

УДК 691.311(045)

Ю.В. Токарев – старший преподаватель

Г.И. Яковлев – доктор технических наук, профессор

E-mail: tokarev_01@list.ru

Ижевский государственный технический университет

ВЛИЯНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО

АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты исследования влияния ультрадисперсных добавок на свойства и структуру ангидритовых вяжущих, полученных при помощи механических испытаний, рентгенофазового, дифференциально-термического, ИК-спектрального анализов и растровой электронной микроскопии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ангидритовые вяжущие, свойства и структура, модифицирование.

Y.V. Tokarev – senior lecturer

G.I. Yakovlev – doctor of technical sciences, professor

Izhevsk State Technical University

THE INFLUENCE OF ALUMINA DISPERSE ADDITIVES ON THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE ANHYDRITE BINDER

ABSTRACT

The influence of ultradisperse additives on the properties and structure of anhydrite binder by means of mechanical tests, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, infrared analysis and raster electron microscopy was investigated.

KEYWORDS: anhydrite binders, properties and structure, modification.

В отрасли строительной индустрии, наряду с традиционными вяжущими, необходимо развитие бесцементных минеральных вяжущих. Актуальность увеличения доли композиционных малоклинкерных веществ определяется необходимостью внедрения энерго- и ресурсосберегающих технологий и решения проблем вопросов экологии. Развитие гипсовых вяжущих в последние годы идет по двум направлениям: использование гипсосодержащих отходов в производстве композиционных строительных материалов [1] и улучшение свойств гипсовых вяжущих, среди которых можно выделить вяжущие на основе природного ангидрита [2, 3], не требующие при производстве обжига.

Улучшение свойств вяжущих на основе сульфата кальция может достигаться либо различными технологическими приемами (прессование, вибропрессование) [4, 5], либо введением химических [6] и минеральных добавок [7]. Введение добавок – наиболее перспективный способ, позволяющий изменять морфологию гидратных фаз в сторону образования более мелкодисперсных кристаллогидратов с достижением повышенных характеристик материала [8, 9]. Подбор добавок производится в основном эмпирическим путем, в связи с чем необходимо развитие основ применения добавок, кроме того, не до конца ясен механизм их действия на свойства и структуру вяжущего.

В работе были использованы ангидритовая порода Ергачевского месторождения и алюмооксидные дисперсные добавки различного происхождения. Алюмохромовый катализатор (АХК) – ультрадисперсный отход производства со средним размером частиц 3-5 мкм. Химический состав алюмохромового катализатора (в % по массе): Al_2O_3 – 68,90; Cr_2O_3 – 17,40; SiO_2 – 9,23; SO_3 – 3,11; CaO – 0,92; MgO – 0,34; K_2O – 0,10, кроме того, присутствует аморфная фаза. Глиноземистая смесь (СТ) – ультрадисперсный порошок с размером частиц 2-3 мкм, образующийся в качестве отхода на металлургическом предприятии. Химический состав глиноземистой смеси (в % по массе): $Al_2O_3 \geq 60$; $SiO_2 \leq 10$; $MgO \leq 5$; $CaO \leq 2$; $MnO \leq 0,2$; $Al \leq 10$; $Fe \leq 2$; $Pb \leq 0,2$; $S \leq 0,2$; $P \leq 0,02$. В составе добавки присутствует аморфная фаза. Ставролит – порода метаморфического происхождения с химической формулой $Fe(OH)_2 \cdot 2Al_2SiO_5$ и удельным весом 3,70-3,95 г/см³. Химический состав: Al_2O_3 – 55,90; SiO_2 – 26,30; Fe_2O_3 – 15,80; H_2O – 2.

Качественный рентгенофазовый анализ исходных материалов и модифицированных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием методом порошка. При дифференциально-термическом анализе модифицированных композиций использовался дериватограф DIAMOND TG/DTA. Для ИК-анализа образцов применялся ИК-Фурье спектрометр «Spectrum 100» с приставкой НПВО в области частот 4000-450 см⁻¹. Для изучения микроструктуры ангидритовой матрицы использовались электронные микроскопы JSM 5600 и JSM 7500 FA фирмы «JEOL» и FEI Quanta 200. В качестве вяжущего использовался природный ангидрит Ергачевского месторождения, молотый до фракции 80 мкм, из которого изготавливались образцы-балочки размером 40x40x160 мм с водоангидритовым отношением 0,20-0,25.

Качественный рентгенофазовый анализ АХК показал, что в минералогическом составе алюмохромового катализатора, кроме кристаллической фазы б-Al₂O₃ (d₆ = 3,50; 2,57; 2,39; 2,10; 1,98; 1,75 Е) и Cr₂O₃ (d₆ = 2,66; 1,82; 1,52; 1,28 Е), присутствует аморфная фаза, проявляющаяся на спектре в виде «горбушки» в области 2θ = 24 – 44° (рис. 1а).

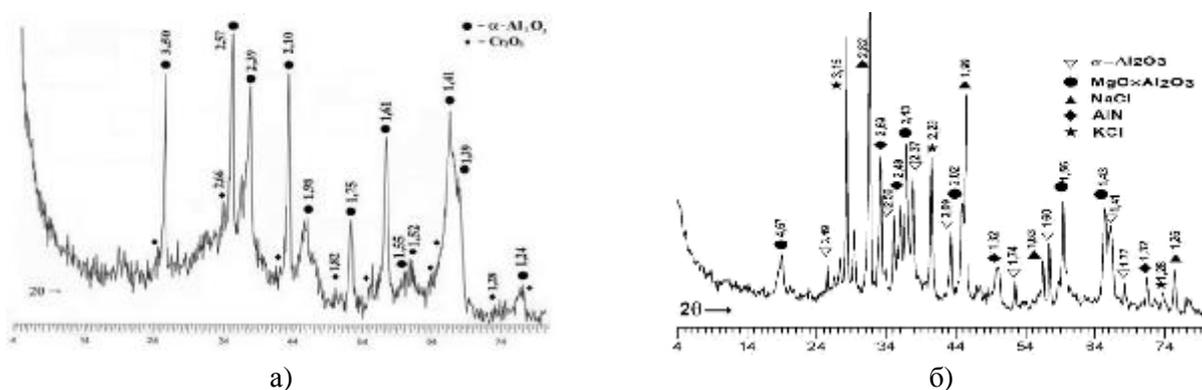


Рис. 1. Рентгеновские спектры дисперсных добавок:
(а) – алюмохромовый катализатор; (б) – глиноземистая смесь

В минералогическом составе глиноземистой смеси (рис. 1б) имеются отражения, соответствующие б-Al₂O₃ (d₆ = 3,49; 2,56; 2,37; 2,09; 1,74; 1,60; 1,41; 1,37 Е), MgO·Al₂O₃ (d₆ = 4,67; 2,43; 2,02; 1,56; 1,43; 1,32 Е). Также имеются отражения значительной интенсивности, соответствующие NaCl и KCl (d₆ = 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°.

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. 2а). 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 Al₂O₃ 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.

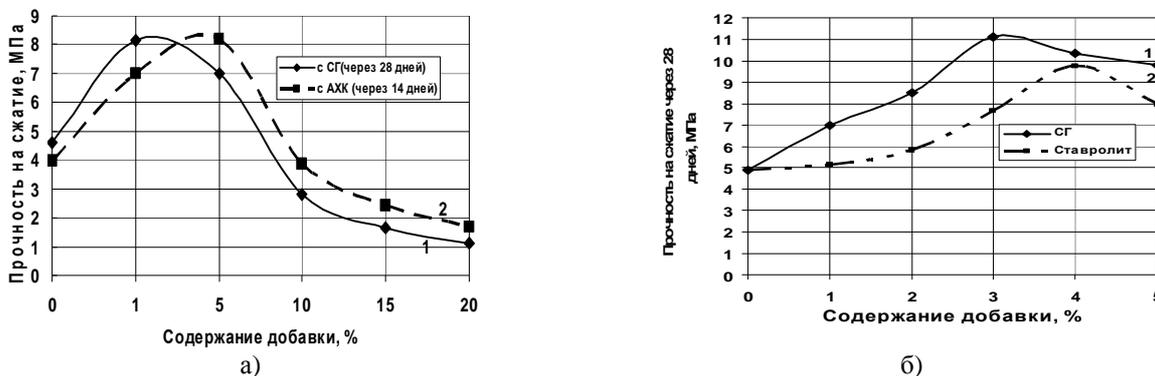


Рис. 2. Зависимость прочности ангидритовых вяжущих от содержания добавок: (а) – в интервале от 0 до 20 %; 1 – глиноземистая смесь, 2 – алюмохромовый катализатор; (б) – в интервале от 0 до 5 %; 1 – глиноземистая смесь, 2 – ставролит

На рис. 2б приводятся результаты механических испытаний ангидритовых составов с СГ и молотым ставролитом. Как видно из рисунка, 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 [10]. 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.

На рис. 3а и 3б показаны соответственно рентгеновские спектры образца без добавок и с добавлением алюмохромового катализатора. При сравнении спектров на рис. 3 б можно видеть снижение интенсивности отражений ангидрита ($d_6 = 3,50; 1,75E$) и увеличение отражений двуводного гипса ($d_6 = 7,62; 4,29; 3,07 E$). Аналогичная картина наблюдается и при введении других исследуемых добавок. Это позволяет говорить об интенсификации процессов гидрато- и структурообразования при введении дисперсных наполнителей.

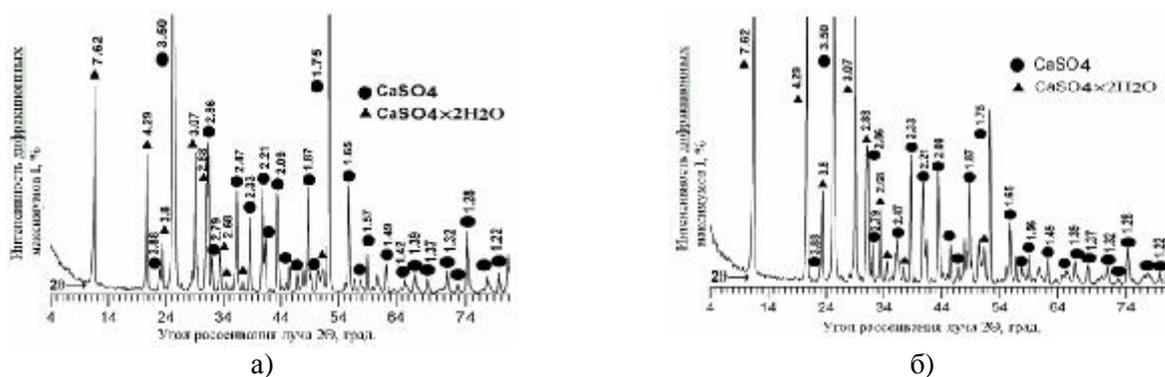


Рис. 3. Рентгеновские спектры ангидритовых образцов:
 (а) – без добавок; (б) – с добавлением алюмохромового катализатора

Дифференциально-термический анализ минеральных матриц без добавок (рис. 4 а) показал наличие большого эндотермического пика с максимумом при 140 °С, связанного с удалением кристаллизационной воды при дегидратации двуводного гипса. При нагревании до 350 °С происходит перестройка кристаллической решетки с образованием нерастворимого ангидрита, что проявляется на термограмме слабым экзотермическим пиком. Второй по величине эндотермический эффект при 700 °С связан с диссоциацией ангидрита на CaO и SO₃.

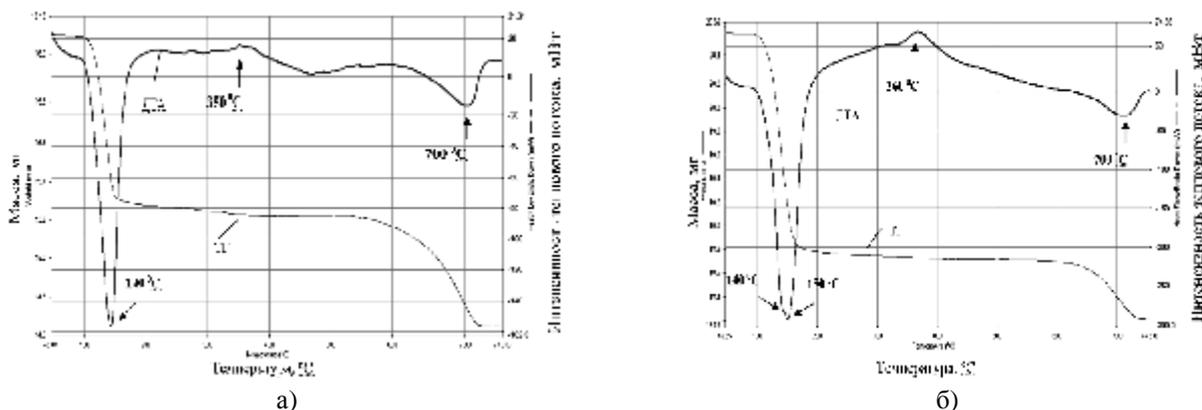


Рис. 4. Термограммы ангидритовой матрицы:
 а) – без добавки; б) – с добавлением алюмохромового катализатора

При введении алюмохромового катализатора на термограмме (рис. 4 б) появляется двойной эндотермический эффект: при 140 °С, соответствующий удалению 1.5 молекул воды и при 150 °С, связанный с удалением оставшейся влаги. Общие потери в массе образца с добавлением алюмохромового катализатора составили 11.4 %, тогда как в контрольных образцах потеря массы не превысила 8.2 %. При 360 °С появляется значительный по интенсивности экзотермический пик, появление которого связано с повышенным содержанием двухводного гипса. При добавлении глиноземистой смеси и ставролита появляются новые эндотермические эффекты. Появление на термограмме образца с добавлением глиноземистой смеси эндотермического пика с максимумом эффекта при 230 °С вызвано частичным удалением воды из гидраргиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющегося в составе глиноземистой смеси согласно минералогическому составу. При добавлении ставролитового порошка появляется эндотермический эффект, растянутый в интервале температур 400-600 °С. Этот пик, вероятно, связан с действием добавки, на термограмме которой можно увидеть крупный эндотермический эффект при 400-600 °С.

ИК-спектральный анализ минеральных матриц на основе сульфата кальция без добавки (рис. 5 а) показал на спектре полосы поглощения с волновыми числами 595.82, 671.27 и 1139.46 см^{-1} , обусловленные наличием иона SO_4^{2-} , полосы с волновыми числами 728.72, 879 и 1436.07 см^{-1} , обусловленные наличием группировки CO_3^{2-} , две полосы поглощения в интервале 1600-1700 см^{-1} , вызванные деформационными колебаниями молекул воды, а также колебания в интервале частот 3200-3800 см^{-1} , связанные с симметричными и асимметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды. При добавлении алюмохромового катализатора на ИК-спектре (рис. 5 б) увеличивается относительная интенсивность полос, связанных с наличием ионов SO_4^{2-} (596.93, 668.85 и 1139 см^{-1}), интенсивность деформационных колебаний адсорбированной воды (1616.47, 1681.46 см^{-1}) и симметричных и асимметричных валентных колебаний ОН-групп в молекулах воды (3200-3800 см^{-1}). Аналогичная картина наблюдается при добавлении глиноземистой смеси и ставролита.

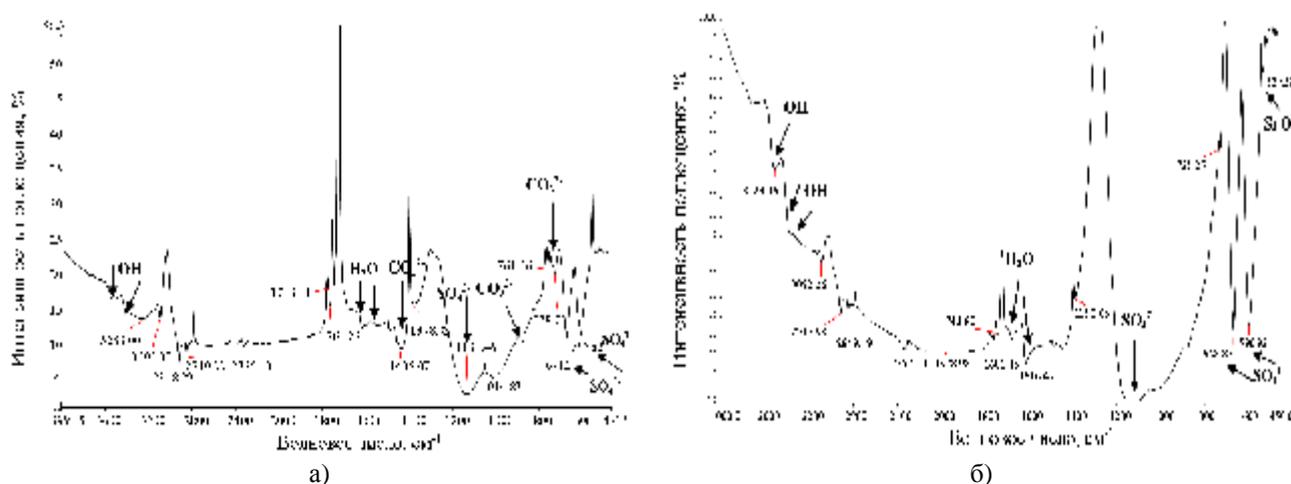


Рис. 5. ИК спектры ангидритовой матрицы:
а) – без добавки; б) – с добавлением алюмохромового катализатора

Принимая во внимание то, что увеличивается содержание кристаллизационной воды, о чем можно судить по увеличению интенсивности деформационных и валентных колебаний в интервале 1600-1700 см^{-1} и 3200-3800 см^{-1} , и сопоставляя результаты ИК-анализа с результатами рентгенофазового анализа, можно заключить, что увеличение интенсивности полос, вызванных наличием ионов SO_4^{2-} на ИК-спектрах, связано с повышением в образцах содержания двухводного гипса. Кроме того, при введении ультрадисперсных добавок отмечается сдвиг частот, соответствующих ионам SO_4^{2-} , который объясняется тем, что изменяются условия образования связи с участием гидроксильной группы добавка и принимает непосредственное участие в формировании кристаллитных структур.

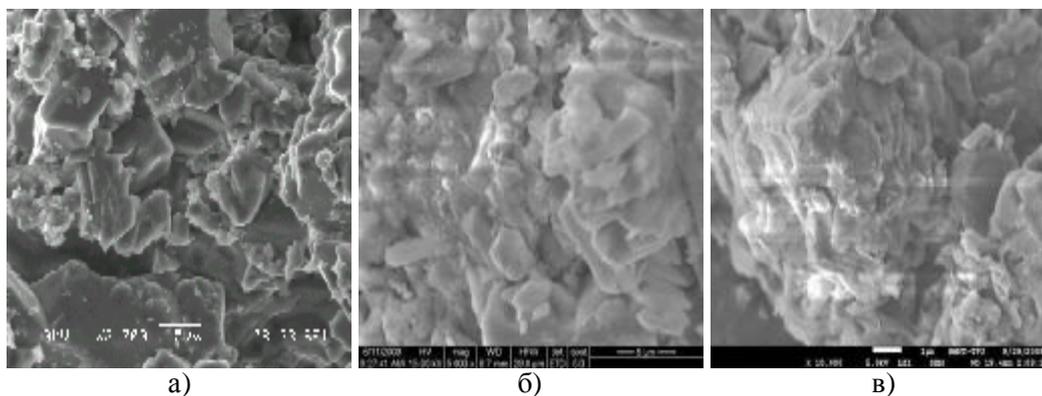


Рис. 6. Микроструктура ангидритовой матрицы:
(а) – без добавок; (б) – с добавлением глиноземистой смеси; (в) – с добавлением ставролита

При отсутствии ультрадисперсных добавок образуется неупорядоченная структура, состоящая из крупных кристаллов гипса с контактами срастания в отдельных точках. Формирование крупных кристаллов с высокой дефектностью приводит к появлению крупных пор в структуре образца, что увеличивает общую пористость и снижает количество контактов между кристаллитными новообразованиями (рис. 6а).

На рисунке 6б показана микроструктура ангидритовой матрицы с добавлением глиноземистой смеси. Можно отметить, что здесь образуется более плотная мелкокристаллическая структура с отсутствием крупных пор, в отличие от контрольного состава. Такая структура способна обладать повышенной прочностью и долговечностью. При добавлении ставролита наблюдается упорядоченная мелкокристаллическая структура со слоистым напластованием кристаллов (рис. 6в), что приводит к увеличению площади контактов между кристаллами, снижению пористости и повышению прочностных характеристик композиционного материала.

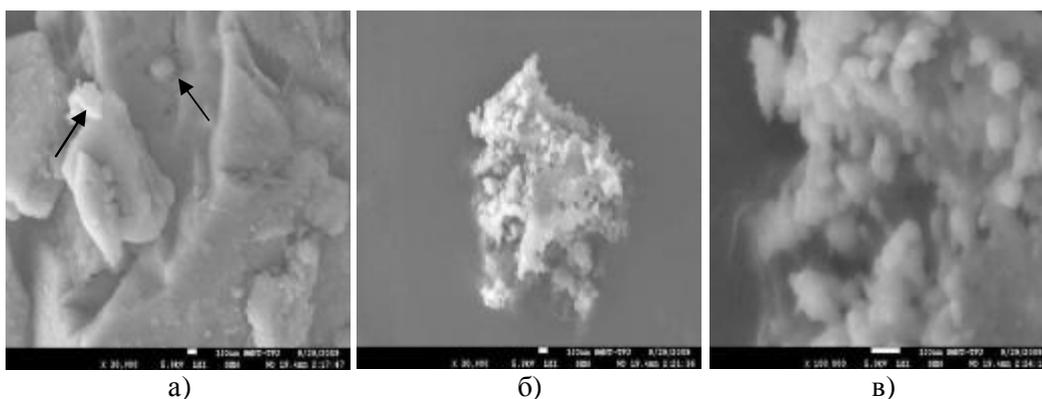


Рис. 7. Микроструктура ангидритовой матрицы с добавлением АХК: (а) – стрелками показаны аморфные новообразования, заполняющие поры и пустоты; (б) и (в) – высокодисперсные аморфные новообразования

При добавлении алюмохромового катализатора образуется упорядоченная мелкокристаллическая структура с более плотной упаковкой кристаллов, обеспечивающей увеличение площади контактов между кристаллитными структурами, что приводит к повышению прочности матрицы (рис. 7а). В структуре ангидритовой матрицы также обнаруживаются высокодисперсные аморфные новообразования со средним размером около 100 нм (рис. 7 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.

Таким образом, ультрадисперсные добавки принимают активное участие в структурообразовании и приводят к образованию более плотной мелкокристаллической структуры, формирование которой способствует возникновению меньших напряжений между кристаллами, увеличению площади контактов между ними, повышению плотности структуры и, в конечном результате, увеличению механических показателей ангидритовых матриц не менее чем на 70 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирсаев Р.Н., Юнусова С.С., Анваров Р.А., Латыпова Е.Ю. Получение стеновых изделий на основе фосфогипса // *Строительные материалы*, 2004, № 5. – С. 55.
2. Гайнутдинов А.К. Эффективные сухие штукатурные и напольные смеси на вяжущих из природного ангидрита. Автореф... канд. техн. наук. – Красково, 2007. – 19 с.
3. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. – М.: Промстройиздат, 1954. – 90 с.
4. Doroshenko A., Doroshenko Y. Modification of gypsum pressed articles with polymeric admixtures. In 15. Internationale Baustofftagung «Ibausil». Tagungsbericht-Band 1. Weimar, 2003. – P. 989-992.
5. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Модифицированные гипсовые дисперсные системы негидратационного твердения // *Строительные материалы*, 2008, № 3. – С. 76-77.
6. Шленкина С.С. Совершенствование технологии и повышение качества гипсовых изделий с использованием пластификаторов различной природы. // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – СПб., 2007. – 25 с.
7. Алтыкис М.Г., Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Морозов В.П., Бахтин А.И. Влияние карбонатных наполнителей на свойства ангидритового вяжущего // *Изв. вузов. Строительство*, 1998, № 2. – С. 51-53.
8. Колкатаева Н.А. Гипсополимерная композиция для изготовления стеновых и теплоизоляционных материалов // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – М., 2007. – 21 с.
9. 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.
10. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.