

УДК 691.545

*O. В. Изряднова, аспирант
Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор
Т. А. Плеханова, кандидат технических наук, доцент
Л. З. Нуриева, студентка
Н. В. Хрушкова, студентка
А. Ф. Шайхалисламова, студентка
ИжГТУ имени М. Т. Калашникова*

МОДИФИКАЦИЯ ЛЕГКОГО БЕТОНА НА ПЕРЛИТОВОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ

Рассмотрено влияние полифункциональной добавки на основе дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в сочетании с микрокремнеземом (МК-85) в качестве модификатора при производстве изделий из гипсоцементно-пущоланового вяжущего (ГЦПВ) с заполнителем из вспученного перлитового песка. Физико-химические исследования показали ее модифицирующие свойства на структуру ГЦПВ, что позволило улучшить прочностные характеристики легкого бетона. Проведенные исследования физико-механических показателей легкого бетона показали зависимость его свойств от содержания используемых ультра- и нанодисперсных добавок.

Ключевые слова: полифункциональная добавка, многослойные углеродные нанотрубки, дисперсия, гипсоцементно-пущолановое вяжущее, вспученный перлит, легкий бетон, микрокремнезем, микроструктура.

Гипс является одним из основных материалов в современном промышленном, гражданском и жилищном строительстве. Бурный рост строительного производства в нашей стране обусловил высокие темпы развития эффективных гипсовых вяжущих. Вяжущие на основе сульфата кальция относятся к энергоэффективным и энергосберегающим.

Учитывая низкую водостойкость и повышенную ползучесть изделий [1] на основе сульфата кальция, основной тенденцией развития гипсовых материалов на сегодняшний день является разработка составов с улучшенными физико-механическими характеристиками, включая и повышенную водостойкость. Одним из эффективных и экономически целесообразных методов повышения прочности и водостойкости гипсовых материалов является использование композиции на основе портландцемента и микрокремнезема [2].

В то же время одним из приоритетных направлений регулирования свойств ГЦПВ является введение в его состав модифицирующих ультра- и нанодисперсных добавок с высокой удельной поверхностью [3]. ГЦПВ обладают значительным потенциалом по повышению их физико-механических характеристик за счет направленного изменения структуры вяжущей матрицы при модификации полифункциональной добавкой, состоящей из наносилики (NS-85) и протяженных углеродных наносистем (УН) [4]. Актуальность исследований в данной области подтверждается недостаточностью изученности механизма взаимодействия структурирующих ультра- и нанодисперсных добавок с исходной гипсоцементно-пущолановой вяжущей матрицей.

Также актуально развитие строительного материаловедения в направлении создания дешевых и экологичных материалов с заранее прогнозируемыми физико-механическими свойствами. Одним из перспективных направлений в этой области является разработка составов ГЦПВ с перлитовым наполнителем [5].

На сегодняшний день в России и за рубежом большое внимание уделяется использованию перлита и перлитового песка в гипсовых композициях. Вспученный перлит получают высокотемпературной обработкой вулканических водосодержащих пород. Он экологичен, огнестоек и обладает пористой структурой, что дает предпосылки для возможности его использования в качестве заполнителя для тепло и звукоизоляционных материалов [6, 7].

Цель работы заключалась в разработке состава легкого бетона на основе модифицированного гипсоцементно-пущоланового вяжущего с наполнителем из вспученного перлитового песка.

В исследовании ГЦПВ получали путем смешивания строительного гипса средней тонкости помола, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 125-79, и портландцемента марки ЦЕМ I 32,5Б. Количественное соотношение между гипсом и портландцементом варьировалось в интервалах 55–75 и 5–35 % соответственно.

Для регулирования физико-химических процессов, происходящих при гидратации и твердении композиционного вяжущего и увеличения его механических характеристик в качестве пущолановой добавки, использовали микрокремнезем МК-85 Челябинского электрометаллургического комбината со средним размером частиц 300 нм (рис. 1, а), который представлен на 95 % оксидом кремния аморфной структуры с удельной поверхностью частиц 20 м²/г [8].

Полифункциональную добавку готовили путем смешивания в гидродинамическом кавитаторе [9] дисперсии МУНТ С-100 французской корпорации «Аркема» с суперпластификатором «Реламикс» с концентрацией МУНТ 0,5 %.

В качестве легкого заполнителя применялся вспученный перлитовый песок фракций: 0,16–1,25 мм; 0,63–2,5 мм; 1,25–5 мм, насыпной плотностью 70–150 кг/м³ и истинной плотностью 2,35 г/см³ (рис. 1, б).

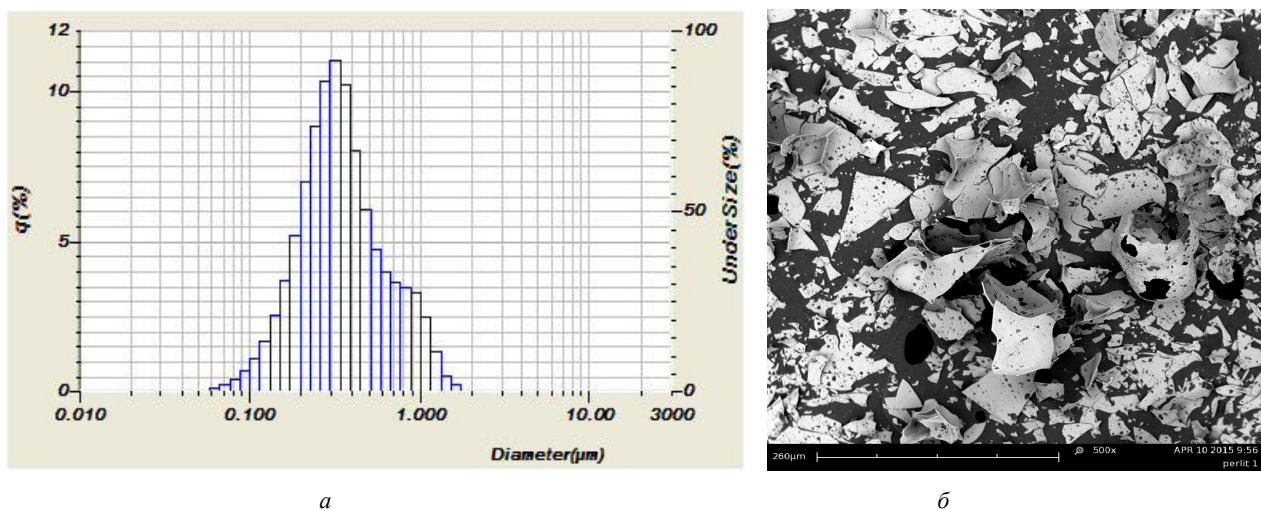


Рис. 1. Дисперсионный анализ микрокремнезема (а); микроструктура частиц перлита (б)

Испытания проводились на стандартных образцах-балочках размерами 160×40×40 мм. Водовяжущее отношение подбиралось по нормальной густоте ГЦПВ (150–210 мм) согласно ГОСТ 31376–2008. Контрольные образцы испытывались на 7-е и 28-е сутки в нормальных условиях. Исследование составов проводилось при соотношении компонентов 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 (вязкое : заполнитель).

Результаты исследования

Анализ результатов исследования по определению оптимального соотношения компонентов в составе ГЦПВ выявил, что наилучшие прочностные показатели были достигнуты при соотношении компонентов 75:15:10 (Г:ПЦ:МК) (рис. 2, а). При таком составе предел прочности на сжатие составил $R_{сж} = 6,16$ МПа в возрасте 7 суток. Данное соотношение использовалось в контрольном составе.

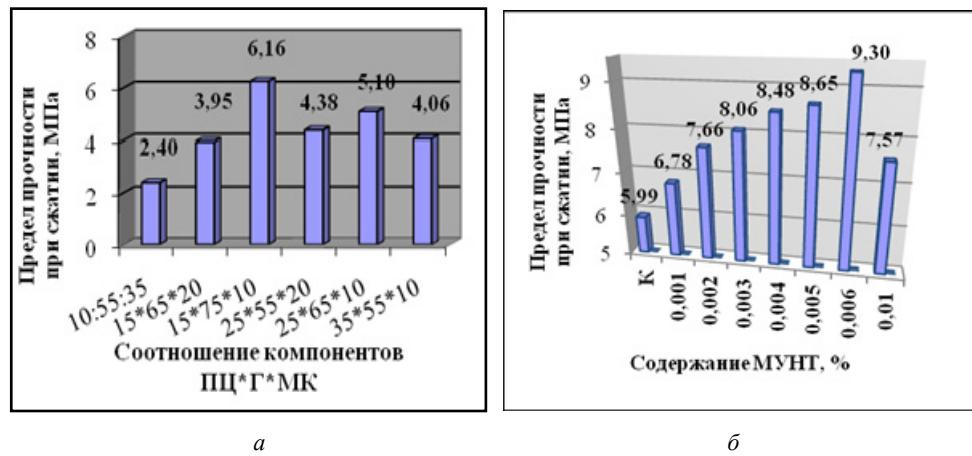


Рис. 2. Прочностные показатели ГЦПВ на 7-е сутки: а – оптимизация состава ГЦПВ в сочетании с МК; б – зависимость прочностных показателей ГЦПВ от содержания МУНТ (в % от массы вязкого)

В результате взаимодействия микрокремнезема с продуктами гидратации портландцемента происходит значительное уплотнение структуры гипсовой матрицы гидросиликатами кальция, что в конечном итоге приводит к повышению не только прочности, но и водостойкости изделий на основе гипсоцементно-пуццолановых вязущих [8].

Физико-механические испытания образцов, модифицированных полифункциональной добавкой, показали, что дисперсия МУНТ в количестве 0,006 % от массы композиционного вязкого (гипс – цемент – микрокремнезем) повышает прочность на 7-е сутки на 55 % и увеличивает коэффициент размяг-

чения (K_p) на 32 % по сравнению с контрольным составом (рис. 2, б).

Повышению прочностных характеристик изделий способствует эффект от совместного взаимодействия наночастиц в комплексной добавке, обладающих высокой поверхностной энергией [10] и выступающих в роли центров кристаллизации, по поверхности которых происходит интенсивное формирование упорядоченных кристаллов двуводного гипса. Снижение прочности при увеличении концентрации нанотрубок может говорить о дефиците вязкого, которое необходимо для модификации структуры ГЦПВ.

Анализ гипсоцементных матриц контрольного и модифицированного образцов ГЦПВ методом дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 3) показал различия в области температур 160–270 °C. Так, в контрольном образце наблюдается интенсивное выделение воды из двуводного гипса при температуре 229,50 °C. При этом анализ линий TGA показал большее содержание удаленной воды в опытных образцах (рис. 3, «М»), что позволяет говорить о лучшей гидратации портландцемента с образованием гидроксида кальция, который вступает во взаимодействие с микрокремнеземом, образуя дополнительные объемы гидросиликата кальция. Эндотермические эффекты при температурах выше 800 °C говорят о том, что образующиеся гидросиликаты имеют разную основность, т. к. их дегидратация происходит при разных температурах: 837,50 °C (рис. 3, «К») для контрольных образцов и 803,00 °C для модифицированных.

Исследование составов с соотношением компонентов 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 (вязущее : пористый заполнитель) выявило изменение прочности и пористости легкого бетона на основе модифицированного ГЦПВ от объемного содержания перлитового песка (рис. 4).

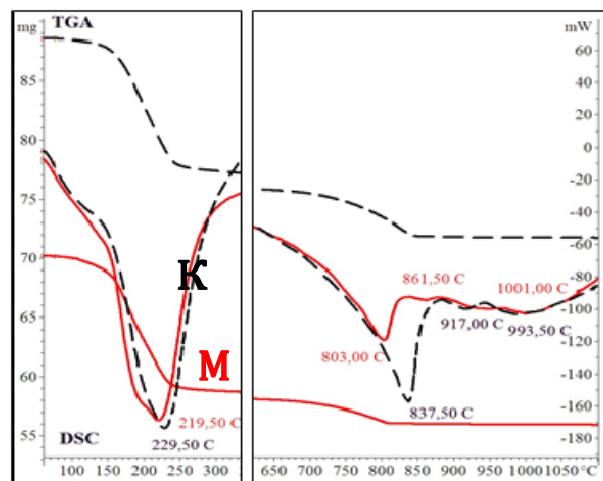


Рис. 3. Кривые DSK и TG гипсоцементной матрицы в контрольном образце «К» и образце, модифицированном «М» углероднымиnanoструктурами с содержанием 0,006 и 10 % МК-85

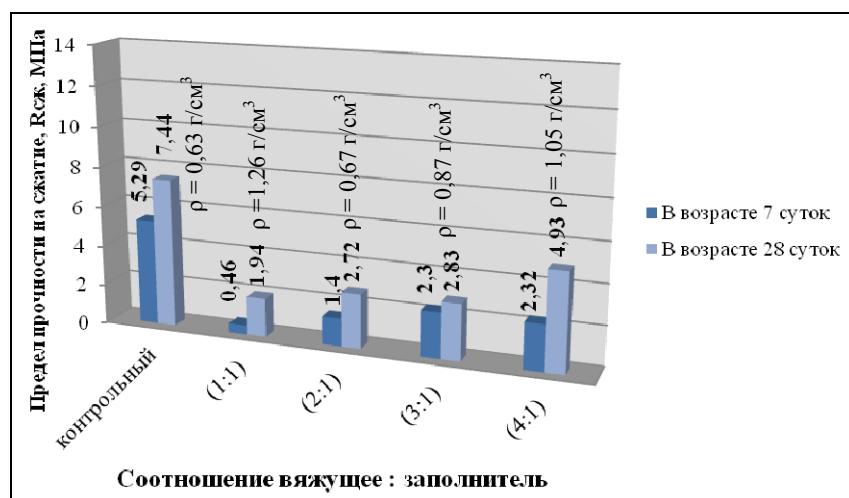


Рис. 4. Зависимость прочности на сжатие и плотности образцов от объемного отношения вяжущей ГЦПВ матрицы и вспученного перлита

Исходя из представленных на рис. 4 физико-механических показателей можно говорить о возможности применения вспученного перлита в качестве наполнителя для получения теплоизоляционных материалов с улучшенными показателями по звукоизоляции и огнестойкости. При этом добавление МУНТ в количестве 0,006 % от массы вяжущего в состав ГЦПВ с пористым заполнителем повысило конечную прочность на 53 %.

Анализ снимков микроструктуры контрольного (рис. 5, а) и модифицированного образцов ГЦПВ (рис. 5, б) показал уплотнение структуры за счет уплотнения кристаллов двуводного гипса низкоосновными гидросиликатами кальция [11].

Полученные результаты можно объяснить тем, что нанодисперсная добавка на основе МУНТ совместно с микрокремнеземом интенсифицируют процессы структурообразования за счет проявления синергетического эффекта.

На рис. 5, в отчетливо просматриваются фрагменты гранул перлита с незначительными по площади контактными взаимодействиями поверхности вспученного перлита с кристаллами вяжущей матрицы на основе ГЦПВ, что обуславливает низкую прочность изделий. В то же время средняя плотность изделий при использовании вспученного перлита в качестве заполнителя удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к теплоизоляционным материалам.

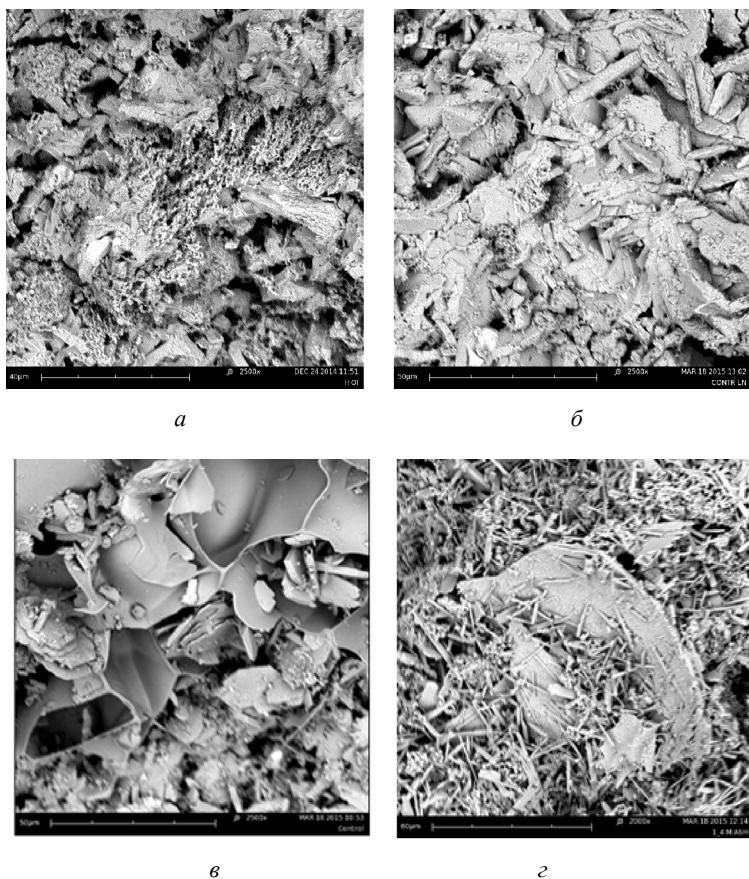


Рис. 5. Микроструктура ГЦПВ: *а* – без добавок – ×2500; *б* – модифицированной углероднымиnanoструктурами в содержании 0,006 и 10 % МК-85 при 2500-кратном увеличении; *в* – с вспученным перлитом (4 : 1) при 2500-кратном увеличении; *г* – модифицированной углеродными nanoструктурами с содержанием 0,006 и 10 % МК и вспученным перлитом (1:4) при 2000-кратном увеличении

На рис. 5, *г* видно, что кристаллы модифицированной ГЦП вяжущей матрицы обеспечивают формирование структуры, интегрированной с вспученным перлитом, что приводит к повышению прочности легкого бетона с перлитовым заполнителем на 53 %. Углеродные nanoструктуры в составе вяжущего интенсифицируют процессы гидратации ГЦПВ, увеличивая объем вновь образующихся гидросиликатов кальция на поверхности вспученного перлита, уплотняя и упрочняя структуру легкого бетона. Одновременно гипсовые кристаллогидраты, благодаря действию полифункциональной добавки, покрываются аморфными гидросиликатами кальция, препятствующими воздействию на них расклинивающего влияния молекул воды.

Таким образом, формируется композиция, в которой вспученный перлит создает пористую структуру, повышая при этом звуко- и теплоизоляционные свойства изделий, а модифицированная ГЦПВ вяжущая матрица обеспечивает необходимую прочность и водостойкость изделий.

Выводы:

- Установлено оптимальное соотношение компонентов в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем для достижения необходимых физико-механических характеристик.

- Выявлено, что введение дисперсии МУНТ в сочетании с микрокремнеземом в традиционный состав ГЦПВ позволяет улучшить его механические показатели и повысить водостойкость за счет уплотнения структуры композита новообразованиями на основе гидросиликатов кальция.

- Прирост прочности на 7-е сутки модифицированной матрицы на основе ГЦПВ по сравнению с контрольным составил 55 %, а повышение водостойкости составило 32 % при содержание МУНТ 0,006 % и МК в количестве 10 %.

- Использование ГЦПВ, модифицированной МУНТ, в легких гипсобетонах с заполнителем из вспученного перлита приводит к увеличению контактной зоны между вяжущим и наполнителем, что, в свою очередь, приводит к повышению прочности получаемого материала.

- Введение вспученного перлита в ГЦПВ, модифицированное полифункциональной добавкой, может улучшить его теплоизоляционные свойства за счет уменьшения плотности структуры легкого бетона, обеспечивая при этом достаточную прочность для теплоизоляционных изделий. Увеличение прочности на 28-е сутки легкого бетона с пористым заполнителем в соотношении 4:1 (ГЦПВ : вспученный перлит), модифицированного МУНТ, по сравнению с контрольным составило 53 %.

Библиографические ссылки

1. Шишкин А. В., Сементовский Ю. В. Минеральное сырье. Гипс и ангидрит : справочник. – М. : Геоинформмарк, 1998. – 23 с.
2. Волженский А. В., Стамбулко В. И., Ферронская А. В. Гипсоцементно-пушцолановые вяжущие, бетоны и изделия. – М. : Стройиздат, 1971. – 318 с.
3. Королев Е. В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // Строительные материалы. – 2013. – № 6. – С. 60–64.
4. Полифункциональная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для улучшения физико-механических характеристик гипсоцементно-пушцоланового вяжущего / О. В. Изряднова, С. В. Сычугов, И. С. Полянских, Г. Н. Первушин, Г. И. Яковлев // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 63–67.
5. Попов П. В., Котова Н. Г., Пьяных В. В. Применение перлита на стройках Минпромстроя СССР // Бетон и железобетон. – 1978. – № 1. – С. 4.
6. Наседкин В. В. Перлит как заполнитель для легких бетонов // Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 70–74.
7. Нациевский С. Ю. Перлит в современных бетонах, сухих строительных смесях и теплоизоляционных материалах // Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 78–82.
8. Брыков А. С., Камалиев Р. Т., Мокеев М. В. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83 ; № 2. – С. 211–216.
9. Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G. I., Pervuchin G. N., Oreshkin D. V. Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable. Patent № 2 969 143. C 04 B 16/12 (2012.01), C 04 B 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.
10. Sobolkina A., Mechtcherine V., Bellmann C., Khayrus V., Oswald S., Hampel S., Leonhardt A. Surface properties of CNTs and their interaction with silica // Journal of Colloid and Interface Science. – 2014. – № 413. – Р. 43–53.
11. Изряднова О. В., Яковлев Г. И., Полянских И. С., Фишер Х. Б., Сеньков С. А. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пушцолановые вяжущие // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 25–27.

* * *

O. V. Izryadnova, Post-graduate, Kalashnikov ISTU
G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU
T. A. Plekhanova, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov ISTU
L. Z. Nurieva, Student, Kalashnikov ISTU
N. V. Khrushkova, Student, Kalashnikov ISTU
A. F. Shaykhalislamova, Student, Kalashnikov Kalashnikov ISTU

Modification of lightweight concrete with perlite filler by ultra- and nanodisperse additives

The paper describes the influence of the polyfunctional additive based on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in combination with silica fume (NS-85) as a modifier in the manufacture of gypsum cement pozzolanic binder (GCPB) with aggregate of expanded perlite sand. Physical chemical studies have revealed its modifying influence on the GCPB structure, thus improving the strength characteristics of lightweight concrete. The carried out research of physical and mechanical properties of lightweight concrete showed the dependence of its properties on composition of applied ultra- and nanodisperse additives.

Keywords: polyfunctional additive, multi-walled carbon nanotubes, dispersion, gypsum cement pozzolanic binder, expanded perlite, lightweight concrete, silica fume, microstructure.

Получено: 10.04.15