

УДК 620.2(045)

Ю. В. Токарев, старший преподаватель;
И. С. Маева, аспирант;
Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;
Г. Н. Первушин, доктор технических наук, профессор
Ижевский государственный технический университет

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНГИДРИТА УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Приводятся результаты исследования влияния ультра- и нанодисперсных наполнителей на формирование структуры ангидритовой матрицы. Введение ультра- и нанодисперсных добавок приводит к интенсификации гидрато- и структурообразования ангидритовой матрицы и существенно изменяет морфологию кристаллов, что позволяет прогнозировать механические характеристики ангидритовых материалов.

Ключевые слова: ангидритовые вяжущие, ультрадисперсные добавки, углеродные нанотрубки, графены, микроструктура

Введение

В исследованиях [1] методами рентгенофазового, ИК-спектрального анализов и растровой электронной микроскопии было установлено, что алюмооксидные дисперсные наполнители приводят к значительному повышению механических характеристик и вместе с тем ведут к изменению структуры минеральной матрицы на основе ангидрита. Добавки принимают непосредственное участие в формировании структуры и ведут к активации процессов твердения с образованием упорядоченной более плотной мелкокристаллической структуры. Последующие испытания проводились с использованием ультра- и нанодисперсных наполнителей с анализом структуры и свойств с помощью дифференциально-термического анализа и растровой электронной микроскопии.

Данная работа является продолжением изучения роли добавок в формировании структуры и свойств композиционного материала на основе ангидрита.

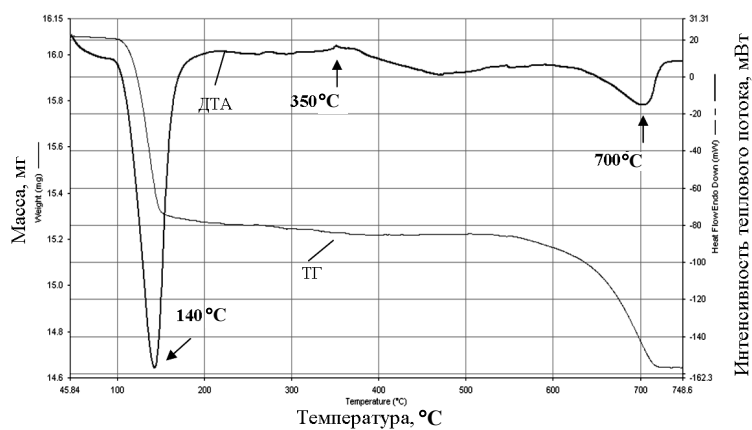
Материалы и методы

В качестве основного материала использовался молотый природный ангидрит, в качестве ультрадисперсных модифицирующих добавок – алюмохромовый катализатор, глиноземистая смесь – отходы производства, ставролит – минеральная добавка природного происхождения. В химическом составе добавок со средним размером частиц 3–5 мкм содержится значительное количество оксида алюминия. В качестве нанодисперсных добавок применялись многослойные углеродные нанотрубки фирмы GraphistrengthTM [2] и однослойные углеродные плоские наносистемы – графены [3].

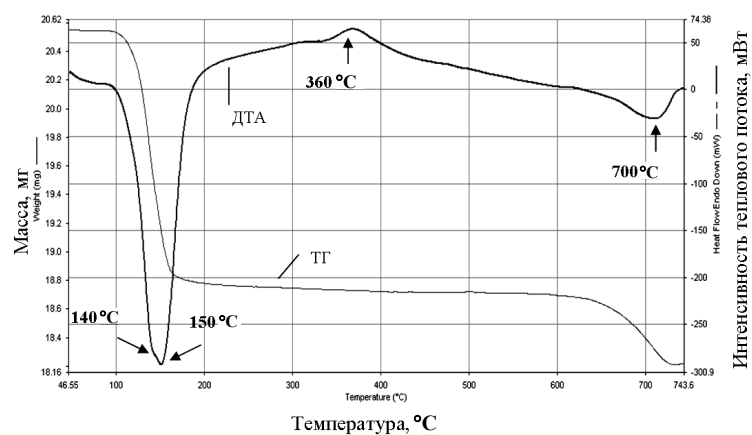
Результаты исследований

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Дифференциально-термический анализ ангидритовых композиций без добавок показал наличие большого эндотермического пика с максимумом при 140 °С, связанного с удалением кристаллизационной воды при дегидратации двухводного гипса (рис. 1, а). Вода начинает интенсивно удаляться при 100 °С, и температурный интервал 100–200 °С характеризуется значительной потерей массы образца, что можно видеть по термогравиметрической кривой.



а



б

Рис. 1. Дериватограмма минеральной матрицы на основе ангидрита:
 а – без добавок; б – с добавлением алюмохромового катализатора;
 ДТА – кривая дифференциально-термического анализа; ТГ – кривая потери массы

При нагревании до 350 °С происходит перестройка кристаллической решетки с образованием нерастворимого ангидрита, что проявляется на дериватограмме слабым экзотермическим пиком. Второй по величине эндотермический эффект при 700 °С связан с диссоциацией ангидрита на оксид кальция CaO и ангидрид SO₃. Температурный интервал 600–700 °С характеризуется значительной потерей в массе образца, что связано с удалением SO₃. Общие потери в массе испытываемой навески контрольного образца составили 9,6 %.

Масса навески с добавлением алюмохромового катализатора составила 20,5 мг (рис. 1, б). Дифференциально-термический анализ ангидритовых композиций с добавлением алюмохромового катализатора показал наличие эндотермического эффекта при 140 °С, отвечающего удалению 1,5 молекулы воды и при 150 °С удалению оставшейся воды. Дегидратация сопровождается значительной потерей в массе образца. При 360 °С появляется экзотермический пик значительной интен-

сивности, появление которого связано с повышенным содержанием двуводного гипса. При 700 °С происходит разложение ангидрита, сопровождающееся потерей массы исследуемой навески. Общие потери в массе образца с добавлением алюмохромового катализатора составили 11,4 %, тогда как в контрольных образцах потеря массы не превысила 8,2 %. При этом данные дифференциально-термического анализа позволили подтвердить интенсификацию гидратации ангидрита наличием двойного эндотермического эффекта в области температур 140–150 °С и увеличением общей потери массы при анализе опытного образца на 3,2 %, которая связана с потерей кристаллогидратной влаги из двуводного гипса.

Масса навески с добавлением глиноземистой смеси составила 16,5 мг. Эндотермический эффект с максимумом при 140 °С связан с удалением кристаллизационной воды, который сопровождается потерей в массе образца, что видно на термогравиметрической кривой. Различие на дериватограмме образца с добавлением глиноземистой смеси связано с появлением эндотермического пика с максимумом эффекта при 230 °С (рис. 2, а), который обусловлен частичным удалением воды из гидрагиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющегося в составе глиноземистой смеси согласно минералогическому составу, этот эффект сопровождается небольшой потерей массы образца на кривой ТГ. При 350 °С образуется нерастворимый ангидрит, что проявляется на дериватограмме появлением небольшого экзотермического эффекта. На дериватограмме также можно видеть смещение температурного пика при 700 °С, связанного с разложением ангидрита, в сторону меньших температур, что, вероятно, вызвано наличием в добавке значительного содержания хлорида натрия в составе глиноземистой смеси. Общие потери в массе образца составили 9 %.

Масса исследуемой навески с добавлением ставролита (рис. 2, б) составила 13,4 мг. Эндотермический пик в интервале температур 100–200 °С связан с удалением кристаллогидратной воды из гипса. Появление экзотермического эффекта при температуре 350 °С вызвано перестройкой кристаллической решетки, т. е. переходом ангидрита из одной модификации в другую. Различие на дериватограмме образца с добавлением ставролита связано с наличием эндотермического эффекта, растянутого в интервале температур 400–600 °С.

На дериватограмме образца по термогравиметрической кривой можно видеть, что масса в интервале температур 400–600 °С остается неизменной. При 700 °С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный разложением ангидрита.

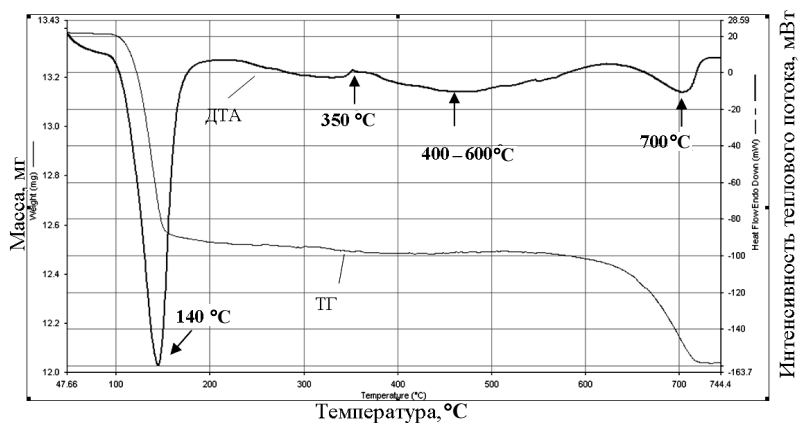
Таким образом, дифференциально-термический анализ образцов без добавки и с введением ультрадисперсных добавок (алюмохромового катализатора, глиноземистой смеси и ставролита) позволил идентифицировать в составе ангидритового материала гипс и ангидрит и подтвердить интенсификацию гидратации ангидрита при введении порошковых активаторов. Появление новых эндотермических эффектов при введении глиноземистой смеси и ставролита связано с присутствием в добавках соединений, способных претерпевать изменения при нагревании.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

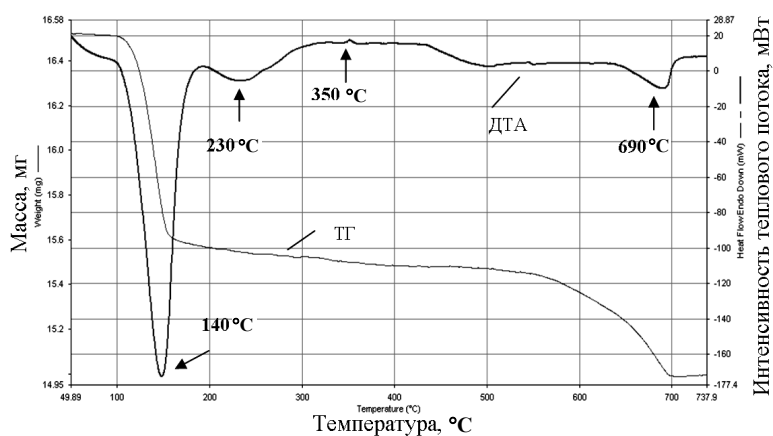
В работе [4] было показано, что при введении алюмохромового катализатора и глиноземистой смеси образуется упорядоченная структура с более плотной упаковкой кристаллов, обеспечивающей увеличение площади контактов между кристаллическими новообразованиями, что приводит к повышению прочности матрицы.

На рис. 3, а, б и в показаны микроструктуры минеральной матрицы с добавлением глиноземистой смеси при увеличении 3 000 и 5 000 раз с содержанием добавки 1 и 3 %. Можно отметить, что при 3 % образуется более плотная мелкокристалличе-

ская структура с отсутствием крупных пор в отличие от образца с содержанием 1%. Такая структура способна обладать повышенной прочностью и долговечностью.



a



b

Рис. 2. Дериватограмма минеральной матрицы на основе ангидрита:
a – с добавлением глиноземистой смеси; *b* – с добавлением ставролита;
 ДТА – кривая дифференциально-термического анализа; ТГ – кривая потери массы

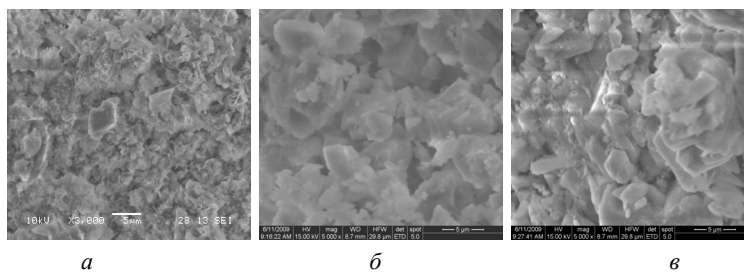


Рис. 3. Микроструктура минеральной матрицы на основе сульфата кальция с добавлением глиноземистой смеси: *a* – 1% ($\times 3\ 000$); *b* – 1% ($\times 5\ 000$); *в* – 3% ($\times 5\ 000$)

В структуре матрицы на основе сульфата кальция с добавлением алюмохромового катализатора также обнаруживаются высокодисперсные аморфные новообразования со средним размером около 100 нм (рис. 4, б и в), которые увеличивают площадь контактов как между кристаллами, так и за счет заполнения пустот между ними, что позволяет дополнительно повысить механические характеристики материала.

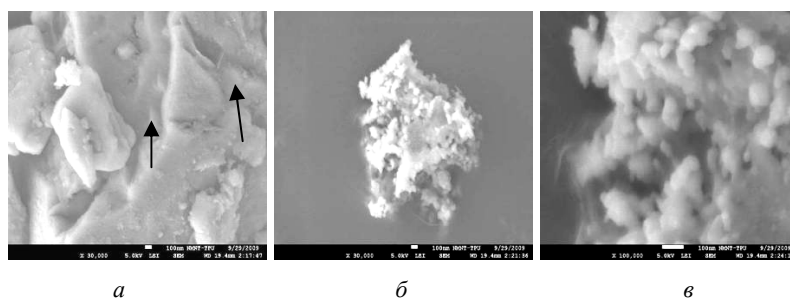


Рис. 4. Микроструктура минеральной матрицы на основе сульфата кальция с добавлением алюмохромового катализатора: а – при увеличении ($\times 30\,000$) (стрелками обозначены аморфные новообразования, заполняющие поры и пустоты); б – те же аморфные новообразования при увеличении ($\times 30\,000$); в – аморфные образования при увеличении ($\times 100\,000$)

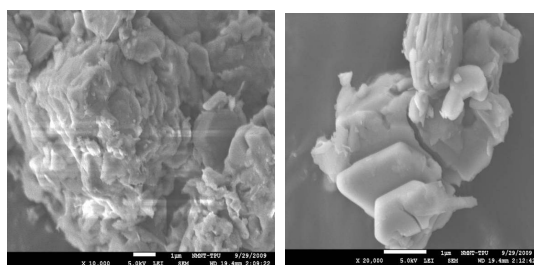


Рис. 5. Микроструктура минеральной матрицы на основе ангидрита с добавлением ставролита: а – ($\times 10\,000$); б – ($\times 20\,000$)

При добавлении ставролитового порошка (рис. 5) формируется упорядоченная мелкокристаллическая структура со слоистым напластованием кристаллов, что приводит к увеличению площади контактов между кристаллами, снижению пористости и повышению прочностных характеристик композиционного материала. Таким образом, с повышением механических характеристик ангидритовых композиций при введении модифицирующих добавок происходит формирование мелкокристаллической структуры с более плотной упаковкой кристаллов.

При использовании наноразмерных модификаторов в виде многослойных углеродных нанотрубок и углеродных плоских наносистем происходит значительное изменение структуры материала на основе ангидрита. Углеродные наноструктуры обладают физико-химической и механо-химической активностью, в силу которой они могут изменять процессы синтеза и структурообразования. Эффект от введения наноразмерных частиц выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная активная площадь раздела фаз, но и избыточная поверхностная энергия. Вследствие этого присутствие в системе наноразмерных частиц будет существенным образом менять обстановку формирования системы ангидритовой матрицы.

Вероятные процессы при взаимодействии углеродных нанопластин с сульфатом кальция были рассмотрены в рамках квантово-химического приближения ZINDO/1, реализованного в программном продукте HyperChem v.6.03 (рис. 6, а и б).

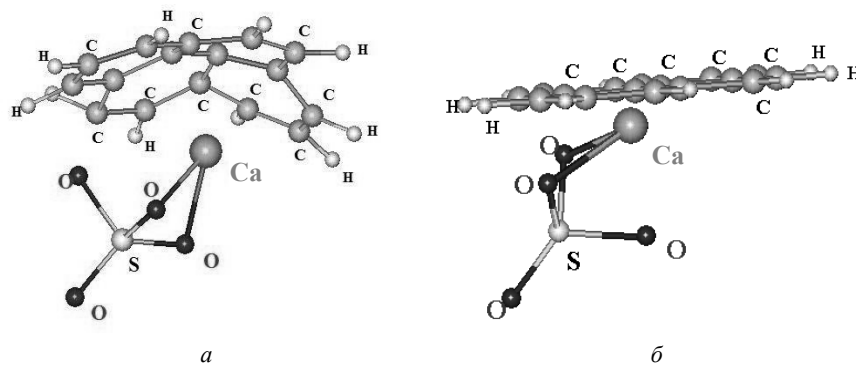


Рис. 6. Молекула сульфата кальция:

а – до оптимизации геометрии; б – после оптимизации геометрии

На рис. 7, а представлена структура ангидритовой матрицы без добавок. В этом случае формируется рыхлая структура с высокой пористостью. При введении многослойных углеродных нанотрубок в ангидритовую матрицу происходит формирование новообразований с протяженной упорядоченной морфологией и плотной упаковкой кристаллогидратов (рис. 7, б). При использовании пластинчатых наномодификаторов формируются кристаллические образования на основе двухводного гипса, имеющие плотную структуру кристаллов с ромбовидной формой (рис. 7, в).

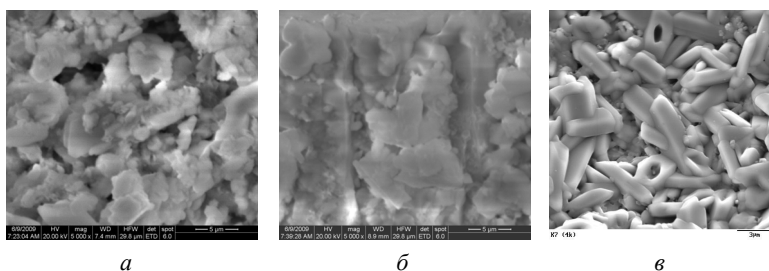


Рис. 7. Микроструктура ангидритовой матрицы:

а – без введения наномодификатора; б – с введением многослойных углеродных наноструктур;
в – с введением пластинчатых наноструктур

Возможно, формирование кристаллов таких форм происходит из аморфной фазы, образующейся при гидратации ангидрита, подложкой для которых служат углеродные модификаторы. При этом наноструктуры являются основой для кристаллогидратных новообразований, что косвенно подтверждается моделированием процессов, происходящих при взаимодействии углеродных наносистем с сульфатом кальция.

Заключение

Ультра- и нанодисперсные добавки играют роль «центров кристаллизации», по поверхности которых происходит структурирование ангидритовой матрицы с изменением морфологии материала и достижением повышения прочностных характеристик ангидритовой композиции. Кроме того, с введением наноструктур достигается дисперсное армирование гипсового камня, приводящее к дополнительному усилению ангидритовой матрицы.

Таким образом, применение ультра- и нанодисперсных модификаторов является перспективным направлением при создании материалов с повышенными характеристиками на основе ангидрита.

Список литературы

1. Токарев Ю. В., Яковлев Г. И. Структурирование ангидритовых матриц алюмосодержащими дисперсными системами // Интеллектуал. системы в пр-ве. – 2009. – № 1. – С. 181–188.
2. Industrial Production and Applications of Carbon Nanotubes / S. Bordere, J. M. Corpart, NE. El Bounia et al. URL: http://www.arkema.com/pdf/EN/products/nanotubes_carbone_graphistrength/informations_generales_sur_les_nanotubes_de_carbone.pdf (дата обращения: 11.05.2010).
3. Пат. 2169699 Российская Федерация. Способ получения углеродметаллсодержащих наноструктур / Бабушкина С. Н., Кодолов В. И., Кузнецов А. В., Николаева О. А., Яковлев Г. И. ; опубл. БИ, 2001, № 18.
4. Роль ультрадисперсных добавок в процессах гидратации ангидритового вяжущего / Ю. В. Токарев, Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин и др. // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2009. – № 5. – С. 18–20.

* * *

Yu. V. Tokarev, Senior Lecturer, Izhevsk State Technical University

I. S. Maeva, Postgraduate, Izhevsk State Technical University

G. I. Yakovlev, Doctor of Technical Sciences, Professor, Izhevsk State Technical University

G. N. Pervushin, Doctor of Technical Sciences, Professor, Izhevsk State Technical University

Modification of Composite Materials Based on Anhydrite with Super- and Nanodispersed Agents

Results of research of the anhydrite matrix structure modified with ultra- and nanodispersed filling agents are presented. Addition of super- and nanodispersed agents leads to the intensification of the hydrate- and structure formation of the anhydrite binding agent and it essentially changes morphology of crystals that allows predicting mechanical characteristics of the anhydrite materials.

Keywords: anhydrite binders, superdispersed agents, carbon nanotubes, graphenes, microstructure

Получено 06.05.10