

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ СВЯЗИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Шинкевич Е.С.<sup>1</sup>, Манжос А.В., Сидорова Н.В.<sup>1</sup>, Луцкий Е.С.<sup>1</sup>,  
Политкин С.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесская государственная академия строительства и архитектуры,

<sup>2</sup>Объединение «Одесстройматериалы»

Проведено математическое моделирование характеристик структуры и результатов физико-химических исследований минерального и фазового состава силикатных композитов. Обоснована и показана возможность применения минеральных добавок с оптимальной удельной поверхностью для регулирования морфологии, скорости гидратообразования и физико-механических свойств силикатных материалов безавтоклавного твердения.

### Постановка проблемы

Получение материалов и изделий с повышенными строительно-эксплуатационными 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 управления процессом структурообразования таким образом, чтобы обеспечить прогнозируемые и требуемые строительно-эксплуатационные свойства материалов и изделий.

В производстве строительных материалов для реализации внутренних резервов применяются различные способы активации. В частности, термоактивация на стадии твердения [1, 2, 3] механоактивация на стадии помола и на стадии приготовления [4, 5, 6, 7], комплексная электрогидравлическая обработка [8] и т. д.

В современном строительстве значительный объем в общем объеме производства стеновых материалов приходится на долю силикатных изделий. Есть все основания считать целесообразным дальнейшее развитие этого вида материалов, так как производство силикатных изделий располагает значительным потенциалом в виде сырьевой базы и резервов производства.

**Объект исследования:** модифицированные силикатные композиционные материалы и технология их производства.

Установлено, что более предпочтительной по сравнению тепловлажностной активацией является химическая активация минеральных веществ, так как она способствует повышению прочности за счет роста скорости структурообразования и, соответственно, процессов кристаллизации при одновременном формировании более мелкокристаллической и плотной структуры [1].

Известно, что гидросиликаты кальция, которые определяют прочностные свойства силикатных материалов, гидратируются в процессе автоклавирования, в условиях горячего насыщенного водяного пара. В этих условиях концентрация ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  в дисперсионной среде существенно возрастает за счет повышения диссоциации молекул воды и в результате взаимодействия активированного в процессе гидротермальной обработки кремнезема с оксидом кальция активно гидратируются гидросиликаты тобермотитовой группы.

В фундаментальных исследованиях показано, что интенсивность взаимодействия минеральных вяжущих веществ с водой предопределяется как термодинамическими особенностями системы, такими как избыточная поверхностная энергия, которая предопределяет химическую активность, характеризующую степень ионности связи [9, 10] так и кинетическими параметрами, а именно: концентрацией и свойствами активных центров и концентрацией активных частиц в воде ( $H_3O^+$  и  $OH^-$ ) [11]. От химической активности (то есть от степени ионности связи) [12] и от фазового состояния, (т.е. концентрации активных центров) зависит характер взаимодействия составляющих с водой.

При оценке химической активности как термодинамического параметра необходимо одновременно учитывать влияние дефектности структуры, которая хотя и несколько повышает степень ионности, но действует главным образом как кинетический параметр, оказывая влияние на формирование и концентрацию активных центров. Следовательно, можно заключить, что эти два параметра тесно связаны друг с другом. Повышение химической активности неизменно приводит к повышению термодинамической активности системы.

Таким образом, для снижения температуры гидратации рационально регулировать как термодинамические, так и кинетические параметры дисперсных систем одновременно. В работах [11, 12] показано, что повышение дефектности структуры не только приводит к повышению ионности связи, но и в первую очередь сказывается на кинетических особенностях процесса – повышается концентрация и изменяются свойства активных центров.

В многочисленных современных исследованиях показано, что интенсификация внешних воздействий на одной из стадий получения материала приводит к появлению качественно новых свойств за счет реализации внутренних резервов составляющих компонентов.

В настоящем исследовании активация проводилась на стадии приготовления сырьевой смеси в скоростном смесителе-активаторе [13]. В турбулентных потоках смесителя в момент соударения частиц возникают значительные деформации, которые изменяют характер дефектности кристаллов твердой фазы и способствуют аморфизации структуры на их поверхности [14]. В условиях активации число дефектов структуры возрастает за счет мгновенных соударений частиц между собой и поверхностью рабочего органа в турбулентных потоках смесителя [14].

В результате механоактивации минеральных компонентов образуются дислокации, вызванные выбросом или внедрением атомов, ионов и электронов в кристаллические решетки. Происходит высвобождение конструктивных компонентов  $Ca^{++}$  и  $Si^{++}$  из  $CaO$  и  $SiO_2$  в жидкую среду, ускоряется диссоциация молекул с образованием активных групп  $H^+$ ,  $OH^-$  и  $H_3O^+$  (кинетический параметр) [13]. В присутствии активных ионов  $H^+$  и  $OH^-$  активнее происходит разрыв связи  $Ca-O$ , одновременно возрастает щелочность среды, которая необходима для повышения устойчивости новообразований в виде гидросиликатов (кинетический параметр) [10].

За счет повышения активности (термодинамический параметр) минеральных компонентов, в частности кристаллического кварца, изменяется кинетика структурообразования: значительно интенсивнее происходит формирование хорошо закристаллизованных низкоосновных силикатов кальция тоберморитовой группы, что и является предпосылкой сокращения длительности и интенсивности гидротермальной обработки модифицированных силикатных материалов [16].

Химическая активация в настоящем исследовании осуществлялась за счет введения аморфного кремнезема в виде трепела с различной удельной поверхностью взамен доли кристаллического кремнезема в виде кварца. Трепел по сравнению с кварцевым песком обладает химической активностью по отношению к извести при  $T = 20 \div 25^\circ C$  за счет внутренней нерастраченной энергии кристаллизации, присущей веществам с аморфным строением, а также в связи с наличием значительного количества дефектных точек и зон в структуре.

Данный технологический прием, повышая химическую активность смеси, одновременно приводит к росту водотвердого отношения, так как минеральная пористая добавка аморфной структуры обладает повышенной водопотребностью, что отрицательно сказывается на морозостойкости.

Использование на стадии перемешивания эффекта дополнительной механоактивации минеральных частиц под влиянием интенсивных гидродинамических воздействий, кроме основного эффекта в виде аморфизации поверхности зерен кристаллического кварца сопровождается снижением вязкости смеси более чем на порядок. В результате повышения водопотребность за счет минеральной добавки компенсируется в процессе механоактивации.

Таким образом комплексная активация известково-кремнеземистой смеси на стадии приготовления за счет аморфизации поверхности кристаллического кварца и ускорения степени диссоциации молекул воды в результате интенсификации внешних механических воздействий в водной среде, а также введения в оптимальном количестве минеральной добавки в виде трепела, как более химически активного по сравнению с кристаллическим кварцевым песком компонента, позволяет повысить гидравлические свойства смеси и понизить температуру образования гидросиликатов кальция. В результате комплексная химическая активация исходной смеси обеспечила снижение интенсивности термоактивации в процессе гидротермального синтеза кристаллогидратов. Используемые технологические приемы, дополняя друг друга, позволяют реализовать внутренний потенциал минеральных компонентов силикатобетонной смеси с целью снижения температуры гидратации гидросиликатов кальция.

В технологическом аспекте это обусловило переход от автоклавирования к пропариванию изделий.

**Цель исследования:** влияние состава и режимно-технологических параметров на структуру и строительно-эксплуатационные свойства силикатных композитов безавтоклавного твердения

**Предмет исследования:** анализ связи состава, режимно-технологических параметров и структуры со свойствами с применением математического моделирования.

**Планирование, математическое моделирование и анализ результатов эксперимента.**

Для формирования информационной базы экспериментально-статистического моделирования спланирован многофакторный натурный эксперимент, который поставлен плану типа “треугольники на кубе” – МТQ [17]. В эксперименте варьировалась тонкость помола минеральной добавки в виде трепела, которая характеризовалась удельной поверхностью  $v_i = S_{y0} = 500, 475$  и  $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Длительность предварительного выдерживания варьировалась в

пределах  $\tau_{тв} = X_4 = (0-12)$  час при  $\Delta X_4 = 6$  час. Длительность твердения в условиях пропаривания при  $T = (85 \pm 3)^\circ\text{C}$  варьировалась в интервале  $\tau_{тво} = X_5 = (14 \pm 4)$  час. Содержание добавки гипса изменялось  $C_2 = X_6 = (2,5 \pm 2,5)$ .

В результате реализации эксперимента получены многофакторные ЭС-модели “смесь – технология – свойство” и “смесь – технология – характеристики структуры”, что позволило изучать зависимости “смесь – технология – структура – свойства” [17]. Анализ значимости эффектов взаимодействий в дисперсных системах позволит выделить наиболее чувствительные к управлению факторы состава и технологии для прогнозирования путей дальнейшего регулирования свойств модифицированных силикатных композитов. В области факторного

пространства  $R_{сж}$  изменяется от от 6,5 до 22,5 МПа, т.е. в 4 раза,  $R_{изг}$  изменяется в 2,5 раза и обеспечивает прочность, превышающую нормированную: для М75, 100 – на 50–60%, М125, 175 – на 30–35%, М200 – на 15 %,  $\lambda$  изменяется от 0,46 до 0,92 Вт/м<sup>2</sup>С, морозостойкость изменяется в 2,1 раза, а плотность на 20-25% ниже плотности силикатных материалов автоклавного твердения и составляет 1500-1650 кг/м<sup>3</sup> [16, 18].

Изменение свойств под влиянием удельной поверхности минеральной добавки, содержания добавки гипса и условий твердения объясняется модификацией структуры под влиянием перечисленных факторов: изменяется кинетика и интенсивность водонасыщения на 15%, что свидетельствует об изменении характера и размера капилляров, изменяется

содержание свободной и гидратной воды в новообразованиях,  $P_o/P_z$  изменяется на 35%,  $P_o/P_z$  изменяется в 5 раз.

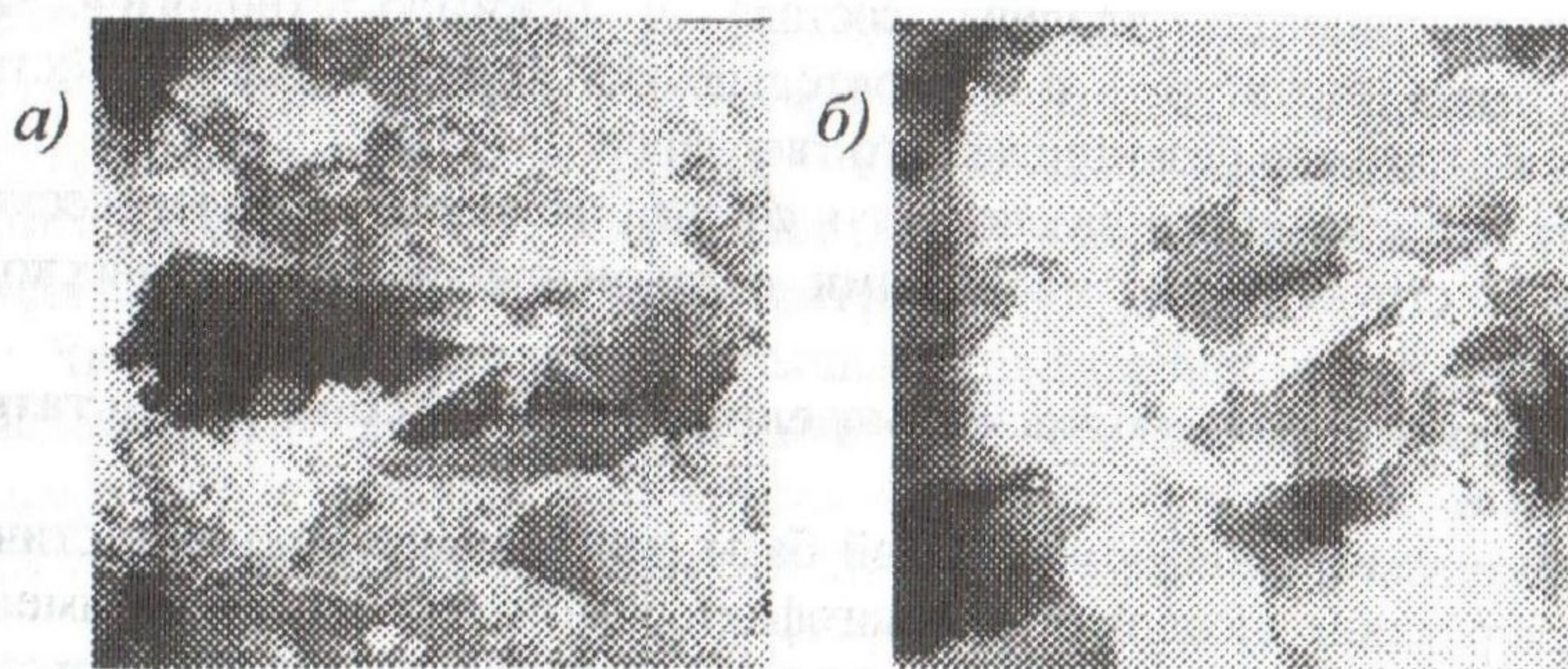


Рис 1. Вид и морфология гидросиликатов кальция под электронным микроскопом ( $n \cdot 10000$ ) в различных условиях структурообразования:

а) – составы без гипса,  $S_{уд} = v_3$ , условия:  $\tau_{тв} = 0$  час,  $\tau_{тво} = 18$  час,

б) – составы с гипсом,  $S_{уд} = v_3$ , условия:  $\tau_{тв} = 0$  час,  $\tau_{тво} = 18$  час.

Результаты физико-химических исследований показали наличие в структуре модифицированных силикатных композиционных материалов частично закристаллизованных тоберморитоподобных высокоосновных гидросиликатов кальция  $CSH(II)$  с соотношением  $C/S \geq 1,5 \div 2$  [19, 20].

Морфология  $CSH(II)$  также как и другие свойства изменяется в довольно широких пределах в зависимости от условий получения и отношения  $C/S$ . В данном случае под электронным микроскопом имеет вид связок волокон с утолщенными концами /рис. 1а/.

Присутствуют также низкоосновные гидросиликаты кальция в виде кристаллического гиллебрандита  $C_2SH(B)$  и его разновидностей в виде  $C_2SH(C)$ . Под электронным микроскопом  $C_2SH(B)$  - игольчатые кристаллы с  $n = 16,2 A$ , образующие скопления,  $C_2SH(C)$  - тонкозернистая масса /рис. 1б/.

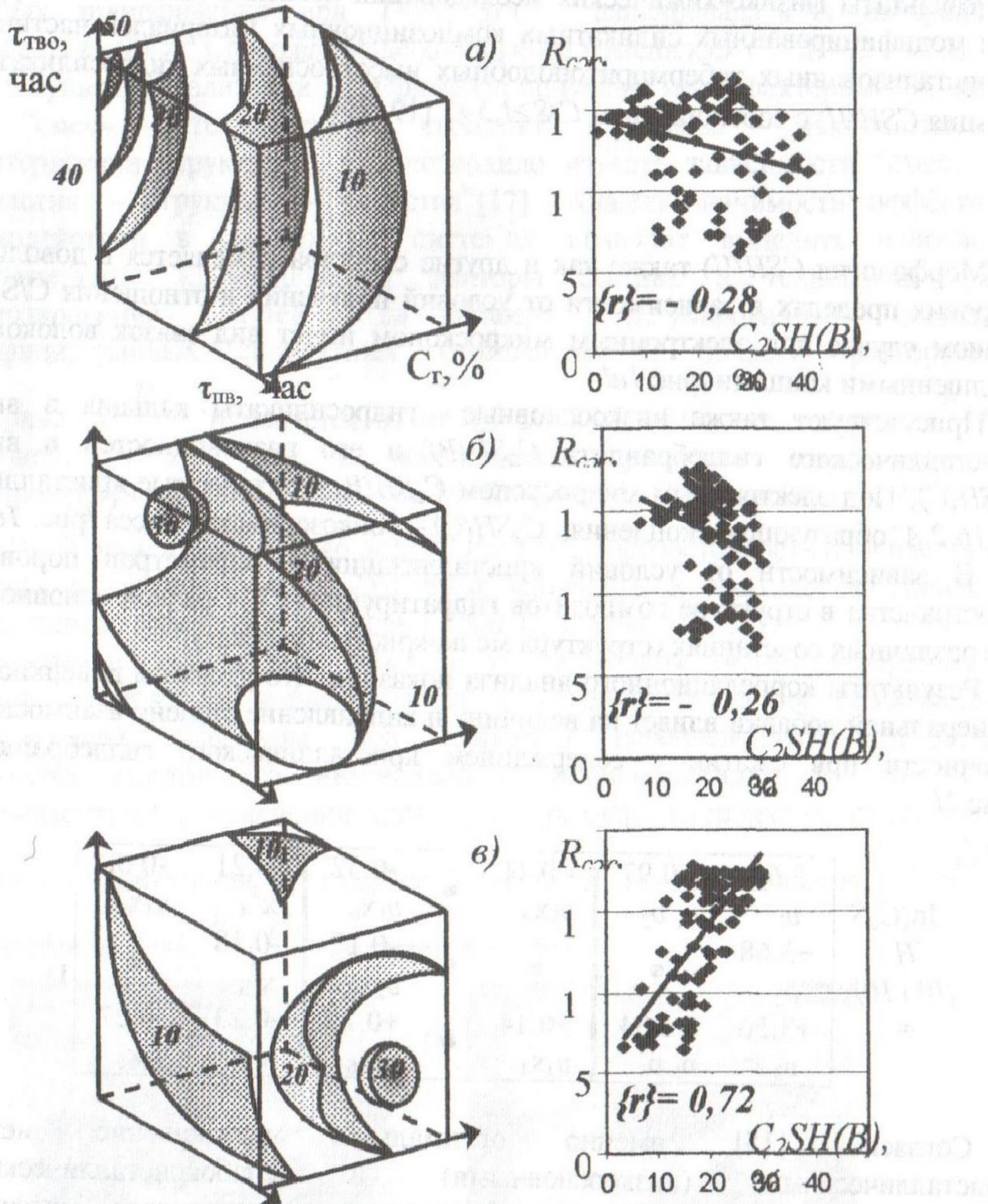
В зависимости от условий кристаллизации и параметров порового пространства в структуре композиций гидратируются ГСК разной основности и в различных сочетаниях (структура мелкокристаллическая).

Результаты корреляционного анализа показали, что удельная поверхность минеральной добавки влияет на величину и направление степени взаимосвязи прочности при сжатии с содержанием кристаллического гиллебрандита /рис. 2/.

$\ln(C_2S$ $H$ $(B)+10)$ $=$	3.66	+0.97	-0.41	•	-0.32	-0.21	-0.08	(1)
	$v_1$	$v_1 v_2$	$v x_4$	•	$v_1 x_6$	$x_4^2$	$x_4 x_5$	
	+3.68	•	•	•	-0.17	-0.18	•	
	$v_2$				$v_2 x_6$	$x_5^2$		
	+3.56	-1.04	+0.14	•	+0.22	-0.23	-0.27	
	$v_3$	$v_1 v_3$	$v_3 x_4$	•	$v_3 x_6$	$x_6^2$	$x_5 x_6$	

Согласно [15], именно оптимальное соотношение между кристаллическими (низкоосновными) и слабокристаллическими (высокоосновными) продуктами гидратации обеспечивает высокую прочность композиционных материалов.

Моделирование результатов дифференциально-термического анализа (модель 1) показало, что удельная поверхность минеральной добавки влияет не только на морфологию, но и на скорость образования ГСК /рис. 2/. Следовательно, начальные условия твердения и удельная поверхность минеральной добавки определяют кинетику структурообразования,



**Рис.2** Влияние режимно-технологических факторов и содержания добавки гипса на содержание  $C_2SH(B)$  (в процентах) и корреляционная взаимосвязь прочности при сжатии с содержанием  $C_2SH(B)$  для различной удельной поверхности минеральной интегральную структуру силикатного камня и в итоге – свойства модифицированных силикатных композитов.

## Выводы.

1. Обоснована и показана возможность применения минеральных добавок с оптимальной удельной поверхностью для регулирования физико-механических свойств модифицированных композитов.
2. Установлено, что коэффициент корреляции прочности при сжатии с содержанием кристаллогидратов зависит от величины удельной поверхности минеральной добавки, и может служить оценкой степени влияния данного вида ГСК на прочность силикатных материалов безавтоклавного твердения. На основании проведенных исследований можно заключить, что величина удельной поверхности минеральной добавки определяет условия и как следствие морфологию и скорость образования кристаллогидратов.
3. Установлено, что использование минеральных пористых добавок в производстве модифицированных силикатных материалов способствует снижению плотности на 20-25%, повышению их пористости за счет увеличения доли закрытой естественной пористости добавок и частичной закупорки пор композита аморфной фазой. Повышение содержания аморфных соединений в структуре материала, также как и изменение характера пористости, способствует улучшению теплофизических свойств ( $\lambda \ll 0,6$ ) и повышению водостойкости композитов ( $k_p \gg 0,85$ ). А оптимальное соотношение между кристаллической и аморфной фазами обеспечивает требуемые прочностные показатели материала.

## Литература.

1. Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Активированное твердение цементов. – Л.: Стройиздат Ленинградское отделение, 1983. – 160 с.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Изд-во “Наука”, Сиб. отдел., 1986. – 263с.
3. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. - Новосибирск: Изд-во “Наука”, Сиб. отдел., 1983. – 65с.
4. Руденко И.И. Тяжелые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами. – Днепропетровск: Арт-Пресс, 1999. – 260 с.
5. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Бобрышев А.Н. и др. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. Ташкент. Изд. ФАН АН Узбекской ССР, 1991 – 344с.
6. Пшинько А.Н. Подводное бетонирование и ремонт искусственных сооружений. Днепропетровск: Пороги, 2000. – 411с.
7. Федоркин С.И. Механоактивация вторичного сырья в производстве строительных материалов. – М.: Знание, 1975. – 64с.
8. Опекунов В.В. Конструкційно-теплоізоляційні будівельні матеріали на основі активованих сировинних компонентів. – Киев: Изд. Дом «Академпереодика», 2001. – 216 с.



9. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.
10. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических силикатных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
11. Штакельберг Д.И., Сычев М.М. Самоорганизация в дисперсных системах. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
12. Пащенко А.А. Изменение дисперсности твердеющей системы // Гидратация и твердение цементов: Тезисы доклада всесоюзного совещания. – Ташкент, 1983. – С.10-12.
13. Барабаш И.В. Особенности изменения комплекса свойств механоактивированных твердеющих цементных композиций // Прогнозирование в материаловедении. Матер. к 41<sup>му</sup> междунар. сем. МОК'41. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 111.
14. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 524с.
15. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.
16. Шинкевич Е.С. Моделирование и оптимизация модифицированных силикатных композитов // Доклад к междунар. сем. МОК'42. – Одесса: Астропринт, 2003. – 24 с. 183 с.
17. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов/ В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николаев. – К.: Будивельник, 1989. – 240 с.
18. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкий Е.С., Гнып О.П. Анализ и оптимизация структуры и свойств активированных силикатных материалов безавтоклавного твердения // Композиционные материалы для строительства. Вестник ДонГАСА. Выпуск № 2003-1(38). – ДонГАСА, 2003. – С.172-178.
19. Некрасов Б.В. Основы общей химии т. 2. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
20. Горшков В.С., Тимашов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.