

УДК 666.971

ЗАВЕРШЕННОСТЬ СТРУКТУРНЫХ АНСАМБЛЕЙ КАК ФАКТОР ВЛИЯНИЯ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Колесников А. В., Керш В. Я., Карпенко В.О., Керш Д. В.

*Одесская государственная академия строительства и
архитектуры*

Актуальной материаловедческой задачей для строительной отрасли Украины является создание энергоэффективных материалов различного назначения, в частности, утепляющих штукатурных составов. Характерной особенностью таких материалов являются противоположно направленные требования и ограничения по свойствам: высокие прочность, адгезионная активность и звукоизолирующая способность, в сочетании с низкой плотностью и теплопроводностью. Принципы формирования и оптимизации структуры теплоизоляционных материалов рассматриваются на основе представлений об упорядоченности группировок частиц компонентов смеси, причем последние резко различаются по способности проводить тепло (теплопроводящие частицы вяжущего и теплоизолирующие - заполнителя).

Соотношение основных компонентов подбиралось на основе теории перколяции. В предварительных модельных экспериментах, согласно методу электротепловой аналогии, установлено соотношение «проводник-изолятор», при котором электропроводность смеси скачкообразно изменялась – возникал перколяционный скачок проводимости. Значение перколяционного порога для рассматриваемых материалов составило 80-85 объемных процентов изолирующего компонента, что приблизительно соответствует значениям, предсказываемым теорией перколяции [1, 2]. Указанное значение порога перколяции справедливо и для тепловых процессов, хотя перколяционный скачек, в этом случае, выражен не так явно. Общей особенностью всех композиционных материалов является потеря связности структуры и разрушение материала при предельных перколяционных соотношениях «теплоизолирующий заполнитель –связующее» из-за недостатка вяжущего. Для улучшения прочностных характеристик материала

при сохранении этого соотношения были использованы методы структурной оптимизации.

Поскольку в теории перколяции рассматриваются равномерные распределения частиц и связей, она была использована как первое приближение. Более точное рассмотрение требует учета упорядоченной группировки частиц и структуры образующихся групп (кластеров). Кардинальную роль здесь играет понятие структурной завершенности и устойчивости кластеров. Оно является универсальным и применимо как к модельным системам, так и к исследуемой композитной смеси.

Структурная завершенность представляет собой количественную характеристику кластеров, имеющую также качественное соответствие. Упрощенный метод ее введения основывается на рассмотрении «реакций», показанных на рис. 1:

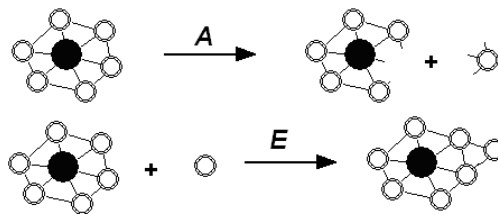


Рис.1 Превращения кластеров частиц материала

В первой реакции рассматривается процесс разрушения кластера путем отщепления одной частицы инертного материала (наполнителя и минеральных добавок), для осуществления которого необходимо совершить работу A . Во второй реакции рассматривается энергия сродства E кластера к инертной частице. Структурно завершенными предполагаются кластеры, у которых A велико, E мало и их разность, предлагаемый параметр структурной завершенности Com (completeness), достигает максимума либо приближается к нему.

$$Com = \bar{A} - \bar{E}$$

Необходимо отметить, что соответствующие энергетические параметры рассматриваются с усреднением по всем возможным степеням свободы – геометрическим свойствам кластеров, положению адгезирующей частицы и подобным величинам.

Элементы структуры материала – кристаллы и коллоиды вяжущего, частицы заполнителя и добавок, слои свободной и связанной воды, внутренние границы раздела, трещины и поры образуют физико-геометрические комплексы, связи в которых во

многих случаях образуются благодаря адгезионно-когезионному взаимодействию (адгезионные микроконтакты). Рассматриваемые качественно с изложенных выше позиций структуры могут быть приблизительно разбиты на два класса – структурно-завершенные и структурно-незавершенные [3]. Структурно-незавершенные кластеры подвергаются трансформации – они либо разрушаются, либо завершают свою структуру частицами, приходящими из вяжущего теста (рис.2). Структурно-завершенные кластеры влияют на свойства материалов по-разному, и, в частности, могут существенно ухудшать прочностные характеристики.

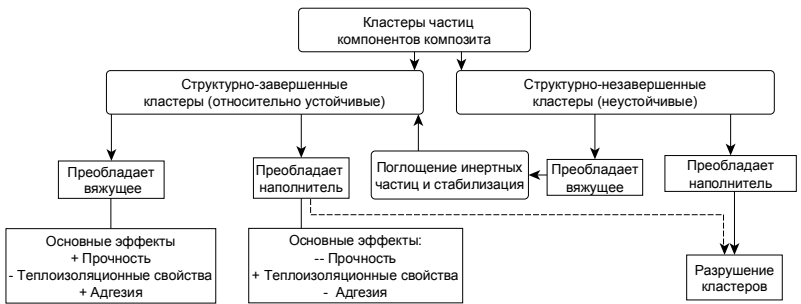


Рис.2. Классификация кластеров, динамика их изменений и влияния на свойства материала

Структурно-завершенный кластер инертных частиц наполнителя, сформированный вокруг частиц вяжущего, является устойчивым. Одним из видов оптимальных по теплопроводности и прочности кластерных структур, особенно эффективных при прочных зернах наполнителя, является чередующаяся, в которой теплопроводные частицы вяжущего контактируют друг с другом опосредовано, через наполнитель (рис.3).

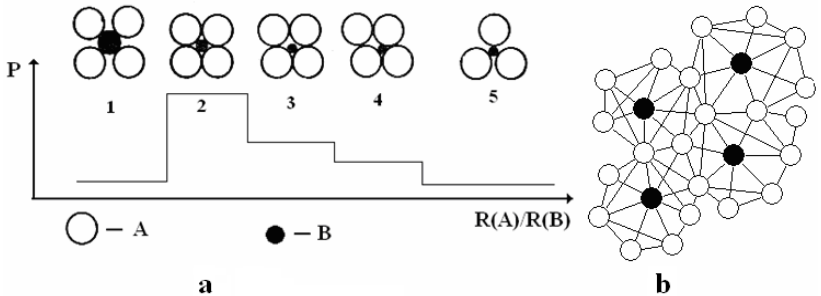


Рис.3. а - вероятность образования структурно-завершенных (кластер 2) и структурно-незавершенных (1,3,4,5) кластеров; б - вариант элементарной завершенной структуры теплозащитного материала (а-2).
 А - частицы наполнителя, В - частицы вяжущего

Один из подходов к проблеме формирования структурно устойчивых кластеров, основанный на правилах Магнуса-Гольдшмидта и на теории координационных полиэдров Полинга [3], заимствован из кристаллографии. Основная часть соответствующих правил носит чисто геометрический характер и может быть формально перенесена на частицы теплоизолирующих заполнителей и вяжущего.

В таблице 1 приведены типы основных координационных полиэдров и соответствующие им отношения радиусов частиц. В первом столбце рассматривается случай, когда частицы А – меньшие, вокруг них и происходит координация частиц В; во втором - частицы А большего размера, они координируются вокруг В.

Таблица 1

$r(A)/r(B)$	$r(A)/r(B)$	Координационное число	Форма окружения
0-0,15	6,45-∞	2	Гантель
0,15-0,22	4,45-6,45	3	Треугольник
0,22-0,41	2,41-4,45	4	Тетраэдр
0,41-0,73	1,37-2,41	6	Октаэдр
0,73-1,00	1-1,37	8	Куб
1	1	12	Кубооктаэдр (12 вершин)

При соотношении радиусов частиц вяжущего и наполнителя, приближающемся к середине соответствующих интервалов, образуются структурно-незавершенные кластеры, отличающиеся малой прочностью. В то же время для структурообразующих добавок, выполняющих, в частности, разрыхляющую функцию, соответствующие значения благоприятны. В неуплотненных материалах велика вероятность образования локально-тетраэдрической упаковки, образованной несколько деформированными тетраэдрами. Если в этом случае радиус большинства частиц добавки будет r , то радиус большинства частиц вяжущего должен принадлежать интервалу $0,22 r - 0,41 r$ (оптимально – $0,3 r$).

Рассмотрим пример, подтверждающий применимость предлагаемого подхода к проектированию состава теплоизоляционного материала. Компоненты смеси: вяжущий материал - гипс Г-5 и добавка, положительно влияющая на прочностные характеристики, – метакраолин. Частицы гипса (средним размером 0,012 мм) в целом крупнее частиц метакраолина - 0,004 мм. Можно сделать вывод о согласовании распределений размеров частиц компонентов, при этом в смеси этих двух материалов частицы гипса будут группироваться вокруг частиц метакраолина с наиболее вероятным образованием тетраэдра.

Поскольку образование структурно-завершенных кластеров равновероятно по отношению к видам частиц, представляют интерес дополнительные методы предотвращения формирования структурно-завершенных кластеров из частиц наполнителя и добавок с малым количеством вяжущего.

Экспериментально был обнаружен способ структурного воздействия на композитные смеси рассматриваемого типа [4], приводящий к возрастанию доли структурно-незавершенных по наполнителю кластеров – введение в малых концентрациях высокодисперсных минеральных добавок. Внедряемые мелкие частицы этих добавок раздвигают частицы наполнителя и вяжущего, что способствует более полной гидратации. Благодаря такому структурному эффекту улучшаются прочностные характеристики материала (рис.4).

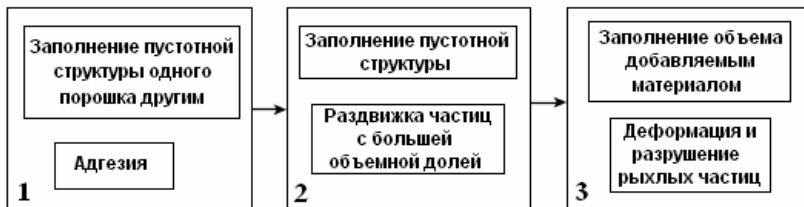
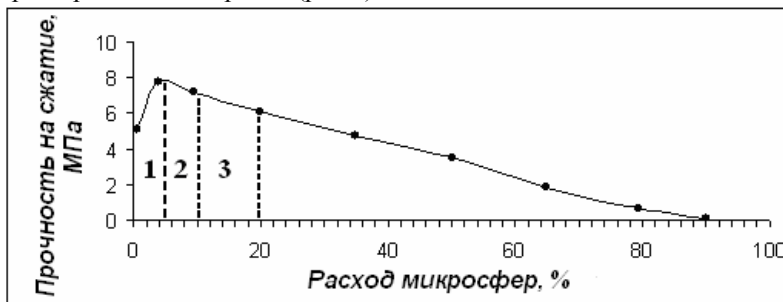


Рис 4. Влияние минеральной добавки на прочность материала:
а – экспериментальная зависимость прочности от расхода
микрошфер; б – явления, преобладающие в материале при
введении добавки в различной концентрации: 1– (0-5%), 2–(5-10%),
3–(10-20%)

Для проведения структурной оптимизации рассматриваемой композитной смеси наиболее пригодным оказалось начало диапазона 2 (~5%). Структурно-незавершенные по заполнителю кластеры на этом этапе обретали завершенность и стабильность за счет зерен инертных компонентов.

Вывод. Таким образом, рассмотрение и учет особенностей структуры материала и, в частности, параметра структурной завершенности, позволяют определить не только количественные соотношения, но и гранулометрические характеристики компонентов вяжущего, заполнителей и модифицирующих добавок, оптимальные для улучшения теплоизолирующих и других функциональных свойств.

Summary

The basic principles of formation and structure optimization of thermal insulation materials are considered on the basis of concepts of ordering groups of the components particles. The parameter of structural completion is introduced. Its main effects on the properties are analyzed.

Литература

1. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: «Наука», 1979.
2. Ю.Ю. Тарасевич. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы – М.: “Эдиториал УРСС”, 2002.– 112с.
3. В.Я. Керш, А.В. Колесников, Д.В. Керш. Изучение теплофизических свойств многокомпонентных материалов методом аналогий. Вестник ОГАСА, вып. 47, ч.1, 2012, с. 129-134.
4. Д.В. Керш, А.В. Фош, О.Н. Марчук Облегченные гипсобетоны для реконструкционных задач в городском строительстве – Материалы МНПК «Энергоэффективные технологии в городском строительстве и хозяйстве». ОГАСА, 2011, с. 56-78.

