

Шинкевич Е.С.¹ д.т.н., профессор

Луцкин Е.С.¹ к.т.н., доцент

Бондаренко Г.Г.² к.т.н., директор

Койчев А.А.¹ ассистент

¹Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

²Николаевский строительный колледж, Украина

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА БЕСКЛИНКЕРНОМ ВЯЖУЩЕМ

Введение. Получение материалов и изделий с улучшенными свойствами за счет применения эффективных технологических приемов является важным аспектом решения проблемы ресурсосбережения в строительной отрасли.

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальный синтез гидросиликатов кальция (ГСК) – (патент №14195 от 05.10.1880, В. Михаэлис).

В условиях автоклавов осуществляется активация кристаллического кварца, связанная с возрастанием растворимости кремнезема. Одновременно наблюдается тенденция к минимизации содержания известкового компонента в вяжущем, что обусловлено особенностями химической термодинамики извести: с повышением температуры растворимость извести падает, хотя скорость растворения увеличивается, а растворимость кремнезема – возрастает. Необходимость полного связывания гидроксида кальция в условиях автоклавной обработки обусловлена также тем, что в условиях прессования (традиционная технология получения силикатного кирпича) при минимальной толщине слоя ГСК наличие свободного CaO вызывает объемные и деструктивные процессы. Тем не менее, щелочная среда с $pH \geq 11$ обеспечивает стабильность ГСК.

Постановка задачи. Одна из задач исследования заключается в выявлении общих закономерностей формирования структуры и свойств силикатных композитов неавтоклавного твердения с целью установления и использования на практике наиболее эффективных и экономически выгодных рецептурно-технологических факторов в производственном процессе.

В работах по автоклавным материалам во главу угла ставились исследования минерального состава. Большинство работ было посвящено созданию желаемого фазового состава гидросиликатов кальция, поэтому исследования проводились, в основном, в направлении синтеза низкоосновного тоберморита, который образуется при минимизации содержания извести, вплоть до полного ее связывания. Однако, наличие в составе материала некоторых видов высокоосновных гидросиликатов кальция типа гиллебрандита, фошагита определяет его высокую морозо-, воздухо- и карбонизационную стойкость в условиях эксплуатации.

Экспериментально-теоретические результаты исследований показали, что для активированных известково-кремнеземистых композитов наличие либо отсутствие того или иного минерала не является исключительной предпосылкой для получения конкретных требуемых физико-механических свойств. Вероятно, более значительным фактором могут являться как размеры частиц сырьевой смеси, так и морфология новообразований и характер связи между ними. Также, с размером частиц связана реакционная способность смеси, изменение температуры полиморфных превращений,

кинетики растворимости и смещение в системе химического равновесия. Установлено, что свойства ультрадисперсных частиц существенно отличаются от идентичных по химическому составу свойств макрочастиц. Причем, чрезвычайно важно не только то, какими новообразованиями представлен кристаллический сросток, размер этих новообразований, но и вид контактов между ними.

Эти же эффекты обнаруживаются в дисперсных системах, подвергнутых различным видам активации. Кроме того, достаточно обширные исследования по активации дисперсных частиц показывают положительные влияния на свойства различного вида дефектов, дислокаций и т.д. Именно термодинамически неустойчивые контакты могут отличаться высокой прочностью.

Поэтому, актуальной задачей материаловедения является также описание механизмов известных процессов гидратации для различных видов вяжущих на разных масштабных уровнях структуры. По определению П.А. Ребиндера в понятие структуры материала входит как строение кристаллической решетки, так и дисперсные структуры поликристаллического тела, а также распределение дефектов различного вида. Первые попытки связать механические свойства материалов с их кристаллическим строением сделал Гриффитс.

Технологические особенности получения известково-кремнеземистых композитов тепловлажностного твердения. Переход от дорогостоящей автоклавной обработки к тепловлажностной по энергосберегающим режимам обеспечен за счет реализации комплексной активации силикатобетонной смеси, что является одной из технологических особенностей получения данного вида материалов [1]. Комплексная активация включает в себя последовательный цикл различных видов и способов активации: механохимическая активация кристаллического кварца в водной среде смесителя-активатора, химическая – за счет введения аморфного кремнезема, щелочная активация – за счет повышенных значений pH среды, внутренняя термоактивация – за счет экзотермии негашеной молотой извести и внешняя термоактивация в условиях ТВО.

Каждый из видов активации сопровождается эффектами, которые создают условия для возможности проведения последующего вида активации.

Полученные результаты могут быть объяснены описанием механизмов действия известных процессов гидратации известково-кремнеземистого вяжущего на наноуровне. Для исследования механизма процессов гидратации и его влияния на свойства необходимо описание механохимических реакций и оценка их вклада в комплексную активацию.

По определению Ю.М. Бутта механохимическая активация происходит за счет особых свойств вновь образовавшихся поверхностей, в частности, за счет изменения (чаще всего локального) химического и фазового состава твердых тел, а также их агрегатного состояния под действием механических воздействий большой интенсивности.

Термин "механохимические реакции" был введен В. Оствальдом в 1891 году. При механохимической активации время механического воздействия и формирования поля напряжений, и его релаксация, больше чем время химических реакций. При механической активации время механических воздействий меньше чем скорость химических реакций или эти два процесса разнесены во времени. Результатом механохимической активации является образование линейных дефектов, дислокаций и точечных вакансий и замещений. Кроме того, может происходить изменение углов между связями и появление оборванных связей, приводящих к образованию свободных радикалов в кристаллах с ковалентными связями и аморфизации в случае молекулярных кристаллов.

Как показано в работах Е.Г. Аввакумова [2] при наличии в неорганической твердофазовой системе воды реализуется "метод мягкого механохимического синтеза". Он заключается в том, что для получения из простых оксидов сложного оксида, в качестве исходных компонентов используются гидроксиды, один из которых характеризуется кислотными свойствами, а другой – основными. За счет происходящих реакций

нейтрализации происходит интенсификация процессов. Кроме того, в такой системе создаются условия для протекания гидротермальных процессов.

Можно предположить, что каждый вид активации будет обуславливать превалирование того либо иного вида деформаций структуры твердой фазы. Отличия будут обусловлены в первую очередь характером и видом дислокаций с учетом степени и длительности внешних и внутренних воздействий.

Как нанотехнологический прием, механохимическая активация способствует аморфизации поверхности кристаллического кварца и позволяет снизить вязкость известково-кремнеземистого вяжущего в 3 и более раз. Этот эффект снижения вязкости использован для компенсации повышенной водопотребности смеси за счет введения пористой минеральной добавки и проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем.

Для механохимической активации изменение химического, физического и агрегатного состояния связано с разными видами дислокаций. Вид дислокаций будет обусловлен силами воздействия и траекторией движения зерен кварца в момент соударения с лопастями смесителя-активатора: прямое, касательное или тангенциальное.

Химическая (кислотная) активация осуществляется за счет введения минеральной добавки, содержащей аморфный кремнезем. Такой вид активации повышает содержание растворимого кремнезема в смеси. Кислотная активация, за счет замены молотого кварцевого песка в вяжущем трепелом (или другими опал-кристобаллитовыми породами), позволяет снизить плотность смеси и материала на 20-25% и повысить водостойкость материала ($k_p=1$). Эти технологические приемы способствуют сохранению либо повышению морозостойкости, не смотря на снижение плотности материалов.

Наличие трепела в дисперсной системе способствует повышению химической активности системы за счет его аморфного строения и обуславливает формирование наноразмерных ГСК в порах трепела.

При соприкосновении с водой зерна трепела практически мгновенно впитывают ее под действием капиллярных сил. В результате реакции растворения и гидратации протекают на сильно развитой поверхности в условиях высоких концентраций ионов SiO_2^{4+} внутри частиц трепела. Они служат источником питательного вещества для кристаллизации ГСК, растущих в направлении от поверхности к центру частицы трепела. Образующиеся в порах новообразования, в частности тоберморитоподобный гель SCH(A), гиллебрандит В и С, характеризуются наноразмерами. Образовавшиеся С-S-H можно рассматривать как гель, но не обязательно аморфный. Практически все частицы С-S-H имеют наноразмер. Таким образом диспергированный высокопористый трепел ($P_o=60\%$) может служить "наноректором", стенки которого ограничивают в пространстве рост новообразований [3]. Кроме того, наличие в вяжущем частиц трепела разной дисперсности позволяет регулировать скорость и кинетику реакций гидратации [4].

Внутренняя термо-щелочная активация (на стадии предварительного выдерживания) осуществляется за счет экзотермии негашеной молотой извести. А повышенное по сравнению с автоклавными силикатными материалами содержание извести сопровождается повышением значений pH среды, обеспечивая дополнительную щелочную активацию. Внутренняя термо-щелочная активация, за счет применения негашеной извести, повышает скорость образования гидросиликатов кальция, изменяется морфология и габитус новообразований. Также создаются для несвязанной в ГСК извести условия для ее гидратационного твердения.

Щелочная активация будет способствовать образованию активных центров в виде дополнительных точечных дислокаций (вакансий и замещений) на зерне кварца и более длительному времени их существования в смесителе активаторе: время изменяется от $\tau=10^{-3}$ до $\tau=10^{-2}$ сек⁻¹. Косвенным доказательством возможности образования замещений в узлах кристаллических решеток может служить образование в шлакощелочных вяжущих

сложных соединений вида Me·N [5, 6].

Применение негашеной извести и ТВО обеспечивают дополнительные мало энергоемкие режимы термоактивации, чем автоклавная обработка. В условиях ТВО при $T=85^{\circ}\text{C}$ аннулируется противоречие, связанное с увеличением растворимости кварца и снижением растворимости извести в условиях увеличения ее растворения [7]. Кроме того, повышение pH системы обуславливает создание благоприятных условий для долговечности новообразований ГСК на стадии эксплуатации при $11.5 \leq \text{pH} \leq 12.5$.

Немаловажным является сопутствующий термо- и механохимической видам активации эффект полиморфного перехода добавки природного двуводного гипса в водостойкий ангидрид.

За счет перечисленных способов активации обеспечены условия для создания необходимой активности кремнезема и извести и образования в требуемого количества гидросиликатов кальция на поверхности зерен кварца и внутри зерен трепела.

Щелочная активация добавками, способствующими поризации. Установленные оптимальные режимы активации, составов вяжущего и смеси, а также режимы твердения [1] использованы в дальнейших исследованиях в качестве матрицы (микробетона) для получения поризованных композитов.

Интерес к материалам с использованием жидкого стекла определяется экологической чистотой и биологической устойчивостью получаемых материалов. Совместное ведение добавок щелочи NaOH и жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$ в известково-кремнеземистую смесь способствует ее поризации и снижению плотности [6].

Анализ изменения свойств поризованных композитов, включая критический коэффициент интенсивности напряжений k_{Ic} , проведен по экспериментально-статистическим (ЭС) моделям, рассчитанным по результатам шестифакторного натурального эксперимента по 24-точечному плану вида "треугольники на кубе" типа MTQ [8]. 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 – $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$ – $(1 \div 5)\%$ от массы вяжущего и X_6 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $(2 \div 4)\%$ от массы всех сухих компонентов. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность трепела на уровнях: $v_1 - S_{\text{уд}1} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $v_2 - S_{\text{уд}2} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $v_3 - S_{\text{уд}3} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Введение добавок щелочи и жидкого стекла способствует увеличению объема смеси в 1.2-1.4 раза. Плотность материала, содержащего добавки щелочи и жидкого стекла, составляет $1300-1450 \text{ кг}/\text{м}^3$, что на 20-23% ниже плотности матричного материала без этих добавок. С другой стороны, плотность материалов без добавок на 28-30% ниже плотности автоклавного силикатного бетона. Прочность при сжатии изменяется от 120 до $185 \text{ кг}/\text{см}^2$, что всего на 5-10% ниже прочности матричного материала. Максимальная прочность (более $180 \text{ кг}/\text{м}^3$) получена на составах, которые содержат 5% жидкого стекла, 0,5% щелочи и 4% гипса.

По ЭС моделям (1) и (2) установлено существенное влияние добавок щелочи и жидкого стекла на критический коэффициент интенсивности напряжений k_{Ic} и коэффициент теплопроводности λ соответственно.

Так, при фиксированном значении добавки гипса 4% ($X_6=+1$) k_{Ic} – от 0.8 до $1.62 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0.5}$, а коэффициент λ изменяется от 0.24 до $0.51 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$, т.е. более чем в 2 раза (рис. 1). Минимальное значения коэффициента теплопроводности получено на составах, содержащих 0.5% NaOH и 1% жидкого стекла, на смеси частиц трепела с удельной поверхностью $S_{\text{уд}1}=400$ и $S_{\text{уд}3}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$ в равном соотношении.

Полученные материалы характеризуются коэффициентом размягчения больше чем 0.9, то есть материал водостойкий. На коэффициент размягчения k_p влияние добавок иное: максимальное значение $k_p=1$ получено при содержании 0.75% NaOH и 5% жидкого стекла

на удельной поверхности трепела $S_{уд1}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

$$k_{Ic} = \begin{matrix} \boxed{1.26v_1 - 0.453v_1v_2} \\ \boxed{+1.18v_2 + 0.376v_1v_3} \\ \boxed{+1.30v_3 + 0.624v_2v_3} \\ + \\ \boxed{\pm 0 v_1x_4 \quad \pm 0 v_1x_5 \quad \pm 0 v_1x_6} \\ \boxed{\pm 0 v_2x_4 \quad -0.046v_2x_5 \quad -0.096v_2x_6} \\ \boxed{-0.087v_3x_4 \quad -0.032v_3x_5 + 0.050v_3x_6} \\ + \\ \boxed{-0.127x_4^2 - 0.087x_4x_5} \\ \boxed{+0.108x_5^2 - 0.048x_4x_6} \\ \boxed{-0.040x_6^2 \quad \pm 0 x_5x_6} \end{matrix} \quad (1)$$

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

На изменение критического коэффициента интенсивности напряжений k_{Ic} существенное влияние оказывает удельная поверхность трепела.

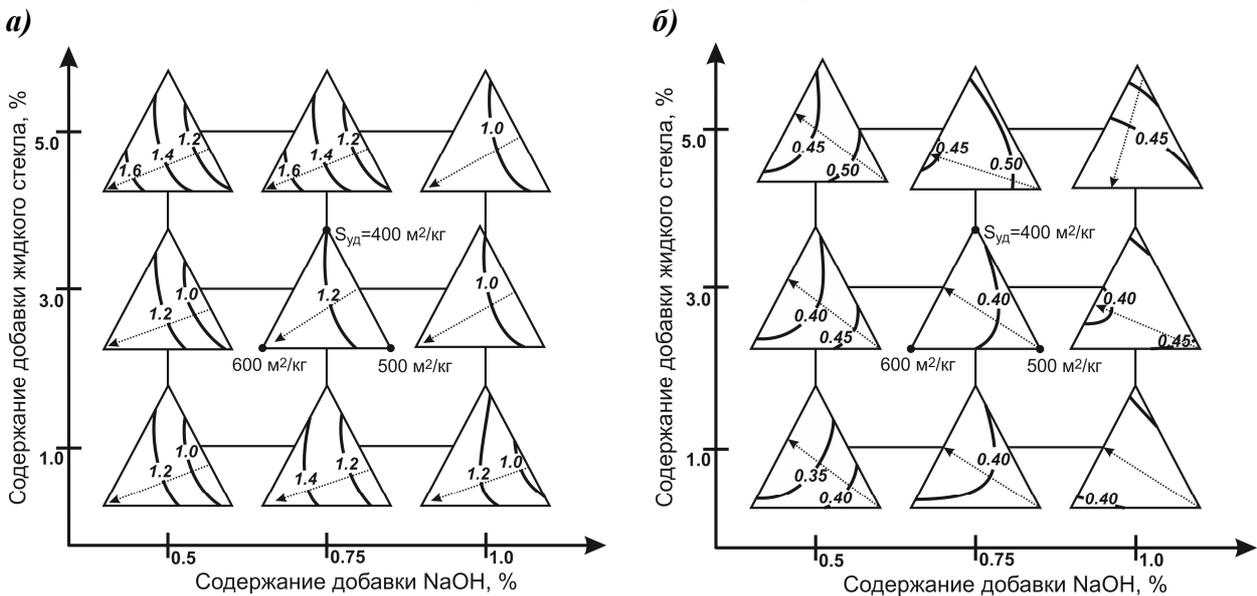


Рисунок 1. Изменение k_{Ic} (а) и коэффициента теплопроводности λ (б) под влиянием добавок NaOH и жидкого стекла при фиксированном содержании добавки гипса 4%

По ЭС модели и треугольным диаграммам (рис. 1а) определены величины удельной поверхности трепела, которые обеспечивают получение максимальных и минимальных значений k_{Ic} . По данным значениям в ходе вычислительных экспериментов рассчитаны вторичные трехфакторные модели влияния добавок щелочи, жидкого стекла и гипса на изменение максимальных (рис. 2а) и минимальных (рис. 2б) значений k_{Ic} .

Следует отметить, что максимальные значения критического коэффициента интенсивности напряжений $k_{Ic}=1.64 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0.5}$ поризованных композитов равно значению k_{Ic} матричного материала, а минимальные значения $k_{Ic}=0.91 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0.5}$ поризованных композитов в два раза выше значений k_{Ic} матричного материала. При этом максимальные и минимальные значения k_{Ic} для поризованного композита и матричного материала получены на различной величине удельной поверхности трепела. Так, максимум k_{Ic} для поризованных композитов получен на $S_{уд3}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$, а для матричного материала – на смеси $S_{уд1}=350$ и $S_{уд3}=500 \text{ м}^2/\text{кг}$ в равном соотношении, что может быть связано с плотностью упаковки частиц в объеме и в стесненных условиях поризации.

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 и коэффициентом однородности распределения их по размерам.

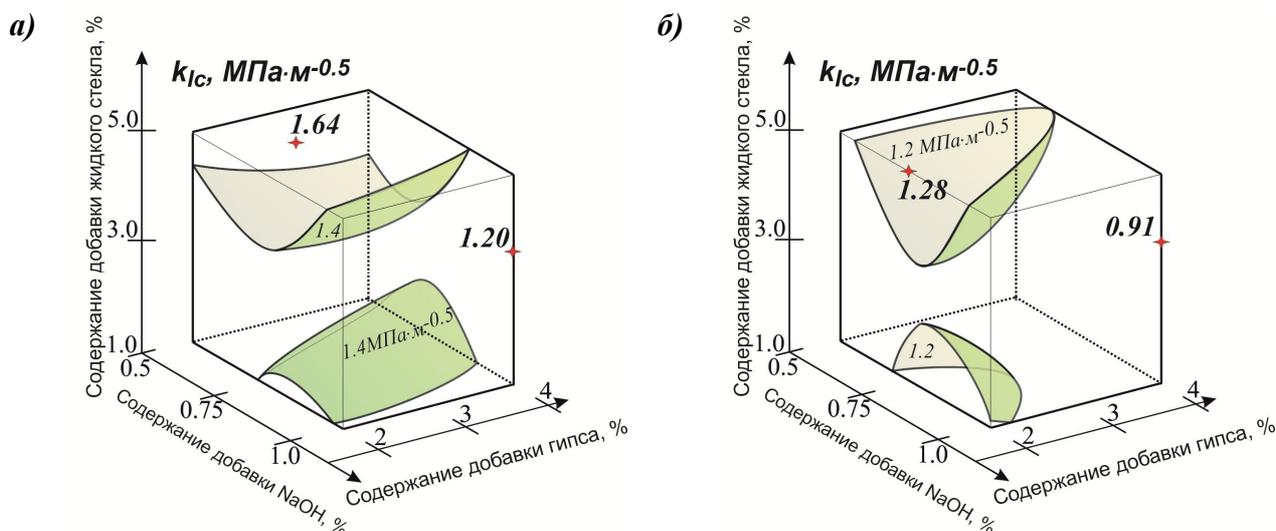


Рисунок 2. Изменение максимальных (а) и минимальных (б) значений k_{Ic} под влиянием рецептурно-технологических факторов с учетом значений удельной поверхности трепела, определяющих максимальные и минимальные значения k_{Ic} соответственно

Изопараметрический анализ влияния щелочесодержащих добавок. На следующем этапе исследований проведен сравнительный анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с щелочными добавками, способствующими поризации и без них. Анализ проводился в условиях изопараметрии при постоянной общей пористости.

На первом этапе с использованием вычислительных экспериментов по соответствующим ЭС моделям определены составы и режимы получения материалов с поризующими добавками и без них, которые обеспечивают получение композитов с фиксированной общей пористостью $P_{\text{общ}} = \text{const} = 40\%$. На втором этапе по ЭС моделям, с учетом установленных составов и режимов получения, которые обеспечивают $P_{\text{общ}} = \text{const} = 40\%$, определены основные свойства и характеристики структуры материалов с заданной пористостью.

Установлено, что при постоянной общей пористости $P_{\text{общ}} = \text{const} = 40\%$ поризованные материалы характеризуются $k_{Ic} = 1.2-1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-0.5}$, что не более чем 1.2 раза выше, чем у матричного материала, коэффициент теплопроводности поризованных композитов в 1.8-2.8 раза ниже, чем у матричного материала, морозостойкость поризованных композитов более 25 циклов, что выше морозостойкости матричного материала. Коэффициент размягчения поризованных материалов составляет $k_p \geq 0.95$, что выше коэффициента размягчения матричного материала (рис. 3а). Данное улучшение свойств может быть связано с изменением параметров структуры. Так, в композитах с щелочными добавками по сравнению с композитами без добавок, снижено в 3.5 раза соотношение открытых и закрытых пор, снижен в более чем в 3 раза относительный средний размер капилляров.

Аналогичный сравнительный анализ проведен также для материалов с постоянной прочностью при сжатии $R_{сж} = \text{const} = 15.0 \text{ MPa}$ (рис. 3б).

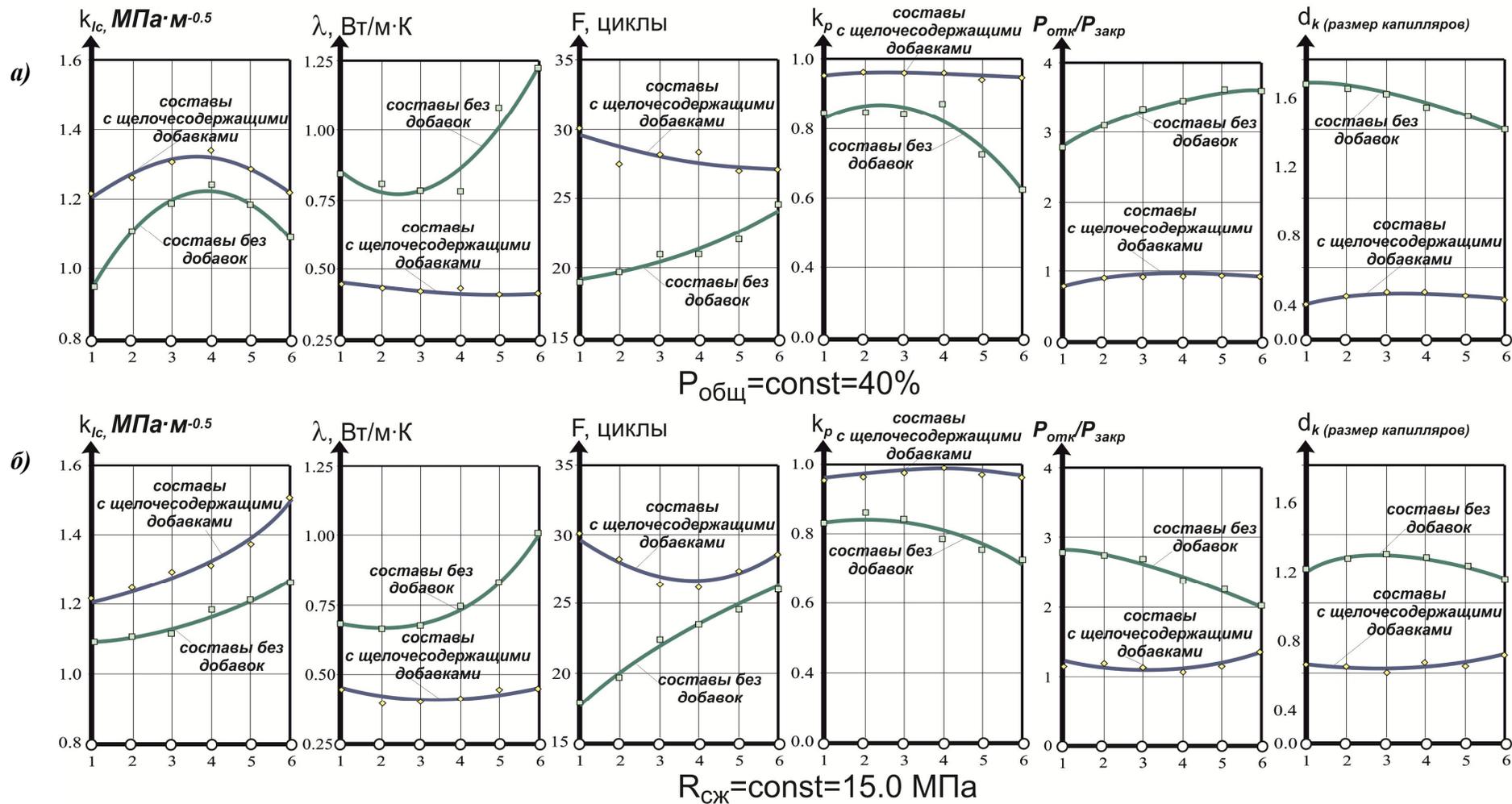


Рисунок 3. Изопараметрический анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с добавками, способствующими поризации, и без них при постоянной общей пористости (а) и постоянной прочности при сжатии (б)

Выводы

Показана возможность применения комплексной активации, которая может быть реализована в виде последовательного цикла элементарных технологических приемов, что способствует разработке и внедрению в практику строительства ресурсосберегающих литевых технологий производства эффективных силикатных стеновых изделий неавтоклавного твердения.

Установлено, что введение в силикатные композиты тепловлажностного твердения в оптимальном количестве добавок NaOH и жидкого стекла позволяет снизить коэффициент теплопроводности более, чем в 2 раза и повысить коэффициент размягчения композитов до $k_p \geq 0.95$ при тех же прочностных характеристиках и показателях трещиностойкости, которыми характеризуется матричный материал. При этом необходимо учитывать, что составы для поризованных композитов и матричного материала, которые обеспечивают оптимум свойств, отличаются величиной удельной поверхности трепела и содержанием добавки гипса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкий Е.С. и др. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления. Патент на изобретение № 64603 А 7 С04В28/20 Украина // опубл. 16.02.04 г.
2. Avvakumov, E.G., Senna, M., Kosova, N., Soft W. Mechanochemical Synthesis a Basis for New Chemical Technologies // Kluwer Academic Publishers. – Netherlands, 2001. – 216 p.
3. Shinkevich E. Kinetic-mathematical model of hydration of lime-silica binder, which activated together with a fine-grained filler // Proceeding of 13th International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, Spain 2-8 July 2011. – P.351-358.
4. Шинкевич Е.С. Разработка научных основ получения известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения // Автореферат дис... д.т.н. /05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Одесса, 2008. – 32 с.
5. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максун С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – Киев, 1991. – 242 с.
6. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Долговечность шлакощелочного бетона. – Киев: Будивэльник, 1993. – 224 с.
7. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / пер. с нем. под ред. П.В. Кривенко. – Киев, 2004. – 301 с.
8. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – Киев: Будивэльник, 1989. – 240 с.