транспортными затратами. Кроме того, даже в тех районах, где имеются запасы природного гипса, оно не всегда отвечает требованиям по качеству. Месторождения требуют сегодня модернизации, реконструкции, что связано с большими капитальными вложениями. В этих условиях целесообразно использовать гипсосодержащие отходы промышленности, которые удешевляют стоимость получаемых материалов и изделий.

Наряду с многотоннажными гипсосодержащими отходами химических производств, имеющими в своем составе большое количество примесей, не только снижающих качество получаемых на их основе материалов и изделий, их экологическую безопасность, но и требующих введения дополнительных энергоемких технологических приемов (нейтрализации, промывки, сушки, грануляции и т.д.), для промышленности строительных материалов представляют интерес отходы керамической, машиностроительной промышленности, не угрожающие безопасности человека и окружающей среды. Подобные отходы в виде форм и моделей для литья по химическому составу представляют собой достаточно чистый двуводный техногенный гипс, который образуется из полуводного гипса в процессе его гидратации при изготовлении форм и практически не содержит примесей, а значит – не требует энергоемкой предварительной обработки.

4.1. Характеристика используемого гипсосодержащего техногенного отхода фаянсовой промышленности

Гипсосодержащие отходы Конаковского фаянсового завода представляют собой отработанные формы для литья посуды и сувенирной продукции. Эти формы изготавливаются в условиях Конаковского завода литьевым способом из вяжущего Пешеланского гипсового завода, обладающего наилучшим по качеству сырьем наряду с природным гипсом Новомосковского и Баскунчакского месторождений, что подтверждается данными модификационного и химического состава вяжущего, получаемого на его основе (табл. 5.1., 5.2)

Для его изготовления используют высококачественный гипсовый камень только 1 сорта, в котором согласно требованиям ГОСТ 4013 – 82 к природному гипсовому сырью содержится не менее 95% дигидрата сульфата кальция, что позволяет отнести и получаемые в процессе производст-

ва отходы форм к высококачественным вторичным материальным ресурсам.

Таблица 4.1. Модификационный состав гипсового вяжущего β – модификации Пешеланского завода

Вид модификации	Значение
Полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	89,4%
Растворимый ангидрит CaSO_4	1,72%
Необожженный двуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,3%
Кристаллизационная вода	7,02%

Таблица 4.2. Химический состав гипсового вяжущего β – модификации Пешеланского гипсового завода

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	F
0,8	следы	следы	–	37,52	0,10	53,78	0,05	0,007	–	–

Генезис гипсосодержащего отхода влияет на структуру сырья, а в дальнейшем и на свойства получаемых на его основе материалов и изделий. Отход фаянсового производства имеет крупнокристаллическую структуру с более совершенными кристаллами двуводного техногенного гипса по сравнению с отходами других производств, т.к. при использовании формовочного гипса и литьевого метода получения изделий (в данном случае – форм и моделей) создаются благоприятные условия для перекристаллизации двуводного гипса, объединения и укрупнения кристаллов в свободном поровом пространстве. Ввиду того, что для изготовления форм на Конаковском заводе используется вяжущее высокой степени дисперсности (табл. 5.3) с высокой водопотребностью, то получаемая на его основе структура двуводного техногенного гипса характеризуется высокой пористостью – 52% и, как следствие, крупнокристаллическим строением.

Таблица 4.3. Основные характеристики гипсового вяжущего Пешеланского гипсового завода, используемого для создания форм на Конаковском фаянсовом заводе

Марка вяжущего	Удельная поверхность/ $\text{м}^2/\text{кг}$	Водопоглощение, %	Объемное расширение, %	Нерастворимые в НС примеси, %.
Г – 6 Б III;	1358	40,4	0,13	0,17

Техногенный двухводный гипс – гипсосодержащий отход Конаковского фаянсового завода по фазовому и химическому составу, в отличие от большинства техногенных отходов, идентичен природному гипсовому камню, что подтверждается данными химического, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа (на рис. 5.1., 5.2).

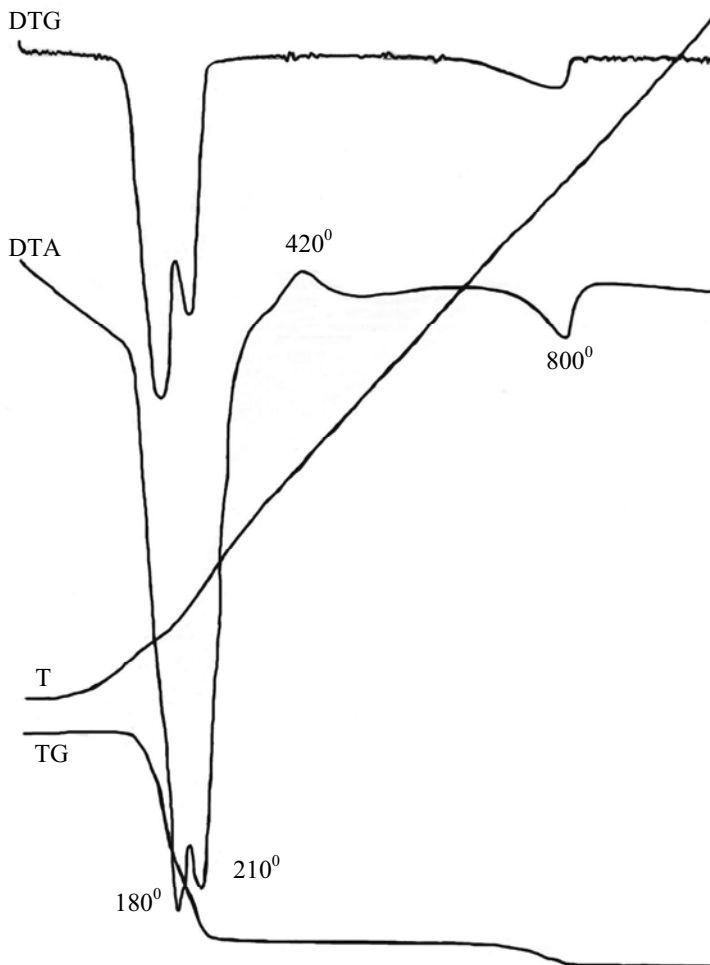


Рис. 4.1. Дерииватограмма двухводного техногенного гипса – отхода форм Конаковского фаянсового завода

Дериватограмма (рис. 5.1) характерна для двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При рассмотрении кривых DTA, DTG, TG видно, что в области температур 80 – 125°C наблюдается потеря адсорбционной воды. Наиболее интенсивная потеря массы происходит в температурном интервале 140 – 240°C, которая характеризуется двумя эндотермическими пиками при 180°C и 210°C. Первый эффект соответствует удалению 1,5 молекулы воды из гипса. Температура первого пика эндозффекта – 180 °C указывает на крупнокристаллическую структуру материала.

Второй эндотермический эффект по интенсивности меньше и вызван удалением оставшихся 0,5 молекул воды. Экзотермический эффект в температурном интервале 380 – 440°C связан с инверсией CaSO_4 , при которой происходит перестройка кристаллической решетки. В области температур 750 – 840 °C наблюдается разложение CaCO_3 (диссоциация 44% CO_2). Характер данного эндотермического эффекта и потеря массы в соответствующем температурном интервале позволяют предположить, что количество CaCO_3 в составе техногенного гипса не превышает 2 – 3%.

Результаты рентгенофазового анализа гипсосодержащего отхода (рис. 5.2) подтверждают данные дериватографических исследований. Предоставленная рентгенограмма характерна для двухводного гипса (дифракционные линии 7,661; 4,301; 3,818; 3,074; 2,885; 2,797; 2,69; 2,603; 2,501; 2,222; 2,144; 2,083; 1,998; 1,903; 1,81; 1,667 Å). Дифракционные линии 3,50; 1,852 Å свидетельствуют о незначительном содержании ангидрита (CaSO_4). Примеси, присутствующие в незначительном количестве в исследуемой пробе гипса, представлены в виде полевых шпатов – $\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}$ (дифракционные линии 3,187; 2,51; 2,135; 1,834 Å) и пирита – FeS_2 (линии 2,696; 2,411; 2,21 Å). Дифракционных отражений кальцита (CaCO_3), кварца (SiO_2) и глинистых минералов на рентгенограмме не обнаружено.

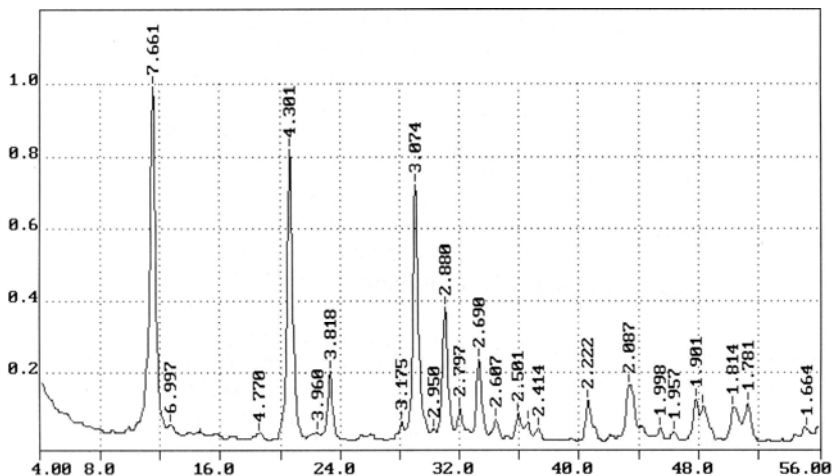


Рис. 4.2. Рентгенограмма двуводного техногенного гипса – отхода форм Конаковского фаянсового завода

По содержанию дигидрата сульфата кальция, согласно проведенному химическому анализу, данный отход относится к первому сорту гипсового сырья и практически не содержит примесей, содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ в составе отхода составляет 98,54%. Присутствие полугидрата сульфата кальция в составе техногенного отхода после его помола не обнаружено.

По результатам радиационного контроля (ГОСТ 30108 – 84) гипс имеет низкую удельную эффективную активность ЕРН и относится к первому классу, что гарантирует его экологическую безопасность при применении в строительной индустрии.

Таким образом, отработанные гипсовые формы Конаковского фаянсового завода по своему химическому составу, экологичности и физическому состоянию являются чистым продуктом, получаемым в утилизируемой форме, и могут быть использованы непосредственно в технологическом процессе получения гипсовых материалов и изделий.

Попытка получить на их основе вторичное гипсовое вяжущее по традиционной обжиговой схеме потерпела неудачу, что объясняется присутствием нерастворимого ангидрита в составе вторичного вяжущего, который как инертное вещество, вкрапляясь между кристаллами двуводного гипса, мешает их правильному росту и сращиванию.

Полученное вторичное гипсовое вяжущее не отвечает требованиям потребителя ни по своим физико-механическим характеристикам – низкая прочность и высокая водопотребность (табл. 5.4), ни по экономической эффективности – получение вяжущего из гипсосодержащих отходов по традиционной обжиговой технологии требует высоких удельных энергоза-

трат, что не позволяет эффективно утилизировать высококачественные отходы промышленности.

Таблица 4.4. Сравнительная характеристика физико-механических показателей гипсового вяжущего Пешеланского гипсового завода и вторичного гипсового вяжущего, полученного в условиях Конаковского фаянсового завода

Наименование показателей	Гипсовое вяжущее Пешеланского завода	Вторичное гипсовое вяжущее Конаковского завода
Водопотребность, %	40,4	80
Сроки схватывания, мин.: начало	6	4,5
конец	10,5	10,5
Прочность при сжатии, МПа	6,26	1,58
Тонкость помола, %	0,3	9

4. 2. Методы проведения испытаний

Ввиду того, что гипсосодержащий отход представляет собой крупнокусковой материал, порошок двуводного техногенного гипса получали путем измельчения отработанных форм для литья Конаковского фаянсового завода на щековой дробилке до прохождения через сито №5 и последующего помола в лабораторной шаровой мельнице и с использованием установки тонкого измельчения минеральных порошков, разработанной на экспериментально-производственной базе ЗАО «Антикорстрой» (г. Москва).

Удельную поверхность порошков гипса и их смесей оценивали методами седиментации, дисперсионного анализа с помощью лазерного анализатора типа «MicroSizer 201» и фильтрационным методом на приборе ПСХ-2. Насыпную плотность порошков двуводного гипса оценивали по стандартной методике.

Пористость сырьевого материала и прессованных образцов определялась экспериментально-расчетным методом.

Зерновой состав порошков и их смесей оценивали с использованием лазерного анализатора «MicroSizer201». Фазовый и химический составы порошков гипсосодержащего отхода определялись методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного и химического анализа.

С целью обоснования возможности структурообразования изучалась растворимость двуводного гипса разной степени дисперсности. В ходе ра-

боты были выполнены экспериментальные исследования по оценке эффективности использования смесей с прерывистой гранулометрией по их растворимости. Полученный после помола порошок двуводного гипса методом мокрого отсева делили на «монофракции», соответствующие размеру стандартных сит (2,5; 1,25; 0,63 и 0,14) мм, которые применялись для характеристики дисперсности частиц. Полученные фракции использовали для приготовления формовочных смесей. Состав смесей назначался исходя из условий получения максимально возможного числа контактов между частицами. Растворимость сырьевых смесей двуводного гипса определялась по величине электропроводности растворов. Приготовление равновесных растворов из смесей производилось непосредственно перед началом опыта. Измерения проводились через каждые 10 минут в течение 1 часа.

Ввиду того, что одним из факторов, определяющим структурообразование, является прессование, которое обуславливает формирование максимального количества первичных контактов между частицами двуводного гипса, а количество контактов определяется не только давлением, но и зерновым составом, то в работе исследовались формовочные свойства порошковидных сырьевых смесей различного дисперсного состава.

Процентное содержание каждого порошка и влажность сырьевой смеси выбирались в соответствии с программой исследований. Давления, при которых измерялись соответствующие деформации исследуемой среды, составляли 10, 20, 30 и 40 МПа, т.е. практически охватывали диапазон давлений прессования, применяемых для изготовления гипсовых изделий.

Для изучения деформативных характеристик гипсовых порошковидных сырьевых смесей (величины, обратной средней плотности, коэффициента уплотнения и упругого расширения) нормируемого зернового состава использовали оригинальную методику, предложенную И.И. Бернеем и В.В. Беловым с использованием прибора ПОФС-1, разработанного для исследования формовочных свойств керамических порошков. Схожесть свойств керамических масс с гипсовыми пресс-порошками позволяет использовать устройство для определения деформаций при уплотнении, что подтверждается экспериментально графиками сжатия и уплотнения, представленными двумя параллельными прямыми линиями на рис. 5.3., соответствующими уравнению процесса уплотнения:

$$\ln p = \frac{1}{C_{\text{упл.}}} \left(\frac{1}{\rho'_{\text{он}}} + E_p - \frac{1}{\rho_0} \right),$$

где p – давление прессования, МПа; ρ_0 – средняя плотность после снятия давления p , г/см³; $C_{\text{упл.}}$ – коэффициент уплотнения, равный тангенсу угла наклона соответствующих прямых к горизонтальной оси, см³/г; $1/\rho'_{\text{он}}$ – об-

ратная величина средней плотности материала под единичным давлением, см³/г; E_p – упругое расширение материала после снятия давления p , см³/г:

$$E_p = \frac{1}{\rho_o} - \frac{1}{\rho_{on}};$$

где $1/\rho_{он}$ – средняя плотность материала при сжатии под давлением, см³/г.

С целью исследования физико-механических характеристик, отражающих структурные свойства системы негидратационного твердения, формовали образцы методом полусухого прессования на лабораторном гидравлическом прессе. Исследования прессованных материалов на основе двухводного техногенного гипса Конаковского фаянсового завода проводились на образцах-цилиндрах размером 25x25 мм, 50x50 мм; образцах-балочках размером 14x14x160 мм; образцах-кирпичах размером 65x120x250 мм, 88x120x250 мм по ГОСТ 23789 – 79; ГОСТ 8462 – 85; ГОСТ 7025 – 91.

Твердение гипсовых образцов осуществлялось при нормальной температуре в эксикаторе при влажности среды более $W = 95\%$, в нормальных воздушно-сухих условиях, а также в камере тепловлажностной обработки при температуре 55 °С и влажности более 95% в соответствии с программой исследований. Предел прочности при сжатии, истинную и среднюю плотность, влажность, водопоглощение и водостойкость прессованных образцов на основе двухводного техногенного гипса определяли по стандартным методикам, как среднее из результатов испытаний шести образцов.

Структурные особенности кристаллов двухводного гипса и композиций на его основе оценивались методом электронной микроскопии.

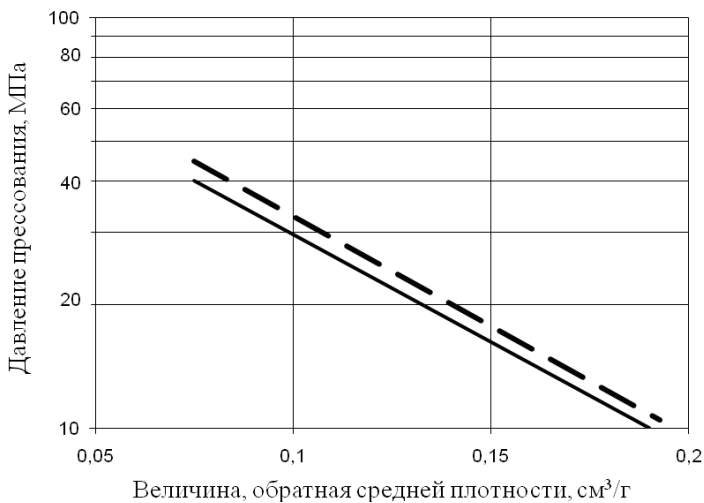


Рис. 4.3. График сжатия (сплошная линия) и уплотнения (пунктирная линия) пресс-порошка двуводного гипса из отходов Конаковского фаянсового завода (удельная поверхность порошка $900 \text{ м}^2/\text{кг}$) при влажности 18%

4.3. Оптимизация состава бинарной сырьевой смеси для получения прессованных изделий на основе двуводного техногенного гипса – отхода керамической промышленности

Как отмечалось ранее, увеличение дисперсности двуводного гипса повышает физико-механические характеристики прессованных материалов на его основе, что объясняется образованием большего числа контактов на единицу площади, увеличением растворимости и дефектности структуры, что подтверждают экспериментальные данные (рис. 5.4), характеризующие влияние удельной поверхности порошка на прочность прессованных образцов. С увеличением тонкости измельчения прочность прессованного материала увеличивается с одновременным увеличением оптимальной влажности пресс-порошка.

При уплотнении образуется структура, характеризующаяся при малых давлениях наличием коагуляционных и точечных контактов, и при высоком внешнем давлении – фазовых контактов, формирующихся в процессе деформации частиц. Излишняя вода в системе, как несжимаемая фаза, препятствует сближению частиц твердой фазы, снижает плотность прессованного материала и, как следствие, прочность для всех исследованных

значений тонкости помола порошка за счет уменьшения числа контактов и повышения пористости образующегося скелета.

Сравнительная оценка порошков техногенного двуводного гипса разной тонкости помола в пределах от $S_{уд.} = 87 \text{ м}^2/\text{кг}$ до $S_{уд.} = 950 \text{ м}^2/\text{кг}$ показывает (рис.5.4), что чем выше степень измельчения двуводного гипса, тем более полно используются свойства дигидрат сульфата кальция для достижения максимальной прочности при оптимальном значении влажности сырьевой смеси.

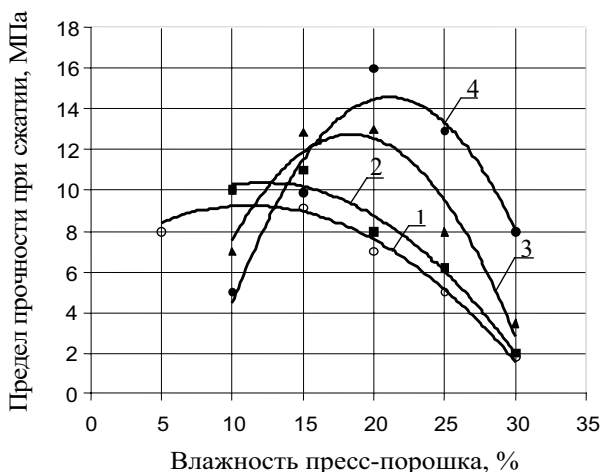


Рис. 4.4. Влияние удельной поверхности полидисперсного порошка из отходов двуводного гипса на прочность прессованных образцов – форм Конаковского фаянсового завода: 1 – удельная поверхность порошка ($S_{уд.}$) $87 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $782 \text{ м}^2/\text{кг}$; 3 – $878 \text{ м}^2/\text{кг}$; 4 – $932 \text{ м}^2/\text{кг}$

Однако излишнее увеличение степени дисперсности, способствующей повышению растворимости дигидрат сульфата кальция, приводит к высокой степени пересыщения, что создает предпосылки для образования мелкокристаллической структуры контактов и, следовательно, снижает стабильность вновь образующейся структуры.

Одновременно создание высокопрочных гипсовых структур на основе техногенного дигидрат сульфата кальция за счет измельчения до высокой удельной поверхности весьма усложняет и удорожает технологию получения изделий.

Согласно исследованиям А.Ф. Полака, В.В. Бабкова и др., а также механизму негидратационного твердения, описанному выше, получение кристаллизационной структуры негидратационного твердения высокой прочности на основе двуводного гипса связано с использованием сырьевых смесей разных фракций. Однако до последнего времени вопросы, связан-

ные с влиянием зернового состава гипсовой смеси на уплотнение при прессовании и прочность получаемого материала оставались малоизученными.

Основываясь на экспериментальных данных, можно предположить, что для получения высокопрочного гипсового камня на основе дигидрат сульфата кальция необходимым условием является использование смеси двух порошков двуводного гипса разной степени измельчения. В работе использовались полидисперсные порошки грубого и тонкого помола с удельными поверхностями $S_{\text{уд.1}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $S_{\text{уд.2}} = 900 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно. Порошок грубого помола двуводного техногенного гипса получали с использованием лабораторной шаровой мельницы, а порошок тонкого помола – с использованием экспериментальной установки для измельчения порошков (рис. 5.5).



Рис. 4.5. Экспериментальная установка для тонкого измельчения минеральных порошков

Измельчение материала в данной установке производится металлическими шариками, соизмеримыми с размерами частиц измельчаемого материала, которые приводятся в движение с помощью индуктора, охватывающего камеру снаружи по всей длине. Дисперсный состав порошка тонкого помола дигидрата, полученный с помощью лазерного анализатора частиц, представлен на рис. 5.6.

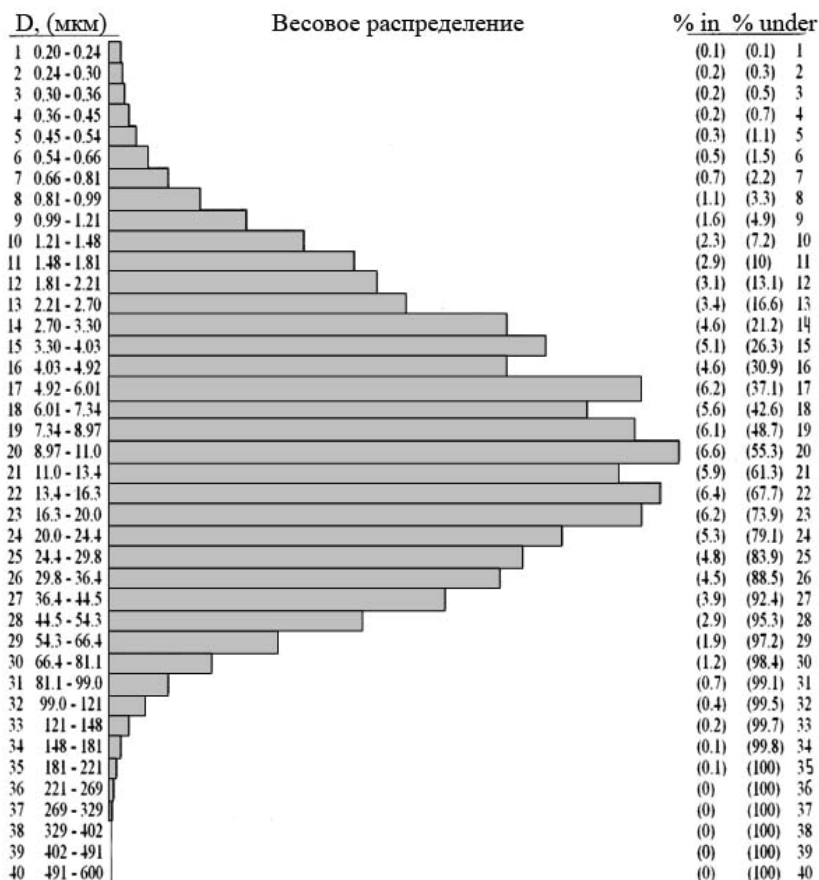


Рис. 4.6. Зерновой состав порошка тонкого помола ($S_{уд.} = 900 \text{ м}^2/\text{кг}$)
Конаковского техногенного двухводного гипса

Распределение частиц двухводного техногенного гипса имеет один явно выраженный максимум, соответствующий размерам частиц в диапазоне 8,97 – 11,0 мкм, симметрично относительно среднего и рассматривается, как близкое к нормальному.

Процесс структурообразования гипсовой системы негидратационного твердения необходимо рассмотреть совместно с процессом прессования смесей с прерывистой гранулометрией, когда происходит формирование первичной структуры материала.

Известно, что при прессовании увеличение сопротивления уплотнению связано с увеличением числа контактов, следовательно, через формовочные свойства сырьевой смеси двуводного гипса возможно управлять структурой дисперсной системы.

Зависимость средней плотности структуры на основе двуводного техногенного гипса от зернового состава и влажности сырьевой смеси, получена на основе двухфакторного планированного эксперимента (рис. 5.7) и (табл. 5.5).

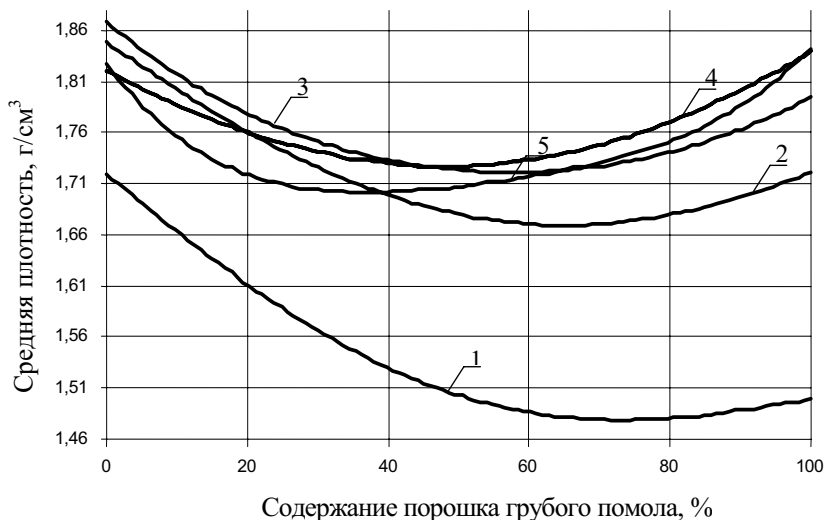


Рис. 4.7. Влияние состава бинарной сырьевой смеси на среднюю плотность гипсового прессованного материала при различной влажности пресс-порошка: 1 – 6%; 2 – 12%; 3 – 15%; 4 – 20%; 5 – 22%

При влажности пресс-порошка в пределах от 6 до 12% (кривые 1, 2, рис. 5.7) наблюдается резкое уменьшение плотности при увеличении процентного содержания порошка грубого помола в бинарной сырьевой смеси. Это объясняется недостаточным количеством воды, как жидкой смазки, для наилучшего уплотнения порошка при увеличении содержания крупных частиц, имеющих достаточно высокое водопоглощение (41%) вследствие их высокой пористости (52%).

При увеличении влажности до 19 – 22% (кривые 4,5, рис. 5.7., кривые 2, 3, рис.5.8.) прессуемость порошка улучшается за счет образования водных прослоек вокруг зерен дигидрата и зависимости несколько изменяют свой характер.

Таблица 4.5. Зависимость средней плотности и деформаций от зернового состава и влажности бинарной сырьевой смеси

Пределы варьирования факторов		Плотность, кг\м ³	Упругое расширение, см ³ /г
Влажность смеси,%	Содержание порошка грубого помола, S _{уд.} =300 м ² /кг,%		
6	0	1720	0,0402
22	0	1780	0,0141
6	50	1480	0,0133
22	100	1810	0,0283
6	50	1510	0,0170
22	50	1710	0,0084
14	0	1850	0,0157
14	100	1800	0,0127
14	50	1700	0,0111

В диапазонах изменения содержания порошка грубого помола от 0 до 20% и от 80 до 100% достигается наибольшая плотность для порошков с влажностью 12-15% и 20-22% соответственно. Порошок грубого помола имеет межзерновое пространство, которое может быть заполнено при введении в него порошка более тонкого помола.

Это повышает плотность всей системы. Введение мелкого порошка в крупный позволяет получить более плотную упаковку частиц за счет раздвижки его зерен мелкой фракцией, и при малых значениях влажности пластифицирующее действие воды недостаточно для их вытеснения в образующиеся пустоты, также недостаточен и их объем для заполнения всех имеющихся пустот, что приводит к снижению плотности системы. При повышении водосодержания плотность увеличивается за счет создания двухфазной системы «твердое вещество – вода».

Когда в системе преобладает порошок тонкого помола, то плотность уменьшается с увеличением процентного содержания порошка грубого помола за счет образования системы с непрерывной гранулометрией при сложении двух полидисперсных систем.

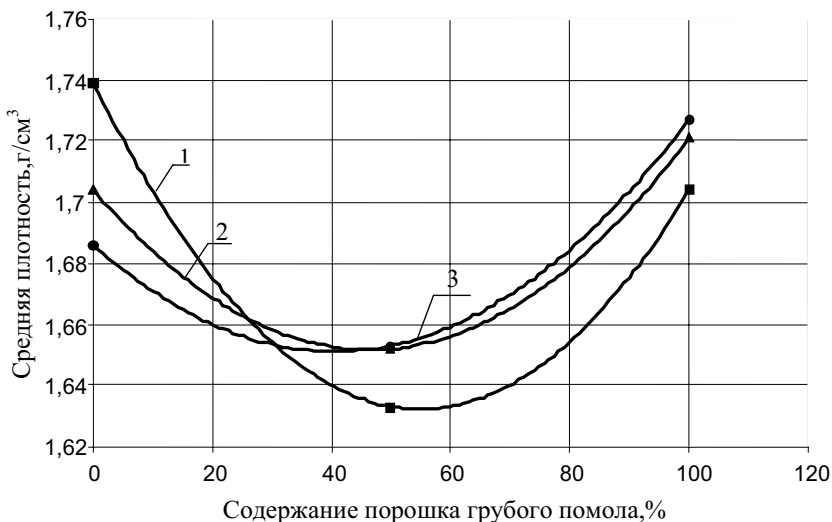


Рис. 4.8. Влияние зернового состава бинарной смеси на среднюю плотность гипсового прессованного материала при различных значениях влажности смеси: 1 – 16%; 2 – 19%; 3 – 22%

Вода, вводимая в гипсовые порошки, смачивает и разделяет частицы и агрегаты, снижает трение между ними, облегчает уплотнение системы. Однако наряду с полезными функциями она может играть и отрицательную роль. Занимая существенную часть объема пор системы, может препятствовать уплотнению при ее излишнем содержании. При малых значениях влажности (6%) (рис. 5.9) материал представляет собой трехфазную систему, т.к. его общая пористость (25%), рассчитанная по полученным значениям плотностей, меньше объема воды (12%).

Поры, не заполненные водой, снижают плотность. При увеличении влажности материал переходит в двухфазную систему, пористость примерно равна объему воды, при этом плотность максимальная. Дальнейшее увеличение влажности приводит к увеличению содержания в системе менее плотной фазы (воды), и плотность понижается (вода препятствует уплотнению). Следовательно, необходимо учитывать влажность пресс-порошка как важную технологическую характеристику, изменяя которую, можно регулировать плотность прессованных изделий.

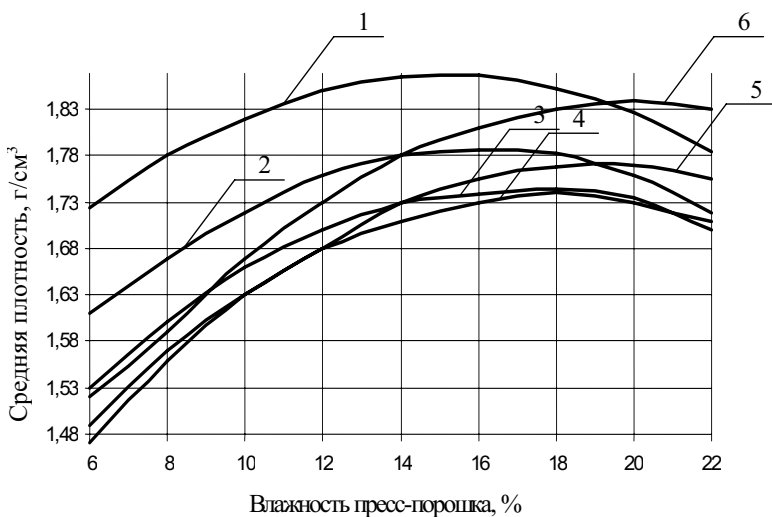


Рис.4.9. Зависимость средней плотности образцов от влажности пресс-порошка при различном составе бинарной смеси:
 1 – 0%; 2- 20%; 3 – 40%; 4 – 60%; 5 – 80%; 6 – 100%

Прессование изделий сопровождается упругим расширением после снятия нагрузки. В результате в изделиях появляется дополнительная пористость, которая вызывает деструктивные процессы и приводит к увеличению водопоглощения и снижению прочности. При увеличении упругого расширения сверх допустимого значения в изделиях возможно появление трещин, что необходимо учитывать при получении гипсовых изделий методом полусухого прессования. Таким образом, упругое расширение гипсовых порошков является одним из важных технологических факторов, которые необходимо контролировать при получении гипсовых прессованных изделий.

При сжатии гипсовых пресс-порошков можно говорить о явлениях пластической деформации применительно к агрегатам, образующимся в смеси, и отдельным зернам, пластифицированным прослойкой воды. Пластическая деформация при прессовании агрегатов происходит в результате взаимного скольжения минеральных частиц по водным пленкам. При этом происходит изменение формы агрегатов и их уплотнение. Однако при увеличении доли крупных частиц в смеси уменьшается способность смеси к пластическим деформациям за счет выжимания мелких частиц в более крупные промежутки между большими по размеру частицами. Между последними образуются конденсационные контакты, что обуславливает возникновение в системе упругих деформаций. При избыточном содержании

тонких фракций образование конденсационных контактов не наблюдается, что подтверждается результатами исследований (рис. 5.9).

Наиболее оптимальными с точки зрения упругого расширения являются смеси порошков двухводного техногенного гипса с содержанием крупного порошка в пределах от 30 до 70% для всех исследованных составов. При малых значениях влажности сырьевой смеси вследствие недостаточности пластифицирующей смазки в системе преобладают упругие деформации. С увеличением в составе смеси доли крупного порошка под действием всестороннего сжатия происходит хрупкое разрушение крупных частиц, что приводит к снижению упругих деформаций (кривые 1, 2, рис. 5.10). В дальнейших исследованиях использовалась бинарная смесь порошков с содержанием порошка грубого помола – 45%. При водосодержании, превышающем 18%, в системе, где преобладают мелкие частицы, образуются в основном коагуляционные контакты. Введение крупного порошка в состав смеси повышает количество конденсационных связей за счет выдавливания в пустоты пластичной тонкодисперсной фазы в системе (кривые 3, 4, 5, рис. 5.8).

Явления хрупкого разрушения при сжатии порошка наступают в тех случаях, когда возникающие напряжения превышают соответствующий предел прочности элементарных частиц материала. Хрупкое разрушение мелких частиц в гипсовом порошке требует приложения давления в пределах ~1-10 тыс. МПа, что исключает возможность его проявления при заданном давлении прессования. Крупные же частицы разрушаются под влиянием местных напряжений за счет срезывания выступов, для них характерны в основном не пластические, а упругие деформации. Их величина значительно ниже упругих деформаций, характерных для тонкодисперсных составов. Снижение величины упругих деформаций для смесей с преобладанием грубозернистого порошка является следствием хрупкого разрушения крупных зерен (кривые 3, 4, 5, рис. 5.10).

Как установлено, прочность смеси одинакового дисперсного состава зависит от величины водогипсового отношения (рис. 5.11). При увеличении влажности от 12 до 14% прочность увеличивается вследствие возрастания степени сближения частиц под действием прессующего давления, что приводит к увеличению количества контактов, в которых соблюдаются условия, необходимые для образования кристаллизационного мостика. Максимальная прочность достигается при влажности 14%. Дальнейшее повышение влажности до 18% приводит к снижению прочности образующейся структуры, что объясняется излишним количеством воды. Система приобретает свойства упругого тела, вследствие чего невозможно сближение максимального количества частиц гипса до оптимального расстояния $h \leq 3\delta_0$, в этом случае между частицами, находящимися на большем, чем требуется расстоянии, возможна только изотермическая перегонка, что подтверждается снижением прочности.

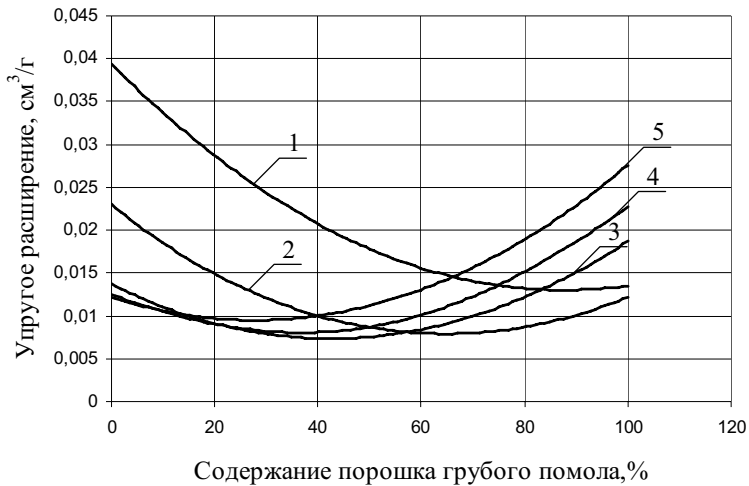


Рис. 4.10. Зависимость упругого расширения от зернового состава бинарной сырьевой смеси и различных значениях ее влажности: 1 – 6%; 2 – 12%; 3 – 18%; 4 – 2%; 5 – 22%

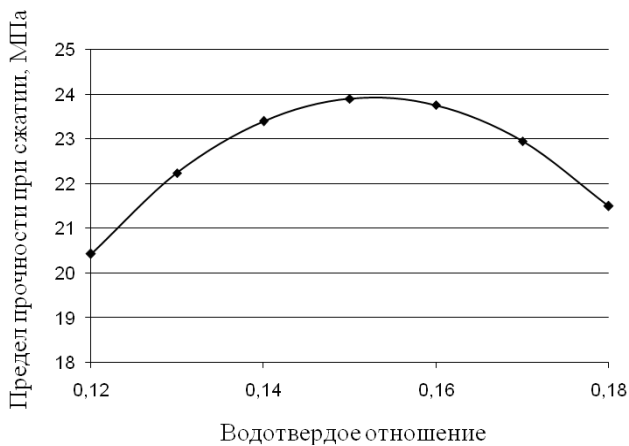


Рис. 4.11. Зависимость прочности (28 сутки твердения) прессованного материала от влажности пресс-порошка

При этом требуется наибольшее давление для сжатия и уплотнения этих систем, что подтверждается минимальным значением деформативных характеристик (плотности и упругого расширения) в указанном диапазоне изменения зернового состава смеси. Исследования бинарной сырьевой смеси двуводного техногенного гипса оптимального состава согласуются с полученными результатами. Оптимальные значения влажности по величине прочности соответствуют интервалу 14... 16%.

Таким образом, на основе бинарной сырьевой смеси порошков двуводного техногенного гипса в условиях полусухого прессования может быть получен безобжиговый материал с высокими физико-механическими характеристиками (табл. 5.6), позволяющими получать на его основе прессованные облицовочные плиты или стеновой камень.

Таблица 4.6. Физико-механические характеристики безобжиговых гипсовых прессованных образцов, полученных на основе бинарной смеси из гипсосодержащих отходов Конаковского фаянсового завода

Показатели свойств изделий	Единицы измерения	Значения показателей свойств
Средняя плотность	кг/м ³	1730
Предел прочности при сжатии	МПа	28
Пористость	%	20
Водостойкость		0,6 - 0,75

4.4. Влияние добавки шлакопортландцемента на физико-механические характеристики композиционного материала на основе двуводного техногенного гипса

Одним из путей расширения применения гипсовых изделий является повышение их водостойкости. Наиболее широко используются для этих целей добавки, содержащие в своем составе вещества, которые являются основой гидравлических вяжущих веществ и добавок. К ним относятся цементы, пуццолановые добавки, известь, шлаки, золы, микрокремнезем.

Введение цемента в состав гипсовых изделий требует дополнительных мер по предотвращению образования высокоосновного гидросульфатоалюмината кальция, деформирующего и разрушающего структуру получаемого материала при твердении. А.В. Волженским и А.В. Ферронской для предотвращения разрушения предложено вводить активные минеральные добавки. Введение этих добавок в надлежащем количестве, во-первых, снижает концентрацию гидроокиси кальция в твердеющей системе до таких пределов, когда эттрингит начинает образовываться в водной среде, а не на поверхности частичек и тем способствует не разрушению, а усилению образующейся структуры; во-вторых, они связывают сульфаты и алюминаты кальция в комплексные соединения, менее растворимые, по

сравнению с исходными веществами: сульфалоюминаты, сульфоферриты, сульфосиликоалюминаты, которые и придают получаемому материалу гидравлические свойства.

Влияние цемента и минеральных гидравлических добавок исследовалось для композиций, получаемых на основе гипсового вяжущего вещества или на основе двуводного гипса с добавкой гипсового вяжущего.

В целях повышения водостойкости композиций на основе дигидрат сульфата кальция проведено исследование влияния добавки шлакопортландцемента (ШПЦ) на физико-механические характеристики прессованного композиционного материала из гипсосодержащих отходов.

Составлялась композиция, содержащая 65...71% двуводного гипса, 6...12% шлакопортландцемента и 11...17% насыщенного раствора извести (патент РФ № 2203235). Полученная сырьевая смесь прессовалась при давлении 30 МПа.

Выше было указано, что двуводный гипс используется для создания кристаллизационных контактов между кристаллами дигидрат сульфата кальция, а шлакопортландцемент – для уплотнения и упрочнения структуры. Присутствие извести в твердеющей системе обуславливает образование дефектных кристаллов двуводного гипса, которые активизируют процесс структурообразования и повышают эффективность использования минеральной добавки.

Наилучших прочностных показателей достигают образцы, полученные в условиях полусухого прессования, с влажностью пресс-порошка 20...22% (рис. 5.12).

При уменьшении содержания насыщенного раствора извести до 18% прочность образцов при сжатии снижается более чем в 1,5 раза, что объясняется недоуплотнением жесткой смеси при прессовании. Недостаточное количество воды при формовании не обеспечивает сближение частиц гипса до расстояний, при которых возможно образование кристаллизационных контактов. При увеличении влажности до 24% прочность снижается на 54%, что является следствием действия «закона водовяжущего отношения». Дальнейшие исследования материала на основе двуводного гипса с добавкой ШПЦ проводились на смесях с влажностью 20%.

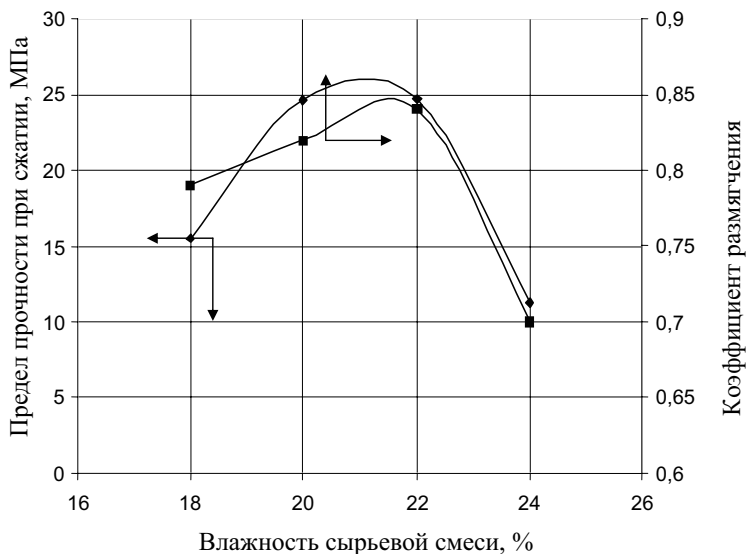


Рис. 4.12. Физико - механические характеристики композиционного прессованного камня на основе гипсосодержащих отходов:

■ – коэффициент размягчения; ◆ – предел прочности при сжатии

Исследовалось влияние добавки шлакопортландцемента на водостойкость образующейся структуры на основе двухводного техногенного гипса. Полученный прессованный материал характеризуется высокими прочностными показателями ($R_{сж} = 24,7$ МПа), низким водопоглощением ($V_0 = 17,2\%$), более высоким по сравнению с гипсовым камнем стандартного твердения коэффициентом размягчения (0,84). Средняя плотность материала составляет $1700...1830$ кг/м³.

Водостойкость материала повышается за счет взаимодействия вводимой добавки и двухводного сульфата кальция, что подтверждается зависимостью водостойкости от условий твердения материала (рис. 5.13). При твердении во влажных условиях коэффициент водостойкости выше, чем при твердении в сухих условиях, что объясняется более полным протеканием процессов взаимодействия.

Электронно-микроскопические исследования структуры образцов свидетельствуют об образовании контактов срастания между кристаллами двухводного гипса, уплотнением образующейся структуры и о длительности процесса развития кристаллической структуры материала, что подтверждается его упрочнением в течение 1...16 месяцев.

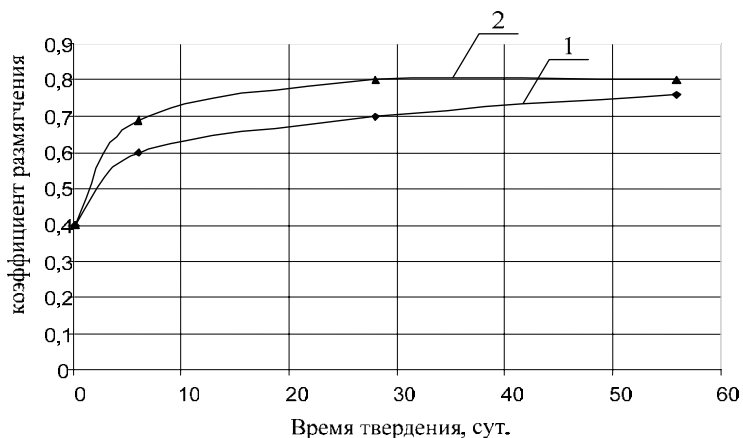


Рис. 4.13. Водостойкость композиционного прессованного камня на основе гипсосодержащих отходов с добавкой ШПЦ при твердении в различных условиях: 1 – воздушно-сухие условия, 2 – влажные условия

Структура прессованного материала на основе дигидрат сульфата кальция с добавкой шлакопортландцемента в возрасте 16 месяцев не содержит этрингита (рис. 5.14), и подтверждается отсутствием признаков разрушения на опытных образцах в течение всего срока твердения как в сухих, так и во влажных условиях.

Эффективное применение добавки ШПЦ при получении изделий на основе двухводного гипса способствует снижению их себестоимости. Введение добавки может быть осуществлено на стадии помола двухводного техногенного гипса или непосредственно при изготовлении изделий.

Затраты времени на совместный помол компонентов смешанного вяжущего имеют значения, равные затратам времени на раздельный помол каждого компонента вяжущего до заданной удельной поверхности. Однако при совместном помоле происходит и усреднение состава сырьевой смеси. С другой стороны, совместное приготовление вяжущего связано с установкой дополнительного помольного оборудования. При раздельном введении компонентов смешивание происходит в процессе приготовления формовочной смеси. Для оценки эффективности способов введения добавки ШПЦ сопоставлялись прочностные характеристики композиций. Наибольшую прочность показали образцы, изготовленные из сырьевых смесей, полученных при смешивании компонентов непосредственно перед формованием (рис. 5.15).

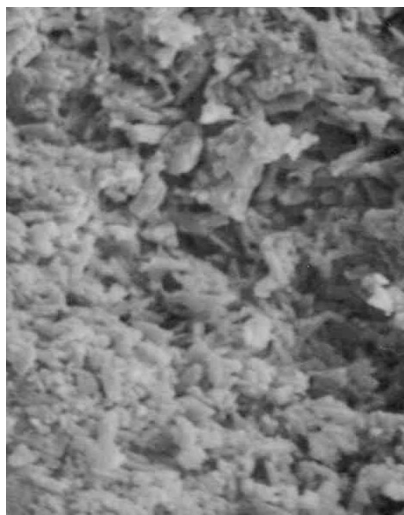


Рис. 4.14. Микроструктура прессованного гипсового камня с добавкой ШПЦ в возрасте 16 месяцев (x1000)

При совместном помоле вследствие сильно отличающейся твердости гипса и шлакопортландцемента дисперсность каждого компонента будет различной, а так как ШПЦ является твердым компонентом, то он будет характеризоваться меньшей дисперсностью, что снижает его активность при твердении. В условиях тепловлажностной обработки (ТВО) образцы, полученные при разных способах введения добавки, имеют равную прочность, что объясняется совокупным действием факторов температуры и тонкости помола. При повышении температуры процессы гидратации ШПЦ ускоряются, что должно привести к повышению прочности за счет гидратации ШПЦ для образцов, полученных совместным помолом вяжущего, а, с другой стороны, при повышении температуры растворимость двуводного гипса снижается, что приводит к снижению прочности, тем самым «компенсируется» увеличение прочности за счет твердения ШПЦ.

При твердении в воздушно-сухих условиях одинаковая низкая прочность образцов обусловлена недостаточностью количества воды для протекания процессов перекристаллизации двуводного гипса и гидратации ШПЦ, а, следовательно, незавершенностью процессов. В условиях повышенной влажности прочность образцов, полученных при смешивании компонентов при формовании, превышает на 34% прочность образцов, полученных при совместном помоле компонентов, что объясняется большей дисперсностью шлаковой составляющей в смеси, полученной при раздельном помоле, а также дополнительным сульфатным возбуждением шлака.

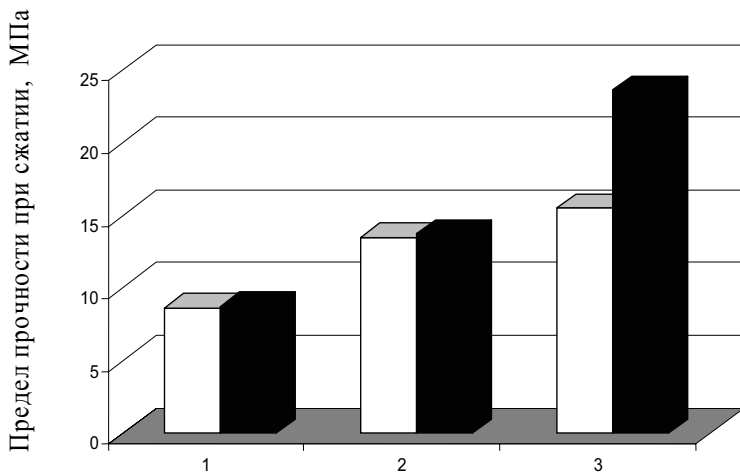


Рис. 4.15. Диаграмма зависимости прочности от условий приготовления и твердения композиционного прессованного гипсового камня:

1 – тепловлажностная обработка; 2 – твердение в воздушно-сухих условиях; 3 – твердение во влажных условиях;

□ – совместный помол; ■ – смешивание при затворении

Водостойкость материала при твердении во влажных условиях также повышается по сравнению с прочностью образцов, твердеющих в воздушно-сухих условиях и в условиях ТВО на 14 и 31% соответственно (табл. 5.7). Как было сказано выше, при твердении во влажных условиях создаются наиболее благоприятные условия для более полной гидратации смешанного вяжущего и уплотнения образующейся структуры продуктами гидратации вследствие наличия резервного вещества, а также для перекристаллизации двухводного гипса, что способствует повышению водостойкости материала.

Образцы, твердеющие во влажной среде (рис. 5.18), имеют более плотную структуру по сравнению с образцами воздушно-сухого твердения, что подтверждается экспериментальными данными по плотности и пористости (рис. 5.16 и 5.17).

Прочность материала с течением времени интенсивно нарастает, на 6 сутки твердения она увеличивается в 2,5 раза по сравнению с прочностью через 2 часа, и к 28 суткам твердения она составляет 24,7 МПа, прирост прочности составляет 24%.

Таблица 4.7. Водостойкость прессованных изделий на основе двухводного техногенного гипса и композиционного вяжущего

Состав сырьевой смеси	Коэффициент размягчения		
	Воздушно-сухие условия твердения	Твердение во влажных условиях	Твердение в пропарочной камере
Двуводный гипс; насыщенный раствор извести	0,63	0,75	0,4
Двуводный гипс; ШПЦ; насыщенный раствор извести	0,7	0,8	0,61

В системе происходит одновременно формирование двух структур: негидратационного твердения двухводного гипса и гидратационного твердения шлакопортландцемента.

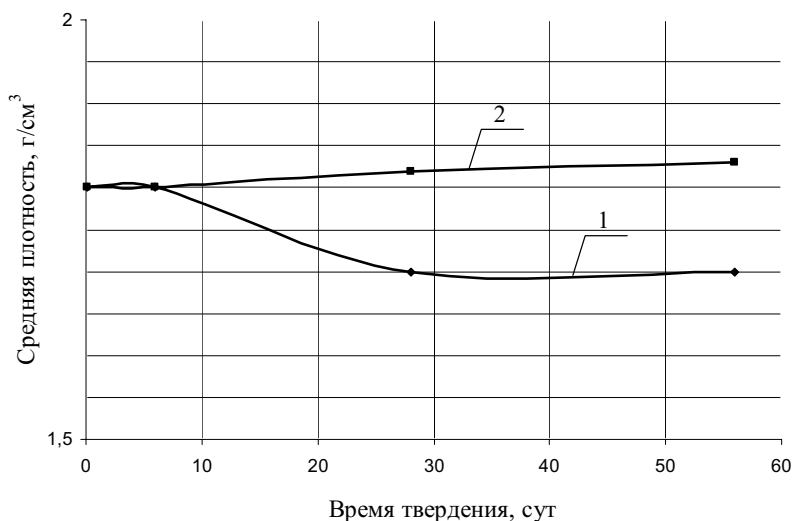


Рис. 4.16. Плотность прессованного камня на основе гипсосодержащих отходов и добавки ШПЦ при твердении в различных условиях:

1 – воздушно-сухие условия; 2 – влажные условия

Наращение прочности во времени обусловлено упрочнением уже образовавшихся первоначальных кристаллизационных контактов между частицами двухводного гипса и дополнительно – шлакопортландцемента и

формированием новых контактов, что происходит более интенсивно в начальный период твердения.

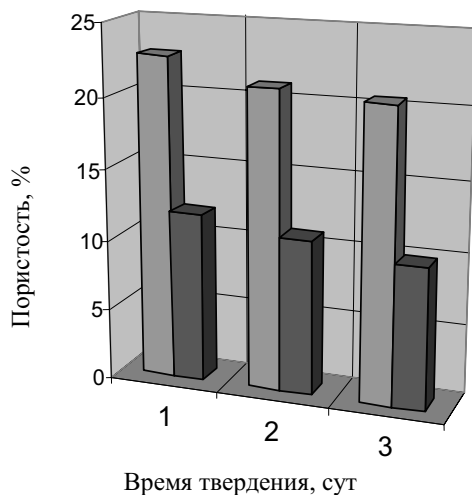


Рис. 4.17. Изменение пористости прессованного камня на основе гипсового (техногенный двуводный гипс) и композиционного вяжущего во времени: 1 – 0,08 суток (через 2 часа); 2 – 6 суток; 3 – 28 суток; ■ – двуводный гипс; ■ – композиционное вяжущее

Кристаллизационные контакты образуются благодаря продолжающемуся процессу растворения двуводного гипса во влажных условиях и процессу кристаллизации новообразующихся гидратных соединений ШПЦ. В результате длительности протекания процессов структура упрочняется и после 28 суток. Водостойкость материала со временем также увеличивается (рис. 5.13), что объясняется уплотнением структуры, а также частичной кольматацией пор. Продукты гидратации ШПЦ повышают водостойкость материала за счет собственной водостойкости и за счет экранирования неводостойких гипсовых контактов.

В целях повышения эффективности получаемого материала возможно применение некондиционного ШПЦ, имеющего низкую активность. Результаты исследований, проведенных с использованием ШПЦ, имеющего активность 20 МПа, показывают незначительное отклонение по величине коэффициента размягчения прессованных образцов. Таким образом, добавка шлакопортландцемента повышает физико-механические характеристики получаемого прессованного материала на основе двуводного техногенного гипса. При этом добавки составляют всего лишь 1/10 сырьевой

смеси, остальные 9/10 – гипсосодержащие отходы керамической промышленности (рис. 5. 18).

В условиях повышенной влажности, наиболее благоприятных условиях твердения для исследуемого материала, вследствие протекания процесса гидратации основных составляющих вводимой добавки происходит упрочнение образующейся структуры и повышение ее водостойкости.



Рис. 4.18. Секторная диаграмма состава композита на основе двуводного техногенного гипса – отхода Конаковского фаянсового завода

Таблица 4.8. Физико-механические характеристики безобжиговых прессованных образцов, полученных на основе гипсосодержащих отходов Конаковского фаянсового завода

Показатели свойств изделий	Единицы измерения	Значения показателей свойств
Средняя плотность	кг/м ³	1830
Предел прочности при сжатии	МПа	42
Пористость	%	10
Водостойкость		0,84

4.5. Получение прессованного композита на основе двудного техногенного гипса и опилок поперечной распиловки древесины

Теория композиционных материалов рассматривает композиты как систему с несколькими структурными уровнями, скомпонованными через поверхности раздела в единый монолит. В композитах разнородные компоненты создают синергетический эффект – новое качество материала, отличное от свойств исходных компонентов. В волокнистых композитах присутствуют два компонента – матрица и волокна, что дает высокую прочность на растяжение и изгиб. Для матрицы применяют различные вяжущие вещества: цемент, известь, магниальные вяжущие, гипс, битум, керамику, полимеры и др. Матрица обеспечивает монолитность композита, определяет форму изделия и взаимное расположение армирующих волокон, распределяет действующие напряжения по объему материала, обеспечивая равномерную нагрузку на волокна и ее перераспределение при разрушении частиц волокон. Свойства композита в первую очередь обуславливаются сцеплением вяжущего с наполнителем, что характерно для гипсодревесных композитов. Все это инициирует проведение изысканий с целью разработки малоэнергоемкой, экономически и экологически эффективной технологии получения местных гипсобетонных строительных материалов путем утилизации гипсосодержащих и древесных отходов промышленности.

Введение волокнистого заполнителя в состав гипсовых изделий позволяет улучшить теплоизоляционные свойства материалов за счет создания каркасно-волокнистой структуры, сочетающей в себе разнообразие крупных и тонких пор. Кроме того, использование органического заполнителя позволяет снизить расход вяжущего, а значит повысить эффективность получаемого материала. Для получения стеновых материалов с использованием техногенных гипсовых отходов в качестве заполнителя возможно применение отходов древесины, которые уменьшают плотность и увеличивают теплоизоляционную способность материалов на их основе. Гипсовые вяжущие обладают хорошей адгезией к поверхности древесины и компенсируют присущие растительным заполнителям недостатки – горючесть, высокое водопоглощение, гниение и поражение грызунами и насекомыми. Использование отходов лесопильно-деревообрабатывающих предприятий для создания новых стеновых материалов с повышенной теплозащитой позволит обеспечить современные экологические требования по микроклимату малоэтажных зданий, снизить топливно-энергетические расходы, организовать производство по малоотходной технологии с использованием местных сырьевых ресурсов. Вовлечение их в переработку позволяет экономить природное минеральное сырье, покрыть потребности строительства России в сырьевых ресурсах и значительно снизить техногенные нагрузки на окружающую среду. Неостребованные древесные отходы создают серьезную экологическую проблему: они остаются на лесо-

секах, нижних складах, вывозятся на свалки и отвалы, засоряя огромные территории, отравляют воздух при гниении и сжигании.

Получаемый стеновой материал на основе композиционного вяжущего и древесных опилок отвечает современным требованиям по технологичности, гигиеничности, экологичности, пожарной безопасности – отсутствуют выделения мелких волокон, частиц или токсичных газов при производстве, эксплуатации и утилизации. Исходные компоненты доступны практически во всех регионах, простота и малая энергоемкость производства позволяют быстро встроить производство на действующих предприятиях отрасли.

Состав сырьевой смеси прессованного гипсового композита на основе техногенного двуводного гипса определяется требуемыми основными физико-механическими характеристиками – плотностью и прочностью материала. В целях повышения физико-механических характеристик композита в состав сырьевой смеси наряду с двуводным техногенным гипсом нормированного зернового состава, шлакопортландцементом, известью и опилками дополнительно вводилась добавка алюмоаммонийных квасцов (патент РФ № 2243179).

Исследования зависимости прочности и плотности прессованного композита от состава смеси приведены на рис. 5.19.

Введение квасцов в сырьевую смесь без добавления опилок в количестве 0,5% от массы вяжущего понижает прочность материала на 12,6%. При добавлении алюмоаммонийных квасцов в сырьевую смесь с опилками характер зависимости меняется. Прочность гипсового композита при содержании опилок от 5 до 15% с добавкой квасцов выше, чем прочность образцов без добавки. В среднем прочность композита повышается на 20% при одном и том же содержании растительного наполнителя. Одновременно введение добавки квасцов снижает среднюю плотность материала. При введении добавки в сырьевую смесь без опилок плотность снижается на 8%, при этом добавка не оказывает влияния на прочность материала с растительным наполнителем (рис. 5.19). Растительный наполнитель снижает плотности прочность гипсобетона. Максимальное значение прочности достигается при содержании опилок, равном 5%, и содержании квасцов 0,5% и составляет 10,36 МПа, минимальное значение прочности – при 15% содержании опилок и 0,7% квасцов составляет 9,07 МПа при плотности образцов 0,94 г/см³.

Положительным эффектом использования добавки квасцов в гипсобетонных композициях является улучшение формовочных свойств сырьевой смеси. При получении изделий, как отмечалось ранее, возможно появление трещин на боковых поверхностях. Образцы, изготовленные из смесей с добавкой квасцов, имеют более качественную поверхность, легко выпрессовываются и не имеют боковых трещин.

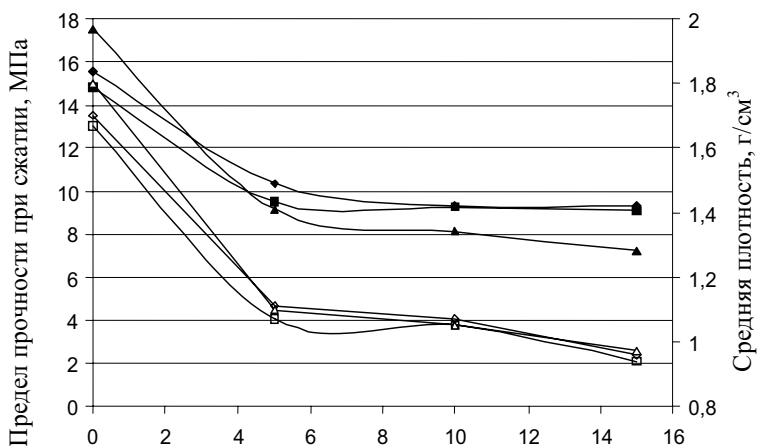


Рис. 4.19. Физико-механические характеристики гипсового прессованного композита в зависимости от состава сырьевой смеси:

- ▲— Прочность при содержании 0 % квасцов
- ◆— Прочность при содержании 0,5 % квасцов
- Прочность при содержании 0,7 % квасцов
- △— Плотность при содержании 0 % квасцов
- ◇— Плотность при содержании 0,5 % квасцов
- Плотность при содержании 0,7 % квасцов

4.6. Энергосберегающая технология получения прессованных мелкоштучных изделий

Схема технологического процесса производства безобжигового мелкоштучного стенового материала на основе гипсосодержащих отходов керамического производства в условиях завода по производству силикатного кирпича представлена на рис. 5.20. Производство мелкоштучных изделий по упрощенной технологии включает в себя:

- дозирование исходных компонентов (техногенный гипс тонкого и грубого помола, насыщенный раствор извести, шлакопортландцемент, опилки поперечной распиловки);
- приготовление формовочной смеси;
- формование изделий в пресс-формах под давлением;
- выдержка изделий;
- укладка и упаковка готового кирпича.

Приготовление полусухой смеси включает: дозирование исходных компонентов и перемешивание сырьевой смеси. Для дозирования сыпучих компонентов используются весовые дозаторы, точность дозирования ± 1 масс.%. Дозирование компонентов производится из расчета на 1 замес. Объем смеси определяется производительностью пресса. Гипсовые порошки из накопителя подаются питателем в приемное устройство и далее загружаются в расходные бункера. Гипсовые порошки, шлакопортландцемент, опилки поперечной распиловки древесины из расходных бункеров 1, 2, 3, 4 дозируются весовыми дозаторами и подаются питателем в двухвальный смеситель, где перемешиваются в сухом виде. Добавка извести из расходной емкости 5 дозируется объемным дозатором жидкости и по трубопроводу поступает в смеситель 10 для приготовления рабочей смеси.

Полученная формовочная масса – полусухая смесь поступает в расходный бункер гидравлического пресса 12, далее производится засыпка пресс-форм. Ввиду того, что влажность сырьевой смеси является одним из важнейших факторов, определяющих в дальнейшем прочность и плотность готовых изделий, контроль влажности готовой смеси необходимо осуществлять автоматически.

Уточнение состава сырьевой смеси и основных технологических параметров изготовления безобжиговых прессованных гипсовых изделий произведено на основе выпуска опытных партий гипсового прессованного кирпича в условиях Тверского завода по производству силикатного кирпича и их испытаний.

Для этого использован гибкий производственный модуль ГМПК – 600 (рис. 5.21), в состав которого входит гидравлический пресс ПГ – 600 с набором пресс-форм для изготовления кирпича размером 250 x 120 x 65, 250 x 120 x 88; автомат-укладчик; автомат-толкатель РКУ – 100.

Опытные образцы в виде кирпича, полученные в заводских условиях, представлены на рис. 5.22. Изделия имели правильную форму, четкие боковые грани. Основные характеристики гипсового кирпича приведены в табл. 5.9.

Достоинствами разработанной технологии являются простота, низкая себестоимость, использование малых производственных площадей, низкие энерго- и трудозатраты, возможность внедрения в короткие сроки без больших затрат на закупку и установку дополнительного оборудования.



Рис. 4.21. Гибкий производственный модуль ГМК-600, используемый для получения безобжигового гипсового композита в условиях завода по производству силикатного кирпича

Таблица 4.9. Физико-механические свойства гипсобетонного прессованного кирпича из гипсосодержащих отходов Конаковского фаянсового завода и древесины поперечной распиловки

Показатели свойств изделий	Единицы измерений	Значения показателей свойств
Средняя плотность	кг/м ³	1050
Предел прочности при изгибе	МПа	3,83
Предел прочности при сжатии	МПа	10,0
Водостойкость		0,6

Для возможности замены имеющегося на заводе устаревшего или износившегося оборудования (дозаторов, смесителей, прессов и др.) на более эффективные современные образцы с целью повышения качества изделий необходимо корректировать основные технологические режимы.

Проведенные испытания гипсобетонного прессованного кирпича, выпущенного на линии по производству силикатного кирпича Тверского завода строительных материалов, позволяют рекомендовать этот материал для кладки внутренних и наружных стен в малоэтажном строительстве при условии защиты изделий и конструкций от увлажнения атмосферными осадками.

Необходима хорошая гидроизоляция фундамента, чтобы предотвратить процесс растворения гипса в воде при проникновении грунтовых вод за счет капиллярного подсоса со стороны фундамента. Полученный материал способствует регулированию влажности в помещении, обладает хорошей тепло- и звукоизоляцией.



Рис. 4.22. Безобжиговый прессованный кирпич на основе гипсосодержащих отходов Конаковского фаянсового завода и опилок поперечной распиловки

4.7. Техничко-экономическая эффективность производства мелкоштучных стеновых изделий на основе гипсосодержащих отходов способом полусухого прессования

Экономический эффект от производства мелкоштучного стенового материала на основе двуводного техногенного гипса в сравнение с традиционной технологией производства гипсовых изделий обусловлен, главным образом, различиями приведенных затрат на добычу и транспортировку исходного строительного сырья, на производство строительных изделий, а именно:

- исключается обжиг сырья и сушка изделий, характеризующихся значительными энергозатратами и капитальными вложениями в производство;

– снижаются расходы на помол гипсового сырья за счет применения бинарной сырьевой смеси.

При экономической оценке эффективности применения отходов в целях производства строительных изделий кроме экономического эффекта, получаемого от применения в строительстве материала, учитывается экономия расходов на удаление и складирование гипса в отвалы.

Себестоимость условного кирпича (мелкоштучного композиционного изделия), изготовленного по безобжиговой технологии, составит 4 рубля, что объясняется низкой себестоимостью основных исходных компонентов и сокращением количества технологических операций.

Технико-экономические показатели безобжиговых гипсовых материалов превосходят показатели традиционных материалов из гипса. Это объясняется снижением расхода вяжущего по сравнению с обычной технологией производства гипсовых изделий литьевым способом в 3 раза, а также исключением из технологического процесса операций обжига сырья и сушки изделий.

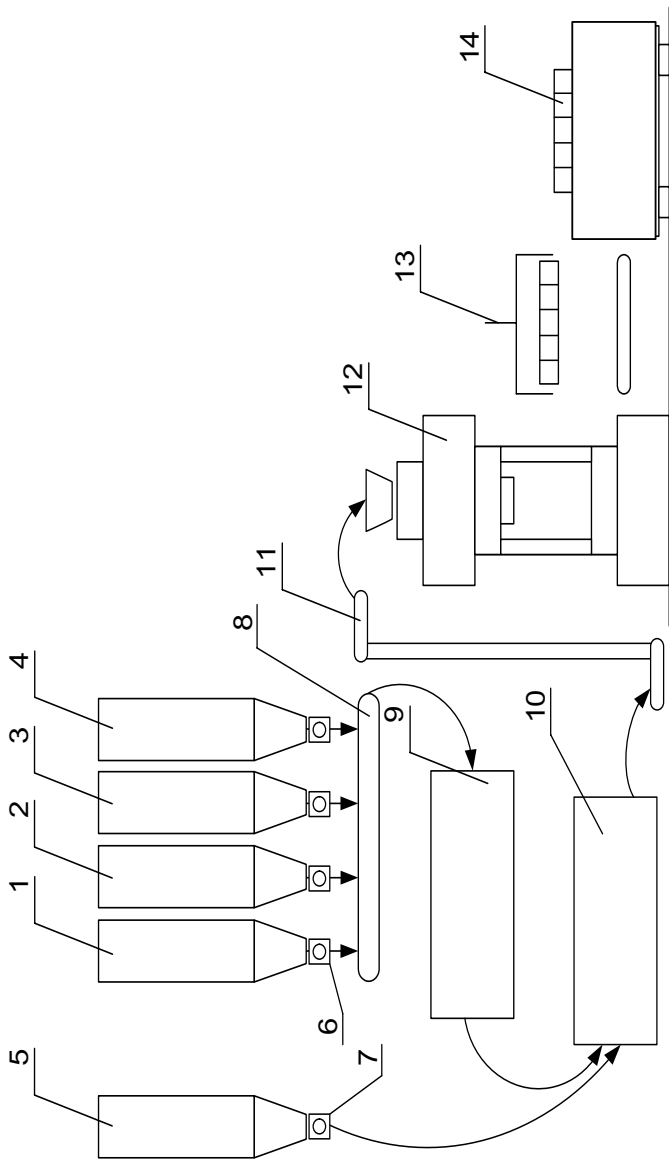


Рис.5.20. Схема технологического процесса производства мелкодисперсного стенового материала на основе гипсосодержащих отходов:
 1 – расходный бункер порошка тонкого помола; 2 – расходный бункер порошка грубого помола;
 3 – расходный бункер шлакопортландцемента; 4 – расходный бункер опилок; 5 – емкость для насыщенного раствора извести;
 6 – дозатор; 7 – дозатор; 8 – питатель; 9 – смеситель; 10 – смеситель; 11 – питатель; 12 – гидравлический пресс;
 13 – автомат укладчик; 14 – готовый кирпич

ГЛАВА 5. УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ АНГИДРИТОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Установление механизмов и закономерностей структурообразования ангидритовых вяжущих матриц, модифицируемых ультрадисперсными минеральными добавками и протяженными углеродными наносистемами является основной проблемой, которая поможет решить задачи интенсификации процессов гидратации ангидритовых вяжущих и создания материалов на их основе с улучшенными физико-техническими и эксплуатационными свойствами.

В настоящее время потребность в высокоэффективных композиционных материалах, применяемых для возведения зданий и сооружений, обеспечивается использованием минеральными вяжущими гидратационного твердения, таких как портландцемент и его разновидности, гипсовые и ангидритовые вяжущие, магнезиальные вяжущие. Стоимость композиционных материалов в основном определяется стоимостью вяжущего, в то же время применяемые вяжущие имеют огромный потенциал в повышении механических характеристик за счет направленного изменения структуры матрицы при их твердении. При этом возможны существенное, в 2 - 3 раза, повышение физико-механических характеристик, материалов на основе ангидритовых вяжущих при модификации их структуры ультра- и нанодисперсными системами.

Однако хорошо воспроизводимые эффекты не имеют в настоящее время четкого теоретического обоснования изменения физико-технических свойств композиционного материала, поэтому необходимо теоретически обосновать выявленные изменения и сопоставить с экспериментальными данными полученными при изучении структуры и свойств модифицированных матриц.

Ангидритовые вяжущие являются наиболее оптимальной альтернативой портландцемента в качестве минерального вяжущего, так как энергозатраты на его производство приблизительно в 12 раз ниже по сравнению с энергозатратами на изготовление такого же количества портландцемента и в 3 раза ниже по сравнению со строительным гипсом [76]. При этом механические показатели ангидритового вяжущего сравнимы с портландцементом. Ангидритовое вяжущее получают из природного ангидрита или техногенного отхода производства плавиковой кислоты - фторангидрита [77].

Ангидритовые композиционные материалы имеют потенциальную возможность более существенного повышения механической прочности за счет структурирования межфазных слоев на границе наполнитель – минеральная матрица. В качестве структурирующих компонентов возможно использование ультрадисперсных систем, обладающих химическим средством к сульфату кальция и имеющих одновременно противоположный знак заряда по поверхности частиц. Возможность использования таких модификаторов объясняется проявлением синергетических эффектов при формировании структуры ангидритовых композиций.

Основные положения синергетики дисперсно-наполненных композитов описаны в [78]. Исходя из предположений, выдвинутых в этой работе, в граничном слое по поверхности ультрадисперсного наполнителя наблюдается упорядоченность структуры матрицы и отмечается образование ориентационно-структурированной оболочки. При этом отдельные частицы в композиционном материале сближаются, и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой, образуя в зазорах между частицами пленочную структуру матрицы, близкую к структуре наполнителя. В результате образования протяженной пленочной структуры матрицы композит начинает проявлять присущие ему неаддитивные специфические свойства - немонотонное возрастание прочности, повышение водостойкости и долговечности.

Таким образом, 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 ультра- и нанодисперсной модифицирующей добавки.

Для анализа структуры модифицированных ангидритовых материалов на основе минеральных вяжущих матриц использовался комплекс физико-химических методов исследований, включающих рентгенофазовый, ИК-спектральный, дифференциально-термический анализы и дисперсионный анализ.

Моделирование процессов взаимодействия углеродных наноструктур с компонентами минеральных вяжущих матриц производилось с помощью квантово-химических методов расчета с использованием программного продукта HyperChem 8.06.

Предполагается использование полученных результатов для разработки композиционных материалов и изделий на основе бесклинкерного модифицированного ангидритового вяжущего в строительном комплексе, включая жилищное, гражданское и промышленное строительство. При этом стоимость изделий может быть снижена в 1,5 – 3 раза в зависимости от назначения материала по сравнению с аналогами на клинкерных вяжущих.

5.1. Влияние ультрадисперсных добавок на формирование структуры ангидритовой матрицы

Существуют два способа ускорения реакции гидратации и активации твердения ангидритового вяжущего: механический и химический. Механический способ заключается в повышение тонкости помола ангидрита,

химический – за счет введения в композит ускорителя твердения (активатора) [79].

Повышение тонкости помола вяжущего существенно удорожает технологию получения материалов на основе ангидрита, поэтому активация твердения ангидритового вяжущего с помощью химических реагентов более распространена, но, для достижения существенного повышения физико-механических характеристик материала одной химической активации недостаточно.

Известно, что композиционные материалы на основе ангидрита имеют потенциальную возможность повышения механической прочности за счет структурирования межфазных слоев на границе наполнитель – минеральная матрица. При этом возможно существенное повышение физико-механических характеристик ангидритовой матрицы за счет синергетического эффекта, который проявляется в образовании кластеров по всему объему композита. Кластеры состоят из ангидритового вяжущего, гидратированного по поверхности модифицирующей добавки [80].

Процесс схватывания и твердения вяжущих веществ складывается из трех основных периодов [81]:

1) период растворения части вяжущего вещества, которая химически прореагировала с водой и тотчас же растворилась до образования насыщенного раствора;

2) период коллоидации или схватывания, характеризующийся высокой степенью раздробленности тонкомолотых частиц, и их превращением в тончайшие (коллоидной степени дисперсности) частицы;

3) период кристаллизации или твердения, во время которого вяжущее вещество из менее устойчивого и более растворимого коллоидно-дисперсного состояния переходит в более устойчивое и менее растворимое кристаллическое состояние.

Коагуляция коллоидных частиц происходит в том случае, когда Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения (молекулярные силы сцепления) между ними превышают «расклинивающее давление» гидратных слоев жидкости в узком зазоре между этими частицами.

Величина тех и других сил изменяется с изменением расстояния между частицами. Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения (оказывающие, как известно, сопротивление при всестороннем растяжении твердого или жидкого тела) действуют на очень близких расстояниях между частицами, быстро убывают с увеличением этого расстояния и столь же быстро возрастают при их приближении.

Что же касается «расклинивающего давления», то оно действует на значительно больших расстояниях между частицами. При этом, чем тоньше слои воды, окружающие твердые тела, тем крепче они с ними связаны, тем большее усилие необходимо затратить на то, чтобы выдавить эту воду из зазора между смежными частицами.

Таким образом, силы расклинивания и притяжения действуют в противоположных направлениях, и интенсивность их воздействия зависит от величины расстояния между частицами. Сближение частиц до некоторого предела (порядка 10^{-7} м) происходит без затраты усилий [82]. При дальнейшем сближении все труднее становится выдавливать воду из зазоров между твердыми частицами (следствие сцепления воды с их поверхностями и роста расклинивающего давления). Но если эта прослойка воды будет все меньше и меньше, то после того как уменьшение ее толщины превзойдет известный предел (при расстоянии между частицами порядка 10^{-9} м), начнут действовать Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения между твердыми частицами через водную прослойку. Быстро возрастая, с дальнейшим уменьшением расстояния между частицами, они станут преобладать над противоположным по знаку расклинивающим давлением, и это приведет к сцеплению частиц и коагуляции коллоида.

Известны данные [83], что усиление интенсивностей Н-связей в коллоидных гидратных системах происходило при слоях воды толщиной 2 - 4 нм. С увеличением гидрофильности поверхности твердых частиц толщина слоя воды увеличивается, при введении гидрофобных добавок толщина слоя воды уменьшается.

Таким образом, для уменьшения силы расклинивания воды, которая препятствует подходу частицам твердой фазы друг к другу, необходимо в качестве исходных точек для процесса схватывания и перекристаллизации исходного материала ввести поверхности с размером $10^{-9} - 10^{-8}$ м не реагирующие с водой.

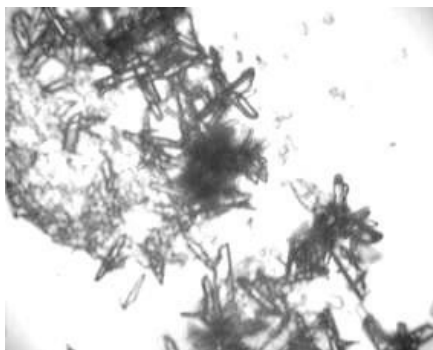


Рис. 5.1. Структурирование ангидритовой матрицы по поверхности «гранул» из углеродных нанотрубок при 400-кратном увеличении

На рис. 5.1. подтверждение теоретических выкладок того, что при введении гидрофобных нанодисперсных структур вокруг них начинается процесс структурообразования кристаллогидратных соединений [84]. Черным отображены клубки нанотрубок вокруг которых в виде «лепестков цветка» начинают образовываться кристаллы из ангидритовой матрицы.

Структурообразование матрицы при введении тонкомолотых добавок

Интенсивность взаимодействия между частицами при гидратации и структурообразовании будет определяться особенностями строения поверхности частиц и физико-химическими свойствами жидкой фазы. Вода в вяжущей системе является не только растворителем вяжущего, но она является также компонентом, участвующим в химическом взаимодействии при отвердевании вещества. Добавки в небольших количествах изменяют или кислотность среды или состав и состояние поверхности. При введении порошков различной природы граничные слои воды приобретают новые свойства: в системе развивается поверхность, приводящая к структурированию воды и снижается диэлектрическая проницаемость жидкости [85]. При введении порошков различных веществ большое значение имеет их дисперсность и знак заряда. Таким образом, структурирование молекул воды приводит к возникновению более активной вяжущей системы, в которой происходит более энергичное взаимодействие между частицами.

В химическом составе используемых добавок преобладает оксид алюминия. Известно [86], что радиус катиона Al^{3+} почти в два раза меньше радиуса катиона Ca^{2+} (0,57 Å и 1,04 соответственно), что предопределяет более высокие поляризующие свойства катиона Al^{3+} на структуру воды. С другой стороны, если наполнитель имеет высокую удельную поверхность, то вследствие «асимметрии строения поверхность дисперсной частицы образует слой адсорбированной воды, структурированной и поляризованной, с повышенной плотностью и пониженной диэлектрической проницаемостью» [87]. Таким образом, в таком слое будет происходить интенсивная кристаллизация растворенного вещества. При этом предполагается, что поляризация молекул воды приводит к упорядочиванию структуры кри-

сталлогидратных новообразований с последующим повышением физико-механических свойств вяжущих матриц.

Элементарный акт гидратации безводного сульфата кальция можно представить как процесс растворения ангидрита за счет адсорбция 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 считается [88], 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 двугидрата, образующегося при гидратации ангидрита из состояния равновесия с выделением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осадок, вследствие чего пресыщение снижается и создаются условия для растворения новых порций ангидрита. Таким образом, если целенаправленно создавать условия кристаллизации для новообразований гипса, то процесс может продолжаться до полного растворения ангидрита.

При этом становится необходимым не только создание условий для кристаллизации, но и для формирования мелкозернистой структуры, наличие которой предопределяет наличие контактов между кристаллическими новообразованиями и соответственно повышение прочности материала. Кроме того, имеются работы, в которых показана возможность повышения прочности и водостойкости гипсовых материалов за счет образования аморфных структур, покрывающих поверхность кристаллогидратных новообразований и защищающих от воздействия воды [89, 90]. В этих работах показано, что такие структуры образуются при повышении водородного показателя среды $\text{pH} > 9$.

Теоретическая возможность образования различных структур в зависимости 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 через традиционную, из блоков пластинок до аморфной структуры новообразований [91]. Экспериментальные исследования структуры гипсоцементно-пуццолановых [92] и гипсоизвестково-шлаковых вяжущие [93] подтверждают возможность управления морфологией новообразований в формирующейся гипсовой матрице

Ускорение процесса гидратации ангидрита возможно за счет высокой концентрации отдельных частиц ультрадисперсного модификатора в объеме композита, при этом граничные слои наполнителя начинают взаимодействовать между собой, образуя пленочную структуру, обладающую повышенной прочностью и плотностью (рис.5. 2.).

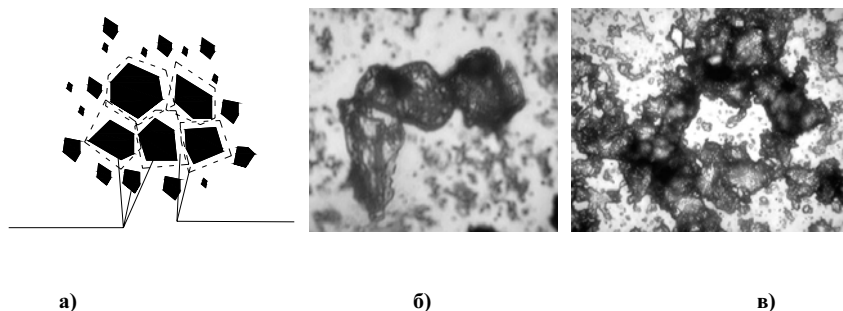


Рис. 5.2. Схематическая модель взаимодействия ультрадисперсных наполнителя в композиционном материале – (а), моделирование формирования кристаллов гипса вокруг частиц шунгита – (б), элементы самоорганизации затвердевшего ангидритового вяжущего (с введением молотого шунгита); микроструктура получена под оптическим микроскопом Leica DM 4000B-M при 200-кратном увеличении

В качестве ультрадисперсных добавок использовались следующие компоненты:

- глиноземистая смесь, являющаяся отходом металлургического производства, содержащий в своем составе $Al_2O_3 > 60\%$, $SiO_2 < 10\%$, $Al_{мет.} < 10\%$, $MgO < 5\%$ и имеющая размер частиц до 10 мкм;

- тонкомолотый шунгит, получаемый в результате помола шунгита Зажогинского месторождения, средний размер частиц составляет 35 мкм, шунгитовая порода представлена аморфным углеродом – 28 - 32% и кварцем SiO_2 – 57 - 60%.

- обожженная глина, отход производства керамзитового гравия, получаемый отбором в циклонах, представлен дисперсным порошком аморфной структуры с размером частиц 3 - 5 мкм.

- дисперсная металлургическая пыль (колошниковая пыль) с предприятия ОАО «Ижсталь» г. Ижевска. Металлургическая пыль представляет собой дисперсный порошок со средним размером частиц 8 - 9 мкм (рис. 3 б).

Рентгенофазовый анализ металлургической колошниковой пыли (рис. 4) показал, что наибольшие по интенсивности линии соответствуют оксиду железа (III) ($d_\alpha = 4,85; 2,96; 2,525; 1,70; 1,61; 1,48; 1,32; 1,27 \text{ \AA}$), присутствуют также оксид никеля (NiO) ($d_\alpha = 2,41; 2,08; 1,48 \text{ \AA}$) и оксид хрома двухвалентного (CrO). В качестве примесей пыль содержит сульфат магния ($MgSO_4$) и оксид кремния (SiO_2) – в количестве 2 ÷ 3%.

Определение размера частиц модификаторов производилось для ультрадисперсных добавок с помощью лазерного анализатора частиц Fritsch Particle Sizer “Analysette 22” (рис. 5.3).

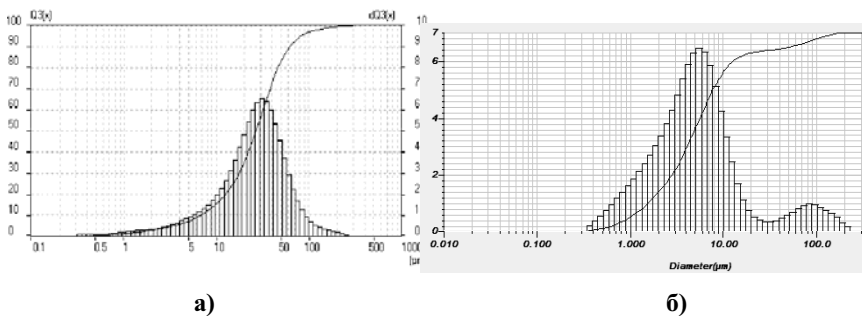


Рис. 5.3. Распределение ультрадисперсных частиц: молотого шунгита – а), металлургической пыли – б)

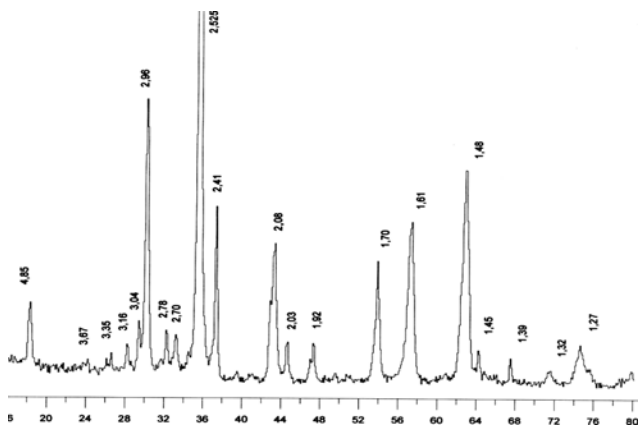


Рис. 5.4. Минералогический состав металлургической пыли

Для активации процессов гидратации ангидритового вяжущего тонко-молотым шунгитом, производился дополнительный помол породы с помощью лабораторной мельницы Fritch Pulverisette 7. Вид частиц тонко-молотого шунгита представлен на рис. 5.5.

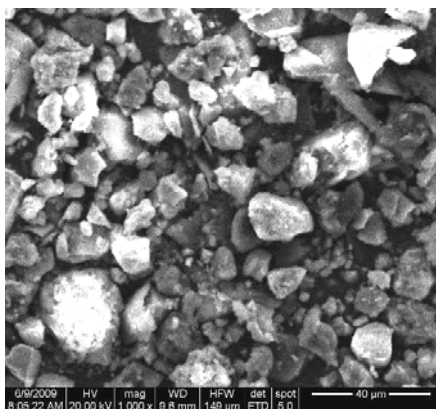


Рис. 5.5. Микроструктура частиц шунгита

При малой концентрации наполнителя в композиционных материалах и его низкой дисперсности граничные слои удаленных друг от друга частиц наполнителя не представляют собой в объеме композита самостоятельную фазу, способную оказывать влияние на его свойства. С повышением степени наполнения отдельные частицы в композиционном материале сближаются, и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой (рис. 5.6.), образуя в зазорах между частицами «пленочную» структуру матрицы, близкую к структуре наполнителя.

В результате образования протяженной пленочной структуры матрицы композит начинает проявлять присущие ему неаддитивные специфические свойства, выражающиеся в повышении плотности структуры.

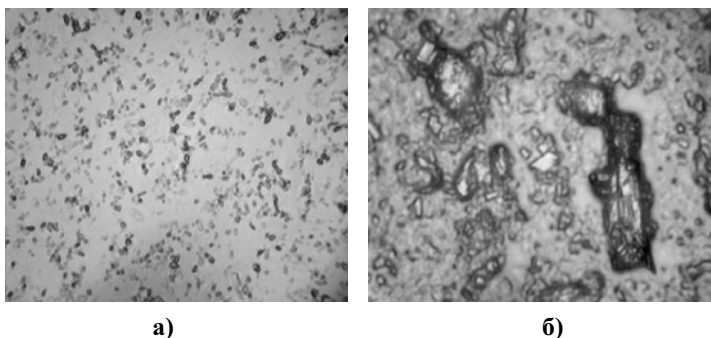


Рис. 5.6. Процесс гидратации ангидритового вяжущего без введения добавок: раствор на начальном этапе кристаллизации вяжущего – (а), завершающий этап кристаллизации ангидритового вяжущего – (б); микро-структура получена под оптическим микроскопом при 200-кратном увеличении

При введении в ангидритовое вяжущее ультрадисперсных частиц, наблюдается интенсивная гидратация ангидрита по поверхности дисперсной добавки. Как видно на рис. 5.7. б высокая дефектность поверхности частиц приводит к формированию кристаллов двухводного гипса с образованием кластеров, включающих частицы ультрадисперсного вещества и кристаллогидраты гипса. Отсутствие модифицирующих ультрадисперсных добавок приводит к формированию традиционной структуры с крупными кристаллами двухводного гипса (рис. 5.7. а).

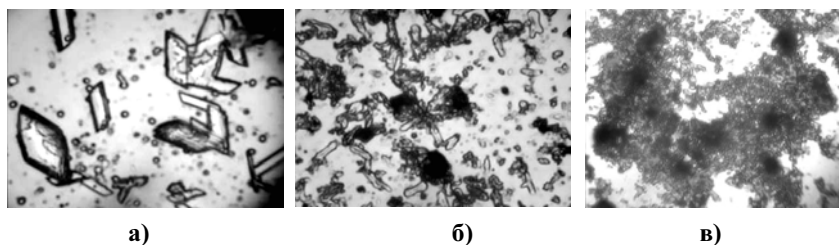


Рис. 5.7. Микроструктура ангидритового композита при 200-кратном увеличении: (а) - без введения ультрадисперсных добавок; элементы самоорганизации ангидритового вяжущего: (б) - раствор с введением молотого шунгита, (в) - с введением карфосидерита

При модификации ангидритового вяжущего ультрадисперсными глиноземистыми порошками (рис. 5.7. б) и ультрадисперсным карфосидеритом (рис. 5.7. в) происходит формирование новообразований плотной структуры в ангидритовой матрице.

При отсутствии ультрадисперсных добавок образуется традиционная неупорядоченная структура, состоящая из крупных кристаллов гипса с контактами срастания в отдельных точках. Формирование крупных кристаллов с высокой дефектностью приводит к появлению крупных пор в структуре образца, что увеличивает общую пористость и снижает количество контактов между новообразованиями двуводного гипса (рис. 5.8).

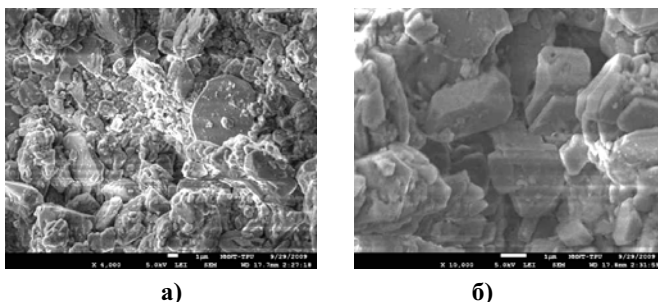


Рис. 5.8. Микроструктура минеральной матрицы на основе ангидрита без ультрадисперсных добавок

В составах на основе ангидритовых вяжущих для создания пластичной смеси рационально вводить суперпластификаторы.

При добавлении пластификатора С-3 на снимках можно видеть неоднородную по размерам и форме кристаллов структуру ангидритовой композиции. Формируются как очень мелкие кристаллы (менее 1 мкм), так и очень крупные кристаллы с размером более 10 мкм (рис. 5.9.). Образование мелких кристаллов, вероятно, связано с тем, что при введении суперпластификатора С-3 в ангидритовые вяжущие на поверхности частиц вяжущего вследствие адсорбции происходит образование тончайшей пленки суперпластификатора, которая оказывает замедляющее действие на рост

кристаллов. В то же время в структуре появляются очень крупные кристаллы с размером 5 - 6 мкм (рис. 5.9).

Вероятно, в присутствии суперпластификатора создаются благоприятные условия для роста кристаллов. Появление крупных кристаллов способствует росту напряжений в структуре материала, увеличению пористости и ослаблению структуры гипсового камня.

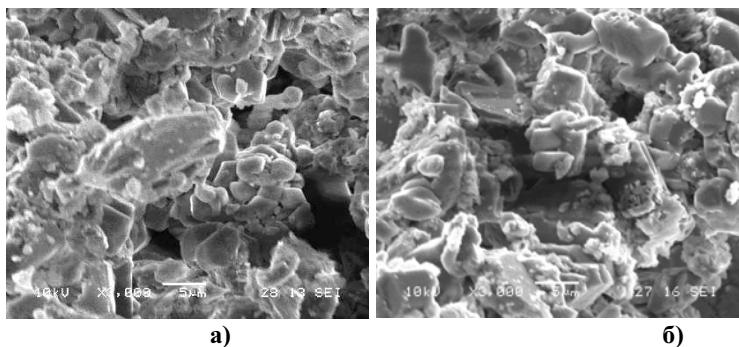


Рис. 5.9. Микроструктура минеральной матрицы на основе ангидрита с добавлением суперпластификатора С-3

При добавлении глиноземистого порошка, имеющего высокую дисперсность частиц, формируется микроструктура, значительно отличающаяся по морфологии кристаллов от структуры, формирующейся без дисперсных добавок или с менее дисперсными добавками.

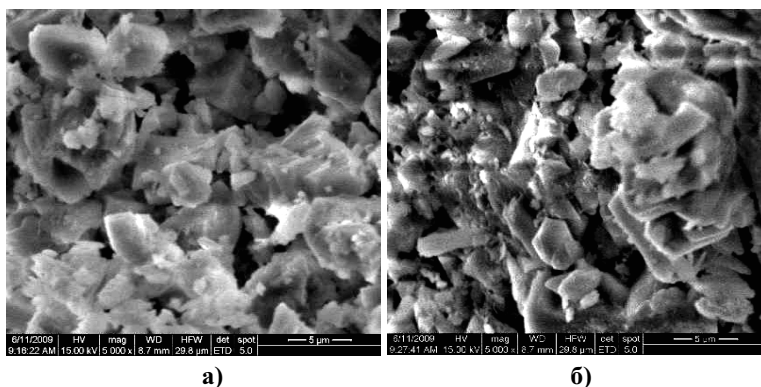


Рис. 5.10. Микроструктура минеральной матрицы на основе ангидрита с добавлением глиноземистой смеси в количестве: (а) – 1%; (б) – 3%

На рис. 5.11. показана микроструктура ангидритовых композиций с добавлением глиноземистой смеси при содержании добавки 1 и 3%.

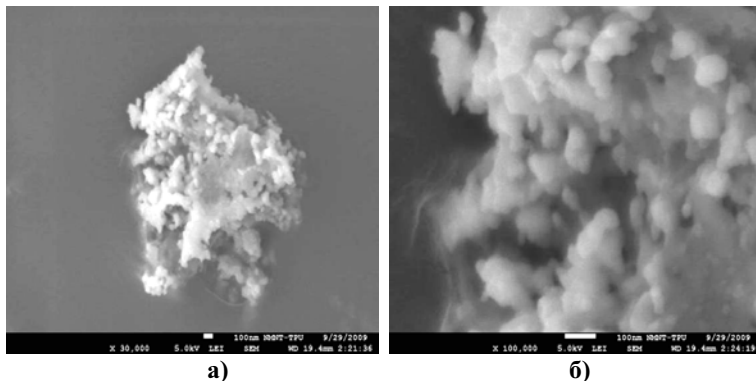


Рис. 5.11. Микроструктура аморфных новообразований на основе ангидрита при добавлении ультрадисперсной глиноземистой смеси

Можно отметить, что при концентрации добавки 3% от массы ангидрита образуется более плотная мелкокристаллическая структура с отсутствием крупных пор в отличие от образца с добавлением дисперсной добавки 1%. Такая структура будет обладать повышенной прочностью.

При больших увеличениях структуры модифицированной ангидритовой матрицы отмечено формирование на поверхности кристаллов гипса аморфных структур, окутывающих поверхность кристаллогидратов и, как отмечалось в работе [14], способствующих повышению водостойкости ангидритовых композиций.

Анализ микроструктуры модифицированной сульфатной матрицы с использованием металлургической колошниковой пыли показал интенсификацию процесса структурообразования. Из снимков микроструктуры (рис. 5.12), полученных на растровом электронном микроскопе видно, что модифицированный образец в сравнении с контрольным имеет более плотную и однородную структуру с меньшей пористостью.

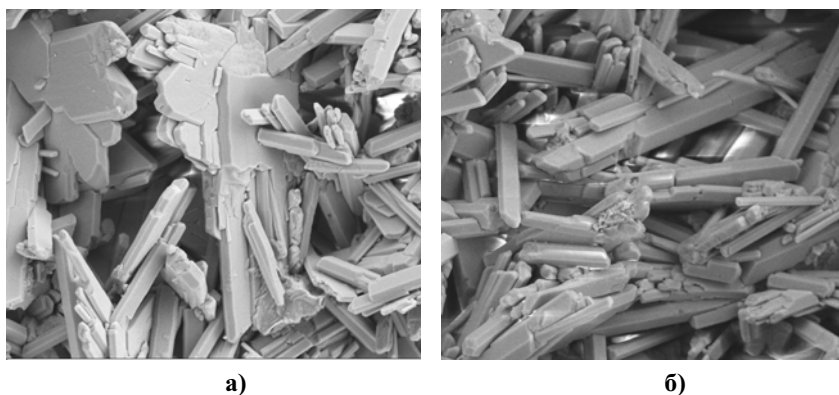


Рис. 5.12. Микроструктура образцов при 10 000 кратном увеличении: (а) – контрольный образец, (б)- модифицированный образец

Таким образом, на основе анализа моделирования процессов гидратации и микроструктуры ангидритовых композиций, модифицированных тонкомолотыми порошками, установлено, что ультрадисперсные добавки оказывают значительное влияние на формирование структуры ангидритового камня. При отсутствии ультрадисперсных добавок образуется неупорядоченная структура, состоящая из крупных кристаллов гипса с контактами срастания в отдельных точках.

Следовательно, использование ультрадисперсных добавок со средним размером частиц 1-20 мкм в качестве модификаторов ангидритовых матриц приводят к образованию более плотной мелкокристаллической структуры, что способствует увеличению механических показателей ангидритовых композиций по сравнению с контрольными составами вследствие увеличения количества контактов между кристаллическими новообразованиями.

5.2. Физико-технические характеристики композитов, модифицированных ультрадисперсными добавками

Для оценки степени влияния ультрадисперсных добавок на основные свойства ангидритового композита, проводился анализ физико-механических свойств модифицированного ультрадисперсными частицами.

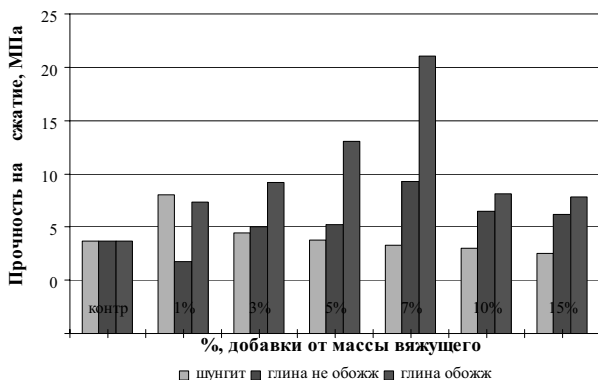


Рис. 5.13. Влияние ультрадисперсных добавок на прочность ангидритового вяжущего, возраст образцов 28 суток

Из приведенных на рис. 5.13. графиков видно, что достигается увеличение в 2 раза прочности на сжатие при модификации при введении обожженной глины с размером частиц 3 - 5 мкм в количестве 7% от массы вяжущего вещества по сравнению с контрольным образцом без введения добавки. Это подтверждает гипотезу о том, что с увеличением дисперсности добавок происходит улучшение физико-технических свойств ангидритовой матрицы.

Так, например, глиноземистая смесь, используемая в качестве ультрадисперсной добавки и имеющая размер частиц до 10 мкм, так же способствует процессу интенсификации процессов гидратации ангидрита, но в меньшей степени.

Прочностные показатели при использовании глиноземистой смеси приведены на рис. 5.14.

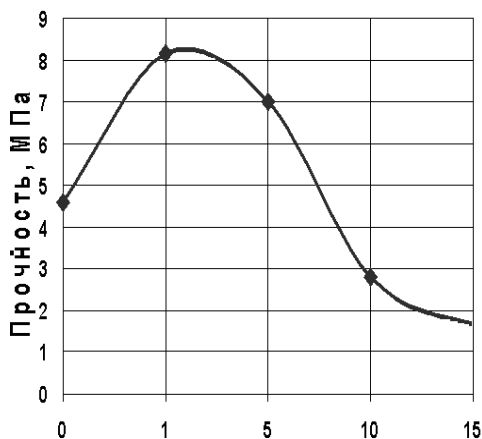


Рис. 5.14. График зависимости прочностных характеристик в зависимости от количества вводимого глиноземистого катализатора в% от массы вяжущего (возраст 28 суток)

При введении глиноземистой смеси установлено оптимальное содержание добавки в пределах 1%, при этом прочность на сжатие повышается до 70%, а на изгиб – до 50%. При содержании добавки в составе вяжущего более 5% происходит резкое снижение прочности материала. Такое падение прочности объясняется тем, что в данном случае такое количество добавки работает как нежелательная примесь, разрыхляющая структуру твердеющей ангидритовой матрицы.

Результаты механических испытаний композиций на основе тонкомолотого природного ангидрита Ергачевского месторождения (Пермский край) с добавлением металлургической пыли на различных активаторах твердения (портландцемент – 5%, гидросульфит натрия – 1%) приведены на рисунке 5.15.

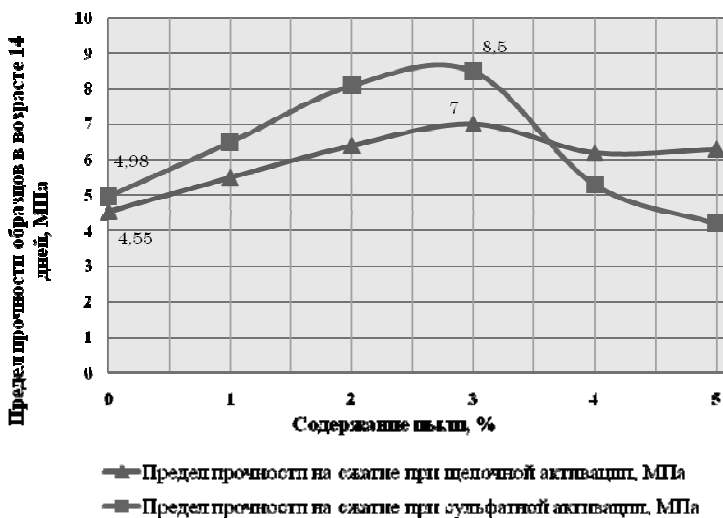


Рис. 5.15. Зависимость прочности ангидритовых композиций от различных активаторов (портландцемент и гидросульфит натрия)

Из рисунка 5.15. можно сделать вывод, что при сульфатной активации вяжущего в сочетании с металлургической пылью, происходит увеличение прочности композиции на сжатие на 72%, а при щелочной активации – на 54%, при оптимальном содержании металлургической в количестве 3% от массы вяжущего. Проведенные исследования показывают, что оптимальные показатели прочности образцов достигаются при введении в состав композиции 3% металлургической пыли (рис. 5.15.). Значительное повышение прочности, вероятно, связано с образованием сульфата железа (III), являющегося сильнейшим активатором, который способствует повышению растворимости и увеличению концентрации раствора двуводного гипса в твердеющей композиции.

Таким образом, введение ультрадисперсных модификаторов оказывает значительное влияние на морфологию ангидритовой композиции, изменяя физико-технические характеристики материала. При этом значи-

тельную роль оказывает как степень дисперсности частиц, так и химический состав добавок. Использование ультрадисперсных добавок позволяет получать конкурентоспособный конструкционный материал.

5.3. Нанодисперсные модификаторы ангидритовой минеральной матрицы

Для проверки выдвинутой гипотезы о влиянии размера размеров частиц модифицирующих добавки, в качестве модификаторов структуры использовались углеродные нанодисперсные добавки, получаемые методом синтеза из углеводородного сырья. При введении добавок нанометровых размеров ожидается значительное изменение морфологии кристаллогидратных новообразований в ангидритовых композитах.

Достижение повышенных физико-механических показателей в ангидритовых композиционных материалах обеспечивается армирующими компонентами в виде дисперсных волокон (полипропиленовая фибра, алкидные дисперсные волокна, стекло- и базальтовое волокно), которые технологически трудно изготовить и имеющие, в сравнении с минеральной матрицей, незначительную долговечность. Таким образом, необходима разработка компонентов композиционных материалов, имеющих кроме высокой дисперсности и одномерной протяженности химическое сродство с минеральной матрицей.

В природе существуют два минерала, отвечающие этим требованиям и используемые в качестве дисперсной армирующей компоненты: галлуазит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и хризотил $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Они имеют трубчатую структуру и нанометровые размеры в диаметре. Это явление связано с гетерометрией в пакетах галлуазита и хризотила. Структура этих минералов состоит из двухслойных пакетов каолинитового типа, между которыми расположены гексагональные слои из молекул воды. При этом

существует различие в трансляционных расстояниях верхней и нижней плоскостей, ограничивающих пакет, в результате чего пакет выгибается (рис. 5.16). Отмечается, что известны галлуазиты, содержащие Cu, Cr, Ni.

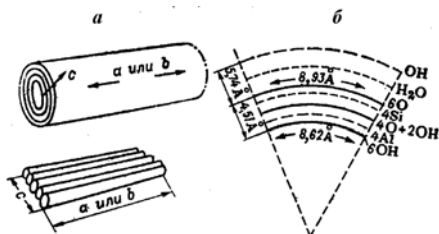
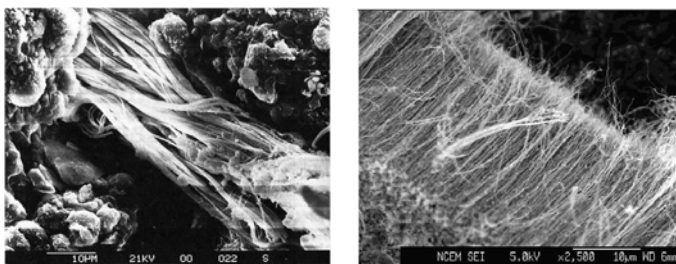


Рис. 16. Схема, иллюстрирующая трубчатую форму галлуазита:
(а) - трубчатая форма; (б) - разрез трубки.

Минерал хризотил в виде хризотил-асбеста используется при дисперсном армировании цементной пасты (рис. 5.17. а). Существует скрытая опасность для здоровья человека как во время производства изделий из асбестоцемента, так и при эксплуатации зданий и сооружений, выполненных с использованием асбестовых материалов. В связи с этим недостатком необходима дисперсная арматура, способная заменить его по свойствам и при этом быть безопасной при использовании. Предполагается, что синтезированные углеродные нанобразования [94] наиболее приближены по характеристикам к хризотил-асбесту (рис. 5.17.б).

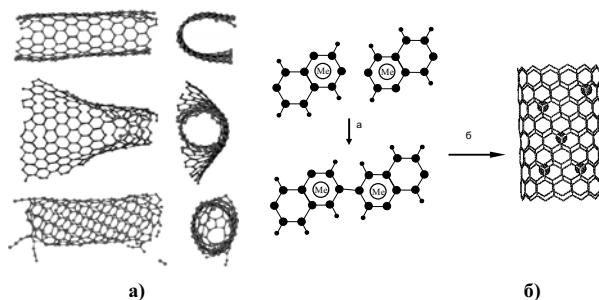


а)

б)

Рис. 5.17. Структура нанодисперсных систем: (а) - волокон асбеста в составе асбестоцемента; (б) - углеродных нанотрубок на подложке из оксида кремния SiO_2

История развития представлений о нанотубулярных формах вещества началась с момента открытия углеродных тубуленов Йиджимой в 1991 [95]. В качестве одной из возможных форм метастабильных наноформ углерода была предложена [96, 97] квазиодномерная трубчатая структура - протяженный цилиндр, образуемый сверткой атомной "ленты", вырезанной из графеновой сетки (рис. 5.18. а).



а)

б)

Рис. 5.18. Возможные схемы образования протяженных наноформ углерода: а - сверткой при высокоэнергетическом воздействии на графит атомной "ленты", вырезанной из графеновой сетки; б - синтеза из ароматических углеводородов в эвтектических расплавах при совместном проведении реакции дегидрополиконденсации и карбонизации [98]

Основным элементом таких структур является графитовый слой — поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах. Графитовый слой образует протяженные структуры в виде полого цилиндра (рис. 5.18.б, 5.19.). Подобные структуры, называемые нанотрубками, отличаются широким разнообразием физико-химических свойств.

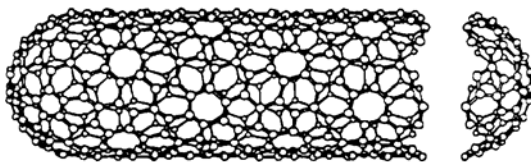


Рис. 5.19. Идеализированная модель однослойной нанотрубки [99]

Наиболее распространённым методом получения углеродных наноструктур является высокоэнергетическое воздействие на графит: электродуговое [100] или лазерное [101] распыление графитовых электродов в атмосфере гелия. Образующаяся в результате распыления графита сажа, которая осаждается на стенках газоразрядной камеры, содержит протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Другой метод заключается в процессе химического осаждения углерода из газовой фазы (CVD-процесс) [102]. Возможно получение углеродных нанотрубок при электролизе графита в расплаве литиевых солей при температуре 600 °С в среде аргона [103].

Длина таких образований, получивших название "нанотрубки", достигает десятков микрон и на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. Как показали наблюдения, выполненные с помощью электронных микроскопов, большинство нанотрубок состоит из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось (рис. 5.20.).

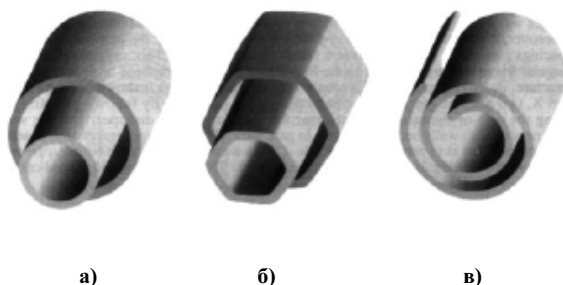


Рис. 5.20. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок [104]: (а) - "русская матрешка"; (б) - шестигранная призма; (в) – свиток

Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники. В настоящее время отработаны технологии синтеза нанотрубок с открытыми концами, а также одностенных нанотрубок, что в конечном результате позволяет получать образцы материалов, в котором преобладают однослойные нанотрубки одинакового радиуса.

Интерес к нанотубулярным структурам обусловлен также их необычной структурой и широким диапазоном изменения физико-химических свойств. Результаты исследований углеродных нанотрубок указывают на их необычные свойства, которые трудно ожидать от объектов нанометровых размеров. Углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела, могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества и могут быть положены в основу разнообразных применений этого материала.

В основе многих технологических применений нанотрубок лежит такое их свойство, как высокая удельная поверхность. Это значение в случае однослойной нанотрубки составляет около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокое значе-

ние удельной поверхности нанотрубок открывает возможность их использования в качестве модификатора межфазных слоев в многокомпонентных композитах [105]. Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с их электропроводностью дают возможность использовать их в качестве дисперсной арматуры при проектировании высокопрочных композиционных материалов, к тому же способных поглощать электромагнитное излучение.

Обнадеживающими представляются перспективы использования нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной стороны, с их высокой удельной поверхностью и химической стабильностью, а с другой стороны - с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов, которые могут служить в дальнейшем либо каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений. Экспериментами показано, что в результате окисления нанотрубки ее поверхность покрывается углеводородными радикалами (-COOH), (-CO) и (-CONH₂). Эти функциональные группы можно использовать как основу для химических реакций присоединения большего числа элементов и функциональных групп.

Наличие функциональных групп, способных ориентировать кластерные образования вдоль оси нанотрубок с последующим их сращиванием до кристаллогидратного состояния позволит получать, как предполагается в работах [106, 107], анизотропные композиционные покрытия (рис.5. 21, а, б) с нанодисперсным армированием, приобретающие повышенные модуль упругости и прочности. Введение при гидратации ангидридовых вяжущих позволит одновременно создать дисперсное армирование в композиционном материале и стимулировать структурообразование твердеющей ангидридовой матрицы.

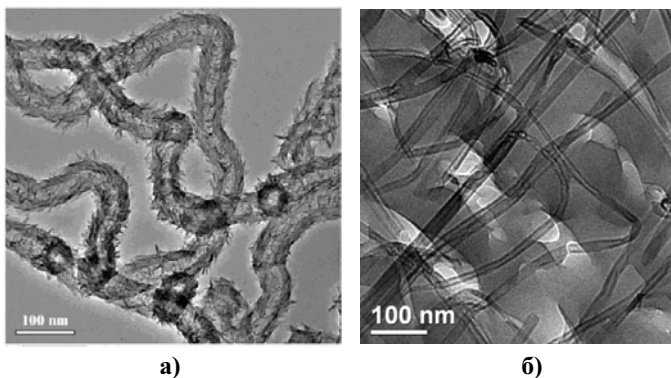


Рис. 5.21. Внешний вид наносистем в просвечивающем электронном микроскопе:
(а) - покрытых графеновыми пластинками цианированных нанотрубок [31];
(б) – углеродных нанотрубок в модифицированной эпоксидной композиции [32]

При этом ожидается образование линейных новообразований волокнистой структуры, формирование которых возможно как по поверхности нанотрубок, так и внутри нанотрубуленов по аналогии с результатами исследований приведенных в [108]. Углеродные нанотрубулены могут быть использованы как ультрадисперсная арматура в ангидритовых композиционных материалах. При этом учитываются их структурное совершенство, высокая прочность и низкая плотность. Значительную роль при создании композиционного материала играет химическое взаимодействие между матрицей и углеродными нанотрубуленами, обеспечивающее достижение наилучших показателей физико-химических свойств.

Таким образом, открывается возможность нового подхода к проблемам создания ангидритовых композиционных материалов, получаемых в результате нанодисперсного армирования углеродными нанотрубками.

5.4. Синтез углеродных наноструктур, используемых для модификации ангидридовых композиций

В качестве углеродных наноструктур применялись разновидности углеродных наносистем таких как: графены (плоские пластинчатые нанобразования) производство ИЭМЗ «Купол», г. Ижевск; однослойные углеродные нанотрубки фирмы «Таунит» г. Томск; многослойные углеродные наноструктуры «Graphistrength™» корпорации «Arkema», Франция.

Синтез продуктов нанометровых размерностей в мире на данный момент осуществляется различными способами. Отличительной особенностью всех этих способов является их высокая стоимость относительно выхода получаемого материала. Однако, в последнее время, индустрия нанотехнологий нацелена на снижение стоимости производимой продукции и рассчитана на широкого потребителя.

Проанализировав накопленный материал в области синтеза нанобразований, можно отметить, что различные формы нанобразований возникают при образовании слоистых или линейчатых систем. Например, графит, глины, слюды, асбест, многие силикаты имеют слоистые структуры и, соответственно, отмечены нанобразования, имеющие форму тел вращения, что может быть объяснено сворачиванием лент, образующих слоистую структуру в клубки, спирали с последующей сшивкой между ними с формированием шаров, цилиндров, эллипсоидов, конусов и т. п. структур. Поэтому образующиеся наноструктуры можно классифицировать по типу геометрической сложности. Для углеродсодержащих структур, которые формируются в основном из гексагонов (шестиугольников) с определенным числом пентагонов (пятиугольников) и незначительным числом гептагонов (семиугольников), возможно образование пленочных структур, напоминающих лепестки и складывающиеся из них сегменты и полусферы. При определенных энергетических воздействиях известны случаи ис-

кажений обычно компланарных (плоских) ароматических колец, когда происходит смещение π -электронов и происходит разделение зарядов на кольца, увеличение полярности кольца. Для полимерных цепей и образованных из макромолекул лент возможности образования той или иной надмолекулярной структуры, что соответствует вероятности приобретения определенной формы, могут быть спрогнозированы с помощью уравнения Авраами.

В основе технологических применений углеродных наноструктур лежат такие их свойства, как высокая удельная поверхность, гидрофобность и размеры, соизмеримые с действием сил межмолекулярного взаимодействия. Образование многократно скрученных между собой случайным образом ориентированных спиралевидных структур приводит к возникновению внутри материала значительного количества полостей нанометрового размера, доступных для проникновения извне.

5.4.1. Синтез пленочных нанообразований

Одним из видов наномодификатора применяемого в исследовании являлись пластинчатые нанообразования – графены.

Графены - плоские 2D структуры, состоящие из преимущественно деформированных нанопластинок толщиной в один атомный слой.

Для получения данных наноструктур в качестве стабилизатора и полимерной среды использовался поливиниловый спирт.

Особенностью технологии [109], является сочетание в ней положительных качеств «золь-гель», механохимического и термохимического методов, без использования регулируемой атмосферы и подготовки сложных катализаторов.

Первоначальное взаимодействие в системе «поливиниловый спирт – оксид металла» происходит на механохимической стадии получения ксегелей и определяет конечную структуру материала.

Первоначально под действием механического истирания компонентов происходит распад агломератов неорганической фазы, равномерное распределение ее в среде водного раствора поливинилового спирта. Образование дефектной структуры под действием механического измельчения способствует межфазному взаимодействию двух компонентов. Микрополости на поверхности полимера, а также участки его межслоевого пространства имеют частичный отрицательный заряд за счет присутствия ОН-групп в составе макромолекул. Процесс координации соединения металла на функциональные группы полимера приводит к насыщению полостей и межслоевого пространства металлосодержащей фазой.

Технология получения наноструктур проходит в два этапа: а) - получения геля с включением неорганической фазы либо композита, содержащего в своем составе поливиниловый спирт и неорганическую фазу; б) - температурная обработка полученных смесей.

В результате термической обработки системы «поливиниловый спирт – соединение металла» происходит формирование углеродных слоев с металлами или соединениями металлов между слоями.

Из ксерогелей при температуре до 200 °С образуются углеродсодержащие нанопленки, отличающиеся по степени дефектности в зависимости от природы металла (его координационного числа). На рис. 5.22. приведены микрофотографии слоистых структур, полученных для систем «поливиниловый спирт – оксид кобальта» и «поливиниловый спирт – оксид меди» [110].

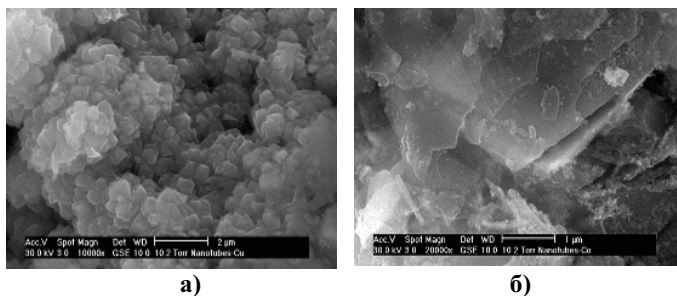


Рис. 5.22. Общий вид пленочных нанобразований – графенов: пластинчатые углеродсодержащие нанобразования с включением медьсодержащих наночастиц (а), слоистые углеродсодержащие наноструктуры с включением кобальтсодержащих наночастиц - (б)

В образце «поливиниловый спирт – оксид кобальта» получены нанопленки. Пленки нанометровой толщины начинают сворачиваться, образуя «свитки». В образце «поливиниловый спирт – оксид меди» полученные пластинчатые нанобразования образуют слоистую структуру, наноструктуры ориентируются относительно друг друга, но так как площадь пластины небольшая, по сравнению с предыдущим образцом процессов сворачивания не наблюдается. По-видимому, характер и степень дефектности углеродной пленки определяет вероятность ее сворачивания около образующихся металлсодержащих наночастиц с ростом температуры.

В дальнейшем, при модификации ангидритовых композиций, использовались углеродные нанообразования как виде пленок (графены).

5.4.2. Синтез однослойных углеродных нанотрубок

Для модификации ангидритовой матрицы использовали одну из разновидностей протяженных наномодификаторов - однослойные углеродные нанотрубки - одномерные трубчатые структуры (углеродные нанотрубки) в виде протяженного полого цилиндра, образуемого сверткой атомной "ленты", вырезанной из графеновой сетки.

Углеродные наноструктуры «Таунит», производство ООО "Нано-ТехЦентр" (Тамбовском инновационно–технологическом центре машиностроения), представляют собой одномерные наномасштабные нитевидные образования в виде сыпучего порошка черного цвета. Способ получения - газофазное химическое осаждение (каталитический пиролиз-CVD) углеводородов (C_xH_y) на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре $580 \div 650$ °С. Микроструктура однослойных углеродных нанотрубок представлена на рис. 5.23. и 5.24.

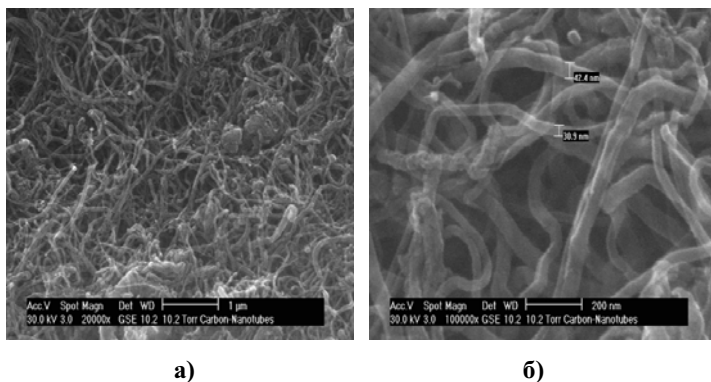


Рис. 5.23. Микроструктура углеродных однослойных нанотрубок «Таунит»: (а) – скопление волокон углеродных наноструктур, (б) – определение диаметра однослойных нанотрубок

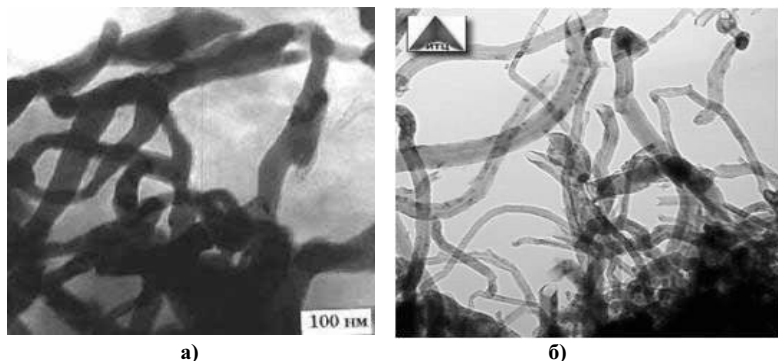


Рис. 5.24. Внешний вид углеродных наносистем: (а) - нанотрубки, заполненные металлом, получаемые методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации (б) – углеродные нанотрубки «Таунит», полученные каталитическим пиролизом углеводородов

Параметры однослойных углеродных нанотрубок приведены в табл. 5.1.

Параметры	Однослойные углеродные нанотрубки «Таунит»
Наружный диаметр, нм	20 ÷ 70
Внутренний диаметр, нм	5 ÷ 10
Длина, $\mu\text{м}$	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,4÷0,6
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	120 ÷ 130 и более
Термостабильность, $^{\circ}\text{C}$	до 600

Как видно из рис. 5.23. и 5.24. углеродные нанотрубки в связи с высокой удельной поверхностью и повышенной активностью сворачиваются в клубки или гранулы, которые препятствуют их распределению в водных растворах. В связи с этим при введении углеродных нанотрубок в ангириновые композиции необходимо подвергать нанодисперсный модификатор диспергации в воде с использованием внешних воздействий.

5.4.3. Синтез многослойных углеродных нанотрубок

Наряду с однослойными нанотрубками в качестве структурообразующей добавки для ангидритового вяжущего применялись многослойные углеродные нанотрубки.

Использовались многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength™ фирмы Arkema (рис. 5.25.), которые имеют от 10 до 15 слоев трубок с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм со средней плотностью от 50 - 150 кг/м³.

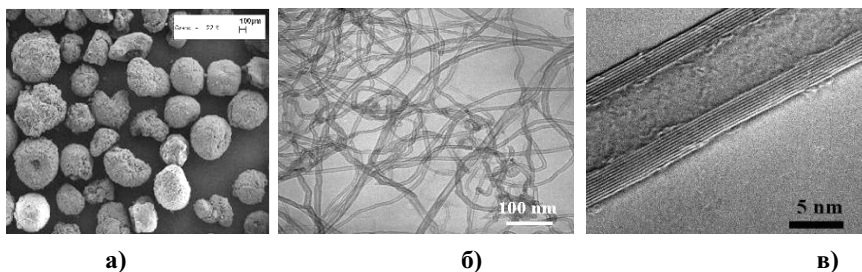


Рис. 5.25. Синтезированные углеродные наноструктуры: (а) – общий вид гранул с нанотрубками Graphistrength™ [111] со средним размером частиц 400 мкм, (б) – углеродные нанотрубки Graphistrength™, (в) – фрагмент многослойной углеродной нанотрубки¹

Углеродные многослойные углеродные нанотрубки получены с помощью высокотемпературного каталитического синтеза. Реагентами в процессе синтеза является ультрадисперсный порошок железа и газ – этилен.

Удельная поверхность нанотрубок определялась методом адсорции. При этом величина адсорбции бензола при давлении паров бензола над образцом 0,62 составила 17,3 г бензола на 1 г нанотрубок. Эта величина соответствует удельной площади 442 м² на 1 г многослойных углеродных нанотрубок.

¹ Снимки микроструктур и образцы углеродных нанотрубок предоставлены Исследовательским центром «Groupement de Recherche de Lacq» корпорации «Arkema», Франция

5.5. Технология приготовления суспензий, содержащих углеродные наноструктуры

В процессе диспергации углеродных наносистем актуальна задача стабилизации при хранении их перед применением. Наночастицы обладая высокой поверхностной энергией объединяются в «клубки» или гранулы, размеры которых могут достигать $400 \div 900$ мкм (рис. 5.2.5а). При этом наночастицы трудно распределяются в жидкой фазе и требуется применение специальных технологий по их диспергированию. Основные трудности при использовании в качестве модификаторов углеродных нанотрубок – дезинтеграция пучков и крупных агломератов, возникающих при синтезе, и обеспечение устойчивости нанотрубок в суспензии при хранении.

Для решения проблемы диспергации возможно применение различных поверхностно-активных веществ – сурфактантов [112], молекулы которых окружают отдельные нанотрубки и их пучки, образуя мицеллы.

В зависимости от химической структуры сурфактанты делятся на четыре основные группы: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфолитные. Сурфактанты имеют полярный и неполярный компоненты и решение этой «несовместимости» организацией адсорбции на поверхности твердой фазы делает их рациональными для диспергации наноструктур. При адсорбции сурфактанта на поверхности нанодисперсных частиц происходит снижение свободной энергии системы [113].

В случае каждого конкретного материала (в зависимости от его свойств: полярное с положительной полярностью, полярное с отрицательной полярностью, неполярное) для улучшения качества диспергирования годится конкретный сурфактант с соответствующими свойствами. Так, для улучшения диспергирования неполярного вещества необходимо применять сурфактант неионогенного типа, для полярного, знак полярности которого не известен, надо применять амфолитный сурфактант, который имеет и катионные, и анионные свойства, в зависимости от условий (главным образом от pH среды).

В процессе диспергации синтезированных углеродных наночастиц возможны два варианта – получение частиц, поверхность которых покрыта сурфактантами или специфическими материалу частицами лигандов. В первом случае сохраняется возможность оперирования с поверхностью наночастиц, например замена лигандов или дальнейшая поверхностная модификация, а во втором случае чаще всего имеют дело с наноматериалом, для которого особо важны коллективные свойства наночастиц.

Среди известных способов диспергации углеродных нанотрубок наиболее оптимально применение гидродинамической кавитации. Гидродинамическая кавитация в промышленности используется около 50 лет. Широко используемая для интенсификации технологических процессов ультразвуковая кавитация, требует затрат энергии в ультразвуковых излучателях на порядок выше, чем в гидродинамических кавитационных аппаратах. В связи с этим, для кавитационной обработки жидких сред, более перспективными являются гидродинамические аппараты, в которых кавитация возникает при взаимодействии потоков жидкости между собой. Затраты энергии при этом в десятки раз меньше, чем при использовании ультразвука.

В качестве сурфактантов при диспергации многослойных углеродных нанотрубок Graphistrength™ фирмы «Arkema», был использован суперпластификатор С-3 - натриевые соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида.

Анализ размеров наносистем в суспензиях проводился на приборе ВІ-МАС/plus 90. При проведении диспергации углеродных наносистем в гидродинамической установке, были получены углеродные наносистемы с эффективным диаметром в 168,3 нм с наименьшим значением диаметра в 73,3 нм (рис. 5.23.а). После выдержки суспензии в течение 30 дней в результате коагуляции эффективный диаметр наносистем составил 403,7 нм (рис. 5.23.б).

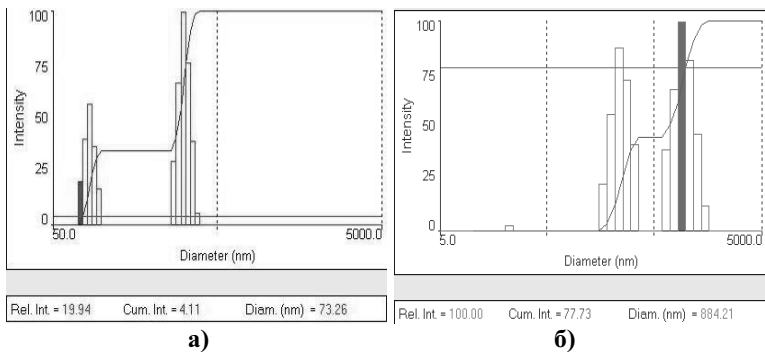


Рис. 5.26. Результаты² диспергации углеродных наносистем с применением гидродинамической кавитации: (а) – через 7 дней хранения, (б) - через 30 дней хранения

Как видно из рис. 5.26. б через месяц хранения дисперсий происходит коагуляция наноструктур с образованием крупных частиц. В то же время в суспензии наблюдаются отдельные нанотрубки (рис. 5.28. б) равномерно распределенные в объеме сурфактанта (отмечены в разрыве пленки сурфактанта).

Для определения структуры поверхности материала применялась сканирующая электронная микроскопия, проводимая на микроскопе JSM-7500FA, а также атомно-силовая микроскопия на микроскопе Nanoeducator и оптическая микроскопия на ММН-2 с цифровой видеокамерой.

На рис. 5.27. приведено 3d изображение рельефа структуры суспензии углеродных нанотрубок, высушенных на подложке естественным способом. Разрешающая способность атомно-силового микроскопа составляет 10 нм, что не позволяет детально рассмотреть структуру материала. Дальнейшая детальная съемка проводилась на сканирующем электронном микроскопе.

² Анализ дисперсности углеродных наносистем проведен в Научно-образовательном центре «Новые строительные технологии и материалы» МГСУ

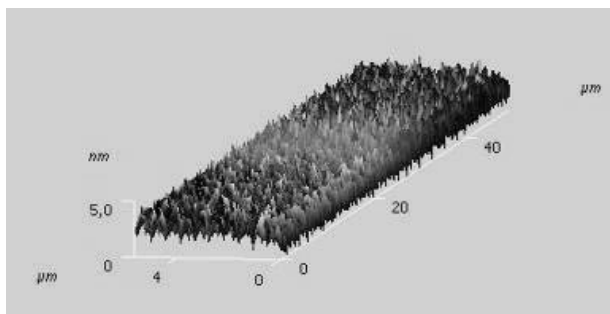


Рис. 5.27. Структура суспензии углеродных нанотрубок высушенных на подложке под атомно-силовым микроскопом

Суспензия углеродных наноструктур состояла из отдельных «клубков» покрытых частицами ПАВ (рис. 5.28. а, б). В качестве ПАВ использовался суперпластификатор С-3. Максимальные размеры «клубков» варьировались в пределах 3 – 6 мкм (рис. 5.28. в).

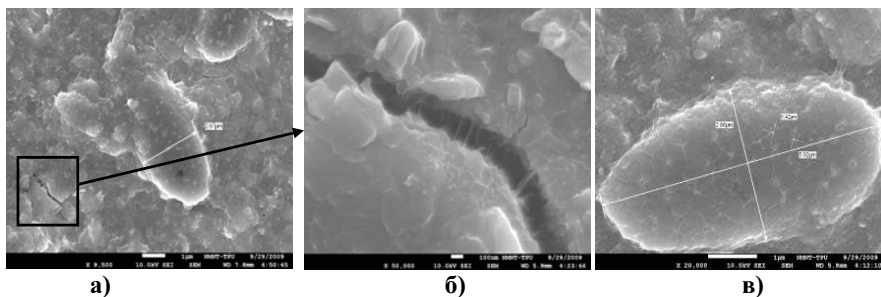


Рис. 5.28. Микроструктура диспергированных нанотрубок с гранулами в среде суперпластификатора С-3 (а, в); равномерно распределенные нанотрубки в разрыве пленки С-3 - (б)

Внешний вид углеродных нанотрубок в среде ПАВ после диспергации в ультразвуковом гидродинамическом диспергаторе приведен на рис.

5.29. На рисунке³ показаны углеродные нанотрубки, расположенные в разрывах, образовавшихся в пленке поверхностно-активного вещества после ее высыхания и усадки на поверхности подложки.

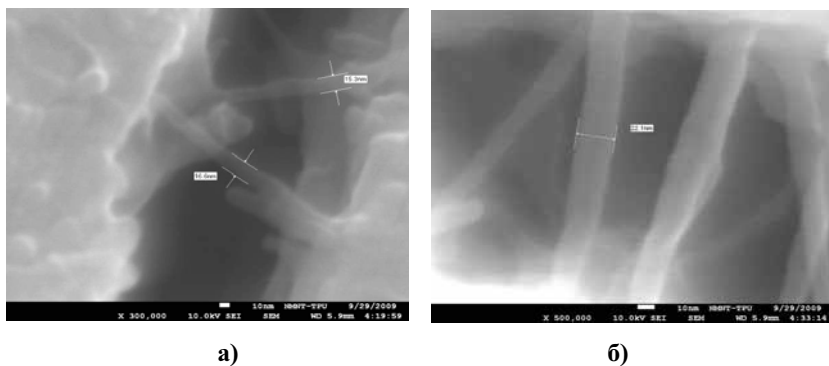


Рис. 5.29. Углеродные нанотрубки на подложке в разрывах пленки поверхностно-активного вещества после его высыхания и усадки: (а) – нанотрубки, не покрытые слоем ПАВ, (б) – с покрытием слоем ПАВ

При этом на рис. 5.29. а видны нанотрубки не имеющие на поверхности слоя ПАВ, на рис. 5.29. б нанотрубки покрыты слоем поверхностно-активного вещества на основе суперпластификатора С-3.

В процессе высушивания нанотрубок пленка ПАВ за счет усадки подверглась разрушению с образованием трещин, в которых просматриваются отдельные нанотрубки, некоторые из них существовали связи в виде непокрытых сверху частицами ПАВ многослойных нанотрубок (рис. 5.29. а), размер которых находился в пределах 12 - 15 нм. При покрытии трубок в один слой ПАВ линейные размеры диаметра трубок составляло 20-26 нм (рис. 5.29. б).

В основном углеродные нанотрубки независимо от ширины раскрытия трещин покрыты сплошным слоем поверхностно-активного вещества,

³ Анализ микроструктуры выполнен в научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского Политехнического Университета профессором О.Л. Хасановым

что позволяет говорить об их высокой поверхностной активности, исключая удаление пленки ПАВ. С другой стороны, можно прогнозировать подобное поведение нанотрубок в среде ангидритовой матрицы с тем различием, что минеральная матрица не будет допускать пластических деформаций и, соответственно, разрушение кристаллитов можно будет ожидать только в межфазных слоях ангидритовой композиции.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при модификации композиционных материалов на основе ангидрита, необходимо использование рационально подобранного метода для диспергации наноструктур в объеме жидкой фазы. Для таких целей целесообразно использование гидродинамической кавитации в сочетании с поверхностно-активным веществом для стабилизации частиц наноструктур. При использовании модификаторов-суспензий на основе углеродных наноструктур эффективно применять свежеприготовленные суспензии.

5.6. Влияние углеродных наносистем на формирование структуры композита на основе ангидрита

Среди модификаторов структуры ангидритовых вяжущих, которые одновременно являются и активаторами твердения, наиболее эффективными считаются добавки, имеющие повышенную дисперсность. Такие добавки формируют подложку для кристаллизации двуводного гипса и, в зависимости от их природы и рН-среды, посредством их можно регулировать структуру новообразований от кристаллической до аморфной с разнообразной морфологией новообразований.

Исследование механизма структурообразования в присутствии ультрадисперсных модификаторов вяжущих на основе ангидрита позволит

управлять процессами получения гипсовых материалов с оптимальными свойствами.

Использование линейного размера для определения особенностей и отличий частиц связано с их энергетической характеристикой по кинетической и потенциальной энергии. Активность частицы выше, когда ее кинетическая энергия значительно превышает потенциальную, что, в свою очередь, обусловлено размером частицы. Это условие достигается при уменьшении размера частицы, поэтому потенциальную энергию отождествляют с объемной энергией (ϵ_v), а кинетическую – с поверхностной энергией (ϵ_s). Если рассматривать зависимость доли атомов, находящихся в объеме и на поверхности сферической частицы от размера этой частицы, то в результате получатся две обратные кривые (рис. 5.30.).

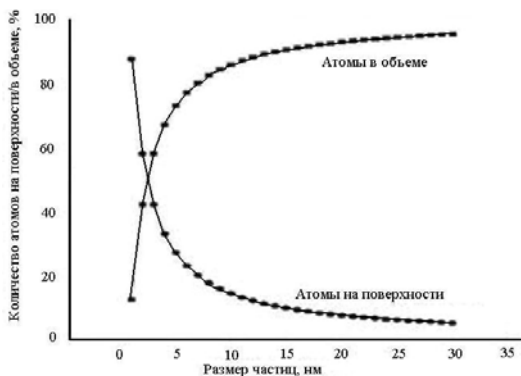


Рис. 5.30. Зависимость доли атомов, находящихся в объеме и на поверхности сферической частицы, от размера этой частицы

Количество атомов на поверхности с уменьшением размера частицы возрастает, соответственно поверхностная энергия также увеличивается. С изменением поверхностных явлений связаны новые термодинамические характеристики и активность частицы. Тогда активность частицы по отно-

шению к окружающей среде можно выразить соотношением $\varepsilon_v/\varepsilon_s$. Чем меньше это соотношение, тем активнее частица и выше ее взаимодействие с окружающей средой. Если энергия единицы поверхности по размерности тождественна энергии единицы объема, то соотношение преобразуется в S/V и приобретает смысл величины, в которой знаменатель соответствует линейному размеру [¹¹⁴].

При введении наноразмерных частиц в объем композита достигаются эффекты управления структурообразованием, связанные с проявлением частицами следующих возможных ролей, включая: создание зародышей структурообразования, формирование подложки для кристаллизации, создание центров зонирования новообразований в матричной субстанции материала, организацию наноармирующего элемента матрицы.

Во всех этих случаях существенным моментом является понижение энергетического порога активации процессов синтеза систем твердения и ускорение твердения.

При использовании ангидрита в качестве вяжущего для конструкционных целей необходимо получить прочный, плотный и водостойкий материал. Одним из механизмов повышения прочности является повышение плотности упаковки системы, уменьшение общей пористости, изменение структуры кристаллогидратных новообразований и характера пор в структуре материала. Повышение плотности упаковки системы связано с уменьшением количества капиллярно-связанной и свободной воды [¹¹⁵].

Наличие активных центров на поверхности частицы (например, функциональных групп) позволяет не только увеличить площадь поверхности и соответственно удельную поверхностную энергию, но и хемосорбционно связать воду. В статье [¹¹⁶] приведена модель процесса связывания молекул воды под действием активных центров наночастиц (рис. 5.31., табл. 5.2.).

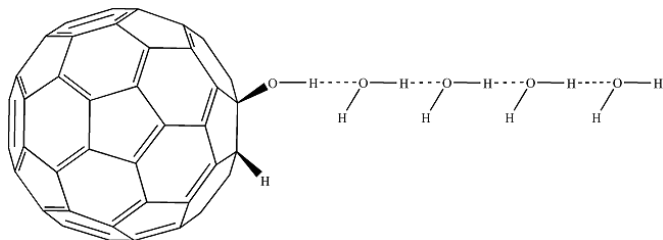


Рис. 5.31. Модельная система «гидроксифуллерен-кластер молекул воды»

Таблица 5.2.

Энергии водородных связей (кДж/моль) в кластерах воды и замещенных фуллеренах [11]

Кластер	1-я связь	2-я связь	3-я связь	4-я связь
$5\text{H}_2\text{O}$	20,155	25,110	24,761	19,910
$\text{C}_{60}\text{HOH} - 4\text{H}_2\text{O}$	165,580	40,837	165,720	42,241
$\text{C}_{60}\text{HF} - 4\text{H}_2\text{O}$	14,393	12,950	16,207	-34,538
$\text{C}_{60}\text{HNNH}_2 - 4\text{H}_2\text{O}$	17,522	6,4267	-27,963	19,358

Из анализа табличных данных можно сделать вывод, что система с гидроксифуллереном самая стабильная из рассмотренных схем. Во всех системах в качестве наночастицы рассматривался фуллерен C_{60} . Соответственно для осуществления данного механизма при одинаковых прочих условиях ключевым параметром является наличие функциональных групп привитых или изначально существующих в наноструктурах. Способствовать такому процессу будет рост активности наночастиц и продолжительность воздействия их на среду, а противодействовать будет увеличение температуры среды.

Каталитический механизм реализуется на стадии образования золя, зародышеобразования и фазообразования. В этих процессах наноструктуры выступают в роли центров кристаллизации [117].

Размерный эффект в катализе, т.е. зависимость каталитической активности от размера кластера, определяется, помимо возрастания площади поверхности частиц с повышением дисперсности, двумя факторами. Первый – зависимость энергетических параметров наночастиц от их размера, второй связан со структурными изменениями поверхности наноструктур: различной кривизны поверхности, выходом на поверхность элементов разных кристаллографических граней, наличием дефектов. При этом каталитическая активность не определяется только размером частиц. Чаще всего при уменьшении размеров частиц каталитическая активность повышается (положительный размерный эффект).

Следовательно, размерные эффекты – это комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества.

Для анализа процессов происходящих при введении в ангидритовую композицию углеродных наноструктур, проводилось моделирование процессов гидратации с фиксированием результатов при помощи оптического микроскопа.

Введение углеродных нанотрубок, диспергированных в ультразвуковом поле с кавитацией, приводит к образованию мелкокристаллической структуры по поверхности нанотрубок (рис. 5.29.а). В процессе дальнейшей гидратации ангидрита в среде с водородным показателем $\text{pH} > 7$ приводит к образованию более крупных бесформенных кристаллов (рис. 5.32. б) аморфизированных по поверхности, при $\text{pH} < 7$ и наличии модифицирующих углеродных нанотрубок происходит кристаллизация двухводного гипса с образованием ангидритовой матрицы мелкокристаллической структуры (рис. 5.32. в).

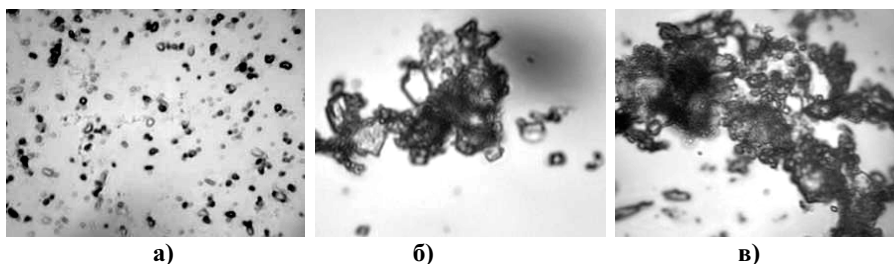


Рис. 5.32. Микроструктура кристаллов двухводного гипса, формирующихся при гидратации ангидрита при 200-кратном увеличении: (а) – структурирование кристаллов по поверхности углеродных нанотрубок на начальном этапе гидратации, (б) - при значении водородного показателя среды $\text{pH} = 9$; (в) – при значении водородного показателя среды $\text{pH} = 4,6$

Твердение ангидритовых композиций проходит в несколько стадий. На каждой стадии происходит зарождение и развитие отдельных фаз. Введение наноструктур в ангидритовые композиции позволяет влиять на этапы твердения и способствовать изменению конечных свойств материала. Средой, в которой развивается процесс твердения таких композиций, является вода. В водных композициях возможен эффект сверхмалых концентраций примесей и протекание автоволнового процесса [118]. Способствовать такому процессу будет рост реакционной способности наночастиц и продолжительность воздействия их на среду. При взаимодействии матрицы и наноструктур необходимо учитывать время, которое необходимо для начала автоволнового процесса, обусловленного установлением резонанса между колебаниями, вызываемыми наночастицами, и колебаниями молекул среды (матрицы). На протекание указанного процесса влияет количество наночастиц в матрице и их активность (реакционная способность). При большом количестве активных частиц возникновение в разных точках матрицы развития резонансного процесса может привести к энергетическому «дисбалансу» системы, затуханию процесса и резкому снижению скорости вплоть до полного прекращения процесса. Поэтому при проектировании материалов, модифицированных наночастицами, необходимо учитывать критическое число наночастиц или

критическую концентрацию. При изменчивости матрицы распространение влияния наночастицы на структуру матрицы может достигать 100%, т.е. матрица полностью «подстраивается» под структуру наночастиц за счет резонанса колебаний молекул матрицы и активных участков поверхности наноструктур.

Таким образом, использование углеродных нанодисперсных образований, имеющих активную поверхность, должно способствовать созданию упрочняющей структурно-ориентированной надмолекулярной оболочки вокруг наносистем и формированию структур, обеспечивающих армирующий эффект в вяжущей матрице.

Для модификации ангидритовых композиций использовались углеродные наносистемы: графены и однослойные и многослойные нанотрубки.

Модификация углеродных наноструктур производилась на плотных и поризованных ангидритовых композициях.

При анализе микроструктуры поризованной ангидритовой композиции отмечено, что при введении углеродных наносистем существенно меняется структура кристаллов гипса.

Для исследования микроструктуры⁴ фторангидритовой композиции, модифицированной графенами, был использован растровый электронный микроскоп с автоэмиссионной электродной пушкой (прибор XL 30 ESEM-FEG фирмы Philips). Интегрированная система ESEM-FEG позволяет получать изображения с хорошим разрешением при низких энергиях электронного пучка [¹⁹], даже при низком вакууме, с проведением одновременно рентгеновского микроанализа (рис. 5.33. г), что позволяет существенно повысить информативность полученных результатов.

Анализ микроструктуры показал наличие новообразований двух типов. Отмечены волокнистые новообразования (рис. 5.33. б), которые, судя по данным микроанализа (рис.5. 33.г) и характерной морфологии можно отнести к эттрингиту.

⁴ Микроструктура и спектральный анализ выполнил профессор В. Мёзер в BauHaus Universität Weimar (Германия)

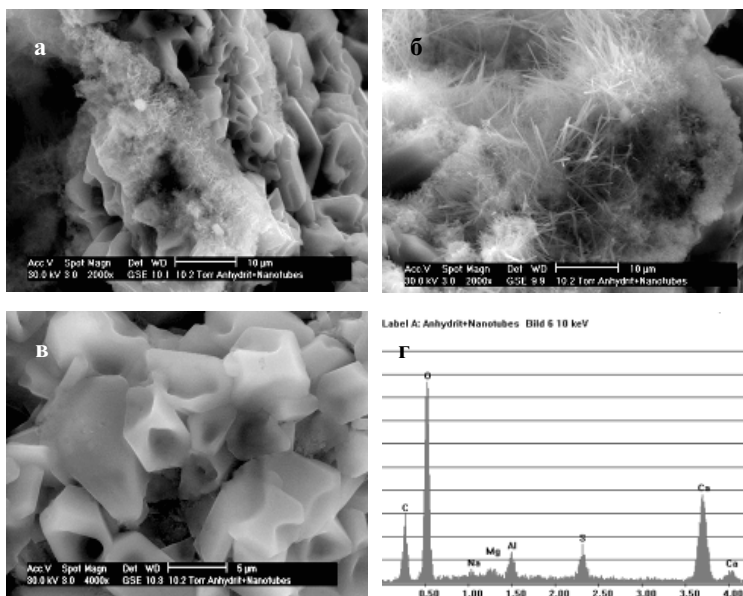


Рис. 5.33. Микроструктура ангидритовой композиции: (а) – общий вид, (б) – волокнистые образования - этtringит, (в) – новообразования с полими кристаллами гипса, (г) – спектральный анализ кристаллогидратов на рентгеновском микроанализаторе

Значительный интерес вызывают кристаллические образования на основе двухводного гипса, имеющие вогнутую поверхность граней (рис.5.34.). Вероятно, формирование кристаллов происходит из аморфной фазы (рис.5.34 а), подложкой для которых служат нанопластинчатые системы из углерода (графены). Графены, не полностью свернувшиеся в углеродные нанотрубки в процессе синтеза, являются основой для кристаллогидратных новообразований вогнутой формы с полостями внутри кристаллов (рис. 5.34. б).

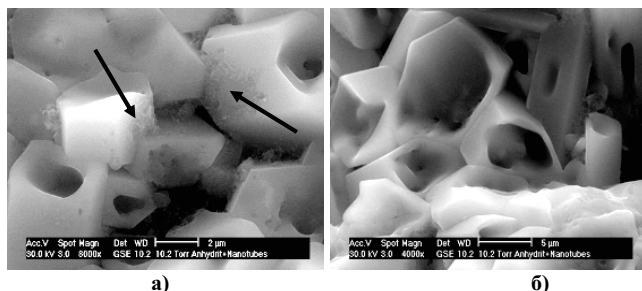


Рис. 5.34. Кристаллы двуводного гипса с вогнутыми гранями:
 (а) – формирование кристаллов из аморфной фазы (отмечено стрелками),
 (б) – характерная поверхность кристаллов

С целью идентификации новообразований вогнутой формы проводилось квантово-химическое моделирование взаимодействия графеновой плоскости с ангидритовой матрицей с помощью полуэмпирического метода в программе HyperChem Release 8. Данная программа квантово-химического расчета способна автоматически оптимизировать геометрию молекул (длины связей, валентные и двугранные углы) с учетом заданных ограничений по симметрии. В процессе моделирования была произведена оптимизация геометрии системы «графен-сульфат кальция» (рис. 5.35). Полная оптимизация геометрии молекулы представляет собой поиск минимума полной энергии по всем независимым геометрическим параметрам системы. Расчет графеновой плоскости производился полуэмпирическим способом, признанным оптимальным для моделирования наноструктур [120].

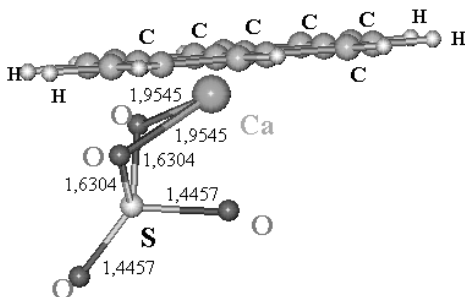


Рис. 5.35. Модель графеновой плоскости и молекулы сульфата кальция до оптимизации взаимодействия

Затем оптимизированную молекулярную систему поместили в периодический куб, содержащий молекулы воды. Дальнейшие вычисления производились с помощью молекулярно-механического метода (атомы в данном методе рассматриваются как ньютоновские частицы, взаимодействующие друг с другом посредством потенциальных полей. Потенциальные энергии зависят от длины связей, углов связей, Ван-дер-Ваальсовых сил). Расчет шел до тех пор пока, полная электронная энергия не приблизилась к своему минимальному значению (приближение Хартри-Фока).

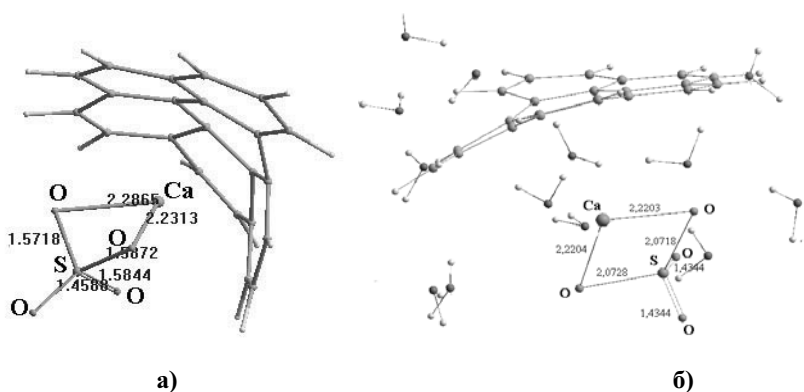


Рис. 5.36. Модель графеновой плоскости и молекулы сульфата кальция после оптимизации – а), в кубе с молекулами воды – б)

Полученная модель графеновой плоскости и молекулы сульфата кальция после оптимизации показывает (рис. 5.36. а), что сульфат кальция приводит к сворачиванию графеновой плоскости, что хорошо подтверждается снимками микроструктуры (рис. 5.36. а, б), в которых ангидритовая матрица создает вокруг графеновых плоскостей вогнутые кристаллы, образовавшиеся в результате обволакивания ангидритовой матрицей искривленных графеновых плоскостей.

Из рассчитанной модели видно, что увеличиваются длины связей между атомами Ca=O (соответственно 1,9545 Å и 2,2203 Å), входящими в

молекулу сульфата кальция (рис. 5.36. б), что говорит о перестройке кристаллографической решетки сульфата кальция с увеличением длины связи между атомами кислорода и кальция. В конечном итоге, изменение кристаллографической решетки за счет ослабления связей приводит к увеличению растворимости сульфата кальция и интенсификации формирования новообразований в ангидритовой матрице.

Введение углеродных наносистем в виде графенов в плотную композицию на основе ангидрита приводит к существенному изменению микроструктуры ангидритовой матрицы (рис. 5.37. а - в). В частности, контрольные образцы без модификации углеродными наносистемами имеют кристаллическую структуру традиционного характера с наличием, в том числе аморфной фазы (рис. 5.37. а).

Использование графенов приводит наряду с обычным гипсом пластинчатой структуры к формированию кристаллов на поверхности нанопластинок с образованием вогнутых новообразований (рис. 5.34.б), описанных в статье [121]. Объем этих новообразований значительно увеличивается при модификации графенами, полученными методом дегидрополиконденсации при стимуляции оксидом никеля (рис. 5.37. в).

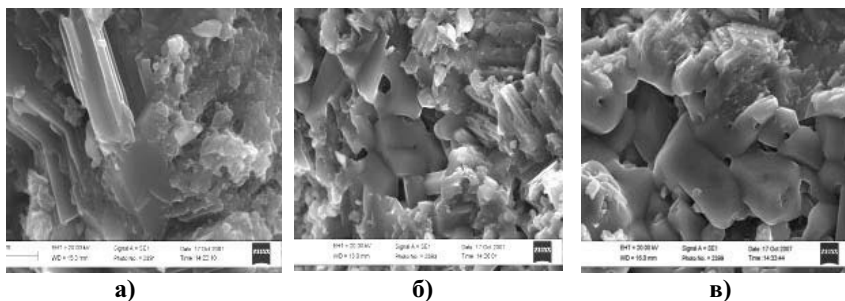


Рис. 5.37. Микроструктура ангидритовой композиции: (а) – контрольная без углеродных наносистем (x25000); (б) – при модификации графенами, полученными стимуляцией металлургической пылью ГМК «Норильский никель» (x10000); (в) - при модификации графенами, полученными стимуляцией порошком оксида никеля (x10000)

При модификации плотных композитов на основе фторангидрита происходит формирование новообразований образующихся при твердении вяжущего. Изменение микроструктуры при модификации ангидритовой матрицы графенами приводит к увеличению плотности структуры и улучшению межкристаллитных контактов в ангидритовых композициях.

При модификации ангидритового вяжущего углеродными нанотрубками «Таунит» морфология кристаллов из пластинчатой (рис. 5.38. а) трансформируется в ромбовидную с более плотной упаковкой кристаллов (рис. 5.38. б), при этом наблюдается уменьшение дефектности самих кристаллов (рис. 5.39. а).

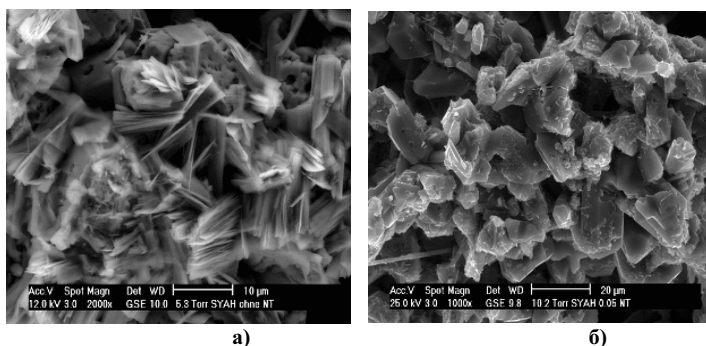


Рис. 5.38. Микроструктура ангидритовой композиции: (а) - без добавления наносистем; (б) - с добавлением нанотрубок «Таунит»

Уплотнению структуры и повышению прочности материала способствует упрочнение связей между кристаллами гипса (рис. 5.38. б).

При использовании в качестве модификатора в традиционных ангидритовых вяжущих углеродных многослойных нанотрубок «Graphistrength™» фирмы «Arkema», происходит формирование протяженных плотных структур с увеличенной площадью контактов между кристаллами новообразований.

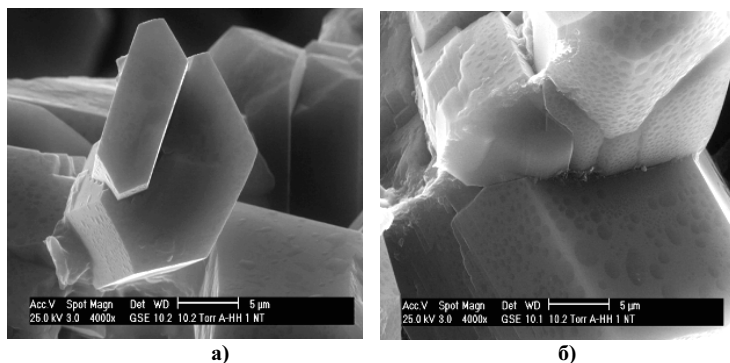


Рис. 5.39. Вид межкристаллитной связи между новообразованиями гипса при модификации нанотрубками⁵: (а) – снижение дефектности кристаллогидратов, (б) – уплотнение межкристаллитных связей

Введение в ангидритовые композиции многослойных углеродных наноструктур, диспергированных в ультразвуковом поле, приводит к образованию мелкокристаллической структуры повышенной плотности. Анализ микроструктуры образцов ангидритовой композиции, модифицированной многослойными углеродными нанотрубками показал, что без модифицирующей добавки образуется рыхлая структура гипсовых кристаллов со значительным количеством пор (рис. 5.37. а). Введением многослойных углеродных нанотрубок достигается формирование протяженных упорядоченных структур с плотной упаковкой кристаллогидратов (рис.5. 40. б), что приводит к существенному повышению прочности ангидритового материала.

Кроме того, с введением нанотрубок достигается дисперсное армирование гипсового камня, приводящее к дополнительному усилению

⁵ Микроструктура и спектральный анализ выполнил профессор В. Мёзер в BauHaus Universität Weimar (Германия)

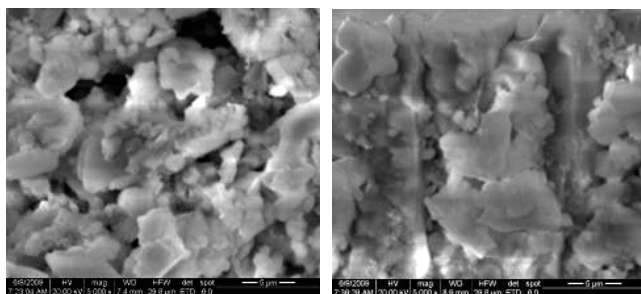


Рис. 5.40. Микроструктура ангидритовой матрицы: а) – без добавления углеродных нанотрубок; б) – с применением углеродных нанотрубок Graphistrength™

По результатам исследования микроструктуры при большем разрешении можно сделать вывод о том, что многослойные углеродные нанотрубки «Graphistrength™» существенно влияют на структуру затвердевшего ангидритовой матрицы, образуя надмолекулярные вытянутые новообразования плотной структуры.

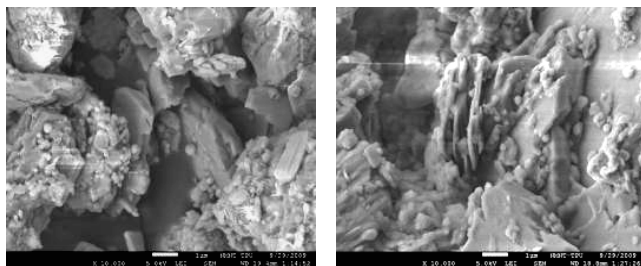


Рис. 5.41. Морфология новообразований в затвердевшей ангидритовой матрице: (а) - без модифицирующих углеродных нанотрубок, (б) – уплотнение структуры ангидритовой матрицы при введении многослойных углеродных нанотрубок

Как видно на рис. 5.41. б структура материала с введением многослойных углеродных нанотрубок отличается более плотной упаковкой, что позволяет прогнозировать улучшение механических характеристик материала.

Следовательно, гипотеза об интенсификации процессов структурообразования при дальнейшем уменьшении размера частиц порошков, используемых для модификации ангидритовых матриц, находит подтверждение при использовании углеродных наносистем. При этом введение многослойных углеродных нанотрубок приводит к формированию упорядоченных структур с плотной упаковкой кристаллов двуводного гипса, придающих ангидритовым композициям улучшенные механические свойства, связанные с интенсификацией процессов гидрато- и структурообразования ангидритового вяжущего с образованием упорядоченных структур с плотной упаковкой кристаллогидратов, обладающих повышенной плотностью и прочностью.

Таким образом, исследования микроструктуры поризованных и плотных ангидритовых композиций показали возможность регулирования морфологии кристаллогидратных фаз и увеличение контактной поверхности между ними за счет формирования в граничных слоях ориентационно-структурированной оболочки повышенной прочности и водостойкости. Введение в твердеющие ангидритовые матрицы нанодисперсных структур типа углеродных однослойных и многослойных тубуленов и графенов позволяет стимулировать формирование структуры композиций и улучшать физико-технические свойства ангидритовых матриц. При этом, создающийся эффект покрытия углеродных нанотрубок приводит к образованию дополнительной надмолекулярной структуры [¹²², ¹²³], имеющей свою направленность и повторяющую поверхность нанотрубок с формированием собственной субструктуры. С уменьшением размера дисперсных частиц до нанометровых размеров возрастает площадь поверхности, удельная по-

верхностная энергия, отнесенная к массе частиц. Присутствие в системе наноразмерных частиц существенным образом изменяет условия формирования системы твердения.

5.6.1. Физико-механические характеристики ангидритового композита модифицированного углеродными наноструктурами

На примере углеродных нанотрубок [124] показано, что при использовании модифицирующих добавок с наноразмерными частицами возможно достижение более высоких физико-технических результатов по сравнению с добавками с размером частиц на микроуровне. Результаты физико-механических испытаний образцов, модифицированных нанодисперсной добавкой, показали, что при введении добавки в количестве 0,0024%, прочность образцов повышается до 3-х раз [125, 126] по сравнению с контрольным составом (рис.5.42.).

Испытания проводились на стандартных образцах-балочках с размерами 4x4x16 см, в возрасте 14 суток. Набор прочности происходил при нормальных условиях твердения.

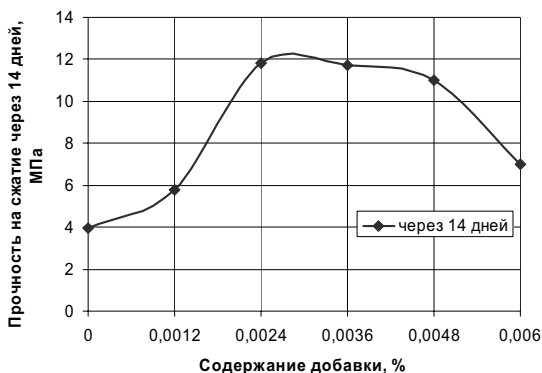


Рис.5. 42. Зависимость прочности ангидритовой композиции от содержания многослойных углеродных нанотрубок Graphistrength™

Высокая эффективность углеродных нанотрубок вводимых в сверхмалых количествах (0,0024% от массы ангидрита) объясняется высокой дисперсностью углеродных наноструктур. Удельная поверхность многослойных углеродных нанотрубок соответствует удельной площади 442 м²/г, что говорит об их высокой активности за счет высокой насыщенности матрицы углеродными наноструктурами. Такая высокая удельная поверхность предполагает структурирование ангидритовой матрицы по поверхности нанотрубок с изменением морфологии кристаллогидратных новообразований, формирующих высокоплотную, с малым количеством дефектов структуру, которая предопределяет существенное повышение прочности ангидритовой матрицы. Анализ технической литературы в области использования углеродных наноструктур для модификации вяжущих матриц показывает, что аналогично ведут себя как минеральные матрицы на основе клинкерных вяжущих [127] так и матрицы на органических связующих [37].

5.6.2. Спектральный анализ ангидритового вяжущего модифицированного наноразмерными системами

Для исследования процессов происходящих при модификации углеродными наноструктурами ангидритового вяжущего проводился комплекс физико-химических исследований контрольных и модифицированных (наноразмерными модификаторами) ангидритовых композитов.

Дифференциально-термический анализ контрольного образца фторангидритовой композиции (рис.5. 43.), и модифицированного углеродными нанотрубками (рис. 5.44.), показал, что при подъеме температуры до 350 °С изменение линий TG, DTA и DTG в контрольной и модифицированной композиции идет практически одинаково. При достижении температуры 380 °С, на спектре модифицированной нанотрубками композиции отмече-

но снижение интенсивности экзотермического пика, соответствующего перестройке структуры ангидрита с образованием нерастворимого ангидрита, что позволяет говорить о снижении содержания ангидрита в модифицированной композиции вследствие улучшения гидратации ангидрита.

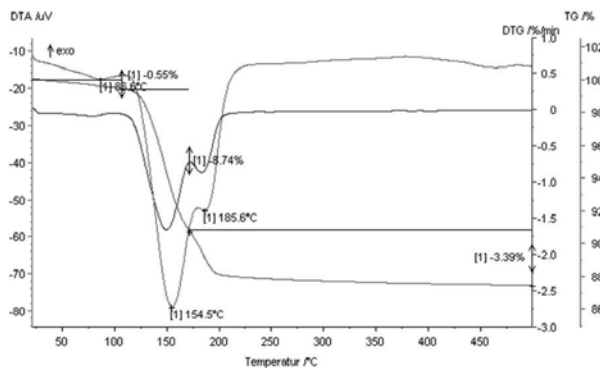


Рис. 5.43. Дифференциально-термический анализ контрольного образца (стрелкой отмечен экзотермический эффект, связанный с перестройкой структуры ангидрита)

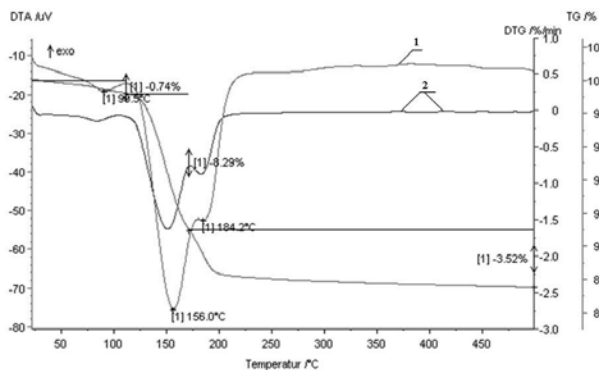


Рис. 5.44. Дифференциально-термический анализ образца, модифицированного углеродными нанотрубками (цифрой 1 отмечено местоположение экзотермического эффекта, интенсивность которого существенно снизилась)

Результаты дифференциально-термического анализа подтверждают- ся данными рентгенофазового анализа поризованной фторангидритовой композиции (рис. 5.45. а, б).

Отмечено стимулирующее действие модифицирующих нанотрубок на гидратацию сульфата кальция [19] при проведении рентгенофазового анализа на дифрактометре общего назначения ДРОН-3. В рентгеновском спектре поризованного фторангидрита с добавкой углеродных нанотрубок (рис. 5.45. б) линии отражения сульфата кальция (d_w , Å = 3,88; 3,49; 2,85; 2,33) существенно снизились, что позволяет говорить об интенсификации процессов взаимодействия ангидрита с водой с образованием двухводного гипса. В тоже время увеличилась интенсивность отражений соответствующих двухводному гипсу.

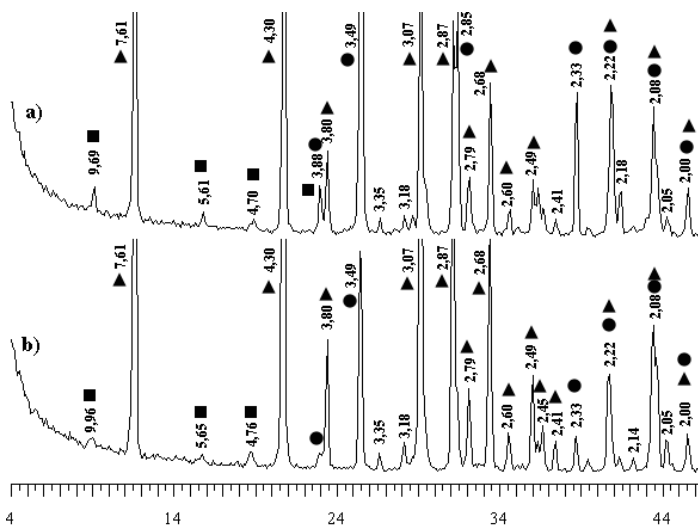


Рис. 5.45. Рентгенограммы поризованной фторангидритовой композиции: (а) – без модифицирующих нанотрубок, (б) – с добавлением 0,05% нанотрубок (● – ангидрит, ▲ – двухводный гипс, ■ - эттрингит)

Для приготовления поризованной ангидритовой матрицы использовалась технология газообразования, в качестве газообразователя применялась алюминиевая пудра. Наличие алюминиевой пудры в сочетании с щелочным активатором гидратации ангидрита приводит к образованию гидроалюминатов кальция, которые приводят к формированию кристаллов этtringита. Основная линия отражения этtringита соответствует $d_a = 9,70 \text{ \AA}$, интенсивность которой так же снижается при модификации углеродными наноструктурами. Возможно, что значительный объем щелочного активатора идет на активацию гидратации ангидрита, что приводит к понижению показателя pH-среды ангидритовой матрицы. Из исследований А.В. Ферронской [17] известно, что при понижении pH-среды условия для формирования этtringита исключаются.

Для подтверждения результатов полученных с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, проводился ИК-спектральный анализ составов ангидритовой композиции..

Спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 100 в диапазоне частот $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный порошок исследуемой ангидритовой композиции помещали в толуол и полученную взвесь наносили на стекло КВг.

Анализируя полученные ИК-спектры (рис. 5.46, 5. 47), можно сделать вывод, что в составе с использованием углеродных наноструктур появляется дополнительное плечо с линией поглощения $1105,68 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.44, под цифрой 1), соответствующее образованию двухводного гипса, а так же увеличивается общая интенсивность отражения дуплета ($670,44 - 669,32 \text{ см}^{-1}$ и $603,92 - 600,79 \text{ см}^{-1}$), соответствующей двухводному гипсу (рис. 5.47, под цифрой 2) [¹²⁸].

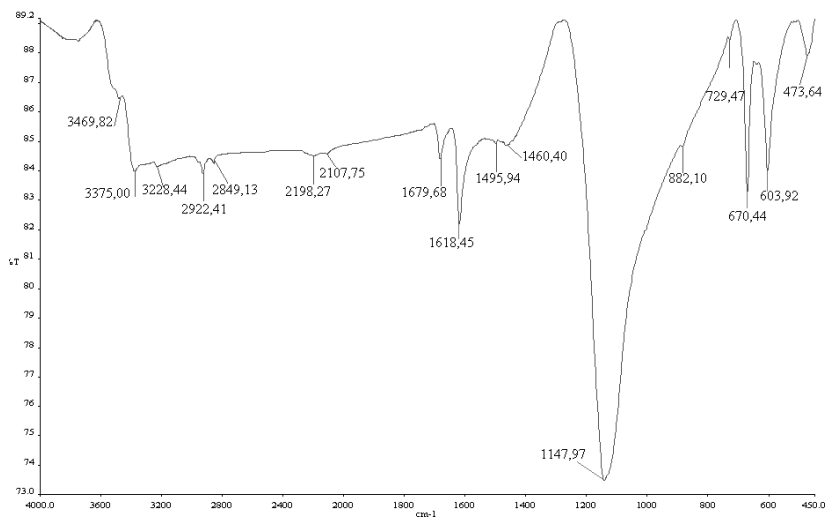


Рис. 5.46. ИК–спектр контрольного образца ангидритовой композиции

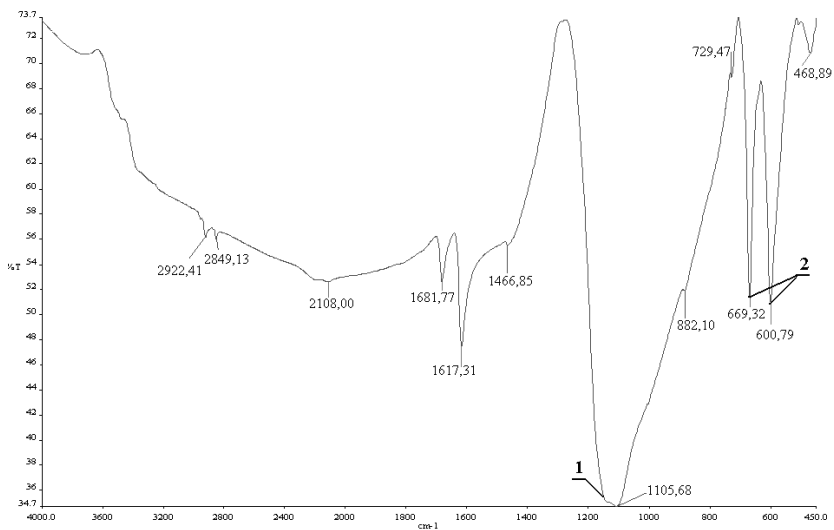


Рис. 5.47. ИК–спектр ангидритовой композиции, модифицированной углеродными нанотрубками

Кроме того, анализ ИК-спектров модифицированной ангидритовой композиции показал, что при введении в композицию углеродных нанотрубок происходит смещение линий поглощения дуплета (с $670,4 \text{ см}^{-1}$ до $669,3 \text{ см}^{-1}$ и с $600,8 \text{ см}^{-1}$ до $603,9 \text{ см}^{-1}$) в длинноволновую область. Такое смещение подтверждает увеличение длины связи между атомами кислорода и кальция, установленное при моделировании взаимодействия модифицированной ангидритовой матрицы графенами. Увеличение длины связи приводит к изменению длины волны резонанса этих связей. В конечном итоге, изменение кристаллографической решетки за счет ослабления связей приводит к увеличению растворимости сульфата кальция, что так же подтверждается результатом рентгенофазового анализа модифицированной углеродными наноструктурами ангидритовой матрицы, который показал существенное увеличение интенсивности линий отражения двухводного гипса, что, в свою очередь, приводит к ускорению твердения ангидритовой композиции.

Таким образом, комплекс физико-химических исследований, включающий дифференциально-термический, ИК-спектральный и рентгенофазовый анализы, подтверждает интенсификацию процесса гидратации ангидрита при введении сверхмалых концентраций углеродных нанотрубок в состав композита.

Заключение

Отсутствие модифицирующих ультрадисперсных добавок приводит к формированию традиционной структуры с крупными кристаллами двухводного гипса. Формирование крупных кристаллов с высокой дефектностью приводит к появлению крупных пор в структуре образца, что увеличивает общую пористость и снижает количество контактов между новообразованиями двухводного гипса.

Целенаправленное создание условий для кристаллизации новообразований гипса за счет введения ультра- и нанодисперсных добавок в состав твердеющей ангидритовой композиции, позволяет обеспечить процессы гидратации ангидрита до его полного растворения.

При малой концентрации модифицирующего наполнителя в ангидритовых композиционных материалах и его низкой дисперсности граничные слои удаленных друг от друга частиц наполнителя не представляют собой в объеме композита самостоятельной фазы, способной оказывать влияние на его свойства. С повышением степени наполнения ультрадисперсные частицы в композиционном материале сближаются, и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой, образуя в зазорах между частицами «пленочную» структуру матрицы, близкую к структуре наполнителя, обладающую повышенной плотностью и прочностью.

При введении в ангидритовое вяжущее нанодисперсных частиц, наблюдается интенсивная гидратация ангидрита по поверхности углеродных наноструктур и возникает возможность регулирования морфологии кристаллогидратных фаз за счет увеличения контактной поверхности между ними и формирования в граничных слоях ориентационно-структурированной оболочки повышенной прочности и водостойкости. Суспензии с нанодисперсными модификаторами формируют мелкозернистые новообразования плотной структуры, наличие которых предопределяет образование большего числа контактов между кристаллическими но-

вообразованиями и, соответственно, повышение прочности материала. При этом повышение водородного показателя среды в ангидритовой композиции приводит к дополнительному повышению прочности и водостойкости гипсовых материалов за счет образования аморфных структур, покрывающих поверхность первичных кристаллогидратных новообразований и защищающих их от воздействия воды.

Следовательно, введение в твердеющие ангидритовые матрицы нанодисперсных структур типа углеродных однослойных и многослойных тубуленов и графенов позволяет стимулировать формирование структуры композиций и улучшать физико-технические свойства ангидритовых матриц.

Библиографический список

1. Ферронская А.В. Гипс – эколого-экономические аспекты его применения в строительстве // Строительные материалы.1999. № 4. С.13 – 15.
2. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник. /Под общей ред. А.В.Ферронской. М.: Издательство АСВ, 2004. 488 с.
3. Морева И. В. Способ получения гипсового вяжущего с карбонатсодержащей добавкой // Изв. вузов. Строительство. 2007. № 6. С. 37–40.
4. Семенов А.А. Отходы в доходы // Жилищное строительство. 1993. №5.
5. Hans-Ulrich Kothe Erfahrungen beim Einsatz industriell nachgestellter Gipsmörtel zur Sanierung historischer Bauwerke // WEIMARER GIPSTAGUNG / Weimar, 2011. С.177 – 183.
6. Белов В.В., Петропавловская В.Б., Шлапаков Ю.А. Эффективное использование гипсосодержащих отходов // Перспективы развития Волжского региона: Мат-лы Всеросс. заочн. конф. / ТГТУ. – Вып. 6. – Тверь: ООО «Буквица», 2004. С.44–46.
7. Ферронская А.В. Роль гипсовой отрасли в развитии промышленности строительных материалов // Второй Всероссийский семинар по гипсу. Уфа. 2004. С. 11 – 17.
8. Элькин Л.С. Производство и применение в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса // Строительные материалы. 2000. №5. С. 28–29.
9. Рульнов А.А., Айрапетов А.К. Строительный гипс побочный продукт сероочистки дымовых газов // Строительные материалы XXI века. 2001. №12.

10. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е., Амелина Е.А. и др. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ. – В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат. 1976. т. 2. кн. 1. С. 59.
11. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Новое в химии и технологии цемента. М.: Госстройиздат, 1962. 202 с.
12. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. М.: Стройиздат. 1943. 375 с.
13. Белов В. В., Бурьянов А.Ф., Петропавловская В.Б. Современные эффективные гипсовые вяжущие, материалы и изделия // Научно-справочное издание. Тверь: ТГТУ. 2007.132 с.
14. Петропавловская В. Б. Получение безобжиговых гипсовых изделий // Четвертая Международная научно-практическая конференция. Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. / Ростов-на-Дону. Том 2. 2006. С. 374–379.
15. Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Недосеко И.В., Анваров Р.А., Юнусова С.С, Печенкина Т.В. Структурообразование прессованных композиций на основе двуводного гипса / Строительный вестник Российской академии инженерной академии. Труды секции «Строительство» РИА. Вып.7. Москва. 2006. С.58–63.
16. Полак, А. Ф., Ляшкевич И. М, Бабков В. В. О возможности твердения систем на основе двуводрата сульфата кальция // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1987. № 10. С. 53–59.
17. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М.: Стройиздат, 1966. 208 с.
18. Полак А.Ф., Бабков В.В, Капитонов С.М., Анваров Р.А. Структурообразование и прочность водовяжущих комбинированных гипсовых систем // Изв. вузов. Строительство и архитектура. 1991. № 8. –с.60.

19. Полак А.Ф., Ляшкевич И.М., Бабков В.В., Раптунович Г.С., Анваров Р.А. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе двугидрата сульфата кальция // Известия вузов. 1987. № 10. С.60
20. Полак А.Ф. К теории прочности твердеющих вяжущих систем. – Совершенствование промышленного и гражданского строительства: сб. научн. тр. / Ин – т НИИПромстрой. М.: Стройиздат, 1976. С. 90 –104.
21. Амелина Е.А., Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Влияние дисперсности на конечную прочность структур твердения в зависимости от растворения исходного вяжущего вещества // Коллоидный журнал. 1963. т. 25. № 3. С. 370–374.
22. Шмитько Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебное пособие / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. Воронеж: ВГАСУ, 2005. – 164 с.
23. Юнг В.Н. Об искусственных конгломератах и цементах из некоторых горных пород//Сб. трудов, посвященных Д.С. Белянкину. – Изд-во АН СССР 1946. – С.557 -565.
24. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Условия образования твердеющих кристаллизационных систем на основе порошков двухводного гипса // Строительные материалы. 2007. № 12. С. 46 –47.
25. Недосеко И.В., Шаяхметов У.Ш., Печенкина Т.В. Технология полусухого прессования в производстве гипсовых изделий / Сб. докл. Всероссийской конференции «Технологии композиционной керамики в материаловедении». Уфа.: БГПУ, 2008. С.140 – 142.
26. Hullet G.A. Zs. F. Phys. Chem. 1901. V.37. 385 s.
27. Ляшкевич И.М., Раптунович Г.С., Полак А.Ф. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе двугидрата сульфата кальция // Известия вузов. 1985. № 12. С. 60–63.

28. Петропавловская, В.Б. Регулирование процесса структурообразования в кристаллизационных системах на основе двухводного гипса // Вестник ТГТУ. Тверь. 2004. Вып.5. С. 35 – 37
29. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. 272 с.
30. Петропавловская В. Б. Совершенствование технологии получения гипсовых изделий, исключая обжиг сырья // Десятые академические чтения РААСН. Пенза-Казань. 2006. С. 330–332.
31. Способ изготовления изделий из гипса: пат. 2297399 Рос. Федерация. № 2005137935/03; заявл. 05.12.2005; опубл. 20.04.2007, Бюл. №11.
32. Сырьевая смесь для изготовления гипсовых изделий и способ их изготовления: пат. 2278841 Рос. Федерация. №2005102451/03; заявл. 01.02.2005; опубл. 27.06.2006, Бюл. №18.
33. Амелина Е.А., Щукин Е.Д. Изучение некоторых закономерностей формирования контактов в пористых дисперсных структурах // Коллоидный журнал. 1970. т.32. № 6. С.795-799.
34. Амелина Е.А., Конторович С.И., Щукин Е.Д. Физико-химические закономерности образования контактов при срастании частиц в конденсационно-кристаллизационных структурах // Гидратация и твердение вяжущих: Материалы IV Всесоюзного совещания. Львов. 1981. С. 56–59.
35. Мещеряков Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов. Л.: Стройиздат, 1982.
36. Петропавловская В.Б., Кедрова Н.Г. Получение прессованных гипсовых материалов на основе гипсосодержащих отходов // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: Материалы II Всероссийского семинара с международным участием / Уфа. 2004. С. 172 –174.

37. Голосовкер И.Я. Исследование свойств ангидритового цемента на базе Северных гипсов. Архангельск. 1948. 40 с.
38. Будников П.П. Химия и технология силикатов. Киев: Наукова думка, 1964. 608 с.
39. Даумаунтас Э.П., Мартинайтис М.А. Исследование в области химии и технологии минеральных солей и окислов / АН СССР. Сб. статей, 1965.
40. Гаркави М.С. Термодинамический анализ структурных превращений в вяжущих системах. – Магнитогорск: МГТУ, 2005. 243 с.
41. Белов В.В., Смирнов М.А. Формирование оптимальной макроструктуры строительной смеси // Строительные материалы 2009. № 9. С.88–90.
42. Доманская И. К. О способах оптимизации фракционного состава мелких заполнителей // Материалы Всероссийской конференции «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития». Челябинск, 2010. С. 33–34.
43. Белов В. В. Оптимизация гранулометрического состава композиций для изготовления безобжиговых строительных конгломератов // Вестник МГСУ. 2009. № 3. С.117–125.
44. Большаков Э.Л. Актуальные проблемы науки и технологии сухих строительных смесей // Сборник докладов 3-го (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента / Москва, 2009. С. 16 – 24
45. Хархардин А.Н. Структурная топология / Белгород. : БГТУ. 2009. Ч.1. 196 с.
46. Сивков С.П., Производство и применение ретиспергируемых дисперсных порошков: современное состояние и перспективы развития // Сборник докладов 3-го (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента 27–29 октября 2009 г. /Москва, 2009. С. 8 – 11

47. Белов В.В., Миронов В.А., Голубев А.И., Смирнов М.А. Оптимизирование композиций для изготовления строительных смесей: научное издание СПб: Квинтет, 2008. 416 с.
48. Вальцифер В.А., Зверева Н.А. Компьютерное моделирование реологического поведения суспензии // Математическое моделирование. 2004. т. 16. С. 57–62.
49. Вердиян М.А., Вердиян А. М., Лукманов Р.Т., Текучева Е.В., Тынников И.М., Несмеянов Н.П., Попова Т.Н. Стабилизация качества цемента по его эксергии в мельницах дискретно-непрерывного действия // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2005. № 3. С.22–24.
50. Потапов Ю.Б., Золотухин С.Н., Семенов В.Н. Процессы структурообразования и технология получения безобжиговых вяжущих на основе фосфогипсидигидрата // Строительные материалы. 2003. №7.
51. Прокопец В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ // Строительные материалы. 2003. № 9. С.28–29.
52. Сычев М.М. Формирование прочности // ЖПХ. 1981. № 9. Т. 54. С. 36–46.
53. Gebelein H. // Chemie-Ingenieur-Technik. 1956. № 12. С. 28.
54. Batel W. // Chemie-Ingenieur-Technik. 1954. № 2. С. 26.
55. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: изд-во АН СССР, 1955.
56. Самсонов В.Т. О законе распределения размеров частиц пыли: Научные работы институтов охраны труда ВЦСПС / Москва: Издательство ВЦСПС ПРОФИЗДАТ, 1964.
57. Пономарев Н. Н. Исследование дисперсного состава пылей в связи с оценкой работы воздухоочистителей / Труды НАМИ, вып. 42. 1961.
58. Штыхнов Г. С. «Строительство и архитектура» серии «Известия высших учебных заведений СССР», 1959. № 4 (10).

59. Пен Р.З., Чендылова Л.В., Шапиро И.Л. Реологические свойства меловальных суспензий. Прочность коагуляционных структур // Химия растительного сырья. 2004. № 4. С. 11–15.
60. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: 1992. 160 с.
61. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Твердеющие кристаллизационные системы на основе порошков двухводного гипса // Строительные материалы. 2007. № 12. С.46–47.
62. Хаппель Дж, Бреннер Г. Гидродинамика при малых числа Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
63. Stokes G. On the aberration of light // Mathematical and Physical papers. Cambridge, 1880. Vol. 1. P. 134.
64. Einstein A. On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular - kinetic theory of heat // Ann. Phys. 1905. Vol. 17. P. 549.
65. Einstein, A. A new determination of molecular dimensions / A. Einstein // Ann. Phys. 1906. Vol. 19. P. 289.
66. В.А. Вальцифер, Н.А. Зверева, К.Г. Шварц, И.В. Новикова Компьютерное моделирование внутренней структуры многофракционных дисперсных систем // Математическое моделирование. 2006. Т.18. № 2. С. 113–119.
67. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах // Современные проблемы науки и образования. 2007. № 6. С.109–115.
68. Blakemore J.S. (1970): «Solid State Physics», W.B.Saunders Co., London // Перевод Дж. Блейкмор Физика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1972.
69. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир. 1987. 640 с.

70. Слоэн, Н.Дж.А. Упаковка шаров // В МИРЕ НАУКИ. ScientificAmerican. 1984. № 3. С.72–82.
71. Хархардин, А.Н., Топчиев, А.И. Уравнения для координационного числа в неупорядоченных системах // Успехи современного естествознания. 2003. № 9. С.47–53.
72. Hartmann M., Fischer H.-B., Brau M. Untersuchungen zum Einfluss von K_2SO_4 auf die Auflösung von $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ sowie die Prozesse Keimbildung und Kristallwachstum von $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ // Международная конференция «WEIMARER GIPSTAGUNG», Веймар 2011. - С. 285–299.
73. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Фенелонов В.Б., Парман В.Н. Исследование структуры пор в компьютерных моделях плотных и рыхлых упаковок сферических частиц // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40. № 4. С. 46–60.
74. Петропавловская В. Б. Улучшение свойств гипсовых изделий // Вестник ТГТУ. Выпуск 12. 2007. С. 8–11.
75. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San-Francisco: Freeman, 1977. p.4.
76. Бурьянов А.Ф., Колкатаева Н.А. Перспективы использования гипсовых и ангидритовых вяжущих для устройства стяжек полов // Труды Международной научно-технической конференции «Стройкомплекс-2008». – Ижевск, 2008. – С. 160-163.
77. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. – М.: Промстройиздат, 1954.– 90 с.
78. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.

79. 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 г. - С. 371-376.
80. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Рыбаков А.М., Фишер Х.-Б., Модификация цементных бетонов углеродными наносистемами / Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции с международным Интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009.- С.63
81. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е., Новые проблемы коллоидной химии минеральных вяжущих веществ. - «Природа», № 12, 1952.
82. Ребиндер П.А. Избранные труды. Т.1 и 2.- М.: Наука, 1978-1979.
83. Фридрихберг Д.А. Курс коллоидной химии.
- Изд. Ленинград «Химия», 1984.
84. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.
Поверхностные явления и дисперсные системы.- М.: Химия, 1988.- 464 с.
85. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003.
86. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: «Химия», 1983. – 160 с
87. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: «Химия», 1974. – 160 с.
88. Kudyakow A., Anikanowa L. Fluorahydratbindemittel für die Herstellung von Baumaterialien // In 14. Internationale Baustofftagung "Ibausil". Tagungsbericht-Band 1. Weimar, 2000. – S. 269-275.
89. Gaidučis S., Mačiulaitis R., Kaminskas A. Eco-balance features and significance of hemihydrate phosphogypsum reprocessing into gypsum binding materials // Journal of Civil Engineering and Management International research and Achievements. Vilnius: Technika, 2009, Vol. 15, No. 2. - P. 205-213. 79

90. Яковлев Г.И. Исследование влияния ионизированной воды затвердения на структуру и свойства затвердевших гипсозолошлаковых материалов. Дис. ... канд. техн. наук. – Вильнюс: Вильнюсский гос. техн. ун-т, 1993. - 113 с.
91. Jakowlew G.; Lasis A.; Kolodov, V.; Rats Y. Strukturmit der ionisiertem Wasser angemachten Gipsashekompositionen / 13 Internationale Baustofftagung 2, Weimar, 1997. - S. 461–468.
92. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. – М., 1984. - 257 с.
93. Антипин А.А. Применение гипсобетонных блоков в жилищном строительстве // Свердловское книжное изд-во, 1959.
94. HanW.-Q., Curnings J., Huang X., Bradley K., Zettl A. Synthesis of aligned $B_xC_yN_z$ nanotubes by a substitution-reaction route. Chemical Physics Letters, Vol. 346 (2001), pp. 368-372.
95. Iijima S. Nature, 1991, v. 354, p. 56.
96. Mintmire J.W., Dunlap B.I., White C.T. Phys. Rev. Lett., Vol. 68 (1992), pp. 631.
97. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. - Academic Press. – 1997, 1216 p.
98. Хохряков Н.В., Кодолов В.И., Николаева О.А., Волков В.Л. Химическая физика и мезоскопия, 2001, т.3, №, с. 53-65.
99. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, № 9. - С. 945–972.
100. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. Nature, 1992, v. 358, p. 220.
101. Thess A., Lee R. et al. Science, 1996, v. 273, p. 483.
102. Nicolaev P., Bronikovski M.J. et al. Chem. Phys. Lett., 1999, v. 313, p. 91.

103. Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P., Terrones H., Kroto H.W., Walton D. R. M. Electrolytic formation of carbon nanostructures. *Chemical Physics Letters*, Vol. 262, (1996) No 1-2, pp. 161-166.
104. Bernaets D et al. in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Eds H. Kurmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995), p. 551.
105. Пономарев А.Н., Чистяков В.В., Ваучский М.Н., Никитин В.А., Ко-
сицкий Д.В. Новые конструкционно-теплоизоляционные материалы на ос-
нове сверхлегких наполнителей строительных бетонов. // Защитные ком-
позиционные материалы и технологии третьего тысячелетия. Сборник тез-
исов докладов II Международной научно-практической конференции. -
Санкт-Петербург: ПГУПС, 2001 г. С. 85.
106. Kurt R., Bonard J. M., Karimi A. Structure and field emission properties
of decorated C/N nanotubes tuned by diameter variations. *Thin Solid Films*,
Vol. 398-399, (2001), pp. 193-198.
107. Cheng Q.F., Wang J.P., Wen J.J., Liu C.H., Jiang K.L., Li Q.Q., Fan S.S.
Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding.
Carbon, 48 (2010), p. 260-266.
108. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenk, V. J., Yates T. Jr., Liu J.,
Smalley R.E. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes:
opening the entry ports. *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000), pp. 292-296.
109. Патент 2393110 Способ получения углеродных металлосодержащих
наноструктур. Приоритет от 17.10.2008. Опубликовано: 27.06.2010
110. Тринеева В.В. Разработка и исследование механохимического способа
получения углеродных металлосодержащих наноструктур: автореф. дис.
канд. техн. наук: 05.16.06. - Пермь, 2009. – 24 с.

111. 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.

112. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/Пер. с англ.

– М.: БИНОМ, 2009. – 528 с.

113. Plank J., Zhimin D., Keller H., Hossle F., Seidl W. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement// Cement and concrete research 40 (2010), p. 45-57

114. Lipanov A.M., Kodolov V.I., Khokhriakov N.V., Didik A.A., Kodolova V.V. (Trineeva), Semakina N.V. Problems of the creation of nanoreactors for the synthesis of metallic nanoparticles in carbon shells // Химическая физика и мезоскопия. - 2006. - Т.7, № 1. - С. 113 - 120.

115. Хохлаков Н.В., Кодолов В.И., Николаева О.А., Волков В.Л. Квантово-химическое исследование возможности дегидратации и дегидрирования спиртов в межфазных слоях ванадийоксидных систем // Химическая физика и мезоскопия. – 2001. - Т.3, № 1. - С. 53 -65.

116. Болденков О.Ю., Хохлаков Н.В., Кодолов В.И. Квантово-химическое исследование металлорганических комплексов в реакции дегидрополиконденсации // Химическая физика и мезоскопия.

– 2001. - Т. 3, № 1. - С. 46 - 52.

117. Кодолов В.И., Благодатских И.И., Ляхович А.М., Лялина Н.В., Шарипова А.Г., Тринева В.В. Исследование процессов образования металлосодержащих углеродных наноструктур в нанореакторах поливинилового

спирта на ранних стадиях // Химическая физика и мезоскопия. – 2007. – Т.9, № 4. - С. 422 - 429.

118. Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня. Автореф. дис...канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2009.

119. Möser B. Der Einsatz eines ESEM-FEG fuer Hochaufloesende und mikroanalytische Untersuchungen originalbelassener Baustoffproben. // In 14. Internationale Baustofftagung "Ibausil". Tagungsbericht-Band 1. Weimar, 2000. S. 89-114.

120. Ramraj A., Hillier I.H., Vincent M.A., Burton Assessment of approximate quantum chemical methods for calculating the interaction energy of nucleic acid bases with grapheme and carbon nanotubes// Chemical Physics Letters 484 (2010) P.295 - 298

121. 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 / Строительные материалы. № 3, 2008. – С. 70 – 72.

122. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Крутиков В.А., Тринеева В.В., Бурьянов А.Ф., Фишер Х.-Б., Керене Я. Модификация минеральных вяжущих матриц углеродными наноструктурами / Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции с международным Интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009. - С. 142.

123. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Рыбаков А.М., Фишер Х.-Б. Модификация цементных бетонов углеродными наносистемами / Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции с международным Интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009.- С. 63

124. 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 // Строительные материалы, 2008, № 3. – С. 70-72.

125. Маева И.С., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // Строительные материалы, 2009, № 6. – С. 4 – 5.

126. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Маева И.С., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Мачюлайтис Р. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы, 2010, № 7. – С. 25- 27.

127. Pudov P.A., Pislegina A.V, Lushnikova A.A, Pervushin G.N., Yakovlev G.I., Khasanov O.L., Tulaganov A.A. Challenges in carbon nanotube dispergation duiring the modification of fine cement concretes / Nanotechnology for green and sustainable construction // Proceedings of the II International Conference. – p. 34 – 39.

128. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М. ИК-спектроскопия в неорганической технологии – Л.: Химия, 1983. – 160 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ	5
1.1. Дегидратация гипса и модификации сульфата кальция	8
1.2. Сырье для производства вяжущих на основе сульфата кальция ...	11
1.3. Добавки	14
1.4. Гипсовые вяжущие	18
1.5. Ангидритовые вяжущие	24
Глава 2. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТВЕРДЕНИЕ ГИПСА	27
2.1. Твердение и структурообразование дисперсных систем на основе гипсовых вяжущих (полуводного гипса)	27
2.2. Твердение и структурообразование дисперсных систем на основе двуводного гипса	30
2.3. Твердение и структурообразование дисперсных систем на основе ангидритового вяжущего	49
Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА	52
3.1. Теоретическое обоснование построения математической модели внутренней структуры дисперсных систем	52
3.2. Построение модели топологического пространства внутренней структуры дисперсных систем на основе двуводного гипса	57
Глава 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В БЕЗОБЖИГОВЫХ ПРЕССОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ	81
4.1. Характеристика используемого гипсосодержащего техногенного отхода фаянсовой промышленности	81
4.2. Методы проведения испытаний	86

4.3.	Оптимизация состава бинарной сырьевой смеси для получения прессованных изделий на основе двуводного техногенного гипса – отхода керамической промышленности	89
4.4.	Влияние добавки шлакопортландцемента на физико-механические характеристики композиционного материала на основе двуводного техногенного гипса	99
4.5.	Получение прессованного композита на основе двуводного техногенного гипса и опилок поперечной распиловки древесины	108
4.6.	Энергосберегающая технология получения прессованных мелкоштучных изделий	110
4.7.	Технико-экономическая эффективность производства мелкоштучных стеновых изделий на основе гипсосодержащих отходов способом полусухого прессования	113
Глава 5. УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ АНГИДРИТОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ		116
5.1.	Влияние ультрадисперсных добавок на формирование структуры ангидритовой матрицы	118
5.2.	Физико-технические характеристики композитов, модифицированных ультрадисперсными добавками	133
5.3.	Нанодисперсные модификаторы ангидритовой минеральной матрицы	136
5.4.	Синтез углеродных наноструктур, используемых для модификации ангидритовых композиций	143
5.4.1.	Синтез пленочных нанообразований	145
5.4.2.	Синтез однослойных углеродных нанотрубок	147
5.4.3.	Синтез многослойных углеродных нанотрубок	149
5.5.	Технология приготовления суспензий, содержащих углеродные наноструктуры	150
5.6.	Влияние углеродных наносистем на формирование структуры композита на основе ангидрита	155

5.6.1. Физико-механические характеристики ангидритового композита модифицированного углеродными наноструктурами	170
5.6.2. Спектральный анализ ангидритового вяжущего модифицированного наноразмерными системами	171
Заключение	177
Библиографический список	179

Научное издание

**Владимир Владимирович Белов
Александр Федорович Бурьянов
Григорий Иванович Яковлев
Виктория Борисовна Петропавловская
Ханс-Бертрам Фишер
Ирина Сергеевна Маева
Татьяна Борисовна Новиченкова**

Монография

Подписано к печати

16.02.2012

Издательство «Де Нова»

Отпечатано в типографии «Алвиан»
115583, г. Москва, ул. Генерала Белова, 26.
