

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 691.311:544.022

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВООБРАЗОВАНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ МАТРИЦ ПОСРЕДСТВОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. А. Ф. Гордина¹, И. С. Полянских¹, А. Н. Гуменюк^{1,*}, Т. А. Плеханова¹

¹Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия

*E-mail: gumeniuk.an@gmail.com

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Структура гипсовой матрицы, характеризующаяся размером, формой и морфологией кристаллов, состоянием межфазной поверхности, количеством и прочностью контактов между новообразованиями, определяет основные физико-технические свойства материалов. Рассмотрено влияние различных модификаторов, преимущественно техногенного происхождения, на структуру гипсового камня посредством растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В исследовании использовали строительный гипс, в качестве минеральных модификаторов — металлургическую пыль, доменный гранулированный шлак, алевролит. Установлено, что введение модификаторов приводит к улучшению физико-механических свойств вяжущего. Вероятно, это обусловлено тем, что добавки выступают в качестве центров кристаллизации в процессе структурообразования матрицы и способствуют заполнению порового пространства камня.

DOI: 10.31857/S0023476122600446, EDN: JOIKST

ВВЕДЕНИЕ

Структура гипсовой матрицы, характеризующаяся размером, формой и морфологией кристаллов, состоянием межфазной поверхности, количеством и прочностью контактов между новообразованиями, определяет основные физико-технические свойства материалов. В то же время на процессы гидратации и структурообразования матрицы гипсового камня значительное влияние оказывают не только технологические факторы, такие как температура и водородный показатель воды для затворения, влажность и температура окружающей среды [1, 2], но и добавки различной природы и дисперсности [3, 4]. Эффективность влияния модификаторов во многом будет определяться химическим составом и дисперсностью частиц [5].

Улучшения эксплуатационных и физико-механических характеристик вяжущих на основе сульфата кальция можно достичь путем направленной модификации структуры камня. Матрица гипса формируется кристаллогидратами моноклинной сингонии, характеризующимися индивидными пластинчатой, столбчатой, волокнистой или игольчатой формы. Кристаллы обладают весьма совершенной спайностью в плоскости симметрии, однако имеют малую площадь контакта и разрушаются при небольших напряжени-

ях [6]. Одним из способов повышения прочностных параметров и водостойкости вяжущих на основе сульфата кальция является создание условий для образования продуктов гидратации, малорастворимых в воде, которые будут покрывать кристаллогидраты гипса по поверхности и/или заполнять поровое пространство матрицы [7, 8]. Формирование морфологии матрицы переменного состава с аморфизированными продуктами обусловлено введением в состав материала щелочного компонента, как правило, портланд-цемента, и пуццоланового компонента, в качестве которого могут быть использованы вулканический туф, керамзитовая пыль, бетонный лом [9]. Введение комплексной добавки инициирует процесс образования аморфных продуктов — гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, гидроалюмоферритов кальция, которые объединяют кристаллы дигидрата сульфата кальция в непрерывную плотную структуру с увеличенной площадью контактов срастания и межфазной поверхностью.

Исследование структуры (формы, размера, площади контактов срастания кристаллогидратов) и локального состава новообразований минеральных вяжущих возможно посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ). Этот метод позволяет получить изображение поверхности объекта путем сканирования сфокусиро-

Таблица 1. Параметры РЭМ-анализа образцов

Микроскоп	Увеличение	Ускоряющее напряжение, кВ
Thermo Fisher Scientific Quattro S	5000–20000	20
JSM 7500 F фирмы JEOL	3000–5000	4.10
ESEM XL-30	40000–200000	25.30

ванным электронным пучком за счет регистрации сигналов, возникающих при взаимодействии электронов с веществом. Современные микроскопы оснащены спектрометрами. Наряду с изображением поверхности объекта они позволяют получить большой объем дополнительной информации, включая количественный фазовый и химический состав, структуру энергетических уровней, геометрические параметры. Применение рентгеноспектрального анализа способствует идентификации химических элементов в составе исследуемых образцов и их количественной оценке [10, 11].

В работе рассмотрено влияние различных модификаторов, преимущественно техногенного происхождения, на структуру гипсового камня посредством РЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основного компонента использовали гипс марки Г4 производства ООО “Гипсополмер” или ООО “Прикамская гипсовая компания”, г. Пермь. В качестве минеральных модификаторов структуры и свойств — следующие компоненты.

Металлургическая (колошниковая) пыль, образующаяся при производстве стали на предприятии ОАО “ИжСталь”, г. Ижевск. В составе добавки преобладают оксиды металлов: 54% оксида железа(III) (Fe_2O_3), 14% оксида магния (MgO), 12% оксида кальция (CaO), 6% оксида кремния (SiO_2). Средний размер частиц добавки составлял 20–30 мкм, более 50% частиц находятся в диапазоне размеров менее 18 мкм, форма частиц — шаровидная.

Доменный гранулированный шлак компании ООО “Мечел-Материалы”, г. Челябинск. В составе добавки преобладают оксид кальция (41.56%) и оксид кремния (38.87%). Средний размер частиц составляет 10–14 мкм.

Алевролит — мелкообломочная осадочная горная порода, сложенная на 50% и более из сцементированных обломков минералов с размером зерен от 0.1 до 0.01 мм с включениями слюды. В со-

ставе превалирует оксид кремния, а также значительное количество вермикулита, каолинита и кальцита. Добавка подвергалась дроблению и истиранию, средний размер частиц составлял 34.5 мкм. Частицы добавки имели “переменное” строение — пластинчатые кристаллы слюды связаны аморфизированными глинистыми компонентами — алюмосиликатами кальция [12].

Исследования методом РЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выполняли с помощью микроскопов Thermo Fisher Scientific Quattro S в центре коллективного пользования “Поверхность и новые материалы” при УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (проект № RFMEFI62119X0035), JSM 7500 F фирмы JEOL и ESEM XL-30. Для анализа элементного состава поверхности новообразований применяли рентгеновский микроанализатор с ускоряющим напряжением 15–25 кВ.

Контрастность и четкость РЭМ-изображений определяются не только качеством подготовки образца, но и условиями съемки. Основные параметры съемки приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы исследовали влияние минеральных модификаторов на физико-технические свойства гипсового камня и разработали составы, характеристики которых приведены в табл. 2.

Проведенные исследования физико-технических свойств гипсовых композиций при введении минеральных добавок, преимущественно техногенного происхождения, позволили установить положительное влияние модификаторов на прочностные свойства. Однако отметим, что рост параметров водостойкости наблюдался только при введении металлургической пыли. Улучшение механических характеристик обусловлено химическим сродством и дисперсностью добавок — вероятно, добавки выступают в качестве центров кристаллизации в процессе структурообразования матрицы и способствуют заполнению порового пространства камня. Данный эффект также согласуется с оптимальными концентрациями модификаторов, содержание которых не превышает 1% при среднем размере частиц не более 20 мкм (металлургическая пыль и доменный гранулированный шлак) и 10% (алевролит), если средний размер больше 30 мкм, что коррелирует с исследованиями [6]. Введение металлургической пыли также приводит к улучшению водостойкости гипсовой матрицы, что, вероятно, обусловлено формированием комплексных новообразований на основе соединений железа и кальция, которое возможно во влажных условиях.

Таблица 2. Физико-технические характеристики гипсовых композиций

Добавка	Содержание добавки, %	Водогипсовое отношение	Предел прочности в возрасте 28 дней, МПа		Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
			изгиб	сжатие		
Контроль		0.6–0.65	4.5	9.8	26.9–31.0	0.35–0.38
МП	0.4	0.6	4.1	11.9	28.3	0.85
ДГШ	1	0.6–0.65	3.8	11.2	29.4	0.38
А	7	0.65	6.5	11.5	31.1	0.40

Примечание. МП – металлическая пыль, ДГШ – доменный гранулированный шлак, А – алеврит.

РЭМ-анализ гипсовых образцов без включения добавок показал (рис. 1), что в структуре преобладают призматические и игольчатые кристаллы длиной до 10–15 мкм, достигающие в поперечнике 1–2 мкм. Матрица характеризуется хаотично распределенными кристаллогидратами, объединяющимися в небольшие конгломераты, поперечный размер которых не превышает

10 мкм. Сложение индивидов предопределяет низкую прочность гипсового камня и водостойкость, что обусловлено не только точечными контактами, но и высокой растворимостью двуводрата сульфата кальция в воде [6].

При введении металлургической пыли (рис. 2) в структуре гипсовых образцов наряду с призматическими и игольчатыми кристаллами образу-

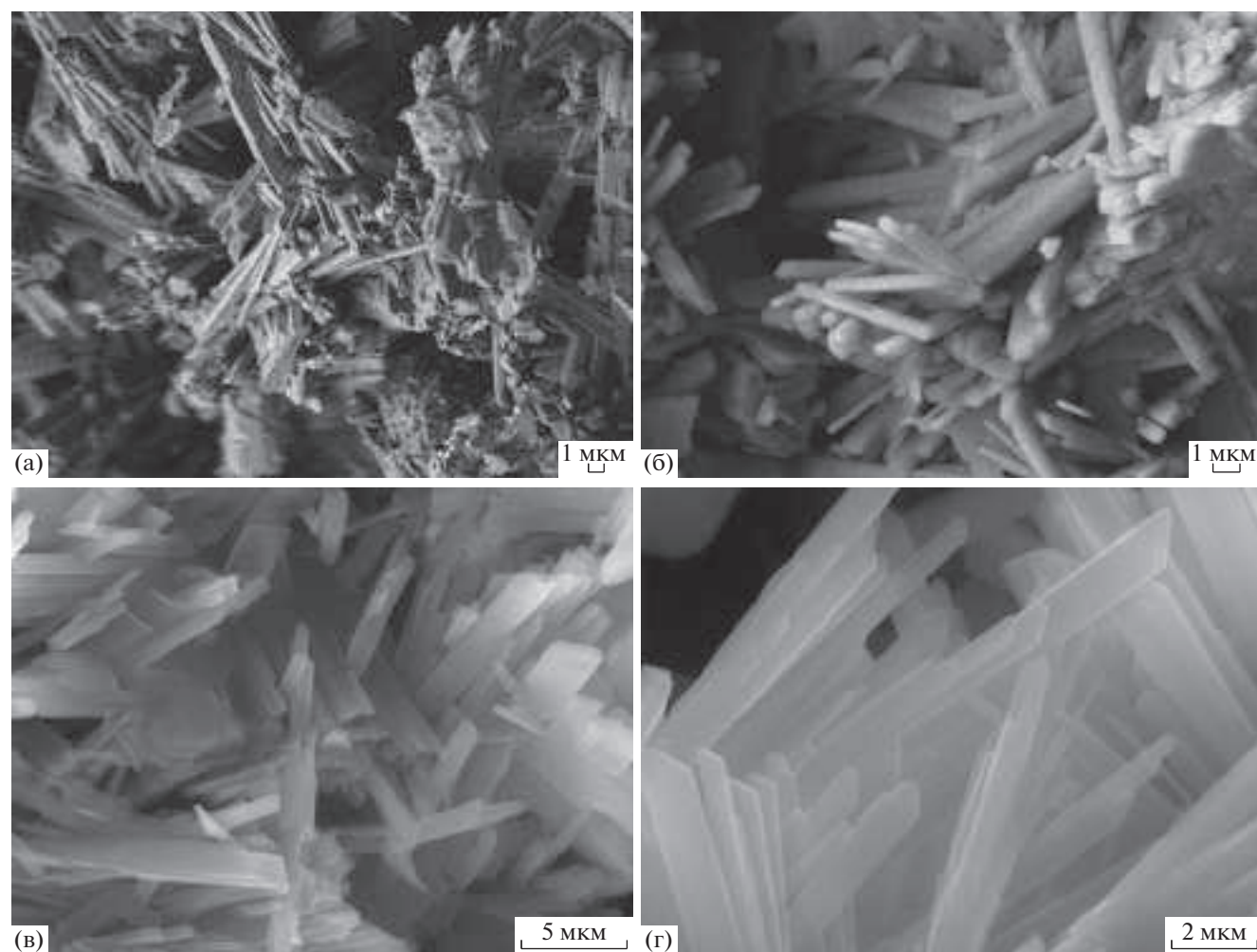


Рис. 1. РЭМ-изображение гипсовой матрицы без добавок, увеличение: а – $\times 3000$, б – $\times 5000$, в – $\times 4000$, г – $\times 8000$.

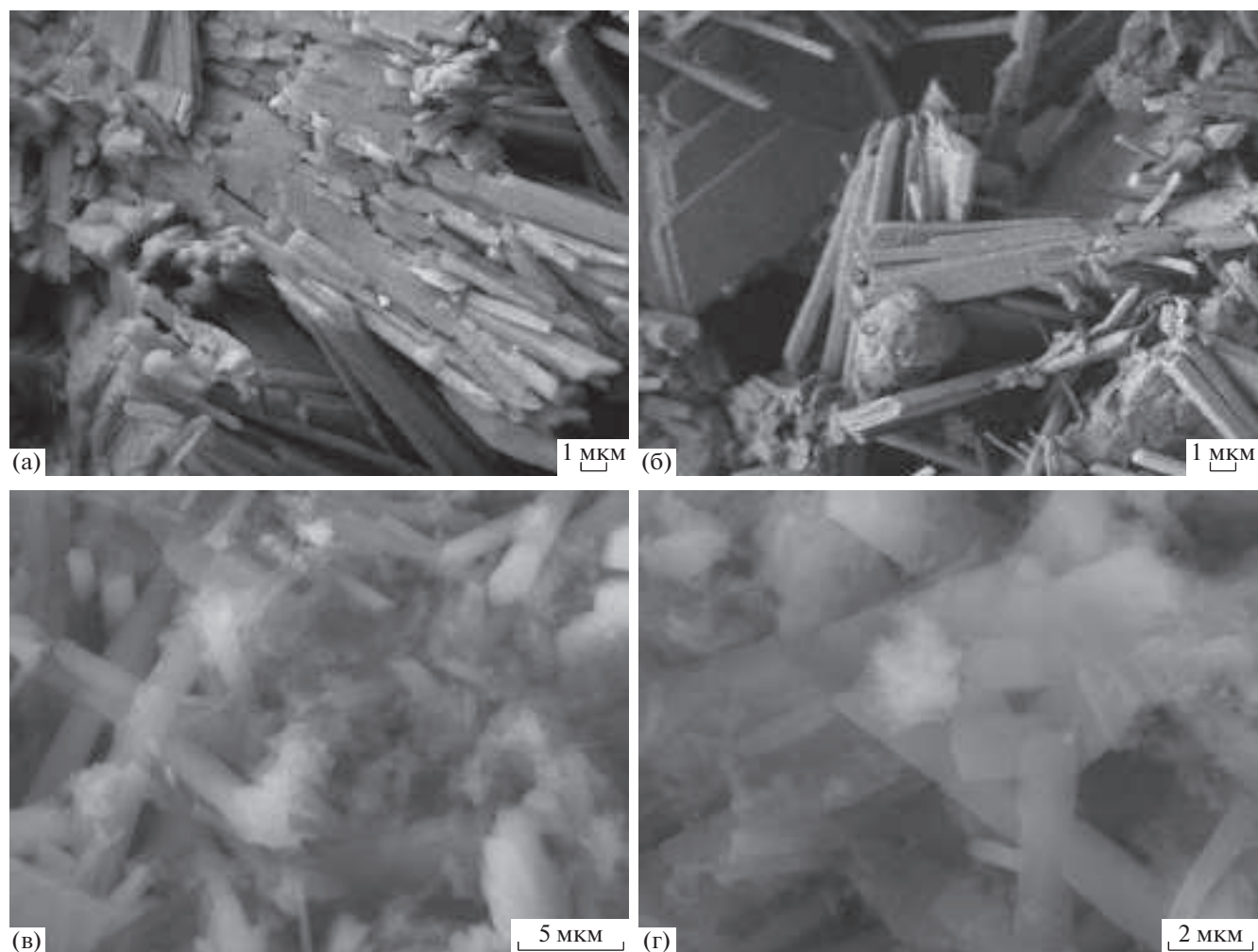


Рис. 2. РЭМ-изображение гипсовой матрицы при введении 0.4% металлургической пыли, увеличение: а — $\times 3000$, б — $\times 5000$, в — $\times 4000$, г — $\times 8000$.

ются пластинчатые индивиды. Размер кристаллогидратов варьируется в широком диапазоне от 2 до 20 мкм, в поперечном направлении отдельные кристаллы не превышают 2 мкм. Матрица характеризуется меньшей пористостью, также можно отметить увеличение межфазной поверхности как за счет различной дисперсности частиц двуводного сульфата кальция, так и за счет формирования аморфных продуктов.

В структуре материала при введении металлургической пыли созданы условия для образования аморфной фазы. Она позволила не только сформировать крупные плотные конгломераты, составляющие пространственный каркас гипсового камня, но и покрыла индивиды двуводата сульфата кальция по поверхности, что способствует снижению его растворимости, приводя к росту водостойкости материала в целом.

Для установления состава аморфной фазы был проведен рентгеновский микроанализ поверхно-

сти продуктов твердения (рис. 3). Анализ спектров позволил установить в составе новообразований, приведенном в табл. 3, наряду с компонентами гипсового камня новые элементы — алюминий, кремний, железо, кальций, магний, которые входят в состав техногенной добавки.

Таким образом, проведенный микроанализ подтвердил формирование в структуре материала водостойких гидросиликатов, гидроферритов и гидроалюминатов кальция, представленных в виде аморфизированных продуктов.

В ходе анализа РЭМ-изображений гипсовых композиций при введении в состав 1% доменного шлака (рис. 4) установлены следующие параметры кристаллогидратов: форма призматическая, игольчатая, размер в поперечном направлении до 3 мкм, в продольном — от 5 до 15 мкм.

Отдельные индивиды двуводного гипса объединены в крупные сростки. Наличие кристаллов разного размера позволяет сделать вывод об уве-

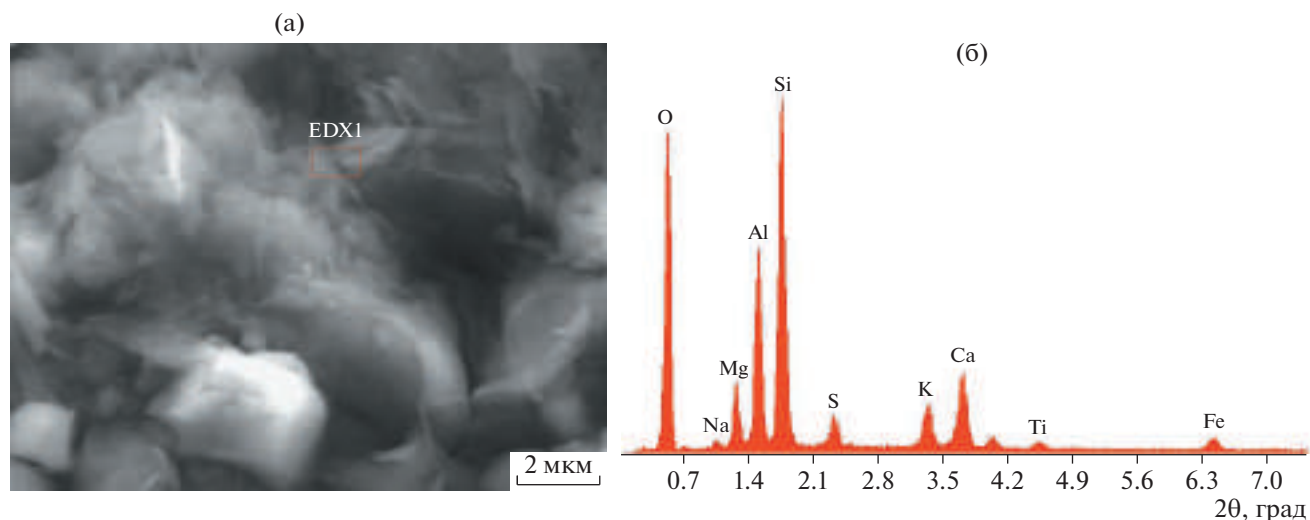


Рис. 3. РЭМ-изображение модифицированной гипсовой матрицы при увеличении $\times 8000$ (а), результаты рентгеновского микроанализа модифицированной гипсовой матрицы (б).

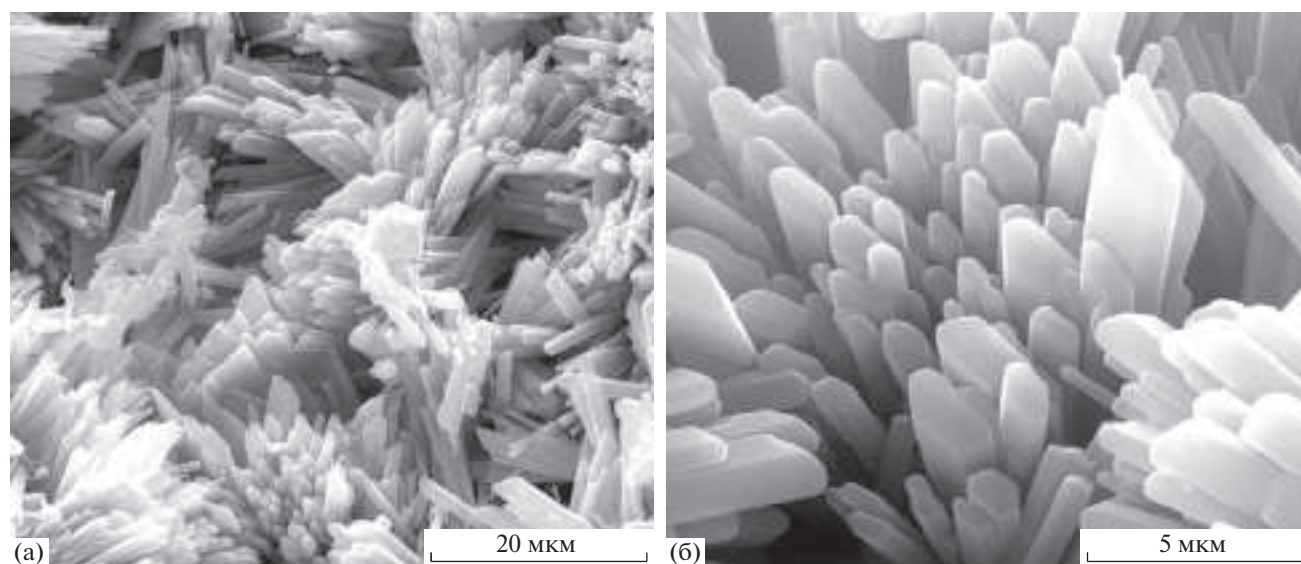


Рис. 4. РЭМ-изображение гипсовой матрицы с добавлением 1% гранулированного доменного шлака, увеличение: а – $\times 5000$, б – $\times 20\,000$.

личении межфазной поверхности и уплотнении структуры матрицы, что и обеспечивает рост прочности гипсовой композиции при введении доменного шлака. Отметим, что новые продукты гидратации отсутствуют. Это приводит к незначительному увеличению водостойкости за счет уплотнения морфологии кристаллогидратов, но растворимость двуhydrата сульфата кальция при введении добавки не изменяется.

В случае гипсовых композиций с алевритом установлены участки прорастания кристаллов гипса в структуру алеврита (рис. 5). Кристаллогидраты гипса представлены в виде блоков, индивидуальных пластинчатой и призматической формы,

Таблица 3. Компонентный состав образцов по результатам рентгеноспектрального анализа

Элемент	Содержание, %
Si	21.36
O	45.48
Al	10.59
Ca	7.29
Mg	4.28
K	3.62
Fe	3.07
S	2.55

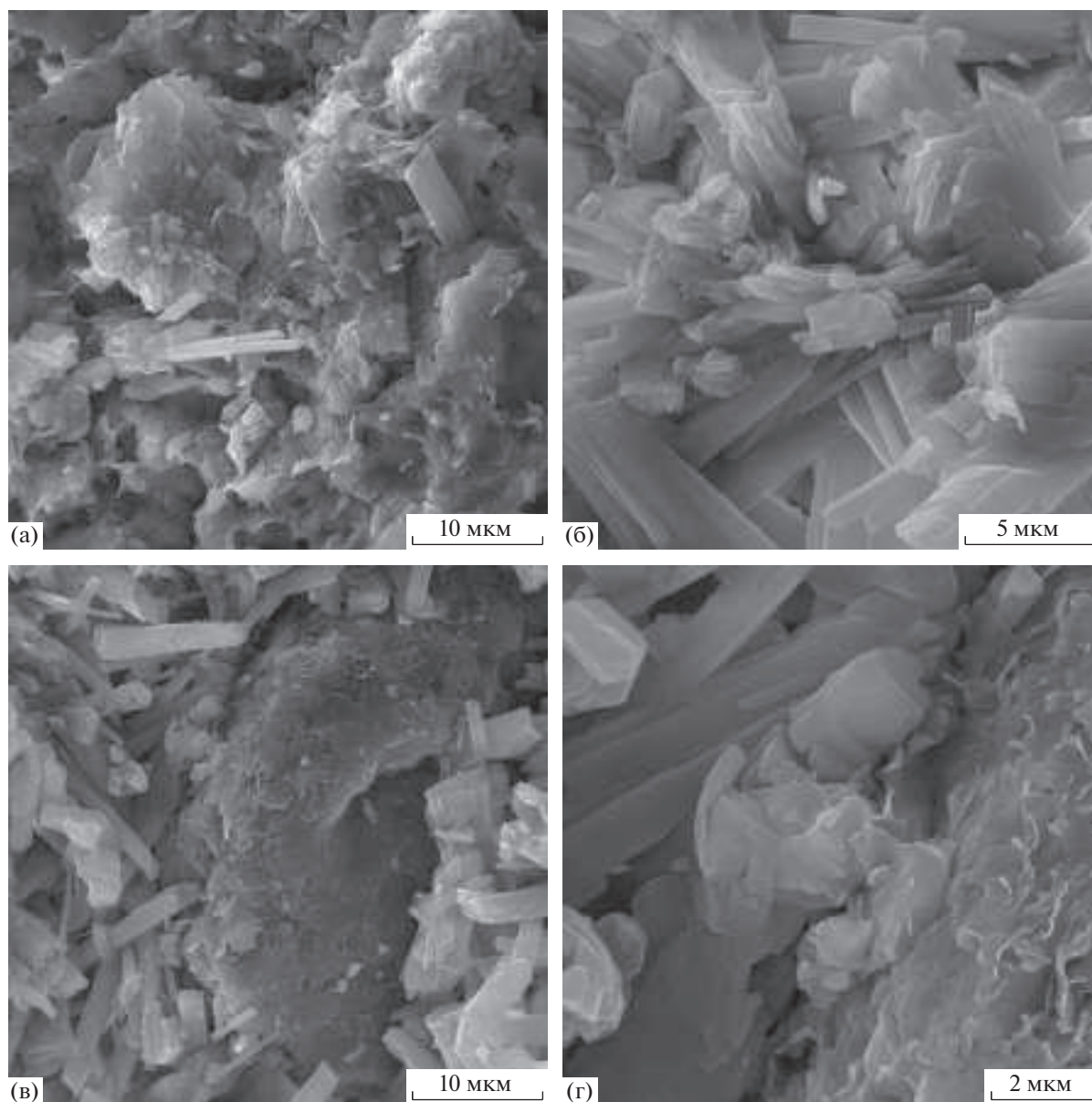


Рис. 5. РЭМ-изображение гипсовой матрицы с добавлением 7% алевролита, увеличение: а — $\times 5000$, б — $\times 10000$, в — $\times 5000$, г — $\times 20000$.

размер которых варьируется от 2 до 10 мкм в продольном направлении и не превышает 2 мкм в поперечном.

Структура гипсового камня представлена кластерами, которые образованы дигидратами сульфата кальция, связанными аморфизированными алюмосиликатами добавки. Частицы алевролита служат “подложкой” для формирования кристаллогидратов в процессе структурообразования в соответствии с исследованиями [13], в то же время заполняют поровое пространство матрицы гипса. Таким образом, улучшение механических характеристик гипсовых композиций обусловлено, вероятно, интенсификацией процессов гид-

ратации полуводного сульфата кальция в присутствии добавки, заполнением порового пространства крупными частицами. Введение алевролита не изменяет состава продуктов гидратации, что незначительно увеличивает коэффициент размягчения.

Сравнительный анализ структуры гипсовых композиций при введении минеральных добавок подтвердил предположения о механизме их влияния, выдвинутые на основе анализа физико-механических свойств материалов. Применение РЭМ позволило установить формирование плотной структуры композита, состоящей из кристаллогидратов дигидрата сульфата кальция различ-

ной дисперсности, объединенных в блоки, что обеспечивает увеличение площади контактов. Частицы добавки выступают в качестве центров кристаллизации в процессах структурообразования (нанодисперсная часть добавки) и заполняют поровое пространство матрицы. Отметим, что при проведении съемки, поскольку гипсовая матрица является диэлектрическим материалом, не обеспечивающим эффект “стекания” заряда по поверхности, для получения более контрастных и качественных изображений поверхности необходимо использовать большие ускоряющие напряжения.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-3391.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркави М.С., Фишер Х.-Б., Бурьянов А.Ф. // Строительные материалы. 2015. № 12. С. 73.
2. Старостина И.В., Федорина М.Ю., Кузина Е.М. // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 34.
3. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И. и др. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / Под ред. Бурьянова А.Ф. М.: Де Нова, 2012. 196 с.
4. Коровяков В.Ф. Сборник научных трудов. М.: ГУП “НИИМОССТРОЙ”, 2006. 149 с.
5. Королев Е.В. // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47.
6. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Справочник. М.: АСВ, 2004. 488 с.
7. Новиченкова Т.Б., Петропавловская В.Б., Заватько М.Ю. и др. // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 9.
<https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-9-13>
8. Петропавловская В.Б. // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 18.
<https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-18-23>
9. Чернышева Н.В., Агеева М.С., Эльян Исса Жамал Исса, Дребезгова М.Ю. // Вестник. Белгород. гос. технолог. ун-та им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 12.
10. Конников С.Г. // Научное приборостроение. 2000. Т. 10. № 1. С. 3.
11. Агеев Е.В., Хардинов С.В. // Современные материалы, техника и технологии. 2019. № 4 (25). С. 4.
12. Yakovlev G., Gordina A., Khritankov V. et al. // Selected Papers of the 13th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, Вильнюс, 16–17 мая 2019 года. Вильнюс: Vilnius Gediminas Technical University, 2019. P. 217.
<https://doi.org/10.3846/mbmst.2019.041>
13. Пантелеев А.С., Тимашев В.В. // Строительные материалы. 1961. № 12. С. 32.