

velopment of technological standards and system for production control of emissions of polluting substances for the enterprises of the cement industry»], edited by O. A. Belyy, V. V. Morozov, E. N. Potapova, et al. Minsk: Al'tiora – Zhivye kraski, 2014, 448 p (in Russian).

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ.

Часть 1. Магнезиальные вяжущие вещества

Г. И. Бердов, В. Н. Зырянова, Л. В. Ильина, Н. И. Никоненко, В. А. Сухаренко, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

Ключевые слова: магнезиальные вяжущие вещества, минеральные микронаполнители, механическая прочность, водостойкость, морозостойкость

Key words: magnesium binders, mineral microfillers, mechanical strength, water resistance, frost resistance

Введение

Для повышения механической прочности, водо- и морозостойкости, химической стойкости продуктов твердения неорганических вяжущих веществ (цемента, магнезиальных вяжущих) широко практикуется введение в их состав минеральных микронаполнителей [1–4]. Использование дисперсных минеральных добавок позволяет полнее реализовать потенциальные возможности композиционных вяжущих материалов, а также обеспечить сокращение расхода дорогостоящих вяжущих веществ.

Формирование прочной структуры при взаимодействии вяжущих веществ с водой включает две группы процессов, различающихся по своей природе:

гидратообразование – химическое взаимодействие минерального вяжущего вещества с водой, приводящее к появлению новых веществ (гидратов). Само по себе гидратообразование еще не определяет прочность искусственного камня, но создает предпосылки для этого;

структурообразование – формирование прочной структуры искусственного материала, определяющее его механическую прочность.

Скорость гидратообразования зависит от химического сродства взаимодействующих веществ – изменения энергии Гиббса при протекании химических реакций. В результате этих реакций, а также вследствие происходящих в системе капиллярных, поверхностных и электрокинетических явлений изменяются химические потенциалы взаимодействующих веществ. Процесс структурообразования определяется изменением свободной энергии, которое связано с возникновением продуктов взаимодействия и новых поверхностей раздела, а также с уплотнением формирующейся структуры.

С термодинамической точки зрения структурообразование можно описать, используя понятие структурного сродства. Процессы структурообразования и химического взаимодействия оказывают влияние друг на друга, однако характер их изменения во времени различен. Химическое сродство в твердеющей системе с течением времени монотонно убывает, а структурное – непрерывно возрастает до определенного предела, после чего постепенно снижается. Структурообразование не лимитируется завершенностью реакций гидратации вяжущего вещества и может протекать и после того, как они практически прекращаются.

При твердении вяжущих веществ дисперсные минеральные наполнители воздействуют на процессы как гидратообразования, так и структурообразования. Это воздействие может быть достаточно сложным, что объясняется особенностями строения твердых тел. У реальных твердых тел соотношение граней, выходящих на поверхность, зависит не только от строения кристаллической решетки, но и от формы кристалла. Большинство таких тел представляют собой поликристаллы. Кроме того, наличие дефектов строения обуславливает неизбежную энергетическую неоднородность поверхности, что приводит к сложному изменению потенциальной энергии частиц при их движении вдоль поверхности. Поверхность твердых тел может значительно отличаться по химическому составу от его объема за счет образования на ней соединений в результате взаимодействия с окружающей средой (газом и, особенно, жидкостью).

Особенности влияния минеральных микронаполнителей на формирование структуры и свойств искусственного камня, образующегося при гидратационном твердении композиционных минеральных вяжущих веществ, заключаются в том, что микронаполнители микроармируют образующийся искусственный камень (цементный, магнезиальный, гипсовый и т. д.), препятствуют распространению в нем микротрещин при действии внешних нагрузок, вызывают перераспределение механических напряжений между частицами наполнителя и искусственным камнем (при этом существенно, чтобы модуль упругости материала наполнителя был выше, чем у искусственного камня), воздействуют на процесс гидратационного твердения неорганических вяжущих веществ (цемента, гипса, магнезиальных вяжущих). В последнем случае добавки могут выполнять роль подложек, на которых происходит рост кристаллов образующихся гидратных соединений. Необходимо учитывать, что по составу, типу химических связей и физико-химическим характеристикам наполнители должны быть достаточно близки к вяжущим веществам и продуктам их гидратации.

Для обеспечения высокой эффективности действия минеральных микронаполнителей важны не только их свойства, но и вводимое их количество и дисперсность. Следует отметить, что количество вводимых минеральных добавок нередко выбирается достаточно произвольно – от долей процента до нескольких десятков процентов от массы вяжущего вещества (цемента, магнезиальных вяжущих, гипса) [2–4]. Дисперсность добавок анализируется далеко не всегда и в некоторых случаях в публикациях не указывается.

Взаимодействие наполнителей с минеральными вяжущими осуществляется в зоне контакта частиц этих компонентов. Очевидно, оптимальная концентрация добавок соответствует случаю, когда частица добавки со всех сторон плотно окружена частицами гидратированного вяжущего. Меньшее количество добавок приведет к снижению эффективности их действия. При большем их содержании возможны прямые контакты между частицами добавок, что также снизит эффективность их влияния.

Рассмотрим экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния вида, количества и дисперсности минеральных микронаполнителей на свойства магнезиальных и цементных материалов.

Магнезиальные вяжущие вещества

При несомненных преимуществах (достаточно быстрое схватывание и быстрый набор прочности до высоких значений) магнезиальные вяжущие вещества отличаются низкой водостойкостью и значительной усадкой при твердении, что ограничивает их применение. Формирование водостойких (прочных) структур возможно при использовании композиционных магнезиальных вяжущих и определяется активностью MgO, формированием водостойких продуктов гидратации, природой и активностью микронаполнителя.

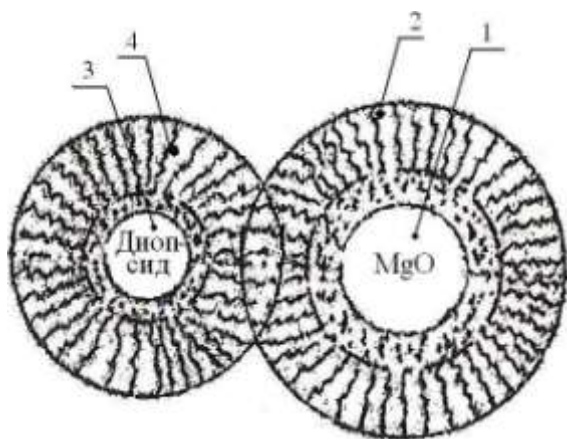
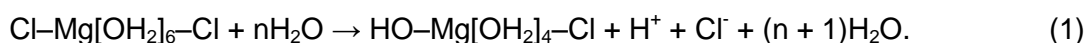


Рис. 1. Схема взаимодействия продуктов гидратации MgO с поверхностью силикатного наполнителя:

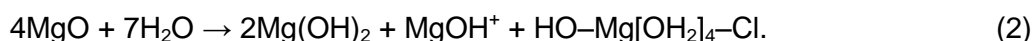
- 1 – частица MgO; 2 – адсорбционный слой продуктов гидратации; 3 – частица диоксида; 4 – адсорбционный слой продуктов гидратации

При смешивании частиц MgO с активированными частицами наполнителя (например, диоксида) и введении в смесь затворителя фронт реакции будет проходить в пограничной зоне между частицами MgO–MgO и MgO–(CaMg)[SiO₃]₂. В первом случае процесс гидратации и оксихлоридообразования аналогичен протекающему в классической системе MgO–MgCl₂–H₂O. Во втором случае имеет место реакция гидратации и оксихлоридообразования на дефектной поверхности частиц диоксида (рис. 1).

Начальным этапом в процессе образования оксихлоридов магния является реакция гидролиза MgCl₂·6H₂O с образованием оксисоли:



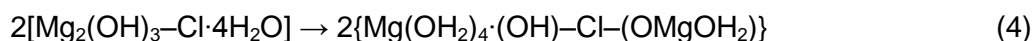
При этом рН среды изменяется от 6,75 до 5,30 в пределах концентрации раствора $MgCl_2$ 1,5–3,5 моль/л. Слабокислотная среда способствует активации процесса гидратации MgO с образованием метастабильного гидроксида магния и основной соли:



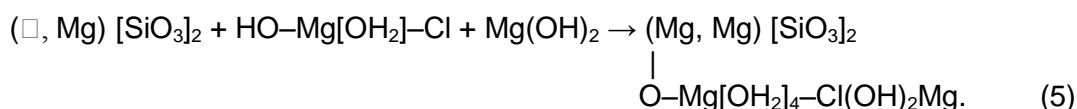
Образовавшийся на первом этапе оксихлорид магния представляет собой метастабильный продукт взаимодействия между высокоактивной оксисолью и метастабильным гидроксидом магния:



Затем продукты реакции димеризуются с образованием гидроксикомплекса стабильного оксихлорида магния:



либо метастабильный оксихлорид стабилизируется за счет взаимодействия с активированной поверхностью диопсида с образованием неорганического гетероцепного полимера:



При введении минерального наполнителя энергетическое воздействие его поверхности будет оказывать существенное влияние как на контактную зону, так и на само связующее вещество. Энергия кристаллической решетки минерального наполнителя определяет такие его свойства, как механическая прочность, термическая стойкость, способность к растворению в воде, а также взаимодействие с вяжущим.

В качестве критериев при оценке эффективности микронаполнителей могут быть рассмотрены такие их термодинамические характеристики, как удельная стандартная энтальпия образования вещества и удельная стандартная энтропия вещества (табл. 1). Близкими к MgO значениями удельной стандартной энтальпии образования вещества и удельной стандартной энтропии вещества обладают волластонит и диопсид. Эти материалы, а также микрокремнезем и $CaCO_3$ исследованы в данной работе в качестве наполнителей магниезальных вяжущих веществ.

Т а б л и ц а 1

Удельные термодинамические свойства веществ

Соединения	Стандартная энтальпия образования вещества $-\Delta H_f^0(B)$, кДж/г	Стандартная энтропия вещества $S^0(B)$, Дж/(г·К)
MgO	15,05	0,67
CaO	11,35	0,71
$CaCO_3$ (кальцит)	12,1	0,93
SiO_2	15,18	0,70
$3CaO \cdot SiO_2$	13,9	0,80
$2CaO \cdot SiO_2$	13,3	0,73
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (диопсид)	14,80	0,66
$CaO \cdot SiO_2$ (волластонит)	14,10	0,71
$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (серпентинит)	15,61	0,83
Al_2O_3	16,42	0,50
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит)	16,0	0,60

Для затворения композиций MgO –микронаполнитель использовали раствор хлорида магния плотностью 1,2 г/см³. Соотношение $MgO:MgCl_2:H_2O$ в тесте принимали таким, чтобы нормальная густота теста была примерно одинаковой (48–52%), что соответствует синтезу стабильных гидроксихлоридов магния. Из теста формовали образцы размером 2x2x2 см, которые твердели на воздухе и в воде в течение 1, 7, 28 сут и более. После этого образцы испытывали для определения предела прочности при сжатии, плотности и водостойкости.

В качестве микронаполнителя использовали измельченный волластонит Синюхинского месторождения (рудник «Веселый», Республика Алтай). Его химический состав (в мас. %): SiO₂ 53,4, CaO 34,7, MgO 0,3, Al₂O₃ 3,1, Fe₂O₃ 2,4, п.п.п. 6,4. Удельная поверхность порошка составляла 3550 см²/г, среднеобъемный размер частиц был равен 28,8 мкм. Диопсидовый микронаполнитель представлял собой измельченную вмещающую породу – отход, образующийся при переработке флогопитовых руд Алданского месторождения. Химический состав диопсида (в мас. %): SiO₂ 50,3, Al₂O₃ 3,4, Fe₂O₃ 5,8, CaO 24,6, MgO 15,6, R₂O 0,3, удельная поверхность 2090 см²/г, среднеобъемный размер частиц 38,6 мкм. Порошок известняка, полученный в ЗАО «Искитимский известняковый карьер» (Новосибирская обл.), имел следующий состав (в мас. %): CaO 54,7, SiO₂ 0,5, MgO 0,5, Al₂O₃ 0,2, Fe₂O₃ 0,1, п.п.п. 40,4. Его удельная поверхность составляла 6440 см²/г, а среднеобъемный размер зерен – 8,7 мкм. Химический состав микрокремнезема, образующегося при производстве кремния в ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (в мас. %): SiO₂ 94,0, Al₂O₃ 0,10, Fe₂O₃ 0,02, MgO 0,3, CaO 0,08, R₂O 0,30, C 0,2, п.п.п. 0,80, удельная поверхность – 6600 см²/г, среднеобъемный размер зерен – 7,9 мкм. Таким образом, известняк и микрокремнезем были значительно более мелкодисперсными, чем волластонит и диопсид.

Микронаполнители вводили в состав композиционного магнезиального вяжущего в количестве от 20 до 95 мас. %.

Введение волластонита в количестве 60% и более приводит к увеличению плотности вяжущего до 1,7–1,8 г/см³. Максимальная механическая прочность образцов достигается при количестве вводимого волластонита 60–85%.

Для оценки упрочняющего действия минеральной добавки в табл. 2 приведены данные об относительной прочности, представляющей собой отношение прочности при сжатии образцов композиционного вяжущего с добавкой волластонита R_{доб} к прочности контрольных (бездобавочных) образцов R_{контр} после 28 сут твердения на воздухе.

Т а б л и ц а 2

Свойства композиционного магнезиального вяжущего, содержащего волластонит

Содержание MgO, мас. %	Содержание волластонита, мас. %	В/Т	Плотность, г/см ³	Относительная прочность R _{доб} / R _{контр}
5	95	0,38	1,85	0,52
10	90	0,44	1,74	1,65
15	85	0,50	1,71	2,79
20	80	0,80	1,82	2,70
30	70	1,06	1,63	2,79
40	60	1,00	1,79	2,83
60	40	1,35	1,48	1,70
80	20	1,85	1,52	1,79

После длительного хранения в воде (90 сут) образцы композиционного магнезиального вяжущего, содержащего волластонит, незначительно утрачивают прочность, а в ряде случаев увеличивают ее. Это может быть обусловлено образованием более прочных структур твердения вследствие действия добавки в процессе гидратации MgO.

Данные о прочности образцов композиционного магнезиального вяжущего, содержащего волластонит, после 90 сут твердения в воде R₉₀ по отношению к прочности таких же образцов после 28 сут твердения на воздухе R₂₈ приведены ниже.

Содержание волластонита, мас. % Относительная прочность R₉₀/R₂₈

95.....	0,87
90.....	0,67
85.....	0,68
80.....	1,28
70.....	0,80
60.....	0,59
40.....	0,87

Аналогичные результаты получены при введении диопсида (табл. 3). Значения плотности и прочности при сжатии определены после 28 сут твердения образцов на воздухе.

Свойства композиционного магниального вяжущего, содержащего диопсид

Состав (диопсид:MgO), мас. %	MgO/MgCl ₂	H ₂ O/MgCl ₂	Среда твердения	Плотность, г/см ³	R _{сж} , МПа	K _{ст}
50:50	6,59	2,41	Воздух	2,06	42	–
			Вода	2,01	39	0,92
			3% MgCl ₂	2,05	46	1,09
			3% MgSO ₄	2,02	34	0,80
70:30	3,95	2,42	Воздух	2,14	52	–
			Вода	2,14	49	0,94
			3% MgCl ₂	2,14	55	1,12
			3% MgSO ₄	2,10	46	0,88
80:20	2,63	2,52	Воздух	2,10	38	–
			Вода	2,08	38	1,0
			3% MgCl ₂	2,10	42	1,11
			3% MgSO ₄	2,06	35	0,92
90:10	2,31	2,53	Воздух	2,12	34	–
			Вода	2,10	32	0,94
			3% MgCl ₂	2,11	38	1,12
			3% MgSO ₄	2,10	27	0,79
95:5	1,31	2,95	Воздух	2,20	25	–
			Вода	2,18	22	0,88
			3% MgCl ₂	2,20	28	1,27
			3% MgSO ₄	2,18	20	0,80
0:100	6,59	–	Воздух	1,87	40	–

Примечание. K_{ст} – коэффициент стойкости, представляющий собой отношение прочности образцов после твердения в указанной среде к прочности образцов, твердевших на воздухе.

В композиционном магниальном вяжущем состава диопсид:MgO 70:30 количество активного составляющего MgO и микронаполнителя (диопсида) оптимально. Процессы гидратации и оксихлоридообразования интенсифицируются, причем частиц диопсида достаточно для формирования и кристаллизации оксихлоридной фазы на силикатной подложке – поверхности частиц диопсида.

Основная масса новообразований камня представлена хорошо сформированными игольчатыми и плоско-призматическими кристаллами 3MgO·MgCl₂·8H₂O. В полостях и пустотах размером 100 мкм и менее игольчатые кристаллы формируются на внутренней поверхности пустот, образуя сплошной слой мелких иголок размером 0,01–0,06 мкм – «шубу». На их основе прорастают вторичные призматические кристаллы, размер которых достигает 0,10–0,13 мкм. Такая кристаллизация характерна для большинства микропор, в которых свободный объем заполняется кристаллами оксихлоридной фазы (рис. 2).

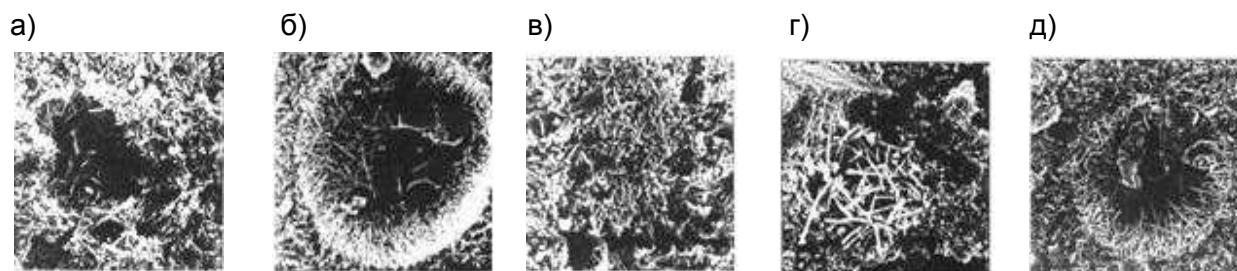


Рис. 2. Электронные микрофотографии продуктов твердения на воздухе в течение 7 сут композиционного магниального вяжущего состава диопсид:MgO 70:30:

а, б, в, г, д – зарастание микропор игольчатыми и призматическими кристаллами оксихлоридной фазы:
а, в – х1500; б, д – х750; г – х2000

Введение добавок измельченного известняка (табл. 4) и микрокремнезема обеспечивает меньший эффект по сравнению с волластонитом и диопсидом.

Т а б л и ц а 4

**Свойства композиционного магниального вяжущего,
содержащего измельченный известняк**

Содержание MgO, мас. %	Содержание известняка, мас. %	Плотность, г/см ³	Относительная прочность при твердении			
			на воздухе $R_{доб}/R_{контр}$		в воде $R_{вод}/R_{возд}$	
			28 сут	60 сут	28 сут	60 сут
20	80	1,43	0,47	1,84	2,08	0,20
40	60	1,16	1,38	2,38	0,66	0,11
60	40	1,12	1,17	2,71	0,31	0,07
80	20	1,10	0,81	2,20	0,28	0,09

Примечание. Данные об относительной прочности при твердении на воздухе представляют собой отношение прочности при сжатии опытных образцов $R_{доб}$ к прочности контрольных (бездобавочных) образцов $R_{контр}$, твердевших в тех же условиях, а при твердении в воде – отношение прочности опытных образцов, твердевших в воде $R_{вод}$, к прочности таких же образцов, твердевших на воздухе $R_{возд}$.

Упрочнение структуры продуктов гидратации магниальных вяжущих подтверждается результатами дифференциального термического анализа систем, содержащих магниальное вяжущее с добавками диоксида, волластонита, тремолита, цеолита [5]. При этом отмечается смещение эндозэффектов в более высокотемпературную область (при разложении пентагидроксихлорида магния – на 50–70 °С, тригидроксихлорида магния – на 20–50 °С).

Влияние микронаполнителей на свойства композиционного вяжущего обусловлено их кристаллохимической природой и дисперсностью. При среднеобъемном размере зерен заполнителя 30–40 мкм (волластонит, диоксид) оптимальная его концентрация составляет 70–80 мас. %, а при среднеобъемном размере зерен 10 мкм и менее (известняковая мука, микрокремнезем) – 40 мас. %. Высокой механической прочностью (до 60 МПа) и водостойкостью характеризуются композиционные вяжущие, в которых соотношение силикатов и MgO составляет от 70:30 до 80:20 (в мас. %). При этом тонкоизмельченные силикаты выполняют в системе с магниальным (оксихлоридным) твердением роль как микронаполнителя, способствующего повышению плотности, прочности и водостойкости образующегося камня, так и активного компонента, участвующего в образовании прочной кристаллизационной структуры.

Рекомендуемые составы композиционных магниальных вяжущих содержат в качестве минеральных наполнителей измельченные отходы производства: диоксид, волластонит, дунит, серпентинит. Оптимальное соотношение минеральный наполнитель:MgO составляет от 70:30 до 80:20 при удельной поверхности наполнителя 2500–4000 см²/г. Композиционное вяжущее такого состава отличается высокой механической прочностью (52–60 МПа), а также водо- (0,94–1,00) и солестойкостью (0,92–1,27).

Предложенные составы ксилолита при использовании в качестве микронаполнителя диоксида обеспечивают достижение прочности при сжатии 26–35 МПа, а коэффициента водостойкости – 0,87–0,92 при плотности 1300–1460 кг/м³. Разработаны также составы пеномагнезита, предусматривающие применение дунитовой пыли с удельной поверхностью 3000 см²/г или золы с удельной поверхностью 1500 см²/г. При повышенной водостойкости такой материал характеризуется прочностью при сжатии 8–10 МПа, плотностью 540–800 кг/м³, коэффициентом теплопроводности 0,09–0,13 Вт/(м·К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Горчаков Г. И., Боженков Ю. М. Строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
2. Добавки в бетон: справ. пособие: пер. с англ.; под ред. В. С. Рамачадрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
3. Эффективность применения золы-уноса Гусинозерской ГРЭС в составе цементов низкой водопотребности / В. Г. Хозин, О. В. Хохряков, А. В. Битцер [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – № 7. – С. 76–77.

4. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В. В. Лесовик, В. В. Потапов, Н. И. Алфимова [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 60–62.
5. Верещагин В. И., Смирнская В. Н., Эрдман С. В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // Стекло и керамика. – 1997. – № 1. – С. 33–37.

REFERENCES

1. Gorchakov G. I., Bozhenov Yu. M. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. Moscow: Stroyizdat, 1986, 688 p (in Russian).
2. *Dobavki v beton* [Concrete admixtures], edited by V. S. Ramachadran. Moscow: Stroyizdat, 1988, 575 p (in Russian).
3. Khozin V. G., Khokhryakov O. V., Bittser A. V., et al. Effectiveness of fly ash Gusinozerskaya TPP cements composed of low water. *Stroitel'nye materialy*, 2011, no. 7, pp. 76–77 (in Russian).
4. Lesovik V. V., Potapov V. V., Alfimova N. I., et al. Improving the efficiency through the use of binders nanomodifiers. *Stroitel'nye materialy*, 2011, no. 12, pp. 60–62 (in Russian).
5. Vereshchagin V. I., Smirenskaya V. N., Erdman S. V. Waterproof mixed magnesia binders. *Steklo i keramika*, 1997, no. 1, pp. 33–37 (in Russian).

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

**С. В. Самченко, О. В. Земскова, И. В. Козлова,
Московский государственный строительный университет**

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, углеродные нанотрубки, агрегативная устойчивость, седиментация, коагуляция, коллоидный раствор, гидрозоль, стабилизация, пластификаторы, дисперсная система, дисперсионная среда, цементный камень

Key words: ultrasonic treatment, carbon nanotubes, aggregate stability, sedimentation, coagulation, colloidal solution, hydrosol, stabilization, plasticizers, disperse system, dispersion medium, cement stone

В условиях интенсивного развития современного строительства особое значение придается поиску новых путей и возможностей создания, производства и применения строительных материалов различного функционального назначения. Перспективное направление в строительном материаловедении – использование углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, прочность и модуль упругости которых превышают аналогичные показатели стали соответственно в 8 и 5 раз. Однако повышенная склонность к агломерации затрудняет их равномерное распределение по композиту, поэтому важно выявить пути стабилизации наночастиц, что позволит полнее использовать их потенциал в производстве строительных материалов.

Один из наиболее распространенных методов стабилизации наночастиц – ультразвуковая обработка. Между тем в работах [1–3] подвергается сомнению целесообразность применения ультразвука для диспергирования и гомогенизации наноразмерных материалов. Это объясняется тем, что система, содержащая наночастицы, диспергируется только в некоторых локализованных объемах, а силы Бернулли, Бьеркнеса и др., возникающие при ультразвуковом воздействии, приводят в основном к коагуляции дисперсных фаз. При этом отмечается, что применение ультразвуковой обработки и теплового диспергирования наноразмерного модификатора возможно при использовании среды-носителя, лиофильной по отношению к модификатору.

В лабораторных условиях нами проведены исследования по установлению агрегативной устойчивости многослойных УНТ, разделенных с помощью ультразвука, с целью выявления оптимального состава, влияющего на улучшение свойств цементного камня. Были использованы УНТ, синтезированные в Российском новом университете (РосНОУ), г. Москва, путем низкотемпературного каталитического пиролиза углеводородов. Они представляют собой химически инертный магнитомягкий ферромагнетик, содержащий во внутритрубном пространстве нанокластеры никеля размером около 10 нм. Наружный диаметр УНТ 20–150 нм, внутренний диаметр 8–10 нм, длина 3–7 мкм, плотность 2,4–2,9 г/см³, насыпная