

УДК 691.311

*Ю. В. Токарев, аспирант**Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор
Ижевский государственный технический университет***СТРУКТУРИРОВАНИЕ АНГИДРИТОВЫХ МАТРИЦ
АЛЮМОСОДЕРЖАЩИМИ ДИСПЕРСНЫМИ СИСТЕМАМИ**

Приводятся результаты исследований структуры и свойств ангидритовых композиций, модифицированных ультрадисперсными добавками природного и техногенного происхождения. Введением добавок было достигнуто повышение физико-механических характеристик ангидритовых композиций.

Для решения проблем энерго- и ресурсосбережения в строительной отрасли необходимо развитие безклинкерных вяжущих, отличающихся малой энергоемкостью. К таким относятся вяжущие на основе природного ангидрита, которые могут с успехом заменить портландцемент в некоторых областях и снизить общую долю их потребления. Ангидритовые вяжущие могут эффективно использоваться при устройстве саморазравнивающихся стяжек и оснований полов, в качестве стенового материала в малоэтажном строительстве и в качестве раствора [1, 2].

Для расширения области их применения необходимо улучшение их физико-механических характеристик, и в первую очередь необходимо повысить их прочность. Этого можно достичь ультрадисперсными добавками, введением которых возможно регулирование морфологии и размера кристаллогидратов двуводного гипса [3, 4]. Эффективность действия этих добавок будет определяться природой, размером и формой вводимых частиц [5].

Целью данной работы является изучение влияния ультрадисперсных добавок на свойства и структуру ангидритовых композиций с целью улучшения их свойств.

Добавки отличались друг от друга происхождением, химическим и гранулометрическим составом (см. табл.).

Алюмохромовый катализатор (АХК) – отход нефтехимического производства, представляющий собой высокодисперсный порошок серо-зеленого цвета, образующийся при дегидрировании изобутилена. Глиноземистая смесь (СГ) – отход металлургического производства, представляющий собой дисперсный порошок серого цвета. Ставролит – порода природного происхождения с химической формулой $Al_4Fe[Si_2O_{10}](OH)_2$, удельным весом 3,7–3,95 г/см³.

При исследовании в качестве вяжущего использовался природный ангидрит Ергачевского месторождения, молотый до фракции 80 мкм, из которого изготавливались образцы-балочки размером 40×40×160 мм с водоангидритовым отношением 0,20–0,25. Образцы выдерживались в течение 14 и 28 дней при $t = 20$ °С и относительной влажности 60 % с последующими механическими испытаниями. Для активации ангидритового вяжущего использовался сульфатный активатор. При исследовании ангидритовых вяжущих для модифицирования использовались ультрадисперсные добавки с преобладанием в химическом составе оксида алюминия Al_2O_3 .

Химический состав дисперсных добавок

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Al _{мет.}	Cr ₂ O ₃	MgO	др.
Алюмохромовый катализатор (АХК)	68,9	9,23	–	–	17,4	0,34	4,13
Смесь глиноземистая (СГ)	> 60	< 10	–	< 10	–	< 5	–
Ставролит	55,9	26,3	15,8	–	–	–	–

Известно [6], что радиус катиона Al³⁺ почти в два раза меньше радиуса катиона Ca²⁺ (0,57 Å и 1,04 соответственно), что предопределяет более высокие поляризующие свойства катиона Al³⁺ 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» [7]. Таким образом, в таком слое будет происходить интенсивная кристаллизация растворенного вещества. При этом предполагается, что поляризация молекул воды приводит к упорядочиванию структуры кристаллогидратных новообразований с последующим повышением физико-механических свойств вяжущих матриц.

Для изучения микроструктуры использовались оптический микроскоп Leica DM4000B и растровый электронный микроскоп JSM 5600 фирмы JEOL. Качественный рентгенофазовый анализ АХК, проведенный с использованием дифрактометра ДРОН-3, показал, что в минералогическом составе алюмохромового катализатора кроме кристаллической фазы α-Al₂O₃ ($d_a = 3,50; 2,57; 2,39; 2,10; 1,98; 1,75$ Å) и Cr₂O₃ ($d_a = 2,66; 1,82; 1,52; 1,28$ Å) присутствует аморфная фаза, проявляющаяся на спектре в виде «горбушки» в области $2\theta = 24–44^\circ$ (рис. 1).

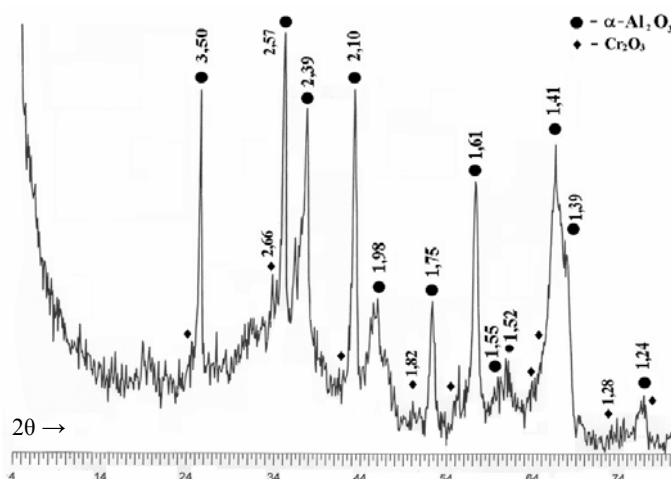


Рис. 1. Рентгеновский спектр алюмохромового катализатора

В минералогическом составе глиноземистой смеси имеются отражения, соответствующие α-Al₂O₃ ($d_a = 3,49; 2,56; 2,37; 2,09; 1,74; 1,60; 1,41; 1,37$ Å), MgO×Al₂O₃ ($d_a = 4,67; 2,43; 2,02; 1,56; 1,43; 1,32$ Å). Также имеются отражения значительной

интенсивности, соответствующие NaCl и KCl ($d_{\alpha} = 3,15; 2,82; 2,23; 1,997; 1,63; 1,28; 1,26$ Å). Также присутствует аморфная фаза, проявляющаяся на спектре в виде «горбушки» в области $2\theta = 24 - 44^{\circ}$ (рис. 2).

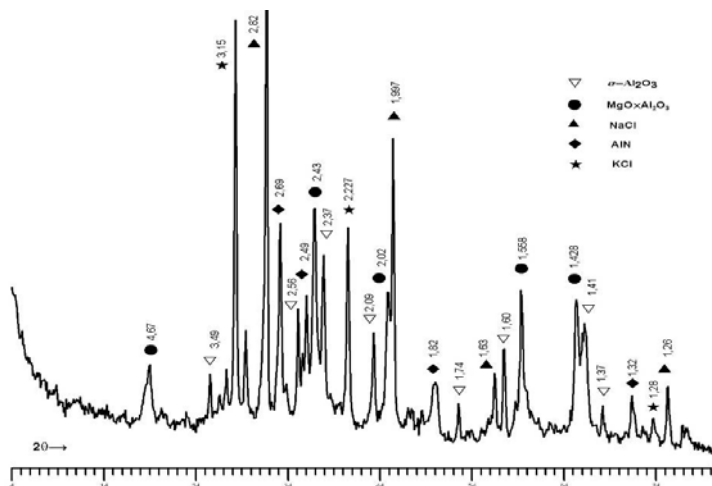


Рис. 2. Рентгеновский спектр глиноземистой смеси

Исследования микроструктуры АХК и СГ показали, что порошки представлены дисперсными частицами с размерами 3–5 мкм для алюмохромового катализатора и 2–3 мкм для СГ. Глиноземистая смесь характеризовалась более равномерным распределением частиц по размеру в отличие от частиц АХК. Ставролит перед использованием предварительно измельчался на лабораторной дисковой мельнице, затем просеивался через сито № 008.

На первом этапе исследований модифицирующие добавки вводились в количестве от 0 до 20 %. Анализ механических свойств ангидритовых вяжущих, модифицированных АХК и СГ позволяет говорить о существенном повышении прочности на сжатие исследуемых материалов (рис. 3).

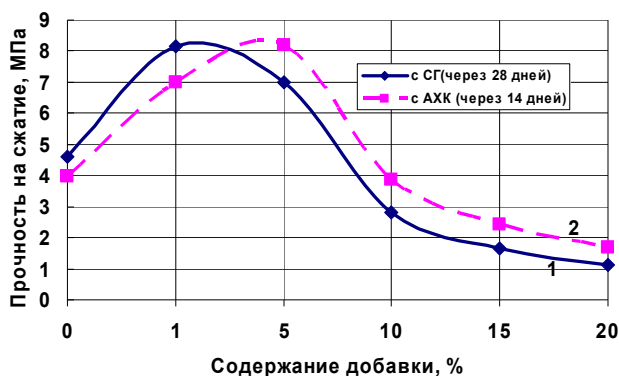


Рис. 3. Зависимость прочности ангидритовой композиции от содержания добавок: 1 – глиноземистая смесь; 2 – алюмохромовый катализатор

Так, при использовании алюмохромового катализатора происходит повышение прочности до 100 % с оптимальным содержанием добавки в интервале 1 - 5 %. При введении глиноземистой смеси, химический состав которой по содержанию Al_2O_3 отличается незначительно, но дисперсность частиц выше, установлено оптимальное содержание добавки в пределах 1 %, при этом прочность повышается до 70 %. При содержании добавок в составе вяжущего более 5 % происходит резкое снижение прочности материала.

В дальнейшем дисперсные добавки вводились в ангидритовые композиции в количестве от 0 до 5 %. На рис. 4 приводятся результаты механических испытаний ангидритовых составов с СГ и молотым ставролитом. Полученные результаты дают возможность уточнить оптимальное содержание модифицирующей добавки на основе СГ. Как видно из рис. 4 оптимальное значение добавки для СГ составляет 3 % с увеличением прочности на сжатие более чем в два раза, а для ставролита, характеризующегося значительно меньшей дисперсностью частиц, оптимальное значение соответствует 4 % с приростом прочности до 90 %. Меньший прирост прочностных характеристик образцов с добавлением молотого ставролита связан с достаточно крупными (до 80 мкм) частицами по сравнению с размерами частиц СГ.

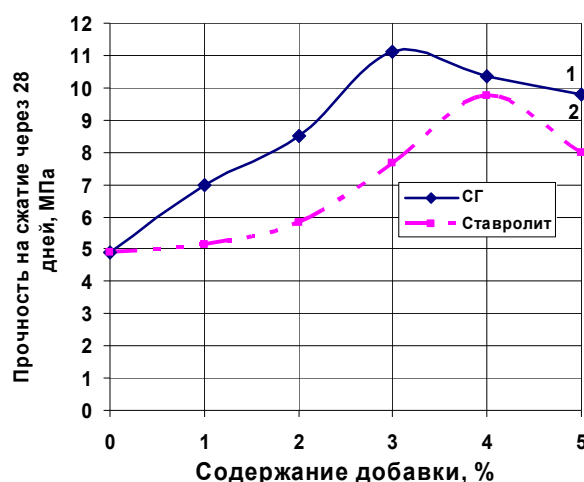


Рис. 4. Зависимость прочности ангидритовой композиции от содержания добавок:
1 – глиноземистая смесь; 2 – молотый ставролит

Результаты механических испытаний образцов с введением ультрадисперсных добавок могут быть объяснены с позиций синергетики дисперсно-наполненных композиций [8]. При введении небольших количеств добавок, содержащих оксид алюминия в ангидритовые композиции, отмечается монотонное повышение прочности материала, но при переходе через оптимальный порог в дальнейшем наблюдается резкое падение прочности ангидритовой матрицы. Эти процессы объясняются образованием структурированных оболочек вокруг вводимых дисперсных добавок, обеспечивающих ангидритовой матрице формирование повышенной плотности структуры и существенное повышение прочности. Снижение прочности при больших концентрациях добавок (для СГ более 3 %, для ставролита более 4 %) объясняется недостатком вяжущего для формирования структурированных оболо-

чек вокруг дисперсных частиц добавок. Таким образом, введение добавок, содержащих многовалентный катион Al^{3+} , способствует усилению электростатического взаимодействия между частицами [9].

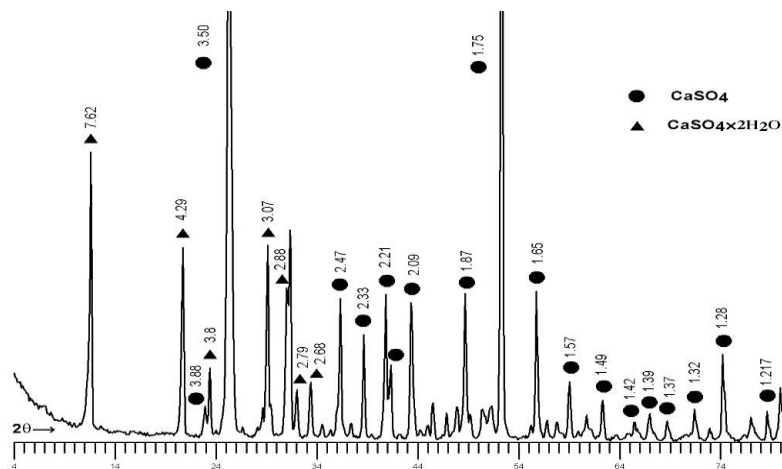


Рис. 5. Рентгеновский спектр образца без добавок

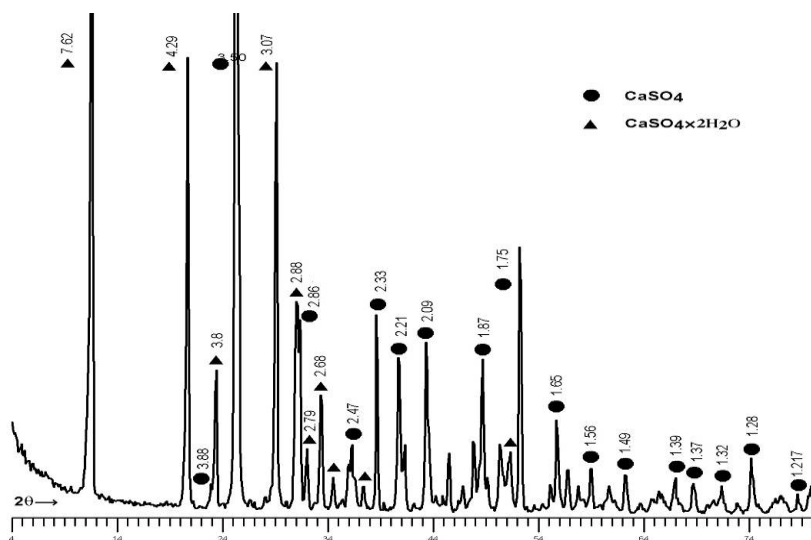


Рис. 6. Рентгеновский спектр образца с добавлением алюмохромового катализатора

Для выявления изменений в минералогическом составе образцов проводился рентгенофазовый анализ. На рис. 5 и 6 показаны, соответственно, рентгеновские спектры образца без добавок и с добавлением алюмохромового катализатора. При сравнении спектров на рис 6 можно видеть снижение интенсивности отражений ангидрита ($d_a = 3,50; 1,75 \text{ \AA}$) и увеличение отражений двуводного гипса ($d_a = 7,62; 4,29; 3,07 \text{ \AA}$). Аналогичная картина наблюдается и при введении других исследуе-

мых добавок. Это позволяет говорить об интенсификации процессов гидратации и структурообразования при введении добавок.

Образцы изучались при помощи ИК-спектрального анализа. На рис. 7 и 8 приведены ИК-спектры, соответственно, для образца без добавок и с добавлением алюмохромового катализатора. Сравнивая спектры, можно видеть, что при добавлении алюмохромового катализатора увеличивается интенсивность полосы с волновыми числами $668, 85 \text{ см}^{-1}$, соответствующая двумерному гипсу и полосы в интервале $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующая группировке SO_4^{2-} . Кроме того увеличиваются интенсивность полос, соответствующих молекулам воды ($1616,47$ и $1681,46 \text{ см}^{-1}$) и ОН-группам (3500 см^{-1}). Сопоставление полученных результатов с результатами РФА позволяет говорить о том, что происходит увеличение содержания двумерного гипса с интенсификацией процессов твердения.

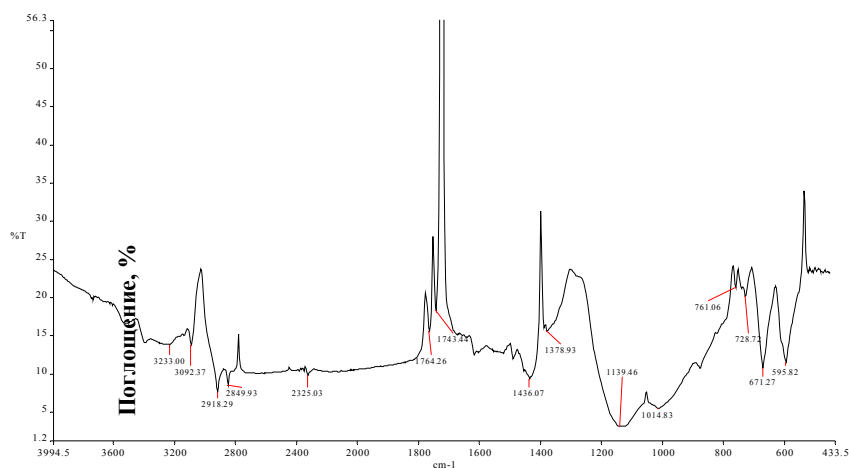


Рис. 7. ИК-спектр образца без добавок

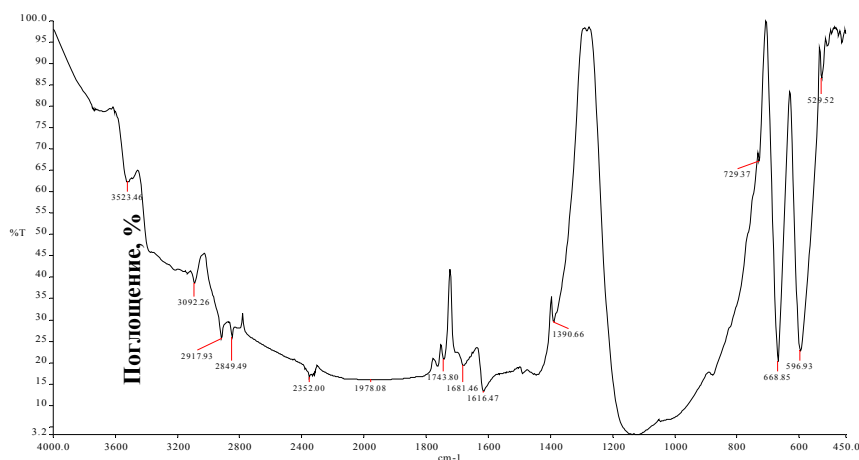


Рис. 8. ИК-спектр образца с добавлением алюмохромового катализатора

Результаты механических испытаний хорошо согласуются с результатами исследований на растровом электронном микроскопе (рис. 9). Сравнивая микроstructures ангидритовой матрицы на рис. 9, *а*, *б* *в* можно отметить, что при добавлении АХК и СГ образуется упорядоченная структура с более плотной упаковкой кристаллов, обеспечивающей увеличение площади контактов между кристаллическими новообразованиями, что приводит к повышению прочности матрицы. При добавлении глиноземистой смеси, имеющей более высокую дисперсность частиц, отмечена микроstructure, значительно отличающаяся по морфологии кристаллов от структуры, формирующейся без дисперсных добавок или с менее дисперсными добавками. В этом случае образуется структура, состоящая из кристаллогидратных новообразований повышенной дисперсности (рис. 9, *в*). Такая структура способствует возникновению меньших напряжений между кристаллами и увеличению контактов между ними.

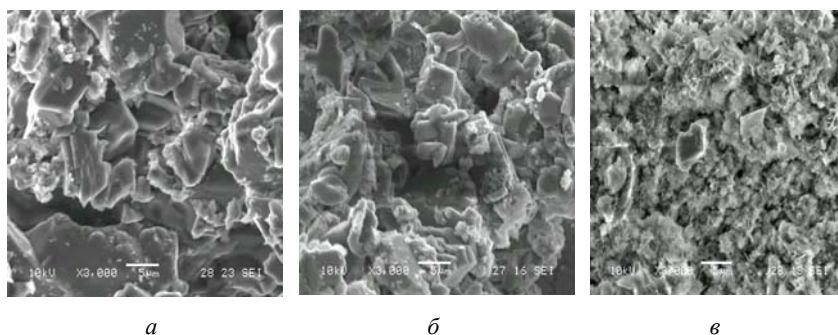


Рис. 9. Микроstructure ангидритовой матрицы: *а* – без дисперсных добавок; *б* – с алюмохромовым катализатором; *в* – с глиноземистой смесью

Таким образом, при введении дисперсных добавок с преобладанием в химическом составе оксида алюминия в интервале 1–5 % происходит интенсификация процессов гидрато- и структурообразования ангидритового вяжущего, что подтверждается результатами механических испытаний, РФА и ИК-анализа [10]. Их введением достигается упрочнение ангидритовой матрицы с повышением механических показателей до 2 и более раз в зависимости от вида добавки за счет структурирования вяжущего с образованием мелкокристаллической структуры, состоящей из новообразований, обладающих повышенной плотностью и прочностью.

Список литературы

1. Бурьянов, А. Ф. Перспективы использования гипсовых и ангидритовых вяжущих для устройства стяжек полов / А. Ф. Бурьянов, Н. А. Колкатаева // Тр. Междунар. научн.-технич. конф. «Стройкомплекс-2008». – Ижевск, 2008. – С. 160–163.
2. Будников, П. П. Ангидритовый цемент / П. П. Будников, С. П. Зорин. – М. : Промстройиздат, 1954. – 90 с.
3. Яковлев, Г. И. Структурная организация межфазных слоев при создании кристаллогидратных композиционных материалов : дис. ... д-ра техн. наук. – ПГТУ : Пермь, 2004. – 350 с.
4. Яковлев, Г. И. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, В. А. Крутиков, И. С. Макарова, Я. Керене, Х-Б. Фишер, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 70–72.
5. Литатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : Химия, 1991.

6. Краткий справочник физико-химических величин. – Изд. 8-е, перераб. / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.
7. Сычев, М. М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1974. – 160 с.
8. Бобрышев, А. Н. Синергетика дисперсно-наполненных композитов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козомазов, Р. И. Авдеев, В. И. Соломатов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.
9. Штакельберг, Д. И. Самоорганизация в дисперсных системах / Д. И. Штакельберг Сычев М. М. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
10. Токарев, Ю. В. Роль ультрадисперсных добавок в процессах гидратации ангидритового вяжущего / Ю. В. Токарев, Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Ф. Бурьянов, Я. Керене // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2009. – № 5. – С. 18–20.

УДК 681.7.062

К. В. Шишаков, кандидат физико-математических наук
Ижевский государственный технический университет

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ СКАНИРУЮЩИХ ЗЕРКАЛ

Введение

Сканирующие зеркала находят широкое применение в системах поиска объектов (целей) и наблюдения протяженных поверхностей. Примером первого направления является система установления лазерной связи между малыми КА. Примером второго направления – система съемки земной поверхности с КА LANDSAT [1, 2].

В системах съемки приемные устройства состоят из матрицы последовательно установленных линеек фотодетекторов (для работы в широком диапазоне инфракрасных длин волн, причем каждая из линеек настроена на свою длину волны принимаемого излучения). Сканирование по земной поверхности осуществляется поперек траектории полета спутника с помощью управляемого зеркала [3]. При этом различают варианты одностороннего и двухстороннего сканирования (рис. 1; их эффективные развертки можно найти в справочниках).

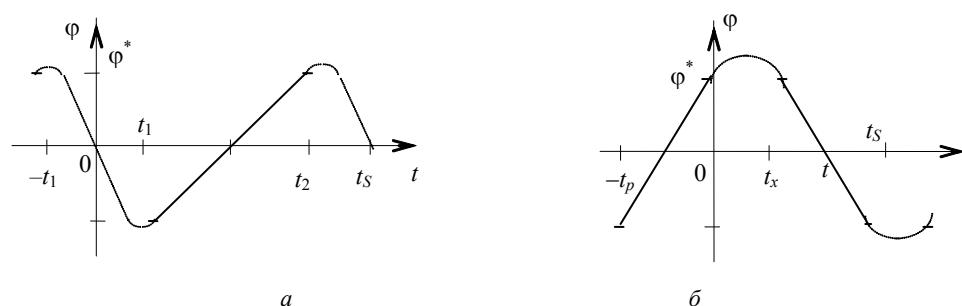


Рис. 1. Изменение угла наклона зеркал при одностороннем (а) и двухстороннем (б) сканировании (сплошные линии – рабочий ход, пунктирные – холостой)

Для реализации двухстороннего сканирования обычно требуется дополнительное зеркало, односторонне сканируемое с малой амплитудой в направлении полета. Оно устанавливается в оптическом тракте и регулирует ортогональность к направлению полета полос сканирования.