

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СМЕСЯХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-
СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**Шинкевич Е.С. д.т.н., проф., Луцкин Е.С. к.т.н.,
Койчев А.А., Бондаренко Г.Г.**

*Одесская государственная академия строительства и архитектуры
г. Одесса, Украина*

На основе проведенных исследований [1, статья Шинкевич Е.С. в этом сборнике] установлено, что комплексное объединение следующих взаимосвязанных способов активации высокоподвижной силикатобетонной смеси, включая мелкозернистый заполнитель: в частности, механохимической – в водной среде смесителя-активатора, химической – за счет введения минеральной добавки, содержащей химически активный аморфный кремнезем, хемоактивации – за счет повышения значений рН среды, термоактивации – за счет применения в качестве компонента вяжущего негашеной молотой извести, обеспечивает переход от автоклавной обработки к ТВО ($T=85^{\circ}\text{C}$) известково-кремнеземистых композитов и получение изделий с высокими трещиностойкостью, модулем упругости и низким коэффициентом теплопроводности при требуемой прочности. Каждый из видов активации сопровождается сопутствующими эффектами, которые вносят свой вклад в формирование структуры и определяют уровень свойств композитов. Технологический процесс с использованием комплексной активации реализуется при изготовлении изделий из высокоподвижных и литых смесей.

В жидких средах сопутствующим эффектом механохимической активации является снижение вязкости [2, 3]. Вязкость известково-кремнеземистого вяжущего при механохимической активации может быть снижена в 10 раз – с 2000 до 200 Па·с (на вискозиметре с коаксиальными цилиндрами в диапазоне градиентов скорости деформаций $1 < \dot{\gamma} < 134 \text{ с}^{-1}$) без изменения его водопотребности. Введение мелкозернистого заполнителя повышает эффективную вязкость с 2000 до 6000 Па·с. Однако, в процессе механохимической активации эффективная вязкость смеси с мелкозернистым

заполнителей снижается до 1800 Па·с, т.е. снижается более чем в 3 раза и достигает вязкости необработанной суспензии вяжущего.

Этот эффект снижения вязкости использован для проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым наполнителем и компенсации повышения вязкости смеси за счет введения минеральной добавки аморфной структуры. Введение минеральной добавки приводит к повышению эффективной вязкости смеси не более чем на 10%, притом что ранее при изготовлении силикатных неавтоклавных изделий литьевым способом (В.П. Некрасов, Э.Д. Певзнер) использование пористых добавок, содержащих аморфный кремнезем (трепелы, опоки и т.д.) приводило к существенному повышению водопотребности смесей и, как результат, к снижению морозостойкости изделий.

Таким образом, даже при введении в смесь трепела с сильно развитой площадью поверхности, совместно с мелкозернистым наполнителем, вязкость механоактивированной смеси ниже вязкости неактивированной смеси в несколько раз.

Компенсация снижения вязкости за счет снижения водосодержания смеси соответствует изменению водотвердого отношения с 0.40-0.42 до 0.32-0.33. То есть, применение механохимической активации обуславливает возможность введения в смесь пористого кремнеземсодержащего компонента и мелкозернистого наполнителя при одновременном снижении водосодержания, способствуя получению высокоподвижных ($OK=12-15$ см) и литых ($OK \geq 15$ см) смесей [4].

Известково-кремнеземистое вяжущее относится к классу автоклавных, однако, по механизму твердения является разновидностью гидравлического (В.А. Волженский). Этому вяжущему присущи свойства его индивидуальных компонентов. Так, процесс самодиспергации негашеной извести, как компонента вяжущего, сопровождается значительным тепловыделением и увеличением объема при гидратации более чем в два раза.

Учитывая наличие в составе вяжущего негашеной извести, часть которой находится в свободном состоянии, вплоть до этапа твердения, образующийся гидроксид кальция будет способствовать уплотнению структуры. Можно предположить, что уплотнение структуры в условиях низкого водосодержания, по сравнению с традиционной литьевой технологией, обеспечить снижения абсолютного значения усадки. Поэтому, при подборе состава силикатных композитов на основе известково-кремнеземистого вяжущего необходимо учитывать не только основные технологические свойства смеси и значения

физико-механических свойств композитов, но и регулировать величину расширения, соотношение между расширением на стадии предварительного выдерживания и усадкой на стадии твердения.

По данным специалистов [5], применение расширяющихся вяжущих способствует повышению устойчивости к образованию трещин.

Для оценки качества структуры и повреждения ее дефектами применен относительный показатель качества – добротность и относительный коэффициент вязкости разрушения, который характеризует трещиностойкость композитов.

Как следует из кинетико-математической модели [статья Шинкевич Е.С. в этом сборнике], скорость образования гидросиликатов кальция зависит от концентрации гидроксида кальция, размера частиц трепела, а также от степени активации зерен кварца. Следовательно, необходимое для получения качественной структуры и высокого уровня свойств соответствие между скоростью гидратации, скоростью увеличения (стадия предварительного выдерживания) и уменьшения (стадия ТВО) объема в период активного структурообразования устанавливается с учетом совместной активации вяжущего и мелкозернистого заполнителя. Такая комплексная активация обеспечивает повышение микротвердости в два и более раза по сравнению с неактивированными смесями.

Связано это с тем, что мелкозернистый заполнитель, подвергаясь механохимической активации, выступает в роли активного компонента сырьевой смеси, а его аморфизированная поверхность – это активная подложка, на которой формируются гидросиликаты. Глубина фронта реакции на поверхности активированного зерна кварца может соответствовать десяткам мономолекулярных слоев воды в отличие от идеального кристалла кварца, глубина фронта реакции которого соответствует монослою воды. С увеличением размера зерна кварца степень аморфизации его поверхности возрастает. Повышение активности поверхности заполнителя – это один из способов, который обеспечивает повышение прочности, морозостойкости и деформативности и, как результат, долговечности бетона.

Для получения известково-кремнеземистых смесей с регулируемым в пространстве и во времени процессом формирования структуры, технологические режимы и составы необходимо назначать таким образом, чтобы направленное регулирование процессов увеличения объема извести на стадии схватывания (этап предварительного выдерживания изделий в н.у.) обеспечивало самоуплотнение силикатобетонной смеси и компенсировало величину усадочных

деформаций (на этапе ТВО), которые свойственны изделиям, приготовленным по литевой технологии [2, 3, 4]. Целью регулирования разнонаправленных градиентов деформационных процессов на стадии схватывания является формирование структуры с минимальными значениями величины усадочных деформаций.

Для оценки влияния состава вяжущего и его содержания на объемные изменения силикатобетонной смеси и усадочные деформации композитов был проведен натурный эксперимент. Эксперимент поставлен по четырехфакторному D-оптимальному 12 точечному плану типа MTQ (mixture – technology – quality) [6], в котором одновременно варьируются три зависимых смесевых и один независимый фактор.

В качестве смесевых факторов варьировался состав композиционного вяжущего, которое состоит из молотой негашеной извести (v_1), кремнеземистого компонента аморфной структуры в виде трепела (v_2) и молотого кварцевого песка (v_3). Эти факторы связаны линейной зависимостью ($v_1+v_2+v_3=1$). В качестве независимого фактора варьировалось количество композиционного вяжущего в составе силикатобетонной смеси (x_4). Содержание добавки гипса, которое регулирует реологические свойства смеси, зафиксировано на постоянном уровне.

В качестве деформационных показателей проанализированы объемные изменения силикатобетонной смеси (z) и усадочные деформации (ϵ) затвердевших композитов. В результате реализации эксперимента рассчитаны четырехфакторные ЭС модели, описывающие изменение данных показателей под влиянием перечисленных факторов. Влияние качественного состава вяжущего и его количества в силикатобетонной смеси на изменение объемных изменений, которые происходят на стадии предварительного выдерживания, описывает ЭС модель (1):

$$z = \begin{array}{|cc|cc|} \hline +3.398v_1 & -5.328v_1v_2 & -0.511v_1x_4 & +0.242x_4^2 \\ +0.847v_2 & +3.618v_1v_3 & \pm 0v_2x_4 & \\ +0.597v_3 & +1.607v_2v_3 & +1.845v_3x_4 & \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

Влияние состава вяжущего ($v_1;v_2;v_3$) на деформации увеличения и уменьшения объема графически интерпретируется в виде треугольных диаграммам, которые могут анализироваться для различного содержания вяжущего (x_4) в силикатобетонной смеси.

На основании проведенных исследований подобраны составы, обеспечивающие минимальные значения деформаций увеличения

объема на этапе предварительного выдерживания в н.у. и деформаций усадки на стадии ТВО (рис. 1).

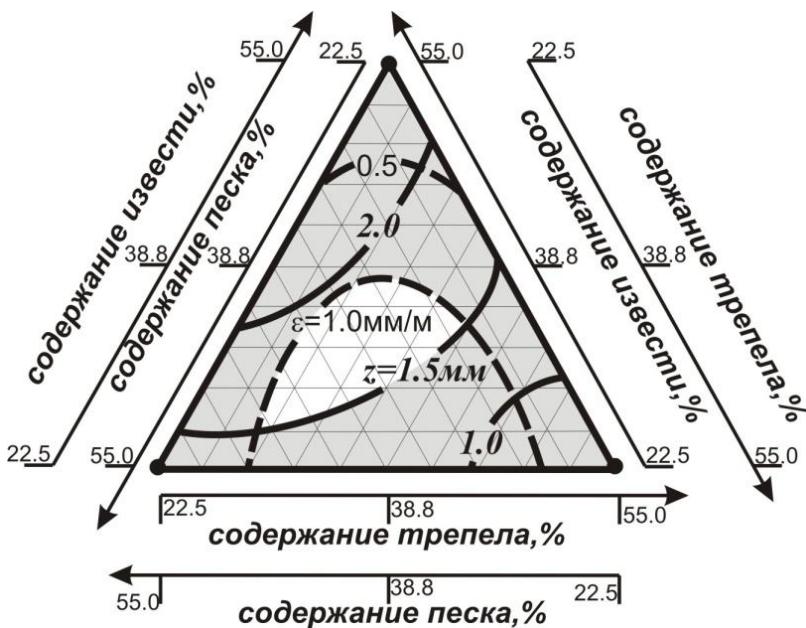


Рис. 1. Оптимальные составы, обеспечивающие получение мало- и безусадочных известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения (область не заштрихована).

В области рекомендованных составов с минимальной величиной усадочных деформаций исследованы физико-механические свойства известково-кремнеземистых композитов. Проанализировано влияние состава и условий твердения на трещиностойкость ($K_{тс}$), добротность (Q) и микротвердость (H) [7].

В эксперименте изучено влияние 2-х групп факторов: смесевые и рецептурно-технологические. В качестве 3-х смесевых факторов, которые изменяют качественный состав вяжущего, изменялась величина удельной поверхности трепела как компонента вяжущего. В качестве независимых факторов технологии изменялись: длительность предварительного выдерживания (x_4) в н.у. и длительность ТВО (x_5) при $T=85^{\circ}\text{C}$. В качестве независимого рецептурного фактора исследовано влияние содержания добавки гипса (x_6).

На основании построенных ЭС моделей установлены закономерности изменения комплекса свойств под влиянием удельной поверхности качественного состава вяжущего и режимов твердения. Так, изменение коэффициента интенсивности напряжений k_{Ic} описывается ЭС моделью (2).

$$k_{Ic} = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 0.82v_1 & \pm 0v_1v_2 & -0.04v_1x_4 & \pm 0v_1x_5 & +0.12v_1x_6 \\ \hline +1.02v_2 & +0.86v_1v_3 & \pm 0v_2x_4 & -0.067v_2x_5 & +0.13v_2x_6 \\ \hline +1.04v_3 & \pm 0v_2v_3 & +0.04v_3x_4 & -0.050v_3x_5 & +0.20v_3x_6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline +0.089x_4^2 & \pm 0x_4x_5 \\ \hline -0.081x_5^2 & -0.04x_4x_6 \\ \hline -0.195x_6^2 & +0.03x_5x_6 \\ \hline \end{array} \quad (2)$$

Аналогичными экспериментально-статистическими моделями описывается изменение микротвердости H (3) и добротности Q (4) под влиянием исследуемых факторов.

$$\ln H = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 2.97v_1 & -1.52v_1v_2 & -0.04v_1x_4 & -0.1v_1x_5 & +0.165v_1x_6 \\ \hline +2.98v_2 & +0.65v_1v_3 & -0.25v_2x_4 & -0.215v_2x_5 & +0.361v_2x_6 \\ \hline +3.21v_3 & -3.34v_2v_3 & +0.03v_3x_4 & \pm 0v_3x_5 & +0.206v_3x_6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline -0.421x_4^2 & -0.09x_4x_5 \\ \hline -0.292x_5^2 & -0.02x_4x_6 \\ \hline +0.073x_6^2 & -0.09x_5x_6 \\ \hline \end{array} \quad (3)$$

$$\ln Q = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 4.31v_1 & \pm 0v_1v_2 & -0.01v_1x_4 & +0.05v_1x_5 & +0.02v_1x_6 \\ \hline +4.08v_2 & \pm 0v_1v_3 & +0.03v_2x_4 & +0.02v_2x_5 & +0.26v_2x_6 \\ \hline +4.05v_3 & -0.27v_2v_3 & -0.05v_3x_4 & \pm 0v_3x_5 & +0.52v_3x_6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|} \hline \pm 0x_4^2 & -0.02x_4x_5 \\ \hline -0.02x_5^2 & +0.19x_4x_6 \\ \hline -0.314x_6^2 & +0.03x_5x_6 \\ \hline \end{array} \quad (4)$$

Анализ ЭС моделей показал, что свойства известково-кремнеземистых композитов могут направленно регулироваться удельной поверхностью трепела, как компонента вяжущего, и условиями твердения в широких пределах: коэффициент интенсивности напряжений k_{Ic} от 0.43 до 1.61 МПа·м^{-0.5}, микротвердость H от 9.9 до 29.6 кг/мм², добротность Q от 58 до 82.

Таким образом, показана возможность управления процессами формирования структуры и свойств композитов на основе известково-

кремнеземистого вяжущего путем регулирования объемных деформаций во времени и пространстве за счет изменения состава вяжущего и его содержания в силикатобетонной смеси. Применение закрытых форм или пригруза, обеспечивая механическое ограничение процесса расширения, обусловит формирование более плотной структуры.

Показана возможность направленного регулирования трещиностойкости, добротности и микротвердости путем подбора оптимального состава комплексного вяжущего и условий твердения известково-кремнеземистых композитов.

SUMMARY

Bases of production of lime-silica composites of non-autoclave hardening on moulding technology are analyzed. The complex activation of lime-silica binding together with a fine-grained filler are provides high properties of materials. It is shown, that the directed regulation of deformations of increase in volume at a stage of preliminary keeping and the shrinkable phenomena at stage of thermo-moisture treatment are provides self-condensation of silicate concrete mixes, that is a basis for reception of articles with high operational properties, including crack-resistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шинкевич О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавної твердіння: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. тех. наук: спец. 05.23.05 "Строит. матер. и изд." / Шинкевич О.С. – Одеса, 2008. – 32 с.
2. Шинкевич Е.С. Силикатные материалы неавтоклавної твердження: технология, свойства // [Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С. Койчев А.А. Бондаренко Г.Г.] //Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: Материалы международного конгресса: Наука и инновации в строительстве SIB 2008. – Воронеж, 2008. – Том 1. Книга 2. – С.659-667.
3. Шинкевич Е.С. Возможности реализации механохимических явлений в производстве строительных силикатных композитов // [Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Бондаренко Г.Г., Доценко Ю.В.] // Вестник НТУ "ХПИ". Тематический выпуск: Химия, химическая технология и экология. – Харьков: ХПИ, 2009. – №45. – С.183-188.
4. Шинкевич Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавної твердження / Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С. /

Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-18.

5. Штарк Й. Цемент и известь / Штарк Й., Вихт Б. // Пер. с нем. – А.Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев, 2008. – 480 с.
6. Вознесенский В.А. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов // [В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов]. – К.: Будивэльник, 1989. – 240 с.
7. Бондаренко Г.Г. Механические характеристики силикатных неавтоклавных материалов // [Бондаренко Г.Г., Довгань П.М., Койчев А.А., Довгань А.Д., Доценко Ю.В., Шинкевич Е.С.] //Зб. наук. праць ЛНАУ. Серія:Технічні науки. –Луганськ, 2007.–Вип. №71(94).–С.145-152.