

ПОРИЗОВАНІ ЕФЕКТИВНІ СТІНОВІ ВИРОБИ НА ОСНОВІ СИЛКАТНОЇ МАТРИЦІ

**Койчев О.О.¹, к.т.н., ас., Бондаренко Г.Г.², к.т.н.,
Шинкевич О.С.¹, д.т.н., проф., Луцкін Є.С.¹, к.т.н., доцент,
Миرونенко І.М.³, к.т.н., доцент**

¹*Одеська державна академія будівництва та архітектури*

²*Миколаївський будівельний коледж*

³*Одеський національний морський університет*

Будівельна галузь України є споживачем значної кількості енергетичних ресурсів. У будівельному секторі споживається майже 50% природних ресурсів і більше 40% енергії. Удосконалення сучасних будівельних технологій направлено на розробку ефективних матеріалів, використання яких дає можливість скоротити енергетичні витрати і витрату сировинних ресурсів.

Однією з прогресивних енергозберігаючих технологій є литтєва технологія, реалізація якої здійснюється завдяки наявності поліфункціональних модифікаторів різного виду і призначення. Перспективним напрямком будівельної галузі також є застосування різних видів активації, які дозволяють на якісно новому рівні регулювати властивості композитів. Зміна структури і властивостей дисперсних систем в умовах активації, а також закономірності їх поведінки, з урахуванням взаємодій між компонентами, включаючи добавки, вивчені не повною мірою. Опис складних багатокомпонентних систем із застосуванням теорії математичного планування експериментів дозволяє оцінити вплив синергетичних взаємодій в системі, візуалізувати ступінь їх нелінійності і достовірно оцінити адекватність отриманих результатів.

У працях [1, 2, 3] та інших обґрунтовано позитивний вплив луговмісних компонентів на властивості композитів. Використання добавок, у тому числі луговмісних, для регулювання властивостей силікатних бетонів автоклавного та неавтоклавного твердіння є актуальним аспектом підвищення їх якості.

Введення луговмісних добавок покращує їх основні властивості. При використанні у виробництві силікатної автоклавної цегли комплексу луговмісних добавок міцність матеріалу може бути підвищено на 30%, не погіршуючи його експлуатаційних властивостей.

На основі синтезованого рідкого скла розроблена технологія отримання блокових теплоізоляційних матеріалів підвищеної водостійкості. Однак аналіз літературних даних свідчить про деяку суперечливість відомостей про механізм впливу лужних добавок на структурування силікатних бетонів.

Важливим аспектом регулювання властивостями є дисперсність компонентів сировинної суміші. Питанням аналізу впливу наповнювачів на формування структури і властивостей присвячені численні дослідження. Встановлено, що властивості ультрадисперсних частинок істотно відрізняються від ідентичних за хімічним складом властивостей макрочасток. Результати досліджень останніх десятиліть показали, що для дисперсних систем наявність або відсутність того чи іншого мінералу не є винятковою передумовою для отримання необхідних фізико-механічних властивостей силікатних композитів. Важливо не те, якими новоутвореннями представлений кристалічний зросток, а розмір новоутворень і вид контактів між ними. На формування контактів істотний впливають різні способи і види активації.

Для отримання трикомпонентного вапняно-кремнеземистого в'язучого (вапно, мелений кварцовий пісок, трепел) як сировинних матеріалів використане негашене вапно. Вапно подрібнювалася спільно з кварцовим піском, в заданому співвідношенні. Окремо до заданої питомої поверхні подрібнюється трепел.

В якості водоредукуючої добавки використана добавка на основі сульфатних нафталінформальдегідних полі конденсатів – суперпластифікатор С-3. В якості неорганічні добавок застосовані: гідроксид натрію NaOH, рідке скло $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ з модулем 2.42 і природний гіпсовий камінь $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для визначення оптимального складу активованої силікатної матриці розроблено метод підбору складу композиційного в'язучого і дрібнозернистої суміші по ЕС-моделями. Дрібнозернисті високорухомі бетонні суміші готувалися в швидкісному змішувачі-активаторі ($n=2400 \text{ хв}^{-1}$). Зразки тверділи в умовах ТВО при температурі $T=85^\circ\text{C}$ і нормальному тиску за встановленим режимом. В якості дрібнозернистого заповнювача використаний немелений кварцовий пісок, з модулем крупності $M_k=1.2$.

На основі попередньо встановленого оптимального складу суміші виготовлені зразки, на яких визначені основні характеристики структури і властивості силікатної матриці для поризованих композитів: $R_{\text{ст}}$, ρ , λ , $k_{\text{Іс}}$, $k_{\text{р}}$, F , $P_{\text{заг}}$, $P_{\text{від}}$, $P_{\text{зач}}$, d_k і α_k [4, 5, 6].

Дослідження з активації показують позитивний вплив на властивості різних видів дефектів і дислокацій. Саме термодинамічно не стійкі контакти відрізняються високою міцністю. Лужні і луговмісні добавки підвищують термодинамічну нестійкість систем за рахунок зміщення рівноваги в результаті утворення додаткових дефектів на поверхні кремнеземвісних компонентів. Луговмісні добавки здатні до поризації сумішей за певних умов. У цьому дослідженні низькотемпературна поризація забезпечена введенням в процесі активації до складу суміші для силікатної матриці добавок рідкого скла $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$ і гідроксиду натрію NaOH .

Для аналізу можливостей регулювання структури і властивостей поризованих композитів на силікатній матриці був проведений 6-ти факторний натурний експеримент по 24-х точковому плану типу МТQ, який може бути візуалізовано у вигляді трикутників на кубі [7, 8]. У плані одночасно варіюються три залежних (сумішевих) і три незалежні фактори складу. У якості трьох сумішевих факторів фіксувалася питома поверхня трепелу як компонента вапняно-кремнеземистого в'язучого на рівнях: $v_1 - S_1 = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $v_2 - S_2 = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $v_3 - S_3 = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$. У якості трьох незалежних факторів в експериментах змінювався вміст луговмісних добавок від маси в'язучого: $X_4 - \text{NaOH} - (0.5 \div 1)\%$, $X_5 - \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} - (1 \div 5)\%$ і добавки гіпсу $X_6 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (2 \div 4)\%$ від маси всіх сухих компонентів.

За результатами експерименту розраховані ЕС-моделі, які дозволили оцінити вплив луговмісних добавок і питомої поверхні трепелу на властивості і характеристики структури поризованих композитів на силікатній матриці.

Обчислювальний експеримент показав, що фактором, який має найбільший вплив на властивості є питома поверхня $S_{\text{пт}}$ трепелу. За рахунок синергетичного дії добавок луги та рідкого скла, взятих в оптимальних для кожної властивості співвідношеннях і заданої $S_{\text{пт}}$ трепелу, досягається поризація суміші, яка забезпечує зниження густини і високі значення досліджуваних властивостей: $R_{\text{ст}}$, k_p , $k_{\text{с}}$, λ . Введення добавок луги та рідкого скла сприяє збільшенню обсягу суміші в 1.2÷1.4 рази. Густина композитів при цьому змінюється від 1300 до 1500 $\text{кг}/\text{м}^3$, що на 17÷23% нижче густини матричного матеріалу і 25÷30% нижче густини автоклавної силікатної цегли.

За ЕС-моделями встановлені оптимальні значення критеріїв якості і складу сумішей, які їх забезпечують. Міцність при стиску $R_{\text{ст}}$ змінюється від 12 до 18.5 МПа, тобто в 1.5 рази і перебуває у діапазоні зміни міцності матричного матеріалу. Максимальна міцність – більше 18 МПа отримана на складах, які містять 5% рідкого скла, 0.5% лугу і

4% гіпсу, на $S_1=400$ м²/кг, ця ж міцність силікатної матриці отримана на трепелу з $S_3=500$ м²/кг.

Коефіцієнт теплопровідності λ поризованих композитів під впливом всіх шести факторів змінюється в 1.9 рази – від 0.28 до 0.54 Вт/м·К (ЕС-модель (1)). Мінімальне значення коефіцієнту теплопровідності $\lambda=0.28$ Вт/м·К отримано на складах, які містять 0.5% NaOH і 1% рідкого скла, на суміші частинок трепелу з питомою поверхнею $S_1=400$ і $S_3=600$ м²/кг в рівному співвідношенні та вмісті добавки гіпсу $C_r=4\%$ (рис 1а).

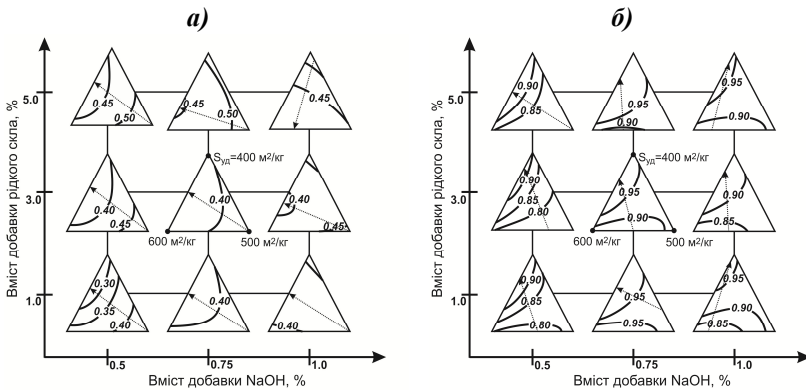


Рис. 4. Вплив добавок NaOH і рідкого скла на коефіцієнт теплопровідності λ (а) і коефіцієнт розм'якшення k_p (б) при фіксованому значенні добавки гіпсу 4%.

Коефіцієнт розм'якшення змінюється $k_p=0.81\div 1$. На коефіцієнт розм'якшення k_p вплив добавок інший. Значення $k_p \geq 0.95$ отримані при вмісті 0.75% NaOH і 5% рідкого скла на питомій поверхні трепелу $S_{шт,1}=400$ м²/кг і вмісті добавки гіпсу $C_r=4\%$ (рис. 1б).

Морозостійкість поризованих матеріалів 25-30 циклів, що перебувати у межах зміни морозостійкості матричного матеріалу – F25-50. Максимальна значенні морозостійкості поризованих композитів отримано на $S_1=400$ м²/кг і вмісті добавки гіпсу $C_r=4\%$. Аналогічні значення морозостійкості силікатної матриці отримано на суміші частинок трепелу $S_1=350$ і $S_3=500$ м²/кг в рівному співвідношенні та вмісті $C_r=2.5\%$.

Критичний коефіцієнт інтенсивності напружень k_{Ic} під впливом всіх факторів змінюється в 1.8 рази, від 0.91 до 1.64 МПа·м^{-0.5} (рис. 2 а,б). Найбільший вплив на k_{Ic} надає $S_{шт}$. трепелу. За ЕС-моделями, з

урахуванням величин $S_{\text{пит}}$ трепелу, які забезпечують отримання максимальних і мінімальних значень k_{Ic} розраховане співвідношення $\delta k_{Ic} = k_{Ic}^{\text{max}} / k_{Ic}^{\text{min}} = 1.1 \div 1.47$ рази (рис. 2в).

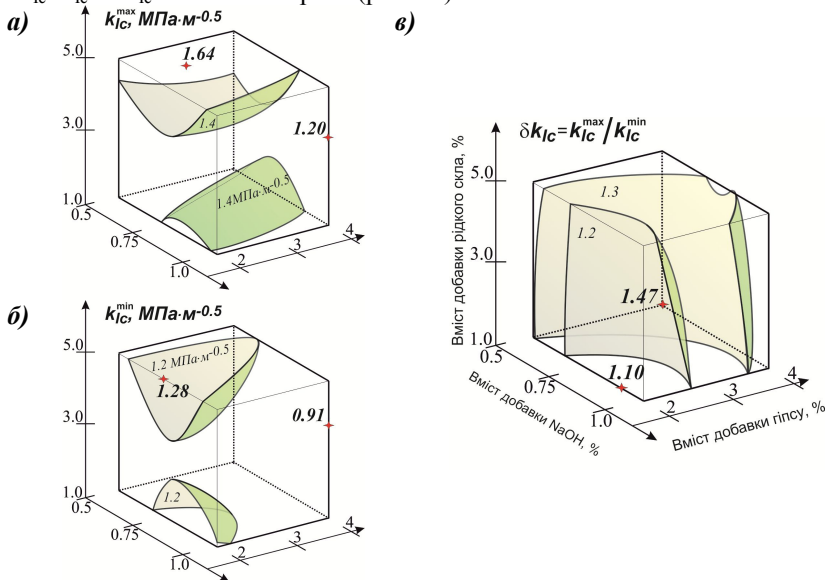


Рис. 2. Зміна максимальних (а) і мінімальних (б) значень k_{Ic} під впливом рецептурно-технологічних факторів з урахуванням значень $S_{\text{пит}}$ трепел, що визначають максимальні і мінімальні значення k_{Ic} відповідно. Відносна зміна $\delta k_{Ic} = k_{Ic}^{\text{max}} / k_{Ic}^{\text{min}}$ (в) за рахунок зміни $S_{\text{пит}}$ трепелу.

Максимальні значення критичного коефіцієнта інтенсивності напружень $k_{Ic} = 1.64 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-0.5}$ поризованих композитів дорівнює значенню k_{Ic} матричного матеріалу, а мінімальні значення $k_{Ic} = 0.91 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-0.5}$ поризованих композитів в два рази вище значень k_{Ic} матричного матеріалу. При цьому максимальні і мінімальні значення k_{Ic} для поризованого композиту і матричного матеріалу отримані на різній величині $S_{\text{пит}}$ трепелу. Так, максимум k_{Ic} для поризованих композитів отриманий на $S_3 = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$, а для матричного матеріалу – на суміші $S_1 = 350$ і $S_3 = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ в рівному співвідношенні, що може бути пов'язано з різною щільністю упаковки частинок в обсязі та в обмежених умовах поризації. Візуалізацію діапазонів зміни властивостей під впливом луговмісних добавок і питомої поверхні трепелу представлено на рис. 3.

Таким чином, умови формування структури, які змінилися за рахунок введення луговмісних добавок, що сприяють поризації, визначають введення трепелу з іншої питомою поверхнею, що може бути пов'язано, в даному випадку, з формуванням структури матриці в "обмежених умовах" межпорових перегородок.

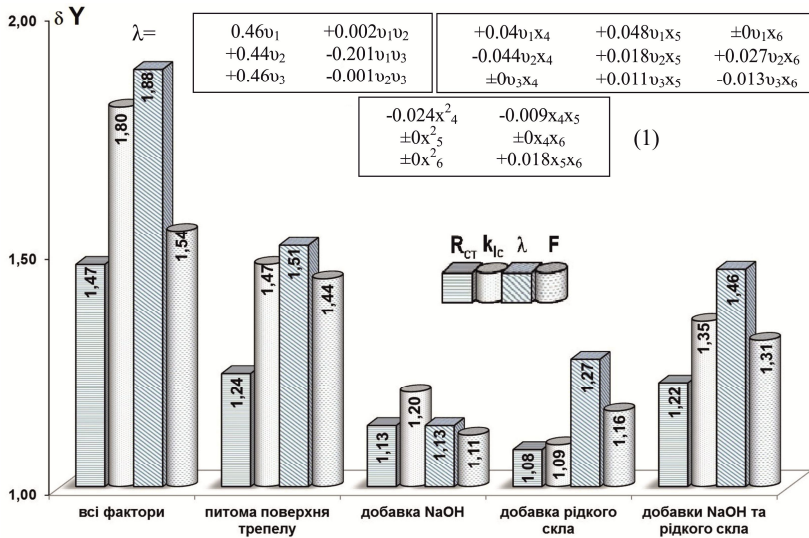


Рис. 3. Відносний вплив досліджуваних факторів і їх взаємодій на зміну властивостей поризованих композитів.

Для отримання оптимальних складів поризованих композитів, введення луговмісних добавок обумовлює необхідність зміни $S_{птг}$ трепелу і коригування вмісту добавки гіпсу в порівнянні з оптимальними складами для силікатної матриці при незмінному кількісному вмісті інших компонентів суміші та умов їх твердіння.

Представлена зміна властивостей пов'язана зі зміною параметрів структури поризованих композитів під впливом луговмісних добавок і $S_{птг}$ трепелу. Для аналізу впливу характеристик структури на властивості розраховані ЕС-моделі зміни пористості загальної, відкритої і закритої, а також параметри капілярної пористості: d_k і α_k . Вміст закритих пор може бути збільшено за рахунок скорочення вмісту відкритих пір в 1.7 рази. При цьому загальна пористість може бути збільшена до 30%. Відносний середній розміром капілярів d_k

змінюється в 4.3 рази, коефіцієнт однорідності розподілу їх за розмірами α_k – в 2.3 рази.

На наступному етапі досліджень, з використанням обчислювальних експериментів, за відповідними ЕС-моделями, проведено порівняльний аналіз зміни властивостей і характеристик структури силікатної матриці і поризованих композитів на її основі в умовах ізопараметрії, при постійній загальній пористості $P_{\text{заг}} = \text{const} = 40\%$.

Встановлено, що при постійній загальній пористості $P_{\text{заг}} = \text{const} = 40\%$ поризовані композити характеризуються $k_{\text{Іс}} = 1.2 \div 1.35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0.5}$, що в 1.5 ÷ 1.7 рази вище, коефіцієнт теплопровідності в 1.8 ÷ 2.8 рази нижче, ніж у матричного матеріалу, коефіцієнт розм'якшення $k_p \geq 0.95$ (рис. 4а).

Дане поліпшення властивостей пов'язано з модифікацією параметрів структури. В поризованих композитах в порівнянні з силікатною матрицею, знижено в 3.5 рази співвідношення відкритих і закритих пор, знижений у більш ніж в 3 рази відносний середній розмір капілярів d_k з 1.2 до 0.35.

Аналогічний порівняльний аналіз зміни властивостей і характеристик структури силікатної матриці і поризованих композитів на її основі в умовах ізопараметрії, проведений при $R_{\text{ст}} = \text{const} = 15.0 \text{ МПа}$ (рис. 4б). У даних умовах рівні властивостей і інтервали їх варіювання змінюються: λ знижується в 1.5 ÷ 2 рази, $k_p = 1.0$, $k_{\text{Іс}} = 1.1 \div 1.45 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0.5}$, що підтверджує неоднозначний характер впливу $P_{\text{заг}}$ на $R_{\text{ст}}$; тобто $R_{\text{ст}}$ визначається не тільки загальною пористістю, але і безліччю інших характеристик структури.

Ізопараметричний аналіз показав, що для поризованих композитів одночасно з двома властивостями заданого рівня ($R_{\text{ст}} = \text{const} = 15.0 \text{ МПа}$ і $P_{\text{заг}} = \text{const} = 40\%$) діапазони зміни інших властивостей і параметрів структури істотно скорочуються: $\delta\lambda = 20\%$, $\delta R_{\text{зг}} = 18\%$, $\delta k_p = 6\%$, $\delta k_{\text{Іс}} = 7\%$, $\delta P_{\text{від}} = 10\%$, $\delta \alpha_k = 5\%$. Зміни $\delta\lambda$, $\delta R_{\text{зг}}$, δk_p , $\delta k_{\text{Іс}}$ пов'язані з наявністю в суміші трепелу різної питомої поверхні S_1 , S_2 , S_3 , що підтверджує його значний вплив на формування структури як силікатної матриці, так і поризованих композитів на її основі (табл. 1).

Табл. 1

Зміна властивостей і параметрів структури в умовах ізопараметрії
 $R_{\text{ст}} = \text{const} = 15.0 \text{ МПа}$ і $P_{\text{заг}} = \text{const} = 40\%$

	$S_{\text{ит}}$ тре- пелу	$R_{\text{ст}}$, МПа	$P_{\text{заг}}$, %	$R_{\text{зг}}$, МПа	k_p	$k_{\text{Іс}}$, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{-0.5}$	λ , Вт/м·К	F	$P_{\text{від}}/$ $P_{\text{зак}}$	α_k	d_k
1	S_1	15	40	2.45	1.00	1.31	0.42	28	1.47	0.55	0.58

2	S ₂	15	40	2.75	0.94	1.28	0.43	27	1.24	0.53	0.72
3	S ₃	15	40	2.98	0.94	1.37	0.43	29	1.48	0.56	0.60

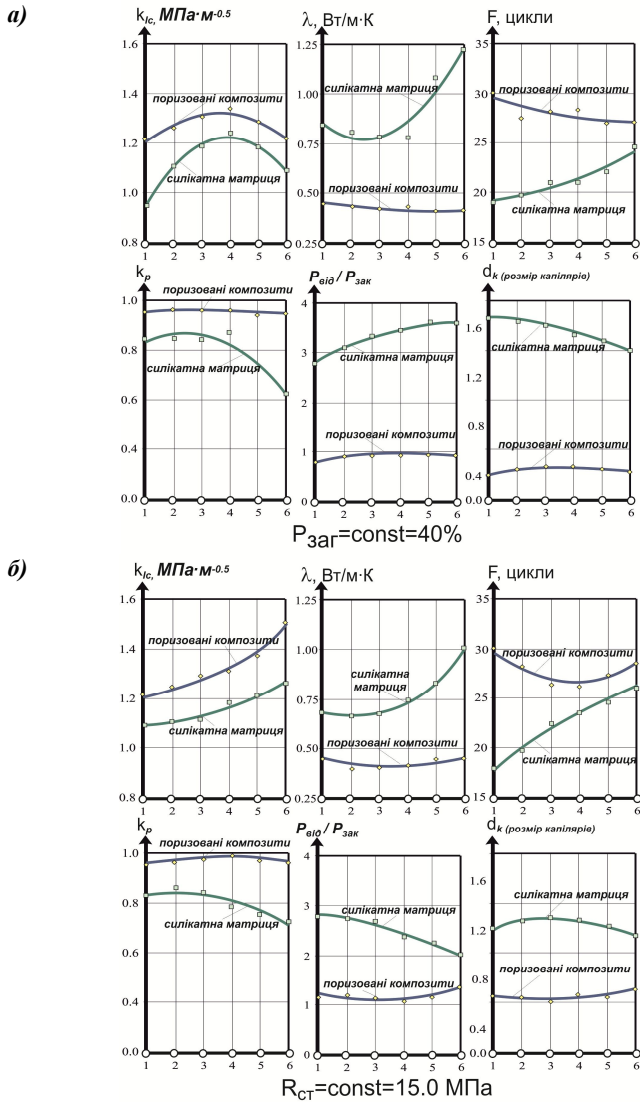


Рис. 4. Порівняльний аналіз зміни властивостей і характеристик структури

силікатної матриці і поризованих композитів на її основі в умовах ізопараметрії $P_{зар} = \text{const} = 40\%$ (а) і $R_{ст} = \text{const} = 15.0$ МПа (б).

Висновок

Таким чином, показано, що модифікація структури силікатної матриці за рахунок використання негашеного вапна, луговмісних добавок і трепелу с заданою питомою поверхнею дозволяє регулювати рівні властивостей і параметри структури поризованих композитів в широких межах. Показано, що взаємодія луговмісних добавок в умовах комплексної активації суміші сприяє її поризації.

Summary

Thus, it was shown that the modification of the structure of the silicate matrix by using quick lime alkaline additives and tripoli with a predetermined specific surface allows to regulate the levels of properties and structure parameters of porous composites in a wide range. It is shown that the interaction of alkaline additives in a complex activation mixture promotes its porization.

Література

1. Глуховский В.Д. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе. – Ташкент. – 1978. – 485 с.
2. Кривенко П.В. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков / Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гоц В.И., Ковальчук Г.Ю. // Монография. – Киев: издательство ООО "ИПК Экспресс-Полиграф", 2012. – 258 с.
3. Шишкин А.А., Астахова Н.В. Активированные вяжущие вещества и бетоны на их основе. – Кривой Рог, 2001. – 104 с.
4. Шинкевич Е.С. Анализ влияния неорганических добавок на физические свойства известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин, А.А.Койчев // Вісник ОДАБА. – Одеса – Вип. 44. – 2011. – С.406-411.
5. Шинкевич Е.С. Поризованные комплексно активированные силикатные бетоны тепловлажностного твердения / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин, А.А.Койчев, Г.Г.Бондаренко // Збірник "Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка". – Київ – 2013 – Вип. 47 – С.158-165.
6. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения // Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-18.
7. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов // В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – К.: Будивельник, 1989. – 240с.

8. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. Экспериментально-статистические модели в компьютерном материаловедении // Физико-химические проблемы строительного материаловедения: Мат-лы науч. чтений памяти О.П. Мчедлова-Петросяна. – Харьков, 1998. – С.36.

