

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НЕАВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Шинкевич Е.С., д.т.н., профессор, Луцкий Е.С., к.т.н., доцент,
Койчев А.А., ассистент

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

В настоящее время более остро стоит задача экономии энергоресурсов на отопление зданий и сооружений. Регулировать энергосбережение на этом этапе позволяет применение теплоэффективных стеновых материалов. Получение материалов и изделий с улучшенными физическими свойствами за счет применения эффективных технологических приемов является важным аспектом решения проблемы ресурсосбережения в строительной отрасли. Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий предполагает в качестве эффективных технологических приемов использование резервов строения вещества вместо затрат электроэнергии и управление процессом структурообразования таким образом, чтобы обеспечить прогнозируемые и требуемые физические свойства материалов и изделий.

В связи с этим, разработка известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения с улучшенными физическими свойствами является актуальной задачей строительной отрасли.

В работах [1] теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения условно-эффективных известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения.

На первом этапе, в результате проведенных исследований [2], разработаны и запатентованы [3] составы и режимы приготовления силикатных материалов неавтоклавного твердения со следующими характеристиками:

- стеновые лицевые и облицовочные изделия морозостойкостью $F \geq 35$, прочностью В15 и более, водостойкостью $k_p > 0.90$, $\lambda = 0.58 \div 0.76$ Вт/м·К;

- стеновые рядовые условно-эффективные изделия классов В12.5 – В17.5, $\lambda = 0.46 \div 0.56$ Вт/м·К, $\rho = 1550 \div 1600$ кг/м³.

На втором этапе исследований с целью анализа и возможностей регулирования уровней свойств известково-кремнеземистых строительных композитов неавтоклавного твердения изучено влияние неорганических добавок на свойства материала. В качестве добавок использовались: гидроксид натрия $NaOH$, жидкое стекло $Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O$ и природный двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

В работах Тимашева В.В. с соавторами [4] по исследованию известково-кремнеземистых автоклавных бетонов установлено, что при введении щелочесодержащих добавок улучшаются важнейшие их свойства, такие как прочность, морозостойкость, водопоглощение и повышается их долговечность. Так, при использовании в производстве силикатного автоклавного кирпича комплекса щелочесодержащих добавок прочность материала повышается на 30%, не ухудшая его эксплуатационных свойств (водопоглощение и морозостойкость). По мнению авторов, введение в известково-кремнеземистую смесь щелочных добавок в оптимальных концентрациях способствует возникновению низкоосновных гидросиликатов кальция, значительно улучшающих его микроструктуру. Однако анализ других литературных данных свидетельствует о противоречивости сведений о механизме влияния щелочных добавок на процессы структурообразования при твердении известково-кремнеземистых автоклавных вяжущих.

Интерес же к материалам с использованием жидкого стекла определяется, прежде всего, экологической чистотой и биологической устойчивостью получаемых материалов. В исследованиях [5] на основе синтезированного жидкого стекла разработана технология получения блочных теплоизоляционных материалов повышенной водостойкости ($k_p = 1$). В работе подтверждено, что на водостойкость известково-кремнеземистого теплоизоляционного автоклавного бетона решающее влияние оказывает увеличение доли закрытых пор.

В данном исследовании изучено влияние добавок щелочи и жидкого стекла на свойства активированных известково-кремнеземистых бетонов неавтоклавного твердения и изделий на его основе.

Для достижения поставленной цели были проведен шести факторный натурный эксперимент по 24-точечному плану вида "треугольники на кубе" типа MTQ [6]. В плане одновременно варьируются три зависимых (смесевых) и три независимых фактора состава. В качестве трех независимых факторов в экспериментах изменялось содержание неорганических добавок: $x_4 - NaOH - (0.5 \div 1)\%$ от массы вяжущего, $x_5 - Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O - (1 \div 5)\%$ от массы вяжущего и $x_6 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - (2 \div 4)\%$ от массы всех сухих компонентов. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность трепела на уровнях: $v_1 - S_{уд 1} = 400$ м²/кг, $v_2 - S_{уд 2} = 500$ м²/кг, $v_3 - S_{уд 3} = 600$ м²/кг.

Известково-кремнеземистые композиты приготовлены на основе трехкомпонентного вяжущего (молотые негашенная известь, кварцевый песок и трепел) и в качестве заполнителя – кварцевый песок с модулем крупности $M_k = 1.2$ в оптимальном соотношении, определенном в предыдущих исследованиях, с использованием комплексной активации силикатобетонной смеси [7].

Изделия подвергались тепловлажностной обработке при температуре $T = 85^\circ C$ и нормальной давлении по режиму, также установленному ранее.

По результатам эксперимента рассчитаны экспериментально-статистические (ЭС) модели, которые позволили оценить влияние добавок и удельной поверхности трепела на свойства и характеристики структуры известково-кремнеземистых композитов.

По ЭС закономерностям установлено, что с учетом совместного влияния удельной поверхности трепела и неорганических добавок, прочность при сжатии изменяется от 120 до 185 кг/см², плотность материалов составляет 1250 кг/м³, что на 20% ниже плотности аналогичных материалов без добавок при тех же прочностных характеристиках.

Экспериментально-статистические модели (1) и (2) описывают общий характер изменения коэффициента теплопроводности λ и коэффициента размягчения k_p под влиянием исследуемых факторов соответственно.

$$\lambda = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 0.46v_1 & +0.002v_1v_2 & +0.04v_1x_4 & +0.048v_1x_5 & \pm 0v_1x_6 \\ \hline +0.44v_2 & -0.201v_1v_3 & -0.044v_2x_4 & +0.018v_2x_5 & +0.027v_2x_6 \\ \hline +0.46v_3 & -0.001v_2v_3 & \pm 0v_3x_4 & +0.011v_3x_5 & -0.013v_3x_6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline -0.024x_4^2 & -0.009x_4x_5 \\ \hline \pm 0x_5^2 & \pm 0x_4x_6 \\ \hline \pm 0x_6^2 & +0.018x_5x_6 \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

$$k_p = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 0.99v_1 & -0.20v_1v_2 & +0.013v_1x_4 & \pm 0v_1x_5 & \pm 0v_1x_6 \\ \hline +0.94v_2 & +0.283v_1v_3 & +0.051v_2x_4 & \pm 0v_2x_5 & \pm 0v_2x_6 \\ \hline +0.93v_3 & -0.160v_2v_3 & -0.017v_3x_4 & -0.03v_3x_5 & -0.062v_3x_6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline -0.067x_4^2 & \pm 0x_4x_5 \\ \hline +0.018x_5^2 & +0.01x_4x_6 \\ \hline \pm 0x_6^2 & \pm 0x_5x_6 \\ \hline \end{array} \quad (2)$$

Установлено, что под влиянием добавок щелочи и жидкого стекла при фиксированном значении добавки гипса ($x_6=+1$) коэффициент λ изменяется от 0.24 до 0.51 Вт/м·К. Минимальное значение коэффициента теплопроводности получено на составах, содержащих 0.5% NaOH и 1% жидкого стекла, на смеси частиц трепела с удельной поверхностью $S_{уд1}=400$ и $S_{уд3}=600$ м²/кг в равном соотношении (рис. 1а).

На коэффициент размягчения k_p влияние добавок иное: максимальное значение $k_p \geq 1$ получено при содержании 0.75% NaOH и 5% жидкого стекла на удельной поверхности трепела $S_{уд1}=400$ м²/кг (рис. 1б).

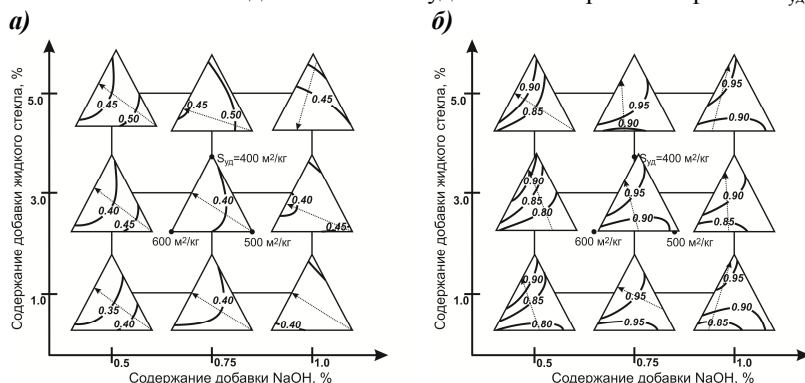


Рис. 1. Влияние добавок NaOH и жидкого стекла на коэффициент теплопроводности λ (а) и коэффициент размягчения k_p (б) при фиксированном значении добавки гипса ($x_6=+1$)

Для анализа влияния характеристик структуры на свойства рассчитаны ЭС закономерности изменения пористости общей, открытой и закрытой, а также параметры капиллярной пористости, которые оценивались относительным средним размером капилляров (d_k) и коэффициентом однородности распределения их по размерам (α_k).

В связи с установленным снижением коэффициента теплопроводности в 2 раза и повышением коэффициента размягчения по сравнению с бездобавочными известково-кремнеземистыми композитами (этап 1) проведен третий этап исследований.

Специальная постановка серии экспериментом 1-го и 2-го этапов позволила провести сравнительный количественный анализ влияния исследуемых добавок на свойства и характеристики структуры композитов. Так, общая пористость (P) известково-кремнеземистых композитов в двух экспериментах составила 42%. Однако в композитах с добавками соотношение открытых и закрытых пор $P_{отк}/P_{закр} \leq 1$, что в 3.5 раза ниже, чем в бездобавочных. Также, за счет введения добавок снижен в более чем в 3 раза относительный средний размер капилляров (с $d_k=1.2$ до $d_k=0.35$), а коэффициент однородности распределения их по размерам повышен более чем в

два раза (с $\alpha_k=0.41$ до $\alpha_k=0.85$).

Следовательно, для снижения теплопроводности и повышения водостойкости известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения необходимо обеспечить условия, при которых формирование структуры материала стремится к увеличению доли закрытых пор, снижению относительного среднего размера капилляров и образованию монокапиллярной пористости.

Для подтверждения сравнительного анализа экспериментов двух этапов проведен четвертый этап исследований, который заключался в ранжировании характеристик структуры по степени их значимости на коэффициенты теплопроводности λ и размягчения k_p . Для получения достоверных данных корреляционного анализа между двумя комплексами ЭС моделей "структура – свойства" генерировалось множество значений для каждого свойства и характеристик структуры с учетом ошибки эксперимента [8].

Установлено, что максимальный коэффициент корреляции теплопроводности с характеристиками порового пространства получен с коэффициентом однородности распределения капилляров по размерам $r\{\lambda; \alpha_k\}=0.93$ (рис. 2а).

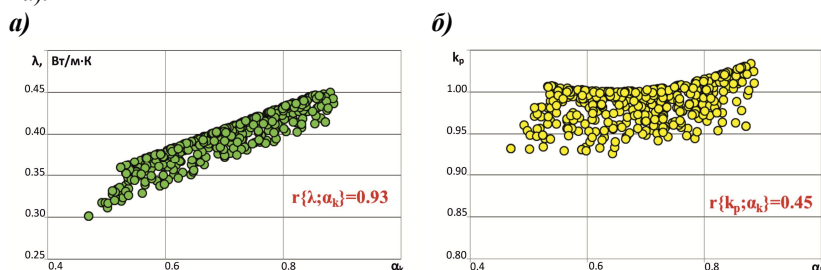


Рис.2. Анализ корреляционной связи коэффициента однородности распределения капилляров по размерам α_k с коэффициентом теплопроводности λ (а) и коэффициентом размягчения k_p (б) при фиксированном содержании добавки гипса ($x_6=+1$)

Однако для коэффициента размягчения максимальный коэффициент корреляции с параметрами порового пространства составляет $r\{k_p; \alpha_k\}=0.45$ (рис. 2б), что может свидетельствовать о преобладающем влиянии на коэффициент размягчения параметров твердой фазы.

Выводы

Таким образом, установлено, что введение в известково-кремнеземистые композиты неавтоклавного твердения добавок $NaOH$ и жидкого стекла позволяет снизить коэффициент теплопроводности и повысить коэффициент размягчения композитов при тех же прочностных характеристиках. Введение этих добавок позволяет регулировать уровни свойств и способствует формированию требуемой для снижения коэффициента теплопроводности структуры порового пространства. Полученные закономерности влияния добавок щелочи и жидкого стекла на исследуемые свойства активированных известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения отличаются от полученных ранее закономерностей для силикатного неактивированного бетона автоклавного твердения и изделий на его основе, что свидетельствует о необходимости проведения дальнейших исследований в данном направлении.

SUMMARY

In work the influence of additions of alkali and sodium silicate on the properties of lime-silica composites of non-autoclave hardening are presented. It is established that under the influence of these additives can reduce the coefficient of heat conductivity of 2-fold and increase coefficient of softening with the same strength characteristics.

1. Шинкевич О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавного твердіння: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. тех. наук: спец. 05.23.05 "Будівельні матеріали та вироби" / Шинкевич О.С. – Одеса, 2008. – 32 с.

2. Шинкевич Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин // Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-18.

3. Декл. пат. 64603 А Украина, МКИ 7 С04В28/20. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления / [Е.С.Шинкевич, Н.В.Сидорова, Е.С.Луцкин, В.И.Сидоров, С.И.Политкин] – № 2003076631; Заявл. 15.07.2003; Опубл. 16.02.2004, Бюл. 2.

4. Тимашев В.В. Каталитическое влияние солей лития, натрия, калия на процесс твердения известково-кремнеземистых материалов в гидротермальных условиях / В.В.Тимашев, Т.Н.Кешишян, В.Б.Суханова, А.В.Демин // Сборник трудов "ВНИИСТРОМ". – Москва, 1974. – №30(58). – С. 127-131.

5. Тарасова И.Д. Низкотемпературный синтез жидкого стекла и получение теплоизоляционных материалов на его основе: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук: спец. 05.17.11 "Техн. силикатных и тугоплав. неметалл. матер." / Тарасова И.Д. – Белгород, 2005. – 20 с.

6. Вознесенский В.А. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А.Вознесенский, Т.В.Ляшенко, Я.П.Иванов, И.И.Николев. – Киев: Будивельник, 1989. – 240с.

7. Шинкевич Е.С. Регулирование деформационных процессов в известково-кремнеземистых композитах / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин, Г.Г. Бондаренко // Вестник гражданских инженеров. – Санкт-Петербург, 2010. – №1(22). – С. 122-126.

8. Shinkevich, E. Relationship between microstructure and properties of silicate composites on the basis of activated lime-silica binder / Shinkevich, E., Lutskin, E. // Proceeding of 13th International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, Spain 2-8 July 2011. – P.359-365.