

DOI: 10.12737/22432

Лукутцова Н.П., д-р техн. наук, проф.,
Пыкин А.А., канд. техн. наук, доц.,
Постникова О.А., инженер,
Головин С.Н., студент,
Боровик Е.Г., студент

Брянский государственный инженерно-технологический университет

СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДИСПЕРГИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА В СУТОЧНОМ ВОЗРАСТЕ

natluk58@mail.ru

Исследовано влияние диоксида титана (TiO_2) рутильной модификации, диспергированного ультразвуком в водно-спиртовой среде, на структуру цементного камня в суточном возрасте. Установлено, что ультразвуковое диспергирование TiO_2 приводит к образованию частиц с дзета-потенциалом $-(42-44)$ мВ и средним диаметром 396–398 нм, при этом около 40 % частиц имеет диаметр 60–100 нм. Повышение отрицательного заряда на границе раздела «частицы TiO_2 – водно-спиртовая среда» и уменьшение их размера до нанодиапазона в результате ультразвуковой обработки являются причиной направленного воздействия диспергированного диоксида титана на формирование структуры цементного камня, которое заключается в интенсивном гетерогенном зародышеобразовании этtringита и портландита в суточном возрасте.

Ключевые слова: диоксид титана, рутильная модификация, гидратация, цементный камень, этtringит, портландит, структура.

Введение. В последнее время все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают нанодисперсные и наноструктурированные кристаллические оксидные материалы, характеризующиеся совокупностью ценных свойств и широкими областями применения [1]. К таким соединениям относится диоксид титана TiO_2 , известный как синтетический неорганический белый пигмент, анатазной и рутильной кристаллических модификаций, получаемый гидролизом растворов серноокислого титана с последующим прокаливанием [2].

Одним из практических путей применения диоксида титана является строительство, а именно, использование TiO_2 для производства белых цементов, сухих строительных смесей, декоративных растворов и бетонов, лакокрасочных материалов различных типов, включая архитектурные, промышленные и эксплуатационные покрытия [3–6].

Диоксид титана, наряду с другими оксидами, являющимися полупроводниками (ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CdO , WO_3 , In_2O_3), представляет большой научно-практический интерес с точки зрения фотокатализатора. Его активность в отношении деградации различных органических и неорганических соединений всесторонне исследуется для создания различных самоочищающихся покрытий. Известно, что диоксид титана проявляет наибольшую фотокаталитическую активность в анатазной модификации, которая является более дорогостоящей и менее распространенной в строительстве, по сравнению с рутильной структурной формой TiO_2 [7–9].

Ранее выполненные исследования показывают, что фотокаталитическую активность диоксида титана можно повысить при комплексном использовании наноразмерных частиц анатаза, осаждаемых в виде пленки на поверхности материала-носителя, и рутила, вводимого во внутренний, приповерхностный слой [10, 11]. При этом для эффективной реализации данного подхода необходимо всесторонне исследовать влияние TiO_2 рутильной модификации на формирование внутренней структуры материала.

Целью работы является исследование влияния диоксида титана рутильной модификации, диспергированного ультразвуком в водно-спиртовой среде, на структуру цементного камня в суточном возрасте, рассматриваемого в последующем как материал-носитель фотокаталитического покрытия, создаваемого при введении наноразмерных частиц анатаза.

Методика. При проведении исследований применялись следующие методы: электрофоретическое светорассеяние и фотонно-корреляционная спектроскопия на анализаторе ZetaPlus (дзета-потенциал, средний диаметр, распределение частиц по размерам TiO_2); ртутная электронная микроскопия на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (структура цементного камня); рентгенофазовый анализ на дифрактометре ARL X'TRA, термический анализ на дериватографе SETARAM (фазовый состав цементного камня).

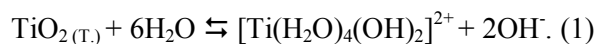
В работе использовались следующие мате-

риалы: диоксид титана рутильной модификации марки Р-1 [2], химический состав которого представлен содержанием, % по массе: TiO_2 – 98,57, SiO_2 – 0,206, MgO – 0,134, K_2O – 0,077, Na_2O – 0,039, Fe_2O_3 – 0,017, прочие – 0,957; поливиниловый спирт (ПВС) [12]; дистиллированная вода; портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н (ОАО «Белорусский цементный завод»); водопроводная вода (рН = 6,9-7,1).

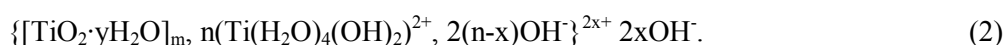
Ультразвуковое диспергирование (УЗД) исходного TiO_2 в водно-спиртовой среде (содержание ПВС 10 % от объема воды) осуществлялось с помощью импульсного активатора ПСБ-4035-04 при температуре (20 ± 2) °С и частоте ультразвука 35 кГц в течение 10 мин. Диспергированный TiO_2 вводился в виде готовой суспензии в количестве 0,05 % (в пересчете на сухое

вещество) от массы цемента вместе с расчетным объемом воды затворения, необходимым для получения цементного теста нормальной густоты.

Основная часть. Твердый диоксид титана рутильной модификации в незначительной мере взаимодействует с водой, так что устанавливается равновесие:



Это свидетельствует о возможности поверхностной ионизации TiO_2 под воздействием молекул воды. Возникает двойной электрический слой, причем поверхность заряжается положительно:



Результаты электрофоретического светорассеяния показали, что УЗД диоксида титана в водной среде поливинилового спирта приводит к перезарядке (от 3 мВ) частиц TiO_2 с последующим увеличением отрицательного значения дзета-потенциала до $-(42-44)$ мВ (рис. 1).

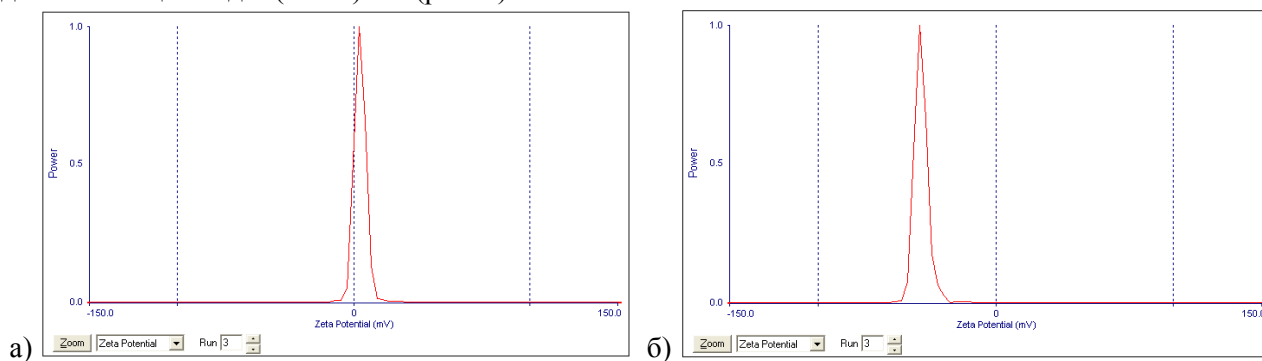


Рис. 1. Дзета-потенциал частиц диоксида титана: а – до УЗД; б – после УЗД

По данным фотонно-корреляционной спектроскопии средний диаметр частиц TiO_2 после диспергирования ультразвуком в водной среде

ПВС снижается от 2622–2624 нм до 396–398 нм. При этом около 40 % частиц диспергированного TiO_2 имеет диаметр 60–100 нм (рис. 2).

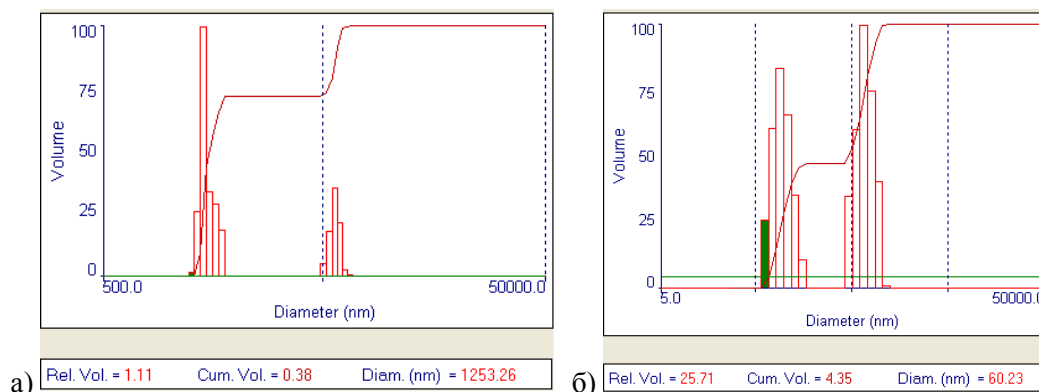


Рис. 2. Распределение по размерам частиц диоксида титана: а – до УЗД; б – после УЗД

Анализ влияния диспергированного диоксида титана рутильной модификации на струк-

туру цементного камня (ЦК) в суточном возрасте показал, что частицы TiO_2 находятся в не-

связанном состоянии, и вокруг них формируются уплотняющие и упрочняющие кристаллы новообразований (рис. 3), морфология которых

идентична этtringиту (Е), портландиту (СН) и С-S-H фазам [13–15].

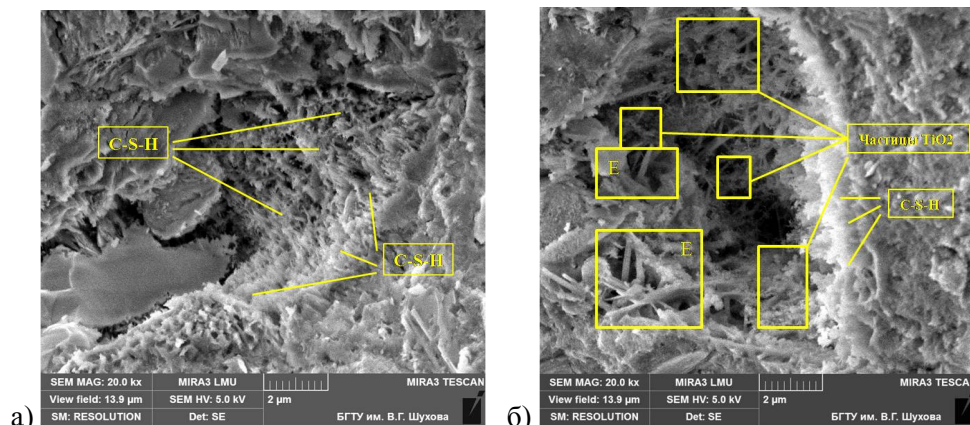


Рис. 3. Структура цементного камня в суточном возрасте:

а – контрольный образец; б – образец с диспергированным диоксидом титана

Дополнительное образование этtringита и портландита в ЦК с содержанием диспергированного TiO_2 подтверждается данными термического анализа (рис. 4), проведенного совместно методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Об этом свидетельствуют более глубокие

эндотермические эффекты (на кривой ДСК), соответствующие дегидратации Е при температуре 132 °С (144 °С для контрольного образца) и СН при температуре 529 °С (503 °С). В результате обезвоживания Е и СН, общая потеря массы (первая и вторая ступени на кривой ТГ) в контрольном образце ЦК составляет 7,1 %, а в образце с диспергированным TiO_2 – 16,4 %.

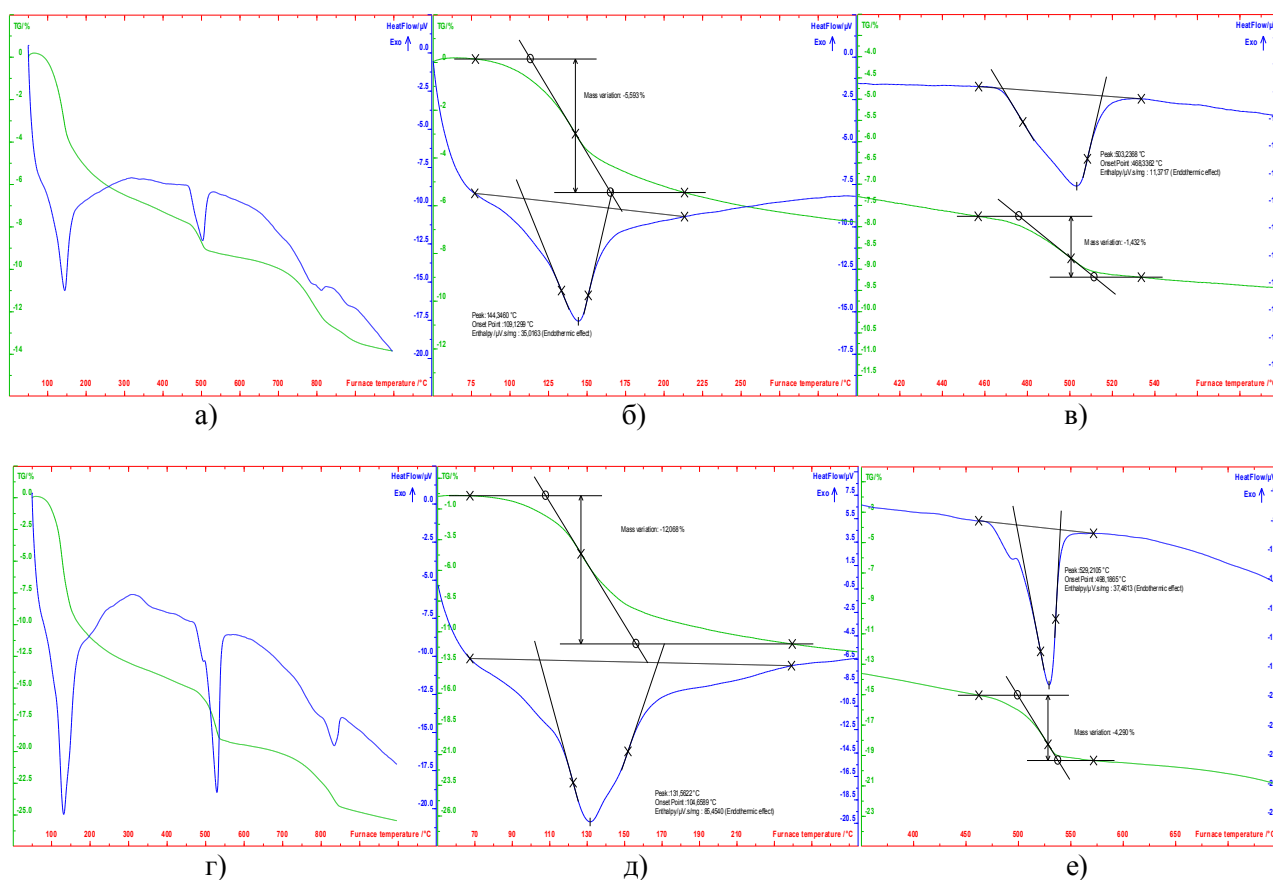


Рис. 4. Термограммы цементного камня в суточном возрасте:

а, б, в – контрольный образец; г, д, е – образец с диспергированным диоксидом титана; б, д – фрагмент эндотермического эффекта, соответствующего дегидратации этtringита; в, е – фрагмент эндотермического эффекта, соответствующего дегидратации портландита

Для детального изучения влияния диспергированного диоксида титана рутильной модификации на гидратацию клинкерных минералов в суточном возрасте проведен качественный рентгенофазовый анализ.

Установлено, что суммарная интенсивность отражения портландита СН (d , нм: 0,493-0,496;

0,261-0,264; 0,194; 0,193; 0,180-0,183) в образце ЦК с диспергированным TiO_2 составляет 900 имп./с, что превышает суммарную интенсивность отражения СН в контрольном образце ЦК (560 имп./с) в 1,6 раза (рис. 5).

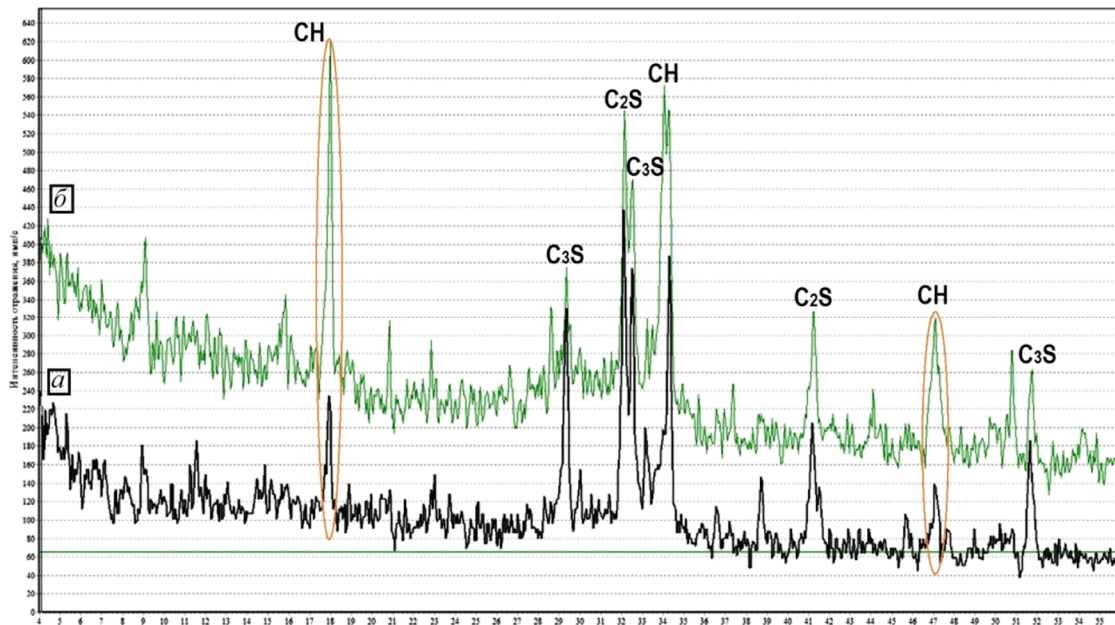


Рис. 5. Рентгенограммы цементного камня в суточном возрасте:
а – контрольный образец; б – образец с диспергированным диоксидом титана

При этом суммарная интенсивность дифракционных максимумов алита C_3S (d , нм: 0,305; 0,304; 0,276; 0,275; 0,177) в модифицированном цементном камне снижается от 640 до 460 имп./с, то есть на 28 %; белита C_2S (d , нм: 0,279; 0,278; 0,219) – от 480 до 440 имп./с, то есть на 8 %, что говорит об ускоренном процессе гидратации данных цементных фаз в присутствии частиц диспергированного TiO_2 рутильной модификации.

Выводы. На основании выполненных исследований установлен характер влияния диоксида титана рутильной модификации, диспергированного ультразвуком в водно-спиртовой среде, на структуру цементного камня в суточном возрасте, рассматриваемого в последующем как материал-носитель фотокаталитического покрытия, создаваемого при введении наноразмерных частиц анатаза.

Выявлено, что ультразвуковое диспергирование диоксида титана рутильной модификации в водной среде поливинилового спирта приводит к образованию отрицательно заряженных наноструктурированных частиц (около 40 % имеет диаметр 60-100 нм), вызывающих в цементной системе интенсивное гетерогенное зародышеобразование этtringита и портландита в суточном возрасте.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ГОСТ Р 56085-2014. Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения. Введ. 2015.03.01. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.
- ГОСТ 9808-84. Двуокись титана пигментная. Технические условия. Введ. 1986.01.01. М.: Стандартинформ, 2004. 19 с.
- Богач М., Станек Т., Вишанский Д. Свойства композиций на основе цемента с добавками наночастиц диоксида титана // Цемент и его применение. 2011. № 5. С. 162-166.
- Ле Су Г., Бен Хаха М. Влияние наполнителя на гидратацию портландцемента в ранний период // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 46-51.
- Баженов Ю.М., Королев Е.В., Лукутцова Н.П., Завалишин С.И., Чудакова О.А. Высококачественные декоративные мелкозернистые бетоны, модифицированные наночастицами диоксида титана // Вестник МГСУ. 2012. № 6. С. 73-78.
- Lukuttsova N.P., Lesovik V.S., Postnikova O.A., Gornostaeva E.Y., Vasunina S.V., Suglobov A.V. Nanodisperse additive based on titanium dioxide // International Journal of Applied Engineering Research. 2014. V. 9. № 22. pp. 16803-16811.

7. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М., Титов Ф.В. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // Вестник КемГУ. 2013. № 2 (54). Т.1. С. 249-255.

8. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Фотокаталитические цементные композиты, содержащие мезопористые наночастицы диоксида титана // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2014. № 1. Т.6. С. 14-26.

9. Хела Р., Боднарлова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO_2 в бетоне // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 77-81.

10. Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Соболева Г.Н., Ротарь Д.В., Оглоблина Е.В. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана // Строительные материалы. 2015. № 11. С. 5-8.

11. Пыкин А.А., Постникова О.А., Солодухина М.Ю., Ефремочкин Р.А. Эффективность использования добавки нанодисперсного диоксида титана в качестве фотокаталитического покрытия на поверхности бетона // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 4(46). Ч. 2. С. 155-159.

12. ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия. Введ. 1980.01.01. М.: Изд-во стандартов, 1987. 24 с.

13. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.

14. Штарк Й. Гидратация цемента и микроструктура бетона // Цемент и его применение. 2001. № 2. С. 90-94.

15. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС, 2007. 304 с.

Lukuttsova N.P., Pykin A.A., Postnikova O.A., Golovin S.N., Borovik E.G.

THE STRUCTURE OF CEMENT STONE WITH DISPERSED TITANIUM DIOXIDE IN DAILY AGE

The influence of titanium dioxide (TiO_2) rutile modification, dispersed with ultrasound in water-ethanol medium, on the structure of cement stone in the daily age. Found that ultrasonic dispersion of TiO_2 leads to the formation of particles with a Zeta potential $-(42-44)$ mV and an average diameter 396–398 nm, with about 40 % of the particles has a diameter of 60–100 nm. The increase in negative charge at the interface, «particles of TiO_2 – water-alcohol environment» and reducing their size to the nanorange as the result of ultrasonic treatment cause directional effects of dispersed titanium dioxide on structure formation of cement stone, which is the intensive heterogeneous nucleation of ettringite and portlandite in the daily age.

Key words: titanium dioxide, rutile modification, hydration, cement stone, ettringite, portlandite, structure.

Лукутцова Наталья Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: natluk58@mail.ru

Пыкин Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: alexem87@yandex.ru

Постникова Ольга Андреевна, инженер кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: chudakovachka@mail.ru

Головин Сергей Николаевич, студент кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: s.n.golovin@mail.ru

Боровик Екатерина Григорьевна, студент кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: catya.b59@gmail.com