

© Е.С. Герасимова, Е.В. Владимирова, А.Ю. Селезнева, Е.К. Глухих, 2012 г.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
г. Екатеринбург
es.gerasimova@yandex.ru

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Современная технология изготовления строительных материалов на основе минеральных вяжущих не обходится без применения химических добавок в небольшом количестве. Для модификации могут применяться органические и неорганические вещества. В качестве неорганических используются тонкодисперсные материалы, в качестве органических добавок – высоко- и низкомолекулярные полимерные соединения.

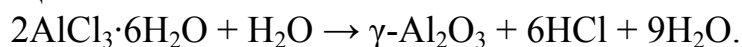
Широкое использование материалов на основе комбинированного вяжущего обусловлено тем, что введенные добавки полимеров значительно улучшают многие свойства готового материала: прочность, адгезию, устойчивость к истиранию и др. Они могут направленно изменять структуру и основные свойства материалов.

Наряду с обязательными компонентами в состав мелкозернистых бетонов иногда вводят тонкодисперсные наполнители с размером частиц менее 0,16 мм. Наполнители могут быть инертны или активны по своей природе, и так же могут оказывать влияние на процессы твердения и свойства портландцемента. Особенно актуально в настоящее время использование тонкодисперсных, то есть наноразмерных материалов. Поэтому интересно изучить влияние ультрадисперсного Al_2O_3 на процессы твердения и свойства полимерцементной композиции (ПЦК).

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи: подобрать оптимальный режим термогидролиза шестиводного хлорида алюминия для получения $\gamma-Al_2O_3$; подобрать расход полимера, существенно повышающий прочность цементного камня и изучить характеристики ПЦК; подобрать оптимальный расход $\gamma-Al_2O_3$, для получения ПЦК, изучить влияние способа перемешивания исходных компонентов ПЦК; изучить основные физико-механические свойства, минералогический состав и структуру ПЦК в присутствии тонкодисперсного $\gamma-Al_2O_3$.

В качестве вяжущего использовали портландцемент ПЦ400 Д0 (ОАО «Суходолжскцемент»). В качестве полимерной составляющей использовали добавку PAV-22 французского производства фирмы Rhodia.

В качестве исходного компонента для получения оксида алюминия был выбран шести водный хлорид алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). При нагреве соли с подачей водяного пара образуется оксид алюминия и соляная кислота по реакции:



Целевым продуктом реакции является порошок оксида алюминия с размером частиц менее 90 нм (рис. 1).

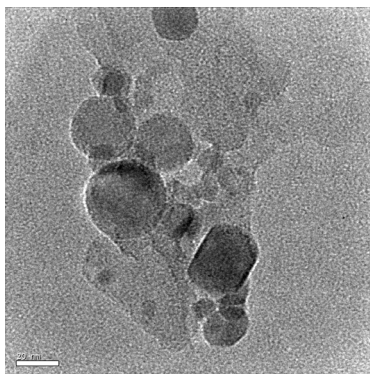


Рис. 1. Микрофотография полученного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Метка – 20 нм)

Затем изучалось влияния полимера на свойства цементного камня. Исследования проводили на полимерцементной смеси со следующим содержанием полимерных порошков: PAV-22: 0; 1,0; 2,5; 3,0; 3,5; 5,0 % от массы цемента. Водоцементное отношение оставалось постоянным и составляло $\text{В/Ц} = 0,45$ для всех составов. В результате определения прочностных показателей выяснили, что оптимальное количество PAV-22, составляет 2,5 % от массы цемента.

После этого в композиции с оптимальным содержанием полимера вводили порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, используя сухой и мокрый способ перемешивания полимера и оксида. Свойства ПЦК с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в возрасте 28 суток приведены в таблице.

Таблица 2

Свойства ПЦК с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в возрасте 28 суток

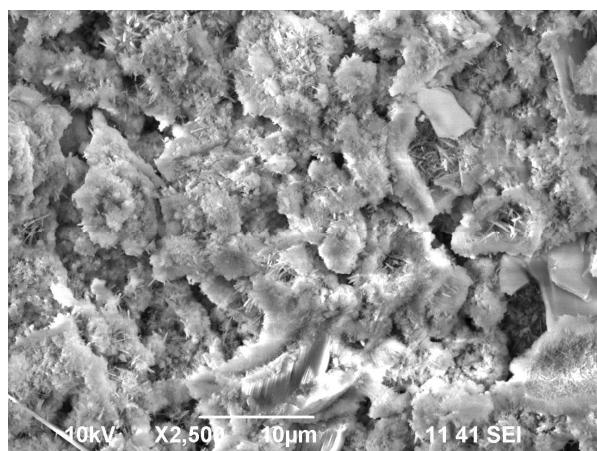
PAV-22, %	Al_2O_3 , %	Способ смешивания	$R_{\text{изг}}$, МПа	$R_{\text{сж}}$, МПа	ρ , г/см ³	W, %
2,5	–	сухой	2,68	49	1,81	11
2,5	1,5	сухой	2,71	53	1,82	10
2,5	2,0	сухой	2,94	55	1,86	9
2,5	2,5	сухой	2,76	52	1,85	10
2,5	–	мокрый	2,88	55	1,81	10
2,5	1,5	мокрый	3,11	57	1,82	9
2,5	2,0	мокрый	3,36	60	1,86	9
2,5	2,5	мокрый	2,92	53	1,85	10

Анализируя данные, можно сделать вывод о том, что оптимальная концентрация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 2 %. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к некоторому снижению прочности, а кроме того, нецелесообразно с экономической точки зрения.

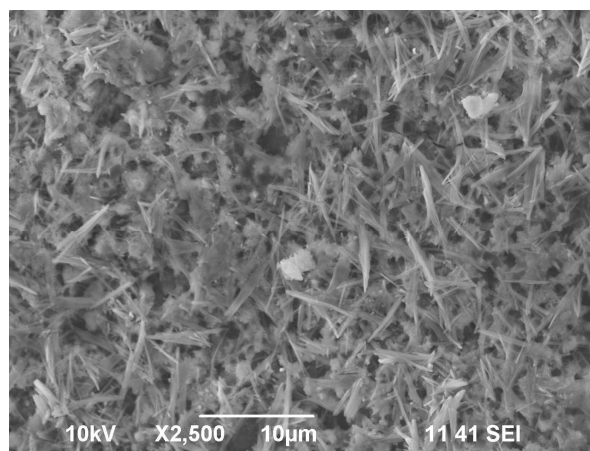
Рассматривая влияние способа перемешивания на прочность ПЦК, можно сделать вывод, что мокрый способ перемешивания с использованием планетарной мельницы повышает прочность в среднем на 15–20 % на всех сроках твердения. Это можно объяснить, во-первых, более равномерным распределением частиц полимера и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во-вторых, при этом происходит дополнительное измельчение и механическая активация частиц этих материалов. В-третьих, добавление полимера в воду затвердения оказывает пластифицирующее воздействие, что облегчает укладку и снижает воздухоовлечение в цементное тесто. Таким образом, суммируя полученные экспериментальные данные, делаем вывод, что самыми высокими прочностными характеристиками обладает ПЦК с 2 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 2,5 % полимера, которая была выбрана для дальнейшего исследования.

Анализируя данные РФА для исследуемой ПЦК и контрольного состава, выяснили, что они обладают схожим минералогическим составом. Наблюдается присутствие различных видов гидросиликатов кальция, таких как окенит, трукоттит ($\text{Ca}_2(\text{Si}_4\text{O}_9)(\text{OH})_6$), ксонотлит ($\text{Ca}_6[(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}]$) и фошагит ($\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$). Отмечается наличие продуктов гидратации алита (C_3SH_2), белита (гиллербрандит C_2SH , В и С форма) и трехкальциевого алюмината. В составах с полимером PAV-22 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается отсутствие тоберморитовой фазы ($[\text{SiO}_3]_5\text{Ca}_4\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в отличие от чистого портландцемента. Отражения этtringита у всех составов имеют сильную интенсивность. Кроме этого, отмечается наличие гидроксида кальция, а также хорошо закристаллизованных алюминий содержащих гидратных фаз: C_4AH_{13} C_3AH_6 .

На рис. 2 представлены микрофотографии изучаемых ПЦК.



без добавок



2 % Al_2O_3 + 2,5 % PAV-22 мокрое перемешивание

Рис. 2. Микрофотографии ПЦК (возраст 28 суток, 2500 увеличение)

При этом обнаруживается наличие гелевидных образований, а также мелких кристаллов алюминатов и тоберморитовой фазы. Максимальное количество гелевой фазы наблюдается в образцах без добавок. В образцах с добавкой PAV-22 и Al_2O_3 можно отметить практически полное отсутствие гелеобразной фазы и наличие кристаллов одинакового размера, которые армируют цементный камень.

В результате проделанной работы подобран оптимальный режим термогидролиза – температура 600 °С, навеска 10 г. Установлено, что количество редиспергируемого полимерного порошка PAV-22, существенно упрочняющего цементный камень, составляет 2,5 %. Оптимальный расход тонкодисперсного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, существенно повышающий прочность затвердевшего вяжущего, составляет 2 %. Было установлено, что мокрый способ перемешивания добавок увеличивает прочность образцов в среднем на 10–15 %.

В итоге подтвердились данные о положительном влиянии полимерной добавки на процессы твердения портландцемента, а введение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к изменению структуры цементного камня, упрочняя ее.