

М.С. ГАРКАВИ, д-р техн. наук, С.А. НЕКРАСОВА (snek-mgn@mail.ru), инженер,  
Е.А. ТРОШКИНА, канд. техн. наук, Магнитогорский государственный  
технический университет

M.S. GARKAVI, Doctor of Technical Sciences; S.A. NEKRASOVA, engineer; E.A. TROSHKINA,  
Candidate of Technical Sciences, Magnitogorsk State Technical University

## Кинетика формирования контактов в наномодифицированных гипсовых материалах Kinetics of contact formation in nano-modified gypsum materials

Разнообразная номенклатура гипсовых материалов и изделий позволяет широко использовать их как в новом строительстве, так и при реконструкции и модернизации старых зданий и сооружений.

Свойства материалов определяются их структурой, поэтому за счет ее направленного изменения можно добиться существенного улучшения их физико-механических и эксплуатационных характеристик. Структура искусственного камня образуется при твердении вяжущего вещества, причем в течение этого процесса происходит смена различных структурных состояний. Для них характерно преобладание определенного типа межчастичных контактов, формирование которых составляет сущность процесса структурообразования.

Структурообразование может быть выражено в терминах химических реакций, поэтому представим изменение структурного состояния гипсовой дисперсии в виде следующих квазиреакций:



где  $A_1$  – точечные контакты в исходном вяжущем;  $A$  – коагуляционные контакты;  $B$  – коагуляционно-конденсационные контакты.

В приведенной системе квазиреакций не рассматривается образование в гипсовой дисперсии конденсационно-кристаллизационных контактов. Это обусловлено отсутствием как термодинамических, так и кинетических условий формирования указанного типа контактов.

Реакция (1) описывает образование истинных коагуляционных контактов при смешении вяжущего вещества с жидкостью затворения. Эта реакция представляет собой обычную реакцию первого порядка, кинетика которой описывается уравнением:

$$A(\tau) = A_{01}[1 - \exp(-k_1\tau)], \quad (4)$$

где  $A_{01}$  – концентрация точечных контактов в исходном вяжущем;  $k_1$  – константа скорости реакции.

В пределе число образующихся коагуляционных контактов стремится к величине  $A_{01}$ , т. е. идеальная гипсовая дисперсия представляет собой систему, в которой все частицы окружены жидкими оболочками. Эта величина определяется соотношением [1]:

$$A_{01} = \frac{x_o \cdot \gamma_x^2 \cdot s_o^3}{m_x^3}, \quad (5)$$

The diverse range of gypsum materials and products allow to use them widely in new construction and renovation and modernization of old buildings.

The properties of materials are determined by their structure, so the significant improvement of physical-mechanical and operational characteristics of materials can be achieved due to the directional change of their structure. The structure of artificial stone forms during the hardening of the binder, and the change of different structural states takes place during this process. They are characterized by the domination of a particular type of inter-particle contacts, the formation of which is the nature of the process of structure formation.

The structure formation can be expressed in terms of chemical reactions, and therefore the change of the structural state of gypsum dispersion can be represented in the form of the following quasireactions:



where  $A_1$  – the spot contacts in the initial binder;  $A$  – coagulation contacts;  $B$  – coagulation-condensation contacts.

The formation of condensation-crystallization contacts in gypsum dispersion is not considered in the given system of quasireactions. It is due to the absence of both thermodynamic and kinetic conditions for the formation of this type of contacts.

The reaction (1) describes the formation of true coagulation contacts when the binder is mixed with water. This reaction is the usual first-order reaction, kinetics of which is described by the equation:

$$A(\tau) = A_{01}[1 - \exp(-k_1\tau)], \quad (4)$$

where  $A_{01}$  – the concentration of spot contacts in the initial binder;  $k_1$  – the constant of reaction rate.

The number of forming coagulation contacts tends to the value  $A_{01}$ , i.e., the ideal gypsum dispersion is a system, in which all the particles are surrounded by liquid shells. This value is determined by the equation [1]:

$$A_{01} = \frac{x_o \cdot \gamma_x^2 \cdot s_o^3}{m_x^3}, \quad (5)$$

where  $x_o$  – the consumption of binder per unit volume of dispersion;  $s_o$  – the specific surface of binder;  $\gamma_x$  – the den-

где  $x_0$  – расход вяжущего на единицу объема дисперсии;  $s_0$  – удельная поверхность вяжущего;  $\gamma_x$  – плотность частиц вяжущего;  $m_x = 6-10$  – коэффициент конфигурации частиц.

Очевидно, что при введении в гипсовую дисперсию наноразмерных частиц значение  $A_{01}$  возрастает вследствие повышенной удельной поверхности этих частиц, что закономерно отражается на кинетике образования коагуляционных контактов (рис. 1).

Превращение коагуляционных контактов в промежуточные коагуляционно-конденсационные контакты по реакции (2) связано с увеличением в системе количества твердой фазы и соответствующего изменения соотношения твердое/жидкое (Т/Ж). Это превращение можно рассматривать как образование псевдоконденсационной структуры, контакты в которой при оводнении могут разрушаться, поэтому в реакции (2) предельно обратимое ее развитие. Кинетика образования коагуляционно-конденсационных контактов по реакции (2) описывается уравнением:

$$B(\tau) = \frac{k_2(A_0 + B_0)}{k_2 + k_3} \cdot \{1 - \exp(-(k_2 + k_3)\tau)\}, \quad (6)$$

где  $A_0$  и  $B_0$  – исходные концентрации коагуляционных и коагуляционно-конденсационных контактов соответственно;  $k_2$  и  $k_3$  – константы скорости прямой и обратной реакций.

Согласно уравнению (6) предел, к которому стремится число коагуляционно-конденсационных контактов, зависит от соотношения констант скоростей прямой и обратной реакций. Если же обратная реакция отсутствует, что соответствует закрытой системе, которая не взаимодействует с окружающей средой, то данное уравнение превращается в уравнение, аналогичное (4).

Возникшие по реакции (2) коагуляционно-конденсационные контакты стимулируют свое «размножение» вследствие взаимодействия с имеющимися коагуляционными контактами и их уничтожения. Этот процесс описывается автокаталитической реакцией (3), т. е. в вяжущей системе реализуется механизм положительной обратной связи. Формирование коагуляционно-конденсационных контактов связано с возникновением в вяжущей системе контактных зародышей, образование которых стимулируется наличием в системе наноразмерных частиц [2, 3]. Следует отметить, что наибольший эффект достигается при использовании наноразмерных частиц, обладающих кристаллохимическим подобием гипсовой матрице (природные гидросиликаты магнезия, известняка, доломит и т. п.).

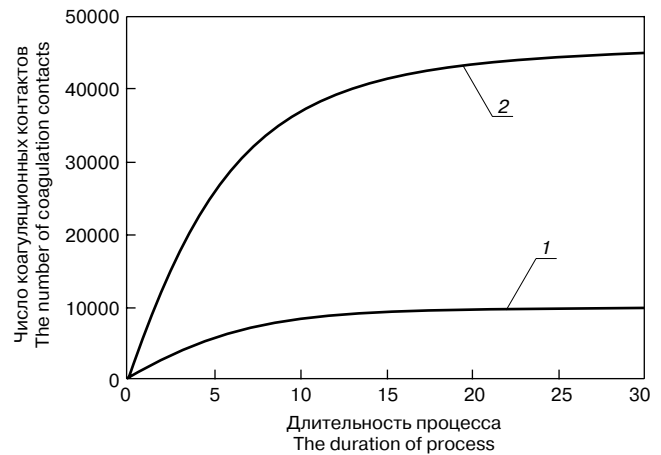
Кинетика образования коагуляционно-конденсационных контактов по реакции (3) описывается уравнением:

$$B(\tau) = \frac{B_0(A_0 + B_0)}{B_0 + A_0 \cdot \exp[-(A_0 + B_0)k_4\tau]}, \quad (7)$$

где  $k_4$  – константа скорости реакции.

Как показано в [4], присутствие в гипсовой дисперсии природного гидросиликата магнезия (хризотила) приводит к значительному увеличению в системе числа контактных зародышей. Это закономерно сопровождается как возрастанием исходной численности коагуляционных контактов  $A_0$ , так и константы скорости процесса  $k_4$ . Увеличение последней обусловлено возрастанием КПД превращения активных поверхностных центров в контактные зародыши. Все это отражается на кинетике автокаталитического образования коагуляционно-конденсационных контактов в соответствии с уравнением (8) (рис. 2).

Образование этой структуры связано с фиксацией частиц твердой фазы в положении ближней и дальней



**Рис. 1.** Кинетика образования коагуляционных контактов: 1 – исходная гипсовая дисперсия; 2 – гипсовая дисперсия с наноразмерными частицами

**Fig. 1.** Kinetics of formation of coagulation contacts: 1 – the initial gypsum dispersion, 2 – gypsum dispersion with nano-sized particles

связи с образованием наноразмерных частиц;  $m_x = 6-10$  – модуль конфигурации частиц.

It is obviously, that at the introduction of nano-sized particles in gypsum dispersion the  $A_{01}$  value increases due to the higher specific surface of these particles, and it naturally has an effect on the kinetics of formation of coagulation contacts (Fig. 1).

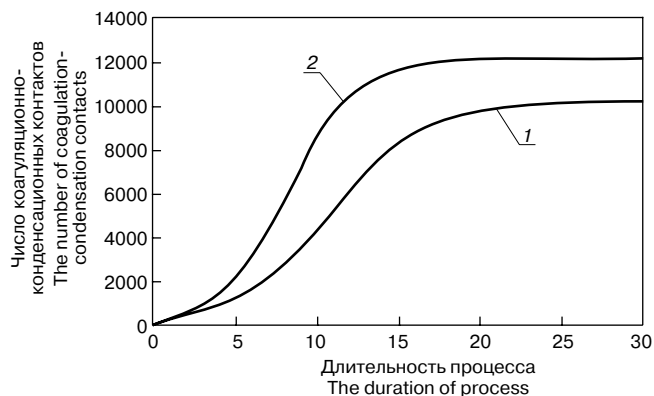
The transformation of coagulation contacts into intermediate coagulation-condensation contacts according to the reaction (2) is connected with the increase of solid phase in the system and the corresponding change in the solid-liquid ratio. This transformation can be considered as the formation of pseudo-condensation structure, in which the contacts can be destroyed, so the reversible development of the reaction is taken into account in the reaction (2). Kinetics of formation of coagulation-condensation contacts according to the reaction (2) is described by the equation:

$$B(\tau) = \frac{k_2(A_0 + B_0)}{k_2 + k_3} \cdot \{1 - \exp(-(k_2 + k_3)\tau)\}, \quad (6)$$

where  $A_0$  and  $B_0$  – the initial concentrations of coagulation and coagulation-condensation contacts correspondingly;  $k_2$  and  $k_3$  – the constants of direct and reverse reactions rates.

According to the equation (6), the limit of the number of coagulation-condensation contacts depends on the correlation of the constants of the direct and reverse reactions rates. If there is no reverse reaction, which corresponds to a closed system (the system which does not interact with the environment), the given equation becomes similar to the equation (4).

The formed according to the reaction (2) coagulation-condensation contacts stimulate their «reproduction» as a result of interaction with the available coagulation contacts and their destruction. This process is described by the autocatalytic reaction (3), i.e. the positive feedback mechanism is realized in the binding system. The formation of coagulation-condensation contacts is connected with the initiation of contact seeds in the binding system, the formation of which is stimulated by the presence of nano-sized particles in the system [2, 3]. It should be noted that the greatest effect is achieved by the use of nano-sized particles, which have crystal-chemical similarity with gypsum matrix (natural hydrosilicates of magnesium, limestone, dolomite, etc.).



**Рис. 2.** Кинетика образования коагуляционно-конденсационных контактов: 1 – исходная гипсовая дисперсия; 2 – гипсовая дисперсия с наноразмерными частицами

**Fig. 2.** Kinetics of formation of coagulation-condensation contacts: 1 – the initial gypsum dispersion, 2 – gypsum dispersion with nano-sized particles

коагуляции [1]. При полной гидратации гипсового вяжущего в тесте нормальной густоты в соответствии со стехиометрией реакции гидратации в единице объема гипсового камня содержится около 41% физически связанной воды. Эта вода образует оболочки вокруг частиц твердой фазы, которые можно считать равномерными с толщиной около  $1,3 \cdot 10^{-8}$  м, что соответствует фиксации частиц двугидрата сульфата кальция в положении дальней коагуляции. Если в гипсовой дисперсии присутствуют частицы с характерным размером 100 нм, то расстояние между ними уменьшается на порядок и более, что соответствует фиксации частиц на расстоянии ближней коагуляции.

В результате этого происходит возрастание силы сцепления между частицами в контакте, что сопровождается и ростом его прочности, а также увеличением физико-механических характеристик гипсового камня [4].

Полученные результаты хорошо согласуются с данными численного моделирования формирования контактов из контактных зародышей, возникающих на активных поверхностных центрах [2, 4].

Проведенный анализ кинетики формирования межчастичных контактов показал, что введение наноразмерных компонентов в гипсовую дисперсию является действенным средством управления ее структурообразованием.

**Ключевые слова:** кинетика, контакт, наноразмерный компонент, гипсовая дисперсия.

**Список литературы**

1. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М.: Стройиздат, 1966. 208 с.
2. Гаркави М.С., Некрасова С.А., Панферова А.Ю. Влияние искусственного старения на формирование структуры гипсового камня // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 24–25.
3. Чернышов Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 29.04.2009. URL: nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\_1\_2009.pdf (дата обращения 15.11.2009).
4. Гаркави М.С., Панферова А.Ю., Некрасова С.А., Михайлова К.А. Формирование структуры наномодифицированного гипсополимерного материала // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: материалы VI междунар. науч.-практич. конф., Пермь, 5–8 сент. 2012 г. Пермь, 2012. С. 30–35.

Kinetics of formation of coagulation-condensation contacts according to the reaction (3) is described by the equation:

$$B(\tau) = \frac{B_0(A_0 + B_0)}{B_0 + A_0 \cdot \exp[-(A_0 + B_0)k_4\tau]}, \quad (7)$$

where  $k_4$  – the constant of reaction rate.

As shown in the work [4], the presence of natural magnesium hydrosilicate (chrysotile) in gypsum dispersion results in the significant increase of the number of contact seeds in the system. It is accompanied by the increase of the initial number of coagulation contacts  $A_0$  and of the constant of reaction rate  $k_4$ . The increase of the constant of reaction rate is a result of the increase of efficiency of transforming of active surface centers into the contact seeds. It has an affect on the kinetics of the autocatalytic formation of coagulation-condensation contacts in accordance with the equation (8) (Fig. 2).

The formation of this structure is connected with the fixation of particles of solid phase in the position of the near and far coagulation [1]. When the hydration of gypsum binder of normal consistency is complete, the gypsum stone contains about 41% of physically-bounded water per unit volume in accordance with the stoichiometry of the hydration reaction. Water forms the shells around the solid particles. These shells can be considered uniform with the thickness of about  $1,3 \cdot 10^{-8}$  m. It corresponds to the fixation of the particles of two-hydrate of calcium sulfate in the position of far coagulation. If there are particles with a typical size of 100 nm in gypsum dispersion, the distance between them is reduced by an order or more, and it corresponds to the fixation of the particles in the position of near coagulation.

As a result, there is the increase of adhesive strength between the particles in the contact, and it is accompanied by the increase of its strength, and the increase of physical and mechanical properties of gypsum stone [4].

The received results are in good agreement with the data of numerical modeling of the process of formation of contacts from the contact seeds, generated on the active surface centers [2, 4].

The analysis of kinetics of formation of inter-particle contacts has shown that the introduction of nano-sized components in gypsum dispersion is the effective method of regulation of its structure formation.

**Keywords:** kinetics, contact, nano-sized component, gypsum dispersion.

**References**

1. Polak A.F. The hardening of monomineral binders. Moscow: Stroyizdat, 1966. 208 p.
2. Garkavi M.S., Nekrasova S.A., Panferova A.Yu. The influence of accelerated aging on the formation of the structure of gypsum stone // (2012), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (7), Pp. 24–25.
3. Chernyshov E.M. Nanotechnology researches of building composites: general observations, the main directions and results // Nanotechnology in Construction: Research online magazine. 2009. № 1. Pp. 45–58.
4. Garkavi M.S., Panferova A.Yu., Nekrasova S.A., Mikhailova K.A. The structure formation of nanomodified gypsum polymeric materials // Proceedings of the 6 international scientific-practical conference «The increase of efficiency of the production and application of gypsum materials and products.» Perm, 2012. Pp. 30–35.