

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.553.2

А. Ф. Гордина, аспирант
И. С. Полянских, кандидат технических наук, доцент
Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор
Д. С. Добровольский, магистрант
М. Р. Бекмансуров, магистрант
Ю. Н. Кучина, аспирант
ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

ГИПСОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ТОНКОДИСПЕРСНЫМИ ТЕХНОГЕННЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Изучено влияние метакаолина, извести и многослойных углеродных наноструктур на физико-механические свойства и структуру гипсовой матрицы. Приведены результаты механических испытаний, проанализированы спектры дифференциально-сканирующей калориметрии и снимки микроструктуры композиционных материалов.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, метакаолин, известь, наноструктуры.

Введение

В современных условиях нарастающей экологической напряженности проблема рационального использования и эффективного сохранения природных ресурсов становится одной из важнейшей задач. Важную роль в утилизации вторичных сырьевых ресурсов играет строительство и производство строительных материалов. Для улучшения их физико-технических характеристик в состав композиционных материалов вводят разнообразные промышленные отходы и побочные продукты: металлургические шлаки, бокситовые и другие шламы, отходы горно-обогатительных комбинатов (ГОК), золу и золошлаковые отходы ТЭС, отходы углеобогащения, вторичные полимеры, продукты переработки древесины и др.

Решение задач по жилищному и другим видам строительства требует создания и широкого применения новых материалов и технологий с высокой экономичностью и малой энергоемкостью производства, не отличающихся по показателям качества от существующих аналогов. К таким материалам относятся гипсовые вяжущие. Однако им присущ ряд недостатков – это низкая водостойкость, ползучесть под нагрузкой, недостаточная морозостойкость [1]. Данные проблемы можно решить использованием композиций на основе сульфата кальция, модифицированных техногенными ультрадисперсными добавками совместно с нанодисперсными системами.

Известны различные способы повышения прочностных характеристик и водостойкости гипсовых вяжущих за счет введения добавок различной дисперсности [2, 3].

Введение в состав гипсового вяжущего комплексных добавок, включающих 6–30 % гранулированного доменного шлака и 2–10 % извести, привело к повышению параметров водостойкости, данные исследования были проведены Гайсинским [4] и Копелянским [5] за счет уплотнения структуры гипсового камня нерастворимыми продуктами гидратации.

Исследователи [6–8] доказали эффективность модификации гипсовых вяжущих отходами мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (отходы ММС) и отсевами дробления кварцитового песчаника при введении портландцемента. Разработанные композиции характеризуются прочностью на сжатие до 30 МПа и коэффициентом размягчения до 0,8.

Рядом ученых [9–11] были разработаны водостойкие гипсовые материалы с применением отходов металлургической промышленности – молотых доменных гранулированных шлаков совместно с известью и активными минеральными добавками. Также была предложена комплексная гидравлическая добавка [12], содержащая керамзитовую пыль, молотые доменные шлаки, известь и суперпластификатор, при введении которой достигается формирование плотной, прочной и водостойкой структуры искусственного камня.

Исследования свойств и структуры гипсового камня при введении извести и наноструктур [13] показали эффективность данного модификатора, который приводит к повышению технических характеристик вяжущего.

Таким образом, анализируя приведенные выше исследования, направленные на повышение физико-технических параметров композиционных гипсовых материалов, можно сделать вывод, что одним из перспективных направлений в данной области является модификация гипсовых матриц техногенными тонкодисперсными системами.

Материалы и методы исследований

В качестве вяжущего использовался нормально твердеющий гипс средней степени помола марки Г-4 предприятия ООО «Прикамская гипсовая компания» (г. Пермь), соответствующий ГОСТ 125–79.

В качестве ультрадисперсной добавки использовался метакаолин и известь. В исследованиях использовался метакаолин компании «СИНЕРГО», г. Магнитогорск, со средним размером частиц 50 мкм (рис. 1,

а), состоящий из смеси аморфного глинозема и кремнезема практически в равных количествах: массовая доля Al_2O_3 составляет от 39 до 44 %, SiO_2 – от 53 до 55 %. Частицы метакаолина имеют пластинчатую форму с высокой удельной поверхностью (рис. 1, б).

В качестве нанодисперсной добавки применялись многослойные углеродные нанотрубки Graphis-

trengthTM [14] фирмы Arkema, которые состоят из 10–15 слоев с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм. Многослойные углеродные нанотрубки на основе «Masterbatch CW2-45» диспергировались в воде при введении карбоксилметилцеллюлозы.

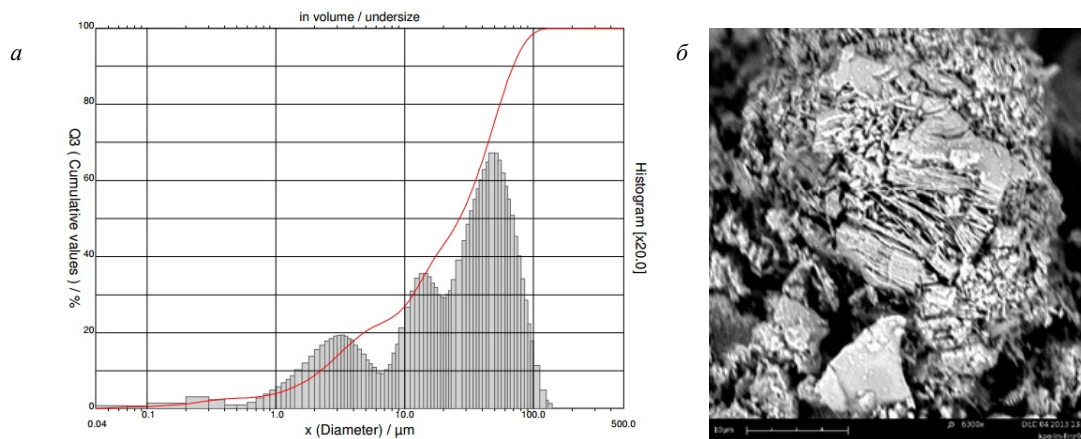


Рис. 1. Дисперсионный анализ метакаолина (а); микроструктура добавки (б)

Для приготовления гипсовых образцов использовались стандартные стальные формы с размерами $40 \times 40 \times 160$ мм. Гипсовые образцы выдерживались в формах в течение 20–30 мин. с последующим проведением механических испытаний на прочность. Образцы хранились при температуре $T = 20$ °С в течение 7 и 14 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 [15]. За окончательные результаты испытаний принимались средние значения, вычисленные по результатам трех успешных измерений.

Микроструктура образцов была исследована с использованием микроскопов Phenom G2 Pure и JSM 7500 F фирмы «JEOL» с использованием ускоряющего напряжения 4 кВ и максимальным увеличением до 20000 раз. Также проводилась дифференциально-сканирующая калориметрия на приборе DSC/TGA-1 компании Mettler Toledo, съемка производилась в диапазоне температур 60–1100 °С при скорости нагрева образца 10 °С/мин.

Результаты и обсуждения

Физико-механические испытания

Результаты физико-механических исследований образцов гипсового камня (возраст которых составляет 14 суток твердения в нормальных условиях) показали, что введение метакаолина в состав вяжущего позволяет повысить прочностные показатели материалов на сжатие и изгиб на 60,6 и 39,2 % соответственно, в сравнении с контрольным образцом. По графику (рис. 2) видим, что оптимальное процентное содержание добавки в гипсовом вяжущем составляет 10 %. Составы, содержащие метакаолин, превосходят по прочностным показателям контрольные составы гип-

сового камня без наполнителей, а также существенно возрастает средняя плотность, снижается пористость. Вероятно, это вызвано интенсификацией процессов формирования новообразований, благодаря чему организуется более плотная и прочная структура.

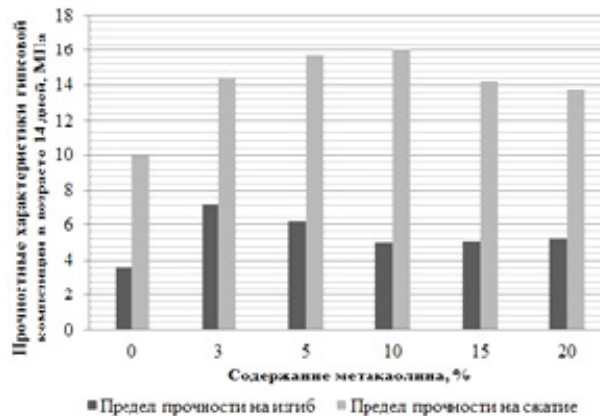


Рис. 2. Прочностные показатели гипсового вяжущего при введении метакаолина

Для исследуемых гипсовых композиций были определены характеристики водостойкости: водопоглощение и коэффициент размягчения. Водопоглощение материалов изменяется незначительно и для контрольного образца составляет 31,9 %, для модифицированных образцов: при введении 10 % метакаолина – 25,63 %. Коэффициент размягчения гипсового камня становится незначительно меньше с увеличением содержания ультрадисперсных добавок и составляет для контрольного образца 0,4, при введении 10 % метакаолина – 0,35.

С целью повышения эффективности использования метакаолина как модификатора структуры

и свойств гипсового камня использовали гипсовую композицию, включающую известь. Установлено, что при оптимальном содержании извести и наноструктур можно повысить прочность и водостойкость гипсовой матрицы, согласно исследованиям [16]. Поэтому были

проведены лабораторные испытания физико-технических и физико-химических свойств гипсового композита с содержанием метакаолина (0–20 %), извести (2 %) и углеродных наноструктур (0,01 %). В ходе опытов получены следующие результаты (рис. 3).

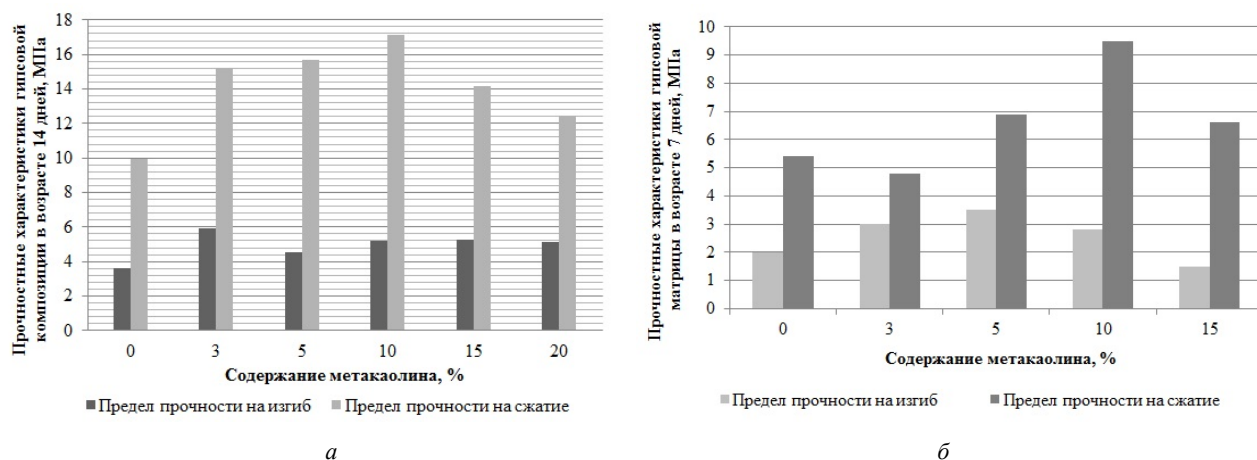


Рис. 3. Зависимость прочности гипсового вяжущего: при введении извести (2 %) и метакаолина на 14 дней (а), при совместном введении наноструктур (0,01 %), извести (2 %) и метакаолина на 7-е сутки (б)

При совместном введении в состав гипсового вяжущего активных тонкодисперсных добавок извести и метакаолина увеличиваются прочностные показатели матрицы. Рост предела прочности на сжатие и изгиб при оптимальной концентрации добавок (извести – 2 %, метакаолина – 10 %) через 14 дней – 71,9 и 44,4 % в сравнении с контрольным образцом, при совместном введении ультра- и нанодисперсных добавок через 7 дней – 75,9 и 75,0 %.

Таким образом, совместное введение ультра- и нанодисперсных модификаторов, обладающих значительной поверхностной энергией, способствует проявлению синергетического эффекта, приводящего к глубоким изменениям в структуре гипсовой матрицы.

Исследование структуры и состава композиционных материалов

Для объяснения полученных результатов физико-механических исследований были проведены физико-химические исследования образцов композиций на основе сульфата кальция при оптимальном содержании техногенных добавок.

На дериватограммах образцов (рис. 4) можно увидеть двойной эндотермический эффект в интервале температур от 100 до 200 °С, отвечающий за удаление кристаллизационной воды (1,5H₂O), экзотермический эффект при 350–450 °С, связанный с перестройкой кристаллической решетки ангидрита (CaSO₄), и эндотермический пик при температурах 700–800 °С, отвечающий за разложение карбоната кальция (CaCO₃).

Результаты ДСК-анализа (рис. 4) гипсового вяжущего при совместном и раздельном введении добавок свидетельствуют о смещении температурных эффектов в сторону больших температур в сравнении с контрольным составом. При этом потеря мас-

сы, связанная с удалением кристаллизационной воды, для контрольного состава больше и составила 18,4 %, а для модифицированных составов: при добавлении 2 % извести – 17,8 %, при введении 10 % метакаолина – 16,7 %, при введении извести и метакаолина – 17,2 %, при совместном введении ультра- и нанодисперсных добавок – 16,7 %. Это свидетельствует об ухудшении условий для гидратации гипса и формирования двуhydrата сульфата кальция. В то же время при введении извести в состав гипсовой матрицы образуется больше карбоната кальция вследствие взаимодействия гидроксида кальция с углекислым газом, что отражается на спектрах. Потеря массы при температурах 700–800 °С для контрольного состава составила 1,2 %, при введении извести – 1,8 %, при введении извести и метакаолина добавок – 1,5 %, при совместном введении тонкодисперсных добавок – 2,9 %, однако при введении только метакаолина в состав гипса происходит снижение содержания карбоната кальция до 0,76 %. Возможно, это способствует снижению водопоглощения гипсового камня при совместном введении добавок, поскольку карбонат кальция мало растворяется в воде и откладывается в порах, образуя более плотную структуру гипсовой матрицы. Экзотермический эффект при температуре 1020 °С связан с перекристаллизацией метакаолина и формированием муллита.

Таким образом, результат ДСК-анализа подтверждает эффективность модификации гипсового вяжущего шлаковыми добавками.

Микроструктура композиций на основе сульфата кальция

Известно, что прочность материала определяется не только количеством кристаллогидратов, но и прочностью и количеством контактов между ними [17].

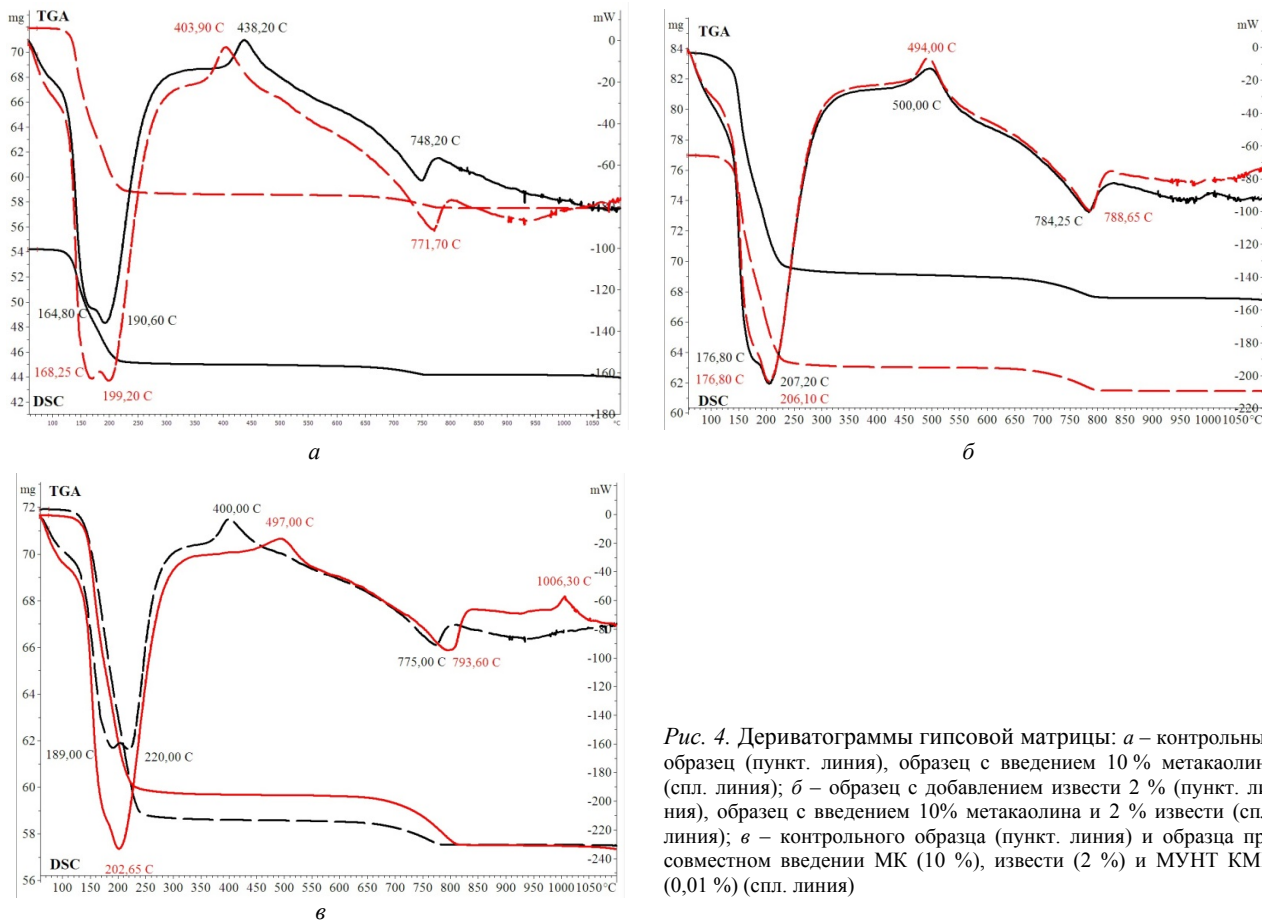


Рис. 4. Дериватограммы гипсовой матрицы: а – контрольный образец (пункт. линия), образец с введением 10 % метакаолина (спл. линия); б – образец с добавлением извести 2 % (пункт. линия), образец с введением 10% метакаолина и 2 % извести (спл. линия); в – контрольного образца (пункт. линия) и образца при совместном введении МК (10 %), извести (2 %) и МУНТ КМЦ (0,01 %) (спл. линия)

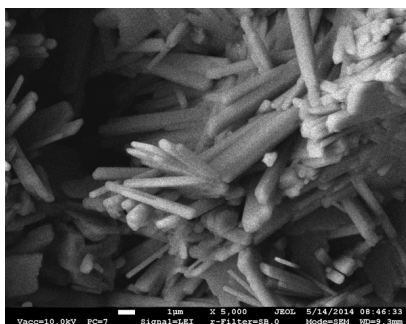
Микроструктурный анализ образцов без добавок показал (рис. 5, а), что в структуре гипсовых образцов преобладают призматические кристаллы, хаотично распределенные в объеме матрицы, длиной до 10 мкм, достигающие в поперечнике 1 мкм. В этом случае образуется структура с повышенной пористостью, приводящая к снижению механической прочности образцов.

При введении метакаолина (рис. 5, а) преобладает пластинчатая форма кристаллов, которые образуют обширные участки срастания. При совместном введении добавок извести и метакаолина в состав композиции (рис. 6, а) уменьшается размер кристаллов двуводного гипса, одновременно с этим создаются условия для формирования аморфной фазы.

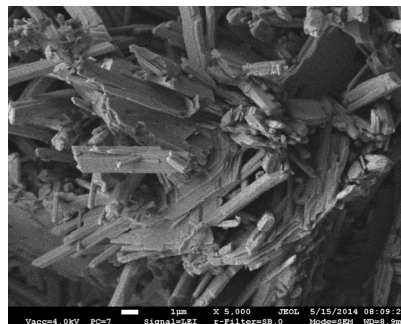
При совместном введении в гипсовое вяжущее тонкодисперсных добавок, включающих известь, ме-

такаолин и углеродные нанотрубки, формируется матрица, сложенная из игольчатых и пластинчатых кристаллов различного размера. При этом кристаллогидраты гипса покрыты на границе контакта аморфной фазой, которая дополнительно связывает и уплотняет структуру гипсовой композиции (рис. 6, б).

Таким образом, введение в состав гипсового вяжущего извести, метакаолина и углеродных нанотрубок, как совместно, так и по отдельности, приводит к изменению структуры матрицы, формированию крупных кристаллов, которые дополнительно связаны аморфной составляющей, которая уменьшает доступ воды к кристаллам гипса, способствуя повышению плотности гипсового камня, приводя к снижению пористости и увеличению механической прочности материала.



а



б

Рис. 5. Микроструктура гипсовой матрицы: а – без добавок; б – с метакаолином

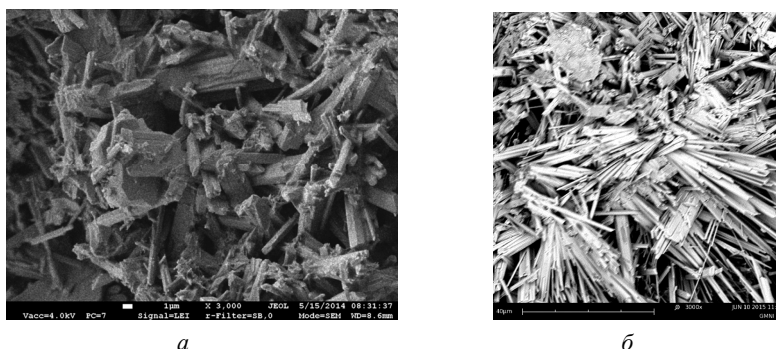


Рис. 6. Микроструктура гипсовой матрицы: а – при введении извести (2 %) и метакаолина (10 %); б – при совместном введении извести (2 %), метакаолина (10 %) и наноструктур 0,01 %

Заключение

При совместном введении добавок различной дисперсности в гипсовую матрицу создаются благоприятные условия для гидрато- и структурообразования. В то же время достигается увеличение прочностных характеристик гипсового камня до 60 % при введении метакаолина, до 71,9 % при введении метакаолина и извести, до 75 % при совместном введении ультра- и нанодисперсных добавок. Эффект возникает вследствие того, что добавки стимулируют процессы структурирования матрицы на основе сульфата кальция. Идет изменение морфологии, размеров кристаллов и увеличение площади межфазной поверхности, что обеспечивает повышение механических показателей за счет формирования плотной структуры гипсовой матрицы.

Библиографические ссылки

1. Шишкин А. В., Сементовский Ю. В. Минеральное сырье. Гипс и ангидрит : [справочник]. – М. : М. Геоинформмарк, 1998. – 23 с.
2. Ферронская А. В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) : справочник – М. : Издательство АСВ, 2004. – 488 с.
3. Коровяков В. Ф. Перспективы применения водостойких гипсовых вяжущих в современном строительстве // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий : материалы Всероссийского семинара, Москва, 22–23 апреля 2002 г. – М., 2002. – С. 51–56.
4. Гайсинский И. Е. Технология товарных растворов. – М. : Стройиздат, 1949. – 42 с.
5. Копелянский Г. Д. Стойкость гипсовых вяжущих против влажностных влияний при нормативных и повышенных температурах // Сб. тр. Росгипса, 1947. – Вып. 4. – С. 21–32.
6. Лесовик В. С., Чернышева Н. В. Формирование структуры гипсовых композитов с учетом происхождения

- сырья // 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. – Weimar, 2012. – S. 1117–1125.
7. Lessowik W. S., Tschernyschewa N. W. Zusammengesetzte Gips binde mittel unter Anwendung vom technogenen Rohstoff. 1.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference. 30–31 Marz 2011. S. 407–416.
8. Lesovik V., Fischer H.-B., Tschernyschova N. Gipskompositeim System ‘Mensch – Werkstoff – Lebensraum‘: 2.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference. 26-27 Marz 2014. S. 39–44.
9. Будников П. П. Гипс, его исследование и применение. – М. : Госстройиздат, 1943. – 373 с.
10. Булычев Г. Г. Смешанные гипсы. Производство и применение в строительстве. – М., 1952. – 134 с.
11. Волженский А. В., Роговой В. И., Стамбулко В. И. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие. – М. : Государственное изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960. – 168 с.
12. Халиуллин М. И., Гайфуллин А. Р. Штукатурные сухие смеси на основе композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости компонентов // Известия КазГАСУ. – 2010. – № 2. – С. 292–296.
13. Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью / А. Ф. Гордина, Ю. В. Токарев, Г. И. Яковлев, Я. Керене, Э. Спудулис // Строительные материалы. – 2013. – № 2. – С. 34–38.
14. 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. – URL: <http://www.graphistrength.com>.
15. Ibid.
16. Будников П. П. Гипс, его исследование и применение. 373 с.
17. Халиуллин М. И., Гайфуллин А. Р. Штукатурные сухие смеси на основе композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости компонентов. С. 292–296.

Gordina A. F., Post-graduate, Kalashnikov ISTU
 Polyanskikh I. S., PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov ISTU
 Yakovlev G. I., DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU
 Dobrovolsky D. S., Master’s degree student, Kalashnikov ISTU
 Bekmansurov M. R., Master’s degree student, Kalashnikov ISTU
 Kuchina Yu. N., Post-graduate, Kalashnikov ISTU

Gypsum compositions with finely divided technogenic modifiers

The paper studies the influence of metakaolin, lime and multilayer carbon nanostructures on physical and mechanical properties and structure of the gypsum matrix. The results of mechanical tests are given, the spectra of differential scanning calorimetry and images of composite materials microstructure are analyzed.

Keywords: gypsum binder, metakaolin, limestone, nanostructures.

Получено: 13.10.15