

Постникова О. А., аспирант,  
Лукутцова Н. П., д-р техн. наук, проф.,  
Карпиков Е. Г., аспирант,  
Петров Р. О., студент

Брянская государственная инженерно-технологическая академия

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕКОРАТИВНЫХ

lukutzova@bgita.ru

Рассмотрены вопросы получения наночастиц диоксида титана путем диспергирования неорганического пигмента. Исследовалось влияние полученной суспензии на структурные характеристики декоративных цементно-песчаных бетонов

**Ключевые слова:** диспергирование, диоксид титана, пигмент, нанотехнологии, наночастицы, декоративный цементно-песчаный бетон, суспензия, структура, гидросиликаты кальция.

С помощью приема введения наноразмерных частиц в многокомпонентные смеси строительных материалов реализуются эффекты управления структурообразованием, связанные с проявлением наноразмерными частицами роли зародышей структурообразования, подложки для кристаллизации, центров зонирования новообразований в матричной субстанции материала, наноармирующего элемента матрицы [1].

Применение наномодификаторов приводит к преобразованию микроструктуры, что способствует уменьшению капиллярной пористости, количеству микротрещин при гидратации системы, что обеспечивает строительным конгломератам долговечность и надежность [2, 3, 4].

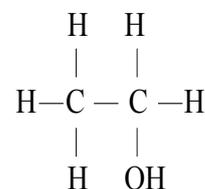
Основной целью работы стало установление возможности изменения структуры декоративного цементно-песчаного бетона, модифицированного нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана.

Согласно научным исследованиям [5, 6, 7] нанодисперсные добавки дают возможность получения цементно-песчаных бетонов с улучшенными механическими характеристиками, при введении в их состав от тысячных долей до двадцати процентов наномодификаторов от массы вяжущего.

В исследовании использовали нанодисперсную добавку на основе диоксида титана, полученную диспергированием пигментного порошка с размером частиц 30–45 мкм ультразвуковым методом при частоте волн 34 кГц.

Устойчивость наночастиц  $TiO_2$  в разработанной суспензии обеспечивалось органическим растворителем (гидроксид пентагидродикарбония).

Из структурной формулы гидроксида пентагидродикарбония (этанол):



видно, что он имеет ОН группу «не защищенную» другими молекулами. ОН группа имеет электронную плотность  $\alpha^-$  и является активной молекулой, которая не позволяет частицам  $TiO_2$  (инертные частицы) образовывать агрегаты.

Вследствие диспергации были получены наночастицы диоксида титана с размером частиц через 3 суток хранения от 10,69 до 86,36 нм, при этом содержание частиц размером 20–60 нм составляет 70 % (рис. 1, а).

Определено, что в 5-и суточном возрасте, частицы диоксида титана находятся в диапазоне от 42,17 до 187,40 нм, при этом содержание частиц размером 20–60 нм составляет 23 % (рис. 1, б).

Таким образом, можно наблюдать агрегацию частиц на 5 сутки, хотя активность наночастиц при этом не изменяется. Из представленных данных следует, что стойкость при хранении (оседание пигмента) составляет трое суток при обеспечении им наиболее эффективных свойств декоративным цементно-песчаным бетонам. Однако при повторном диспергировании пигмента в исследуемом растворителе частицы опять приобретают свой минимальный размер.

Анализ изменения дисперсности разработанной добавки показывает изменение коагулятивной устойчивости с течением времени. Повторная обработка суспензии ультразвуком приводит к редиспергации.

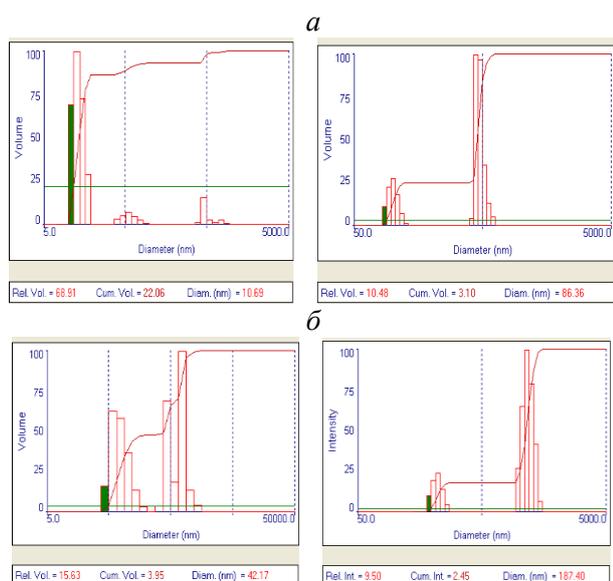


Рис. 1. Гистограммы распределения размеров частиц диоксида титана после УЗД:

*a* – в возрасте 3 суток; *б* – в возрасте 5 суток

Для оценки прочностных показателей декоративного цементно-песчаного бетона изготавливали образцы-балочки размером  $40 \times 40 \times 160$  мм. При исследовании использовался ПЦ400 Д0 и намывной кварцевый песок с модулем крупности  $M_k = 1,5-1,8$ .

Для подтверждения интенсификации гидратации цементных минералов проводился рентгенофазовый анализ образцов декоративного цементно-песчаного бетона по методу Ритвельда. Указанная методика позволяет уточнять на основе дифракционных данных структурные параметры исследуемого вещества – параметры элементарной ячейки, координаты атомов, степень заселенности атомных позиций и т.д. Кроме того, для полифазных веществ метод Ритвельда позволяет проводить количественный фазовый анализ без эталона [6].

Анализ полученных данных установил (рис. 2), линии отражения портландита соответствующие контрольному образцу ( $d_a, A^\circ = 2,75, 2,70$ ) имеют большую интенсивность, чем цементная матрица, модифицированная нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана, что свидетельствует об уменьшении содержания в цементном камне  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d_a, A^\circ = 2,63$ ).

Повышение интенсивности этрингита ( $d_a, A^\circ = 9,81; 3,86; 2,57; 5,62$ ) утверждает об увеличении прочности исследуемого бетона

Дифференциальный анализ (ДТА) показывает поэтапное обезвоживание гидросиликатов кальция. На термограммах (рис. 3) можно наблюдать три эндотермических эффекта в области температур  $125-150^\circ\text{C}$ ,  $500-525^\circ\text{C}$ ,  $550-575^\circ\text{C}$ .

Эндотермический эффект в контрольном образце проявляется при температуре  $575^\circ\text{C}$  в то время как в модифицированном – при  $562^\circ\text{C}$ . Вероятно, это связано с повышением основности гидросиликатов кальция. Эндотермические эффекты у гидросиликатов кальция с повышением соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}$  (свыше 1,5) температура дегидратации смещается влево, при понижении этого соотношения ниже 1,5 обезвоживание происходит при более высоких температурах [7]. Согласно полученным данным, в цементном камне, модифицированном нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана, образуются более высокоосновные гидросиликаты кальция.

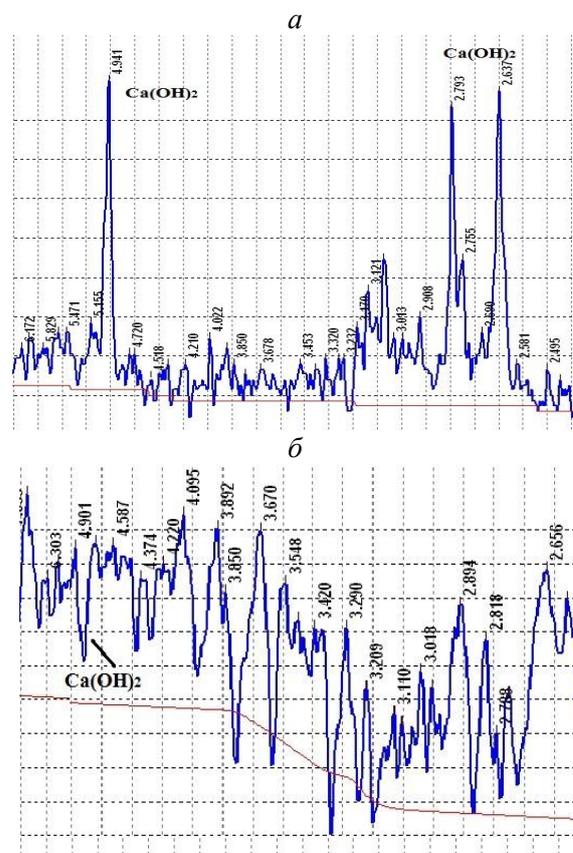


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ образцов: *a* – контрольный; *б* – модифицированный

Анализ пиков, характерных для портландита на кривых ТГА и ДСК, показывает снижение теплового эффекта на 14 %, а также потери массы – на 27 % для образцов, модифицированных нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана по сравнению с контрольным составом, что соответствует увеличению интенсивности пиков гидросиликатов кальция, которые способствуют повышению прочности декоративного цементно-песчаного бетона.

Результаты испытаний структуры цементного камня с нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана установили, что в его порах и трещинах находится дополнительное количе-

ство новообразований в виде плотных скоплений пластинок, призм, волокон, характерных для гидросиликатов кальция. В то время как цементный камень контрольного образца имеет неоднородную и дефектную структуру, поровая область которого не определяется большим скоплением новообразований.

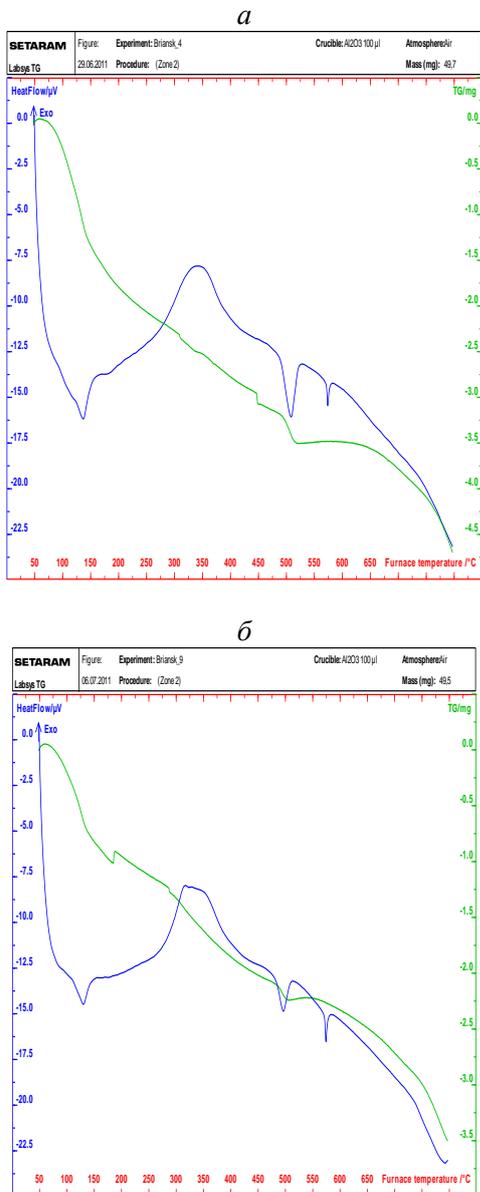


Рис. 3. Спектры ДТА цементной матрицы, кривые ТГА и ДСК: *a* – контрольного образца; *б* – модифицированного образца

В цементных системах, модифицированных нанодисперсной добавкой на основе диоксида титана, при оптимальном количестве воды затворения создаются благоприятные условия для формирования межчастичных контактов срастания в стеснённых условиях, обеспечивающих высокую плотность и прочность структуры уже на ранних этапах гидратации. В начальный период твердения в процессе физического и химического связывания воды частицами цемента

происходит непропорциональный прирост объема твердой фазы и геометрические размеры частиц увеличиваются при одновременном уменьшении толщины водных прослоек между ними. В структуре происходит активация гидратационных процессов и создается возможность наращивания гидратов. При высоких пересыщениях в наполненной цементной системе и малых зазорах между частицами, в местах контактов вследствие разности пересыщения в зонах контактов и вне их развивается градиент концентрации, способствующий образованию кристаллизационных мостов между смежными частицами приводящих к срастанию частиц и повышению прочности.

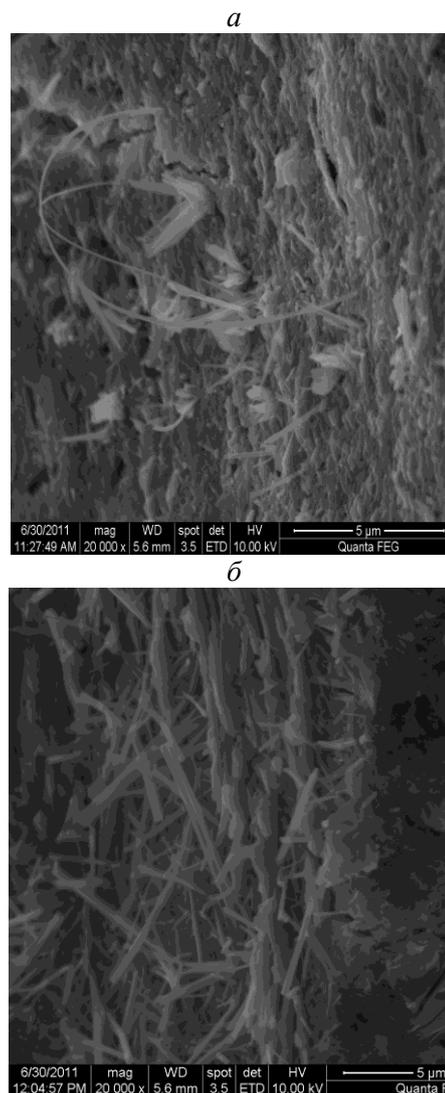


Рис. 4. Микроструктура цементного камня ( $\times 20000$ ): *a* – контрольный состав; *б* – модифицированный состав

Методом растровой электронной микроскопии установлено различие микроструктуры образцов декоративного модифицированного цементно-песчаного и бездобавочного бетонов. При введении нанодисперсной добавки на основе диоксида титана происходит снижение де-

фектности структуры как видно на рисунке 5. Это возможно объясняется тем, что наночастицы  $TiO_2$  являются мельчайшими центрами кристаллизации, схватывание которых замедляется тонкими пленками поверхностно-активного вещества на поверхности твердой фазы, что способствует дополнительному образованию продуктов гидратации, заполняющих дефекты структуры.

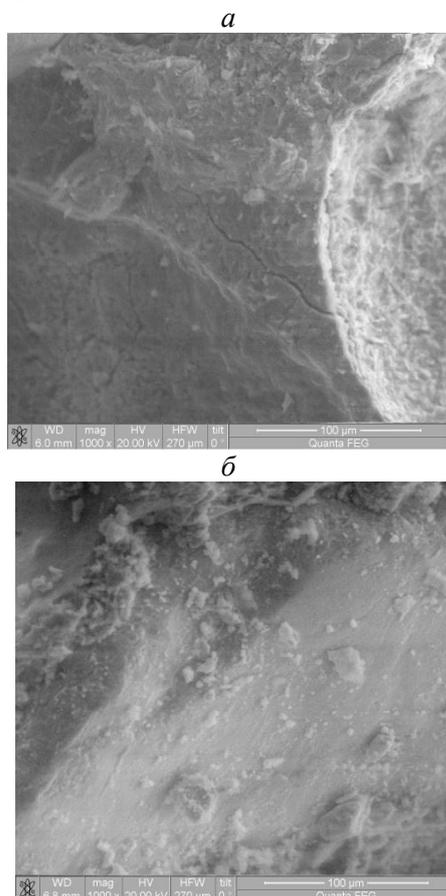


Рис. 5. Микроструктура образцов декоративного цементно-песчаного бетона ( $\times 20000$ ):  
а – контрольного; б – модифицированного

Анализ полученных данных показал, что нанодисперсная добавка на основе диоксида титана влияет на механизм структурообразования декоративного цементно-песчаного бетона, способствуя образованию более плотной и малодефектной структуры.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких, А.И. Макеев, Н.Д. Потамошнева, Г.С. Славчева // Строительные материалы. 2008. № 2. С. 32-35.
2. Lukutzova, N. Decorative mortar based on nanodispersed titanium dioxide / Prof. N. Lukutzova, O. Chudakova // SITA.- Migdal Naemek, 2011. № 1. v. 13p. 32–34.
3. Чудакова, О.А. Влияние наноразмерных частиц диоксида титана на прочностные характеристики строительных растворов // Молодежь и научно-технический прогресс: Сбор. трудов, Выпуск I.- Брянск: БГИТА, 2010.С. 207-210.
4. Пат. 114904 Российская Федерация, МПК В28С 9/00. Технологическая линия производства изделий декоративно-архитектурного назначения / Лукутцова Н.П., Ахременко С.А., Чудакова О.А., Карпиков Е.Г. ; заявитель и патентообладатель Брянская гос. инж.-техн. академия. – № 2011138245 ; заявл. 16.09.11 ; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. 3 с. : ил.
5. Наномодифицированный мелкозернистый бетон / Н.П. Лукутцова, Е.Г. Матвеева, А.А. Пыкин, О.А. Чудакова // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Международной научно-технической конференции, г. Волгоград, 23-24 апреля 2009 г. Часть I. – Волгоград: Волг-ГАСУ, 2009. С. 166-170.
6. Чудакова, О.А. Нанодисперсная добавка диоксида титана – усиление прочности строительных композитов // Достижения молодых ученых в развитии инновационных процессов в экономике, науке, образовании: материалы Международной научно-практической конференции. - Брянск: Изд-во БГТУ, 2010. С. 279-280.
7. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками / И.С. Маева, Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянов, А.П. Пустовгар // Строительные материалы. 2009. № 6. С. 4–5.
8. Некоторые возможности применения полнопрофильного РФА в задачах строительного материаловедения / И.В. Жерновский, В.В. Строкова, Е.В. Мирошников, А.Б. Бухало, Н.И. Кожухова, С.С. Уварова // Строительные материалы. 2010. №3. С. 102–105.
9. Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, И.А. Пудов, И.Г. Дулесова, А.Ф. Бурьянов, М. Сабер // Строительные материалы. 2011. №11. С. 22–24.