



УДК 691.553.3

**Ю.В. Токарев** – аспирант

**Г.И. Яковлев** – доктор технических наук, профессор

**Ижевский государственный технический университет (ИжГТУ)**

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ АНГИДРИТОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ

### АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты исследований структуры и свойств ангидритовых композиций, модифицированных ультрадисперсными добавками природного и техногенного происхождения.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Ангидритовые композиции, модифицирование, ультрадисперсные добавки, оксид алюминия, мелкокристаллическая структура.

**Y.V. Tokarev** – post-graduate student

**G.I. Jakovlev** – doctor of technical sciences, professor

**Izhevsk State Technical University (IzhSTU)**

## MODIFICATION OF ANHYDRITE COMPOSITIONS BY ALUMCONTAINING ULTRAFINE ADDITIVES

### ABSTRACT

The research results on structure and properties of anhydrite compositions modified by ultrafine additives of natural and technogenic origin are stated.

**KEYWORDS:** Anhydrite compositions, modification, ultrafine additives, alumina, fine-grained structure.

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 (таб.).

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/см<sup>3</sup>.

При исследовании в качестве вяжущего использовался природный ангидрит Ергачевского месторождения, молотый до фракции 80 мкм, из которого изготавливались образцы-балочки размером 40x40x160 мм с водо-ангидритовым 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

Химический состав дисперсных добавок

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>мет.</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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	–	–	–	–

использовались ультрадисперсные добавки с преобладанием в химическом составе оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Известно [6], что радиус катиона Al<sup>3+</sup> почти в два раза меньше радиуса катиона Ca<sup>2+</sup> (0,57 Е и 1,04 соответственно), что предопределяет более высокие поляризующие свойства катиона Al<sup>3+</sup> 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 DM4000В 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 б-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>0</sub> = 3,50; 2,57; 2,39; 2,10; 1,98; 1,75 Е) и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>0</sub> = 2,66; 1,82; 1,52; 1,28 Е), присутствует аморфная фаза, проявляющаяся на спектре в виде «горбушки» в области 2θ = 24–44° (рис. 1).

В минералогическом составе глиноземистой смеси имеются отражения, соответствующие б-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>0</sub> = 3,49; 2,56; 2,37; 2,09; 1,74; 1,60; 1,41; 1,37 Е), MgO·xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>0</sub> = 4,67; 2,43; 2,02; 1,56; 1,43; 1,32 Е). Также имеются отражения значительной интенсивности, соответствующие NaCl и KCl (d<sub>0</sub> = 3,15; 2,82; 2,23; 1,997; 1,63; 1,28; 1,26 Е). Также присутствует аморфная фаза, проявляющаяся на спектре в виде «горбушки» в области 2θ = 24–44° (рис. 2).

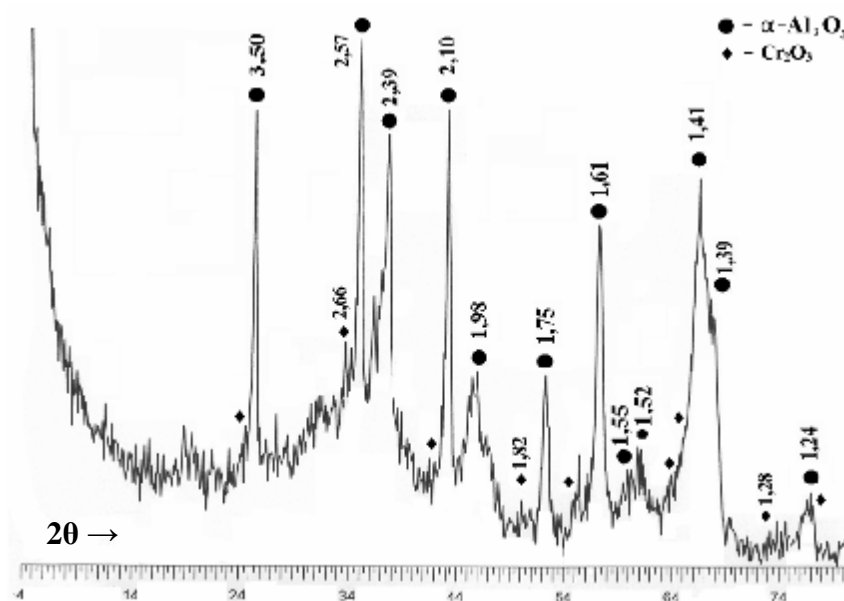


Рис. 1. Рентгеновский спектр алюмохромового катализатора

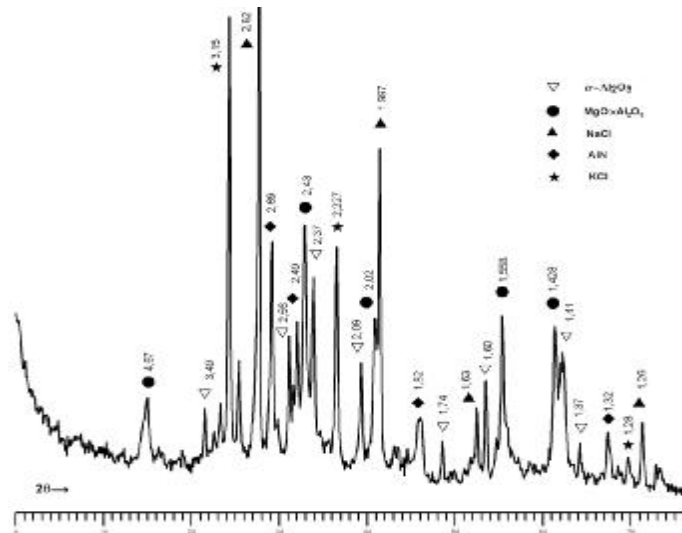


Рис. 2. Рентгеновский спектр глиноземистой смеси



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

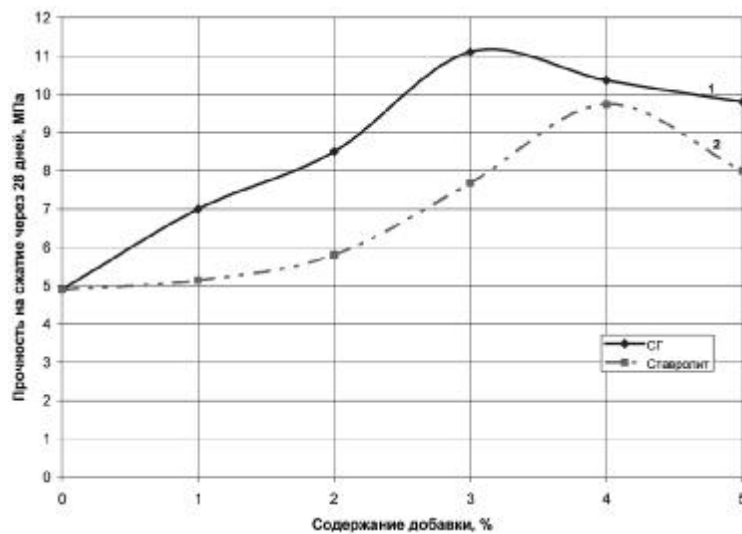


Рис. 4. Зависимость прочности ангидритовой композиции от содержания добавок: 1 – глиноземистая смесь, 2 – молотый ставролит

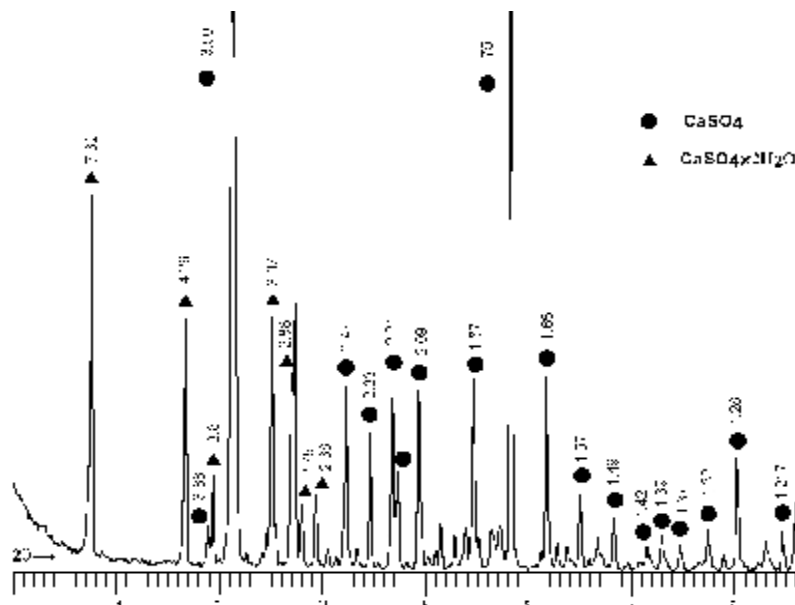


Рис. 5. Рентгеновский спектр образца без добавок

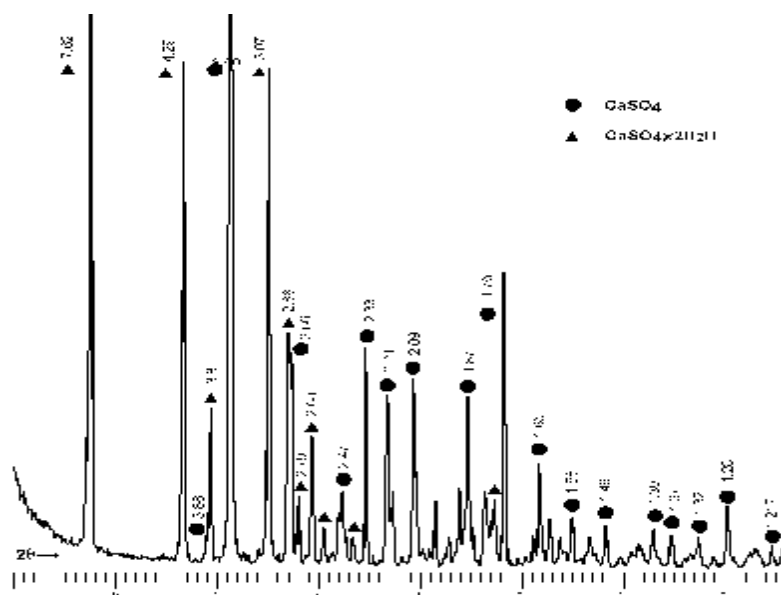


Рис. 6. Рентгеновский спектр образца с добавлением алюмохромового катализатора

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). 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.

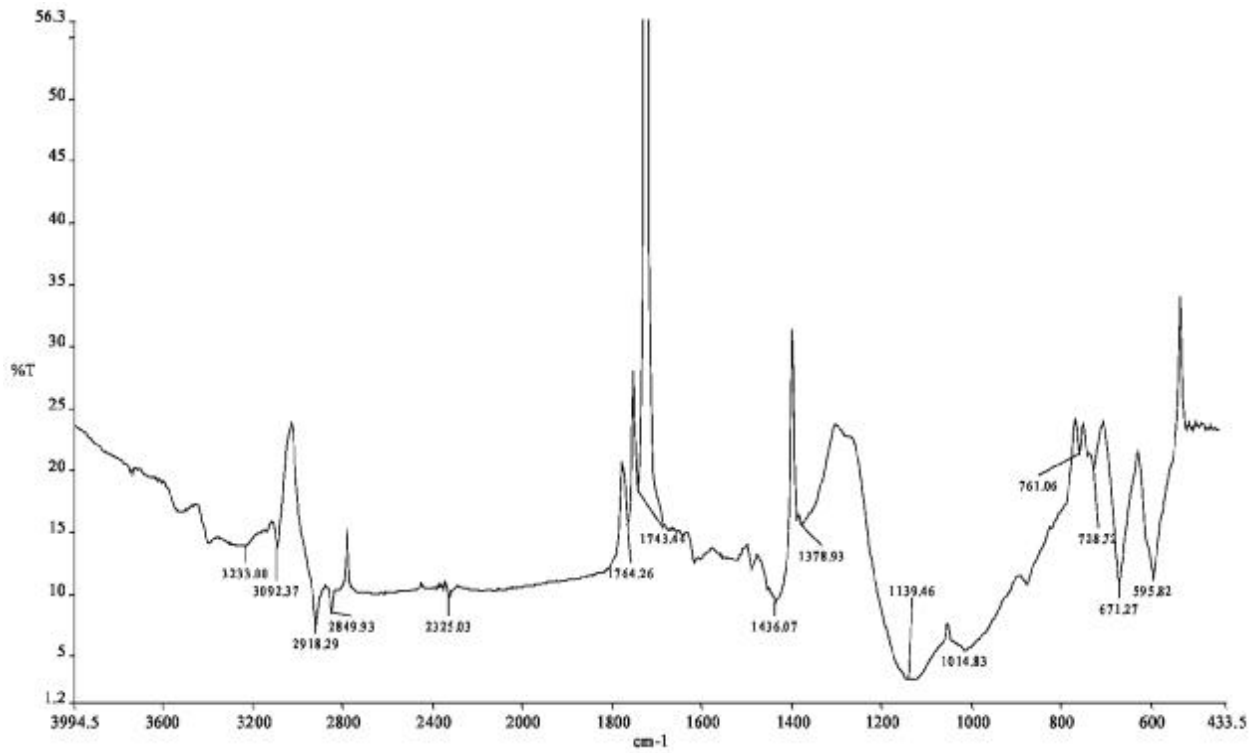


Рис. 7. ИК-спектр образца без добавок

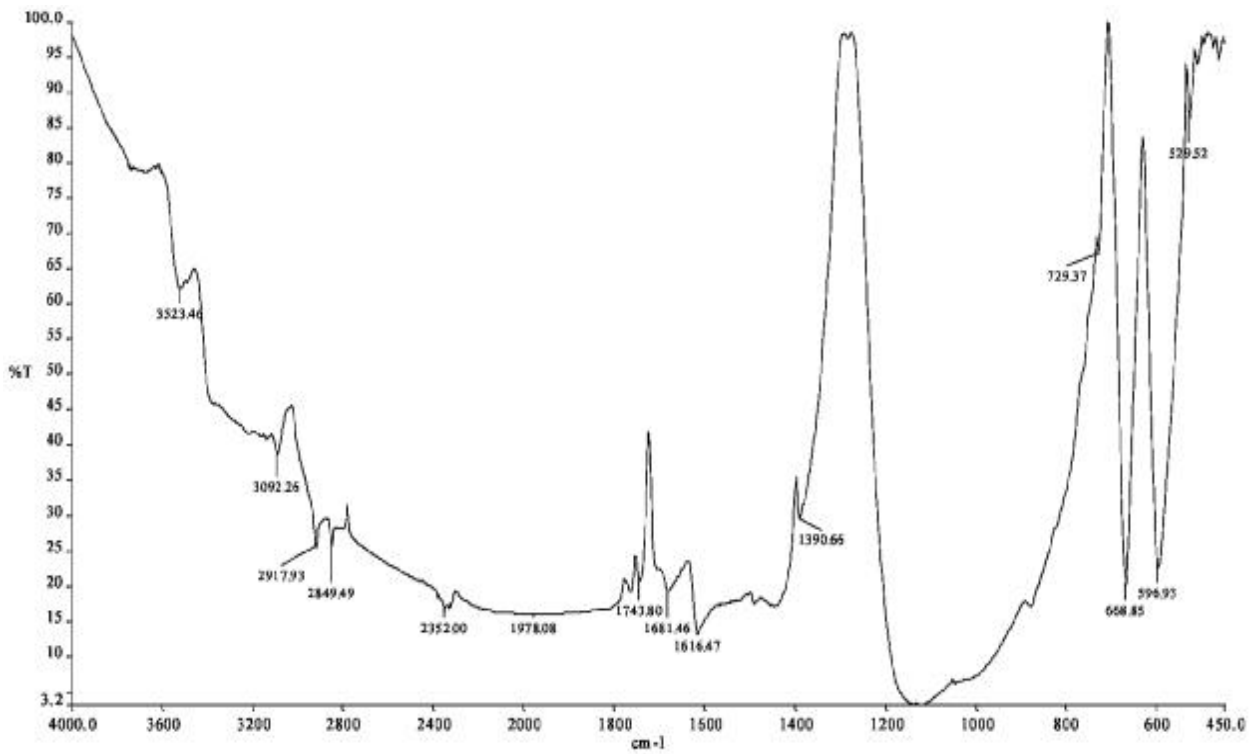


Рис. 8. ИК-спектр образца с добавлением алюмохромового катализатора

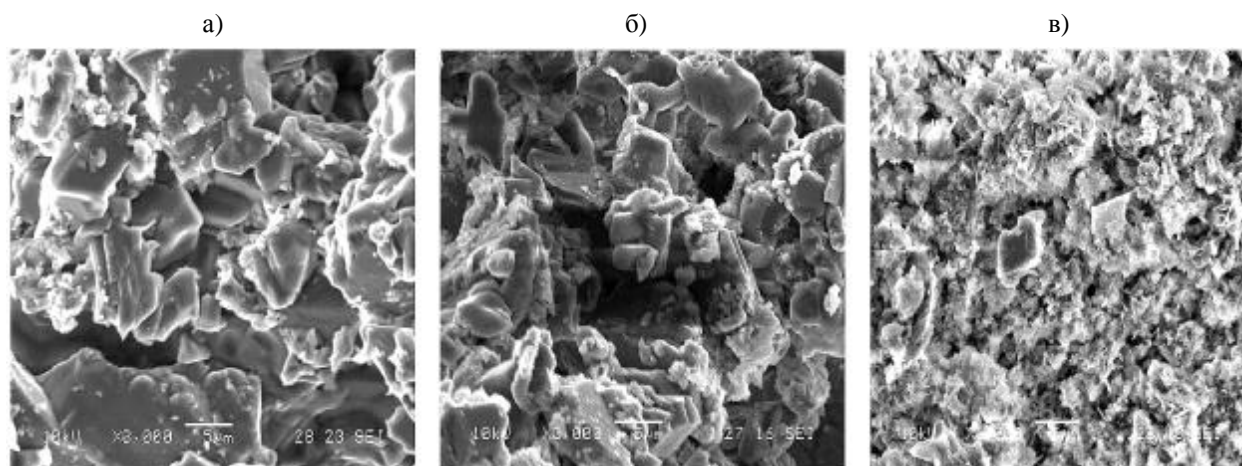


Рис. 9. Микроструктура ангидритовой матрицы: (а) – без дисперсных добавок, (б) – с алюмохромовым катализатором, (в) – с глиноземистой смесью

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.

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 оболочек вокруг дисперсных частиц добавок. Таким образом, введение добавок, содержащих многовалентный катион  $Al^{3+}$ , способствует усилению электростатического взаимодействия между частицами [9] и приводит к упрочнению ангидритовой матрицы.

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 ( $d_0 = 3,50; 1,75 \text{ \AA}$ ) и увеличение отражений двухводного гипса ( $d_0 = 7,62; 4,29; 3,07 \text{ \AA}$ ). Аналогичная картина наблюдается и при введении других исследуемых 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 двухводному гипсу, и полосы в интервале  $1100-1200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая группировке  $SO_4^{2-}$ . Кроме того, увеличиваются интенсивность полос, соответствующих молекулам воды ( $1616,47$  и  $1681,46 \text{ см}^{-1}$ ) и ОН-группам ( $3500 \text{ см}^{-1}$ ). Сопоставление полученных результатов с результатами РФА позволяет говорить о том, что происходит увеличение содержания двухводного гипса с интенсификацией процессов твердения.

Результаты механических испытаний хорошо согласуются с результатами исследований на растровом электронном микроскопе (рис. 9). Сравнивая микроструктуры ангидритовой матрицы на рисунках 9а, 9б и 9в, 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 микроструктура, значительно отличающаяся по морфологии кристаллов от структуры, формирующейся без дисперсных добавок или с менее дисперсными добавками. В этом случае образуются структура, состоящая из кристаллогидратных новообразований повышенной дисперсности (рис. 9в). Такая структура способствует возникновению меньших напряжений между кристаллами и увеличению контактов между ними.

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.

### Литература

1. 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.
2. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. – М.: Промстройиздат, 1954. – 90 с.
3. Яковлев Г.И. Структурная организация межфазных слоев при создании кристаллогидратных композиционных материалов: Дисс. ... д-ра техн. наук. – Пермь: ПГТУ, 2004. – 350 с.
4. 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.
5. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, изд. 8-е, перераб. – Л.: «Химия», 1983. – 160 с.
7. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: «Химия», 1974. – 160 с.
8. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.
9. Штакельберг Д.И., Сычев М.М. Самоорганизация в дисперсных системах. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
10. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Керене Я. Роль ультрадисперсных добавок в процессах гидратации ангидритового вяжущего // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века, 2009, № 5. – С. 18-20.