

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.553.2

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;
И. С. Полянских (Маева), кандидат технических наук, доцент;
Ю. В. Токарев, кандидат технических наук, доцент;
А. Ф. Гордина, магистрант
Ижевский государственный технический университет
имени М. Т. Калашникова

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ПЫЛИ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСИСТЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Изучено влияние углеродных наноструктур химической компании «Аркема» и ультрадисперсной металлургической пыли на свойства и структуру гипсовой матрицы при помощи механических испытаний и микроструктурного анализа.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, углеродные нанотрубки, центры кристаллизации, металлургическая пыль, микроструктура

Свойства гипсовых материалов во многом определяются состоянием и структурой матрицы. Различные добавки существенно влияют на протекание гидратации и формирование структуры минеральных вяжущих: изменяют размер и морфологию кристаллов, состояние межфазной поверхности, пористость и т. д. [1–6]. Эффективно использование нанодисперсных добавок, например углеродных наноструктур, введение которых приводит к более глубоким преобразованиям в структуре.

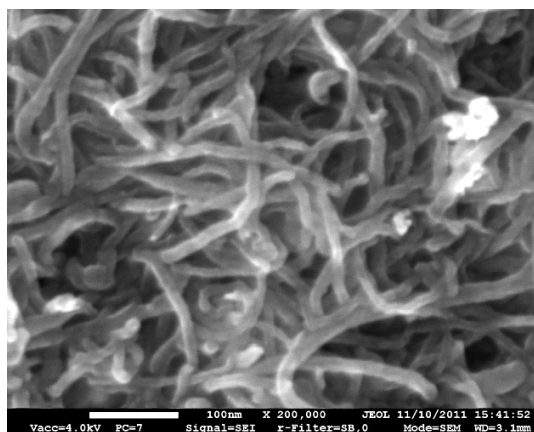
Добавки с нанометровым размером частиц обладают высокой поверхностной энергией и химической активностью и оказывают более сильное влияние на формирование структуры граничных слоев минеральных матриц. Использование наночастиц в полимерных матрицах позволяет повысить прочность до 2 раз и теплостойкость на 40–50 °С за счет заполнения структурных дефектов межфазных границ композитов, образования физических и химических связей и создания эффекта уплотнения [7]. Использование нанокремнезема в бетонах позволяет повысить прочность, стойкость к воде и коррозии за счет уменьшения пор и формирования плотной структуры [8]. При использовании углеродных нанотрубок в силикатных матрицах изменяется морфология кристаллогидратных новообразований с формированием гидросиликатов кальция повышенной основности [9]. Между тем, при совместном использовании ультра- и нанодисперсных добавок достигаются более глубокие преобразования в структуре матриц. В работе [10] нами показано, что при совместном использовании ультрадисперсной пыли и углеродных наноструктур за счет проявления синергического эффекта формируется структура с повышенной площадью контактов в межфазных поверхностях со значительным повышением механических показателей. В связи с этим нами было сделано предположение, что эффективность действия угле-

родных наноструктур увеличится при использовании активных ультрадисперсных добавок, имеющих в наличии аморфную фазу.

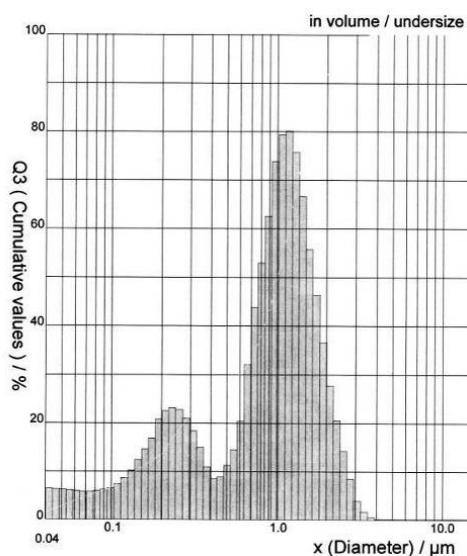
Целью данной работы являлось изучение влияния ультрадисперсной металлургической пыли и углеродных наноструктур на структуру и свойства гипсовых вяжущих.

В качестве вяжущего использовался нормально твердеющий гипс средней степени помола марки Г-4 предприятия ООО «Прикамская гипсовая компания» (Пермь), соответствующий ГОСТ 125–79. В качестве наноструктур были использованы многослойные углеродные нанотрубки на основе «Masterbatch CW2-45» французской корпорации Arkema S.A. (рис. 1, а), вводимые в виде дисперсии. Дисперсия представляет гранулированную диспергированную смесь углеродных нанотрубок (УНТ) в среде карбоксилметилцеллюлозы, содержащей 45 % многослойных углеродных нанотрубок. «Masterbatch CW2-45» при механическом перемешивании с водой превращается в дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров (рис. 1, б).

В качестве ультрадисперсной добавки использовалась металлургическая (колошниковая) пыль, образующаяся при производстве стали. Дисперсионный анализ добавки показал, что средний размер частиц представлен 20–30 мкм (рис. 2). Рентгенофазовый анализ металлургической пыли показал (рис. 3), что наибольшие по интенсивности пики на рентгенограмме соответствуют оксиду железа (II, III) ($d_\alpha = 2,98; 2,54; 2,10; 1,48 \text{ \AA}$) и гидроксиду кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ($d_\alpha = 4,93; 2,63; 1,92; 1,70 \text{ \AA}$), что свидетельствует о их значительном содержании в добавке. Также имеются отражения, соответствующие оксиду никеля (NiO) ($d_\alpha = 2,40; 2,10; 1,48 \text{ \AA}$). В качестве примесей присутствуют карбонат кальция (CaCO_3) и гидроксид хрома ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Кроме того, в составе добавки имеется аморфная фаза.



а



б

Рис. 1. Промышленные образцы углеродных нанотрубок с привитыми функциональными группами на основе карбоксиметилцеллюлозы из серии Masterbatch CW 2-45: а – общий вид; б – дисперсионный анализ углеродных нанотрубок на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid

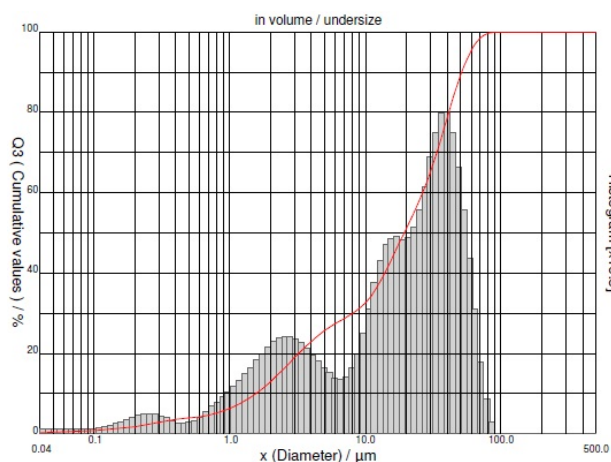


Рис. 2. Дисперсионный анализ металлургической пыли на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid

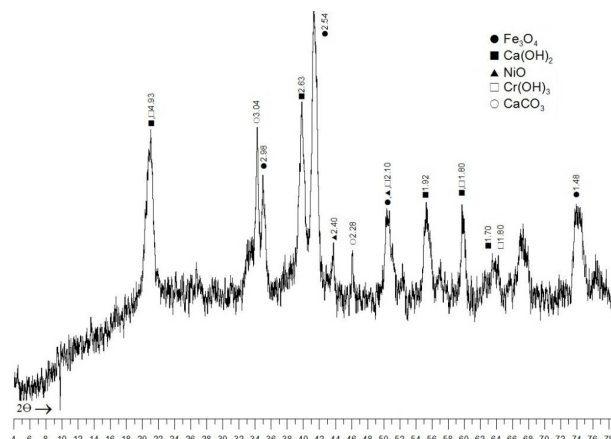


Рис. 3. Рентгеновский спектр металлургической пыли

Готовая дисперсия углеродных нанотрубок смешивалась с водой затворения и металлургической пылью и вводилась в гипсовое вяжущее, концентрация дисперсии изменялась от 0,005 до 0,01 %. Ультрадисперсная добавка вводилась в количестве от 0,1 до 0,6 %. Оптимальное количество воды было принято от массы вяжущего с целью получения гипсового теста нормальной густоты. Перемешивание компонентов проводилось вручную в течение 2–2,5 мин.

Для приготовления гипсовых образцов использовались стандартные стальные формы с размерами 40×40×160 мм. Образцы выдерживались в формах в течение 20–30 минут с последующим проведением механических испытаний на прочность. Образцы хранились при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 28 дней в условиях нормальной влажности.

Испытания образцов на прочность проводились на гидравлическом прессе ПГМ-100 с допустимой нагрузкой 100 кН и скоростью нагружения 0,5 МПа/с в соответствии с требованиями стандарта [11]. За окончательные результаты испытаний принимались средние значения, вычисленные по результатам трех успешных измерений.

Микроструктура образцов была исследована с использованием микроскопа JSM-7500F фирмы JEOL Ltd. (Япония) с использованием ускоряющего напряжения 4 кВ и максимальным увеличением до 20 000 раз. Рентгенофазовый анализ металлургической пыли проводился на дифрактометре ДРОН-2. В качестве антикатада использовался кобальт.

На рис. 4 представлены результаты механических испытаний гипсового вяжущего с добавлением углеродных нанотрубок в количестве от 0 до 0,01 % через 28 дней. Анализ результатов механических испытаний показал, что введение нанодобавки в количестве до 0,001 % способствует повышению прочности на сжатие, но при дальнейшем повышении концентрации наблюдается постепенное снижение механических показателей гипсового вяжущего. Результаты механических испытаний образцов с введением нанотрубок могут быть объяснены с позиций синергетики дисперсно-наполненных тел [12]. Нанотрубки, обладая высокой поверхностной энергией, играют

роль центров кристаллизации, по поверхности которых происходит интенсивная кристаллизация новообразований. С увеличением содержания нанотрубок увеличивается количество центров кристаллизации, что способствует большему превращению полуводного гипса в двухводный гипс и приводит к повышению прочности. Однако при превышении оптимального значения нанотрубок (больше 0,001 %) наблюдается постепенное падение прочности, что связано с дефицитом вяжущего в граничных слоях и образованием повышенной пористости структуры. Из рис. 4 можно видеть, что при содержании нанотрубок в количестве 0,001 % прочность гипсовой матрицы через 28 дней повышается до 80 %. Оптимальное значение добавки находится в интервале от 0,001 до 0,005 %.

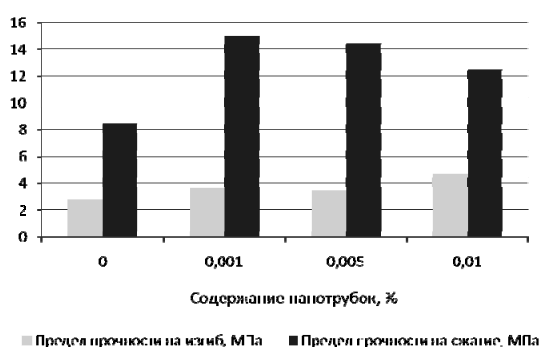


Рис. 4. Прочность гипсовой матрицы с добавлением многослойных углеродных нанотрубок

На рис. 5 представлены результаты механических испытаний гипсового вяжущего через 28 дней с добавлением металлургической пыли в количестве от 0 до 0,6 %. При использовании ультрадисперсной добавки в интервале от 0 до 0,4 не происходит каких-либо значительных изменений прочностных показателей. Вероятно, потеря модифицирующего эффекта связана с довольно крупным размером частиц вследствие их агрегирования. При содержании добавки в гипсовой матрице более 0,4 % наблюдается постепенное снижение механических показателей. Очевидно, что добавка в этом случае выступает в качестве примеси, по поверхности которой происходит ослабление гипсовой матрицы.

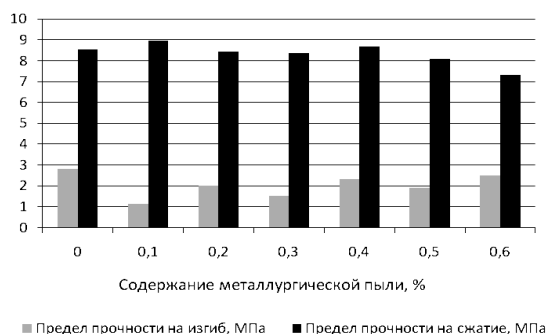


Рис. 5. Прочность гипсовой матрицы с добавлением металлургической пыли

Совместное использование металлургической пыли и углеродных нанотрубок не приводит к значительным изменениям прочностных показателей (рис. 6). Значения механических характеристик сохраняются на уровне прочностных показателей образцов с введением нанотрубок. Синергический эффект в данном случае, в отличие от предыдущих исследований [12], не проявляется, что может быть объяснено потерей модифицирующего эффекта при использовании ультрадисперсной добавки в результате увеличения размера частиц.

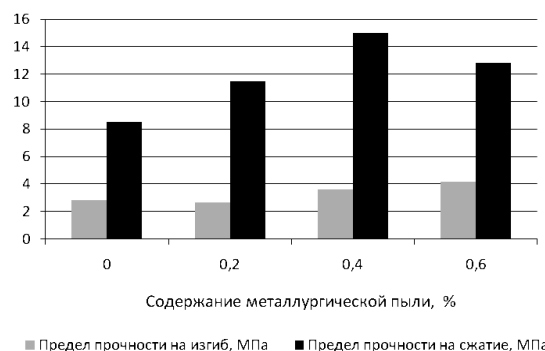


Рис. 6. Прочность гипсовой матрицы при совместном введении металлургической пыли и углеродных нанотрубок (0,005 %)

Микроструктурный анализ образцов без добавок показал (рис. 7, а), что в структуре гипсовых образцов преобладают призматические и пластинчатые кристаллы, хаотично распределенные в объеме матрицы, длиной до 15 $\mu\text{м}$, достигающие в поперечнике 1–2 $\mu\text{м}$. В этом случае образуется структура с повышенной пористостью, которая приводит к снижению механической прочности образцов. В гипсовой матрице с добавлением углеродных нанотрубок (рис. 7, б) формируется упорядоченная и однородная структура с более крупными кристаллами (длиной до 20 $\mu\text{м}$), что приводит к увеличению площади межфазной поверхности, снижению пористости и повышению физико-механических показателей.

При введении металлургической пыли (рис. 7, в) в структуре образцов преобладают призматические кристаллы различных размеров, также присутствуют блочные структуры. Совместное использование пыли и углеродных нанотрубок приводит к формированию плотной структуры, состоящей из крупных кристаллов с аморфной составляющей на их поверхности (рис. 7, г). Вероятно, при введении ультрадисперсной добавки, кроме кристаллической структуры, создаются условия для организации аморфных структур, которые формируются в межфазных слоях и дополнительно связывают кристаллогидратные образования.

Кроме того, на снимке образца с добавлением углеродных нанотрубок (рис. 7, б) мы можем видеть скомпонованную блочную структуру без микрощелей. Вероятно, нанотрубки за счет высокой поверхностной энергии формируют центры кристаллизации,

образуя при этом плотные блочные структуры. На снимке образца с добавлением колошниковой пыли и углеродных нанотрубок (рис. 7, з) мы видим напластование крупных кристаллов с плотными участками межфазной поверхности.

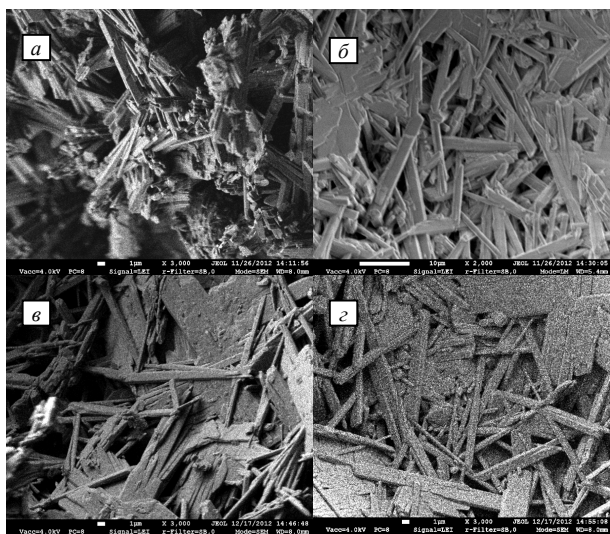


Рис. 7. Микроструктура гипсовой матрицы: а – без добавок; б – с углеродными нанотрубками; в – с металлургической пылью; г – с металлургической пылью и углеродными нанотрубками

Углеродные наноструктуры выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых происходит формирование упорядоченной структуры с блочной упаковкой кристаллов с увеличением плотности межфазной поверхности, в результате чего достигается повышение физико-механических показателей гипсовой матрицы до 80 % при оптимальном содержании добавки 0,001%. Введение активной металлургической пыли не способствует повышению физико-механических показателей, что, вероятно, связано с крупным размером частиц. Таким образом, раздельное использование углеродных наноструктур в гипсовых композициях более эффективно, чем совместное применение с ультрадисперсной добавкой.

Библиографические ссылки

1. Mahmoud, M. H. H., Rashad, M. M., Ibrahim, I. A., Abdel-Aa, E. A. Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 270, Iss. 1, Febr. 1. – Pp. 99-105.
2. Potapova, E. Increase of water resistance of the gypsum binder // Proc. of the 18th International Baustofftagung, 12-15 Sept., 2012, Weimar, Germany. – 2012. – Vol. 1. – Pp. 1007-1011.
3. Sycheva, L. I., Moreva, M. V. Influence of modification by plasticizing additives on properties of gypsum plaster // Proc. of the 18th International Baustofftagung, 12-15 Sept., 2012, Weimar, Germany. – 2012. – Vol. 1. – Pp. 994-998.
4. Chernysheva, N. V., Naryshkina, M. B. Gypsum composites based on by-product raw materials for walling // Proc. of the 5th International Gypsum Conference, 8-10 Sept. 2010, Kazan, Russia, 2010. – Pp. 110-115.
5. Waterproof gypsum bindings of low water demand for winter concreting / A. V. Ferronskaja, V. F. Korovyakov, L. D. Chumakov, S. V. Melnichenko // Building Materials. – 1992. – Nr 5. – Pp. 24-26.
6. Khaliullin, M. I., Gayfullin, A. R. Plaster mixes on the basis of the composite gypsum binding of increased water resistance of the components // News of the KSUAE. – 2010. – Nr 2. – Pp. 292-296.
7. Хозин В. Г., Низамов Р. К., Абдрахманова Л. А. Полимерные нанокомпозиты строительного назначения // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии : материалы XV академических чтений РААСН : междунар. науч.-техн. конф., 14-17 апр. 2010 г. / КазГАСУ. – Казань, 2010. – Т. 2. – С. 304-307.
8. Hela, R., Maršalová, J. Possibilities of nanotechnology in concrete // Nanotechnology for green and sustainable construction : Proceedings of the II International Conference. 1. Cairo, Egypt : Publishing House of ISTU, 2010. – Pp. 8-14.
9. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на структуру силикатного газобетона автоклавного твердения / Г. И. Яковлев, Я. Керене, И. С. Маева и др. // Интеллектуал. системы в пр-ве. – 2012. – № 2. – С. 180-186.
10. Gypsum Compositions with Ultra- and Nanodispersed Modifiers / A. F. Gordina, Yu. V. Tokarev, I. S. Maeva, Ya. Kerienè // Nanotechnology for green and sustainable construction = Нанотехнологии для экологического и долговечного строительства : proc. of the IV intern. conf., 23-27 March 2012, Cairo, Egypt : Egyptian Russian University, 2012. – Pp. 15-20.
11. ГОСТ 23789-79 (СТ СЭВ 826-77 в части методов испытаний). Вязущие гипсовые. Методы испытаний. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 8 с. – URL: <http://vsegost.com/Catalog/39/39990.shtml> (дата обращения: 06.05.2013).
12. Synergetics of disperse-filled composites / A. N. Bobryshev, V. N. Kozomazov, R. I. Avdeev et al. – Moscow : Center of Computer Technologies, 1999. – 252 p.

G.I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
 I.S. Polyanskikh (Maeva), PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
 Yu. V. Tokarev, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
 A.F. Gordina, Master's degree student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Evaluation of the influence of ultradisperse dust and carbon nanosystems on the structure and properties of gypsum binders

The influence of carbon nanostructures of the chemical company "Arkema" and ultra-disperse metallurgical dust on the properties and structure of gypsum matrix has been studied with the help of mechanical tests and microstructural analyses.

Keywords: gypsum binder, carbon nanotubes, crystallization canters, metallurgical dust, microstructure

Получено: 30.04.13