

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СИСТЕМ**

**Шинкевич Е.С.**

(Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

**Разработаны экспериментально-теоретические основы получения силикатных материалов неавтоклавного твердения. Приведены результаты многокритериальной оптимизации стеновых изделий различного функционального назначения.**

Повышение технико-экономических показателей производства может быть обеспечено выпуском высококачественных материалов в оптимальном режиме ведения технологических процессов. Выбор эффективных технологических решений основан на всестороннем анализе комплекса взаимосвязанных факторов с применением математических моделей разных генераций и различного назначения, всесторонне описывающих процесс.

На основе экспериментально-теоретических исследований установлена возможность реализации неавтоклавной технологии получения силикатных материалов, которая основывается на следующих предпосылках. Гидратация известково-кремнеземистого вяжущего реализуется при высоких значениях рН, повышенной температуре и нормальном давлении в сочетании с использованием в качестве вяжущего негашеной извести, молотой совместно с кварцевым песком, и химически активного аморфного кремнезема с оптимальной удельной поверхностью.

Технологией предусматривается совместная активация всех компонентов силикатобетонной смеси, включая мелкозернистый заполнитель, умеренный разогрев смеси в формах на стадии предварительного выдерживания за счет применения негашеной молотой извести и ТВО при  $T=85^{\circ}\text{C}$ . Отличительной особенностью в практическом плане является повышенное (по сравнению с автоклавной технологией, в том числе и отдельной [1]) содержание извести, которое обеспечивает необходимое значение рН среды в процессе изготовления и эксплуатации изделий. Наличие в структуре кристаллов гидроксида кальция, наряду с присутствием в вяжущей составляющей активных, способных гидратироваться длительное время кремнистых соединений, представленных зернами трепела, обеспечивает возможность реализации структурно-функциональной адаптивности изделий на стадии их эксплуатации [2].

Для разработки технологии неавтоклавного изготовления изделий из силикатного бетона необходимо проведение экспериментально-теоретических исследований, которые связаны, в конечном счете, с установлением механизма гидратации известково-кремнеземистого вяжущего и адекватным его описанием. А для регулирования качества полученного материала необходим анализ связи свойств со структурой, составом и режимами твердения. Для оптимизации свойств силикатных неавтоклавных материалов с учетом кинетики гидратации и структурообразования использованы модели разной генерации. Перспективность и преимущества объединения моделей разных генераций, в частности, основанных на фундаментальных законах, и экспериментально-статистических моделей отмечены в работе [3]: "Объединение потенциалов таких научных направлений как" теоретическое и общее материаловедение", "рациональный натурный эксперимент в материаловедении" и "компьютерное материаловедение" позволяет разработать научные основы многокритериальной оптимизации с использованием комплекса моделей, исходя из фундаментальных закономерностей".

Известны частные зависимости для описания кинетики гидратации цементных вяжущих [4, 5, 6] и процессов кристаллизации [5]. В последние годы в практике строительного материаловедения получили развитие так называемые имитационные компьютерные модели структуры цементных композиций, которые дают возможность относительно точно установить параметры физико-механических свойств исследуемой структуры [7]. Численная модель бетона, отображающая каждое зерно заполнителя, расположенного в матрице цементного камня сделала возможным вычисление распределения механических напряжений [8]. В континуальной модели для описания изменения капиллярно-порового пространства в процессе гидратации рассматриваются частицы цемента сферической формы, окруженные водной оболочкой растворенных веществ [9].

Уменьшение толщины водной оболочки по мере протекания процессов гидратации рассматривается в [10]. В работе [11] сформулированы основные принципы построения моделей гидратации цементных вяжущих с описанием непрерывной структуры материалов, а в работе [12] – основные положения дискретной численной модели для структуры композиционных материалов. Пространственное компьютерное моделирование процессов гидратации, имитирующих растворение и диффузию при взаимодействии минералов цемента с водой, проведено в работе [13]. Таким способом моделируется структура цементных композиций в зависимости от исходного состава и первоначального положения зерен цемента во времени.

В последние годы в различных областях научных исследований находят применение так называемые развитые физико-математические

модели, в которых для описания элементарных процессов используются фундаментальные законы [14, 15, 16]. Особенно очевидны их достоинства в случаях анализ особенностей протекания процессов динамики поведения систем во времени. В кинетико-математической модели параметры процессов гидратации сгруппированы особым образом в соответствующих процессу формулах и обоснован физический смысл входящих в них величин, в том числе констант. Отличительной особенностью КМ моделей является и то, что они позволяют отслеживать взаимодействия элементарных процессов и реагируют на внешние и внутренние воздействия.

Среди экспериментальных моделей в первую очередь следует выделить ЭС модели, позволяющие наиболее эффективно спланировать эксперименты, количественно оценить их результаты, выполнить оптимизацию составов [17, 18].

В работе выбран подход проведения исследований, который позволяет в наиболее полной мере учесть достоинства обеих генераций моделей.

Кинетико-математические модели легко обзораемы и позволяют вскрыть механизм явлений. Принцип построения развитых кинетико-математических моделей сводится к членению исследуемого процесса на элементарные и описанию последних, по возможности, с использованием фундаментальных законов.

Учитывая что, ЭС модели в силу своей дискретности не могут быть использованы для описания непрерывных кинетических процессов, для описания кинетики гидратации использованы кинетико-математические модели и обоснован выбор основных параметров, определяющих фазовые переходы от одной стадии гидратации к другой. Именно указанные модели дают наиболее полное представление об особенностях протекания процесса гидратации во времени.

Сложность применения ЭС моделирования заключается в правильности выбора основных варьируемых факторов. Кинетико-математические модели позволяют обосновано выбрать необходимые факторы для ЭС моделирования. Целесообразность построения ЭС моделей обусловлена возможностью глубокого анализа конкретной ситуации с учетом особенностей механизмов гидратации.

На основе кинетико-математических моделей находятся аналитические решения частных оптимизационных задач, а также формулируются принципы оптимизации процесса.

По кинетико-математическим моделям может быть определена стратегическая линия оптимизации технологических процессов. По ЭС моделям наиболее эффективно определяется тактическая линия оптимизации составов и режимов. ЭС модели позволяют учесть

одновременно значительное число факторов, в том числе для различных этапов существования материалов, но только в локальных условиях конкретного производства (с привязкой к карьерам сырьевых материалов). ЭС модели построены с максимальным учетом параметров кинетико-математических моделей и полученных решений.

**Кинетико-математическая модель гидратации известково-кремнеземистого вяжущего.** При построении кинетико-математических моделей учитываются два принципиальных вопроса: во-первых – обоснованный выбор структурного элемента, в пространстве которого осуществляется процесс, во-вторых, выделение элементарных процессов, лимитирующий общий. Такой подход позволяет добиться упрощения модели без существенного снижения ее точности.

КМ модели построены на основании следующих требований, предпосылок и допущений. В качестве структурного элемента принят элементарный объем, в котором процесс гидратации в среднем протекает как во всем объеме, т.е. размер структурного элемента намного больше самой крупной частицы заполнителя: температура в пределах структурного элемента принимается одинаковой, но являющейся функцией времени; все кинетические и массообменные коэффициенты считаются зависимыми от температуры; учитывая, что технологией предусматривается двухстадийная тепловая обработка, а также малые размеры структурного элемента, принимается, что для каждой из стадий продолжительностью  $t_b$  и  $t_n$  массообменные и кинетические коэффициенты принимают значения, зависящие от температуры; при построении модели учитываются, прежде всего, процессы, лимитирующие процесс гидратации в целом (рис. 1).

Модель также должна включать зависимости, определяющие стадийность процесса гидратации, то есть переход от одной стадии к другой при достижении определенных значений параметров, определяющих процесс. На основании анализа априорной информации о процессах гидратации известково-кремнеземистого вяжущего в качестве основных параметров, определяющих процесс, приняты водородный рН показатель, толщина пленки несвязанной химическими и физическими связями воды  $\delta(t)$  и влагосодержание смеси  $W$  [19].

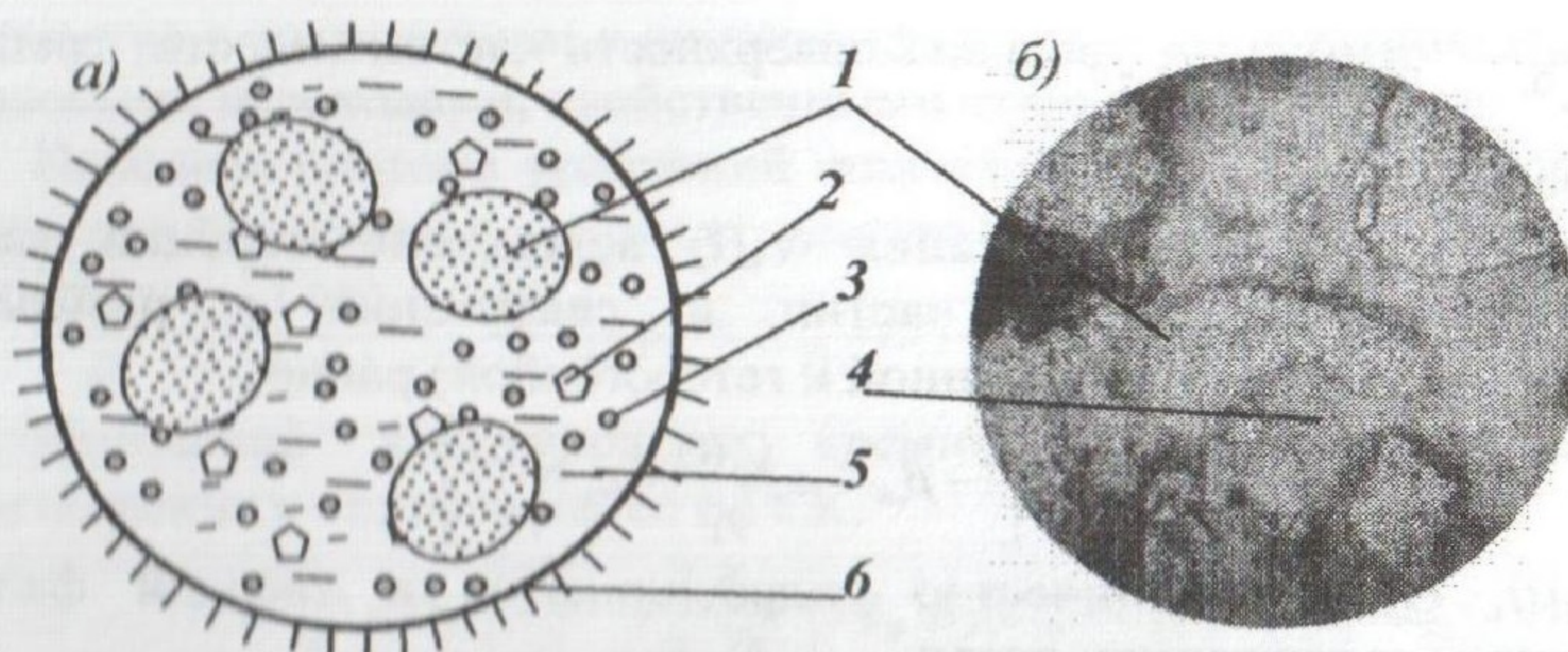


Рис. 1. Структурный элемент мелкозернистого силикатного бетона: а) – структурная схема, б) – электронная микрофотография. 1 – кварцевый немолотый песок; 2 – частички молотой извести; 3 – частички молотого песка и трепела; 4 – силикатная цементирующая связка; 5 – вода; 6 – граница структурного элемента.

Исследования процессов гидратации минералов цемента методами, основанными на основных положениях термодинамики [20] показали, что переход от одних видов химических реакций к другим, в частности от гетерогенных к гомогенным, определяется величиной гидроксильного показателя рН среды. Более детальный анализ экспериментальных данных, приведенных автором, показал, что при постоянных значениях рН среды вначале кристаллизуются гидросиликаты с большим содержанием химически связанной воды.

Кроме того, следует учитывать, что толщина пленки несвязанной воды  $\delta(t)$  с увеличением степени гидратации уменьшается и в ней на границе раздела фаз проявляются электрокинетические и другие виды связей [21], что затрудняет перемещение молекул воды в зону кристаллизации и приводит к кристаллизации гидросиликатов кальция (ГСК) с меньшим количеством молекул воды. Поэтому целесообразно наряду с величиной рН в качестве параметра, определяющего кинетику процесса гидратации, учитывать толщину пленки несвязанной различными видами физических и химических связей воды. При одинаковой же скорости растворения и растворимости извести ( $T^{\circ}C = \text{const}$ ), концентрация гидроксида кальция будет выше в тонкой пленке. Если величина  $\delta(t)$  изначально ограничена из-за применения суперпластификаторов или других добавок, то может кристаллизоваться только одна форма ГСК.

Толщина пленки  $\delta(t)$  в процессе гидратации равна:

$$\delta(t) = \frac{V_s(t)}{\sum_1^3 S_i} \quad (1)$$

$\sum_1^3 S_i$  – суммарная удельная поверхность частиц извести, трепела,

кварцевого песка.

Изменение влагосодержания  $V_B(t)$  вследствие сорбции влаги, смачивания поверхности частиц и связывания в результате химических реакций (гомогенной и гетерогенной) равно:

$$V_B(t) = V_0 \left[ 1 - \beta_{cb} - \mu_1 \frac{Q_1(t)}{\gamma_1} - \mu_2 \frac{Q_2(t)}{\gamma_2} \right] \quad (2)$$

$Q_1(t)$ ,  $Q_2(t)$  – количество гидросиликатов в твердой фазе с различным содержанием воды;

$\mu_1$ ,  $\mu_2$  – стехиометрические коэффициенты;  $\beta_{cb}$  – коэффициент сорбции.

При разработке моделей весь исследуемый процесс расчленен на элементарные стадии и в полном объеме учтены экспериментальные данные по гидратации минеральных вяжущих.

Процесс гидратации представлен последовательным переходом элементарных процессов, описанных по возможности с применением фундаментальных законов: растворения вещества в твердой фазе и кристаллизации вещества из пересыщенных растворов (закон Нернста), диффузионного массопереноса (закон Фика) и зависимости коэффициента диффузии от температуры (закон Эйринга), уравнения адсорбции (закон Фрейндлиха) и кинетики химических реакций.

Любой из рассматриваемых в химии и физике законов только в той или иной степени точности отражает явление, но не управляет им. Модель, в которой основные законы физики и химии сгруппированы особым образом, позволяет анализировать параметры кинетических процессов ( $\delta(t)$ , рН и  $W$  водосодержание) и указывать пути управления ими (повышение содержания извести, точка приложения  $T_{max}$  – как начала ТВО).

Учтено, что протекание процессов и фазовые переходы происходят с диффузионно-гетерогенным ограничением. Указанный факт подтвержден многочисленными экспериментальными данными и, прежде всего, анализом процессов коррозии бетонов в жидких средах, имеющих сходную структуру процессов [14, 15, 16].

**Математическая постановка задачи.** КМ модель описывает основные особенности протекания физико-химических процессов в виде дифференциальных уравнений второго порядка. Выполненное математическое описание неравновесного процесса гидратации заданного состава бетонной смеси включает четыре дифференциальных уравнения, характеризующие условия баланса

вещества с сохранением в системе суммарного содержания веществ с фазовыми переходами, свойственными открытым системам.

Исходная система уравнений описывает изменение концентрации гидроксида кальция с учетом его растворения и связывания его в ГСК:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \cdot \left( \frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) + \beta_p \cdot S_1 (C_{10} - C_1) - K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - K_2 \cdot S_2 \cdot C_1^n - \beta_{\text{алс}} C_1 \quad (3)$$

Изменение концентрации кремниевой кислоты с учетом растворения и связывания ее в ГСК:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) + \beta_p \cdot S_2 (C_{20} - C_2) - K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (4)$$

Изменение концентрации гидросиликатов кальция:

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D_3 \cdot \left( \frac{\partial^2 C_3}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_3}{\partial r} \right) + K_1 \cdot C_2 - \beta_{\text{кр}} \cdot (S_1 + S_3) \cdot (C_{3\infty} - C_3) \quad (5)$$

Скорость процесса кристаллизации:

$$q = \mu_1 \beta_{\text{кр}} \cdot (C_{3\infty} - C_3) + \mu_2 K_2 S_2 C_1^n \quad (6)$$

Общее количество гидросиликатов в кристаллизационной фазе:

$$Q(t) = \int_0^t q(\tau) d\tau \quad (7)$$

Начальные условия:

$$t = 0; \quad C_1 = 0; \quad C_2 = 0; \quad C_3 = 0; \quad q = 0 \\ S_1 = S_1^0; \quad S_2 = S_2^0; \quad S_3 = S_3^0 \quad (8)$$

Граничные условия:

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_1}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_2}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_3}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

$$r = R_0 \quad \frac{\partial C_1}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_2}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_3}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

Здесь введены следующие условные обозначения:

$C_1, C_2, C_3$  – соответственно концентрация гидроксида кальция, кремниевой кислоты и гидросиликатов кальция;  $C_{10}, C_{20}$  – концентрация растворенного гидроксида кальция, кремниевой кислоты;  $C_{3\infty}$  – концентрация пересыщения гидросиликата кальция;  $D_1, D_2, D_3$  – коэффициенты диффузии гидроксидов кальция, кремниевой кислоты активированного кремнезема, гидросиликата кальция;  $\beta_{p1}, \beta_{p2}$  – массообменные коэффициенты скорости растворения гидроксида кальция и кремниевой кислоты;  $\beta_{\text{кр}}$  – массообменный коэффициент скорости кристаллизации гидросиликата кальция;  $K_1, K_2$  – константы скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций;  $q$  – скорость кристаллизации раствора;  $S_1^0, S_2^0, S_3^0$  – соответственно удельная поверхность частиц извести, активированного песка и

трепела;  $S_1, S_2, S_3$  – то же в процессе гидратации;  $Q$  – общее количество гидросиликатов в кристаллизационной фазе.

Рассмотрим физический смысл уравнений КМ модели процессов гидратации. Уравнение (3) описывает изменение концентрации раствора гидроксида кальция за счет диффузионного массопереноса, растворения частиц гидроксида кальция, связывания его в гомогенной и гетерогенной химических реакциях, а также в результате адсорбции гидроксида кальция поверхностью зерен трепела.

Аналогичные уравнения (4) и (5) описывают изменение скорости растворения активированного кремнезема и концентрации гидросиликатов кальция. В модель включены также уравнения скорости процесса кристаллизации (6), общего количества гидросиликатов кальция в кристаллизационной фазе (7). Эти уравнения позволяют корректировать необходимую продолжительность выдерживания в нормальных условиях и время начала ТВО в случае изменения качественного состава извести, который определяет рН показатель среды. Целесообразно при достижении  $\text{pH}^{\text{max}}$  увеличивать температуру (начало ТВО), так как дальнейшего растворения извести в этих условиях не происходит.

Дальнейшее уточнение модели связано с учетом изменения содержания свободной воды и влияния ее на концентрацию растворенных веществ. В этом случае уравнения (3), (4) и (5) следует дополнить уравнением, которое описывает изменение объемного влагосодержания бетонной смеси, исходя из условия неразрывности жидкой фазы.

Условие неразрывности жидкой фазы:

$$\frac{\partial C_i W}{\partial t} = W \frac{\partial C_i}{\partial t} + C_i \frac{\partial W}{\partial t} \quad (11)$$

$C_i$  – концентрация любого из компонентов,  $i=1, 2, 3$ ,  $W$  – объемное влагосодержание бетонной смеси.

Уравнение (11) описывает изменение объемного влагосодержания в бетонной смеси в процессе гидратации. Из уравнения (11) следует, что, изменяя влагосодержание, можно регулировать процесс гидратации. Увеличивая содержание воды, уменьшается концентрация гидроксида кальция и изменяется рН среды.

В процессе гидратации кристаллизация продуктов химических реакций протекает по двум различным схемам в зависимости от вида реакции: гомогенной или гетерогенной.

В случае гомогенной реакции центрами кристаллизации являются остатки зерен гидроксида кальция, образующие отдельные элементы кристаллической решетки на активированной поверхности зерен



кварца. В случае гетерогенной реакции происходит рост кристаллов по активной поверхности внутрь зерен трепела. При увеличении температуры скорость химических реакций резко возрастает в соответствии с законом Аррениуса. При ТВО растворимость гидроксида кальция снижается и избыток его переходит в кристаллическое состояние. Причем, кристаллы гидроксида кальция являются дополнительными центрами кристаллизации [22] и одновременно потенциальными источниками щелочного компонента в период вторичной (поздней) гидратации на стадии функционирования изделий.

Рассмотрены два дополнительных структурных элемента: зерно кварца и зерно трепела в виде сферы, которые окружены жидкой прослойкой растворенных веществ. Границы сферы являются непроницаемыми из условия баланса вещества. Вспомогательные структурные элементы использованы для описания механизмов и особенностей гидратации ГСК на зерне кварца и трепела и эффектов химического и физического взаимодействий между жидкой и твердой фазой.

На поверхности зерен трепела в результате растворения образуется мономолекулярный слой кремниевой кислоты. В процессе гидратации на границе зерна трепела происходит гетерогенная топохимическая реакция с образованием гидросиликатов кальция. Кристаллизация ГСК происходит на границе растущего слоя при достижении концентрации насыщения в растворе гидроксида кальция. Затем образуется следующий слой. Поступление раствора гидроксида кальция происходит диффузионным путем между отдельными кристаллами, по плоскостям их спайности. Причем процесс протекает непрерывно. Раствор движется от поверхности внутрь, движение фронта наращивания ГСК также идет от поверхности внутрь.

Время полной перекристаллизации зерна трепела равно:

$$t_{кр} = \frac{\mu\gamma R_1^2}{6\varepsilon D_1(C_c - C_{кр})} \quad (12)$$

Полное время перекристаллизации зерна трепела пропорционально  $R_1^2$ , т.е. для разнородного зернового состава возможна ситуация, когда мелкие зерна трепела полностью перекристаллизуются, а крупные будут присутствовать в виде реликтовых остатков. Разность в размере зерен в 5 раз обусловит изменение скорости гидратации в 25 раз, следовательно, при постоянных составах можно продолжительность гидратации регулировать удельной поверхностью трепела. Это принципиальное положение положено в основу многокритериальной оптимизации силикатных материалов, свойства которых определяются

условиями их эксплуатации. Очевидно также, что чем выше значение градиента концентраций  $(C_c - C_{кр})$  и чем выше температура, тем интенсивнее протекает процесс.

Модель гидратации ГСК на активированной поверхности кварца учитывает активацию вяжущего совместно с мелкозернистым кварцевым заполнителем. Мелкозернистый заполнитель, подвергаясь активации, выступает в роли активного компонента сырьевой смеси. Аморфизированная поверхность мелкозернистого заполнителя – это активная подложка, на которой формируются гидросиликаты [23]. Повышение активности поверхности заполнителя – один из способов, который обеспечивает повышение прочности, морозостойкости и деформативности и, как результат, долговечности бетона [23].

Процесс кристаллизации гидросиликатов на зернах кварца протекает по другой схеме: вначале, в ходе гомогенной реакции, на поверхности кристаллизуется эпитаксиальный мономолекулярный слой гидроксида кальция, образуя подложку, на которой кристаллизуется слой гидросиликатов кальция. Слой гидросиликатов растет снаружи от поверхности.

Время кристаллизации гидросиликатов на поверхности зерен кварца:

$$t = \frac{\gamma_{кр} \xi (3r_0 - 2\xi(t))}{6\epsilon D_3 (C_3 - C_{3\infty})} \cdot \psi \quad (13)$$

Из уравнения (13) находится толщина кристаллизационного слоя ГСК  $\xi(t)$ . В уравнение включен эмпирический коэффициент  $\psi$ , учитывающий отношение активированной поверхности зерна кварцевого песка к общей.

Отличия в механизмах гидратации определяют направления роста ГСК и сцепление зерен с новообразованиями. Кроме того, из уравнений (12) и (13) можно определить глубину и толщину кристаллизационного слоя, и, или задать необходимую степень кристаллизации или косвенно определить необходимую степень наполнения смеси мелкозернистым заполнителем.

Изменение удельной поверхности извести  $S_1$ , трепела  $S_2$  и кварца  $S_3$  в процессе гидратации также описано соответствующими уравнениями.

Изменение удельной поверхности извести  $S_1$  в процессе гидратации:

$$S_1 = S_1^0 m(t) / m_0, \quad (14)$$

где  $m_0, m(t)$  – начальное и текущее значение концентраций извести в твердой фазе в единице объема.

С учетом (14) и закона Нернста значение  $m(t)$  при  $T = const$  равно:

$$m(t) = m_0 \exp(-\lambda t); \quad \lambda = k_m \frac{S_0}{m_0} (C_{10} - C_1) \quad (15)$$

$$S_1 = S_1^0 \exp(-\lambda t), \quad (16)$$

где  $k_m$  – коэффициент массоотдачи.

Значения  $S_2$  и  $S_3$  могут быть вычислены с учетом полученных решений процессов кристаллизации на зернах кварца и трепела:

$$S_2 = S_2^0 \frac{(r_0 + \xi)^2}{r_0^2} \quad (17)$$

$$S_3 = S_3^0 \frac{\eta^2}{R_1^2} \quad (18)$$

Здесь обозначено:  $r_0, R_1$  – соответственно эквивалентные радиусы зерен кварца и трепела;  $\xi$  – текущее значение толщины кристаллизующегося слоя на зерне кварца;  $\eta$  – расстояние от центра зерна трепела до границы кристаллизации.

Уравнения (14), (17) и (19) описывают изменения удельной поверхности компонентов и позволяют корректировать удельную поверхность, установленную по ЭС моделям.

Кинетико-математическая модель длительной гидратации. С учетом концепции адаптивности в современном материаловедении [2], для прогнозирования изменения свойств во времени разработана кинетико-математическая модель длительной гидратации [19].

В случае, если лимитирующим оказывается процесс диффузии, имеется полная аналогия с процессами коррозии 2-го вида вокруг капилляра или поры [14, 15, 16]. Для дальнейшего анализа воспользуемся решением процесса коррозии 2-го вида, приведенного в работе [16]. Решение получено при исходных предположениях, описанных в [19].

Полное время длительной (вторичной) гидратации равно:

$$t_r = \frac{(R_0^2 - r_0^2) \mu_0 \cdot m_0}{2D_1 \cdot C_1^0 \cdot \varepsilon_H} \quad (19)$$

Количество образовавшихся ГСК в кристаллической форме на единицу площади в поперечном сечении образца бетона  $S$  и длиной  $l$ :

$$Q(l, t) = S \int_0^l C_1(x, t) dx \quad (20)$$

$$Q(l, t) = S m_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} e^{-D_1 \lambda_n^2 (t + r_0^2 / R)} \cdot \ln \left( \frac{Rt}{r_0^2} + 1 \right) \sin \lambda_n l \quad (21)$$

Принципиально важно то, что в обобщенном виде сохраняется логарифмический закон увеличения во времени объема кристаллической фазы в процессе вторичной гидратации, следовательно, сохраняется и рост прочности во времени при относительно небольших интервалах времени (несколько лет).

КМ модели описывают возможности регулирования процессом гидратации за счет рН, температуры, удельной поверхности компонентов. Это позволило выбрать обоснованные варьируемые факторы для ЭС моделирования. Уравнения массопереноса (3), (4) и (5) указывают на дополнительные параметры процессов, которые могут быть использованы как критерии регулирования кинетики гидратации: концентрация растворенных веществ  $C_i$  с учетом содержания воды  $\delta(t)$ , коэффициент диффузии  $D_i$ , радиус  $R_2$  или удельная поверхность зерна трепела  $S_i$ , степень аморфизации зерен активированного кварца  $\psi$ .

Следует отметить, что наличие зависимостей, в которых физически обоснованные величины сгруппированы особым образом, позволяет значительно упростить проведение и обработку результатов экспериментально-статистических исследований.

По КМ моделям гидратации обоснованы варьируемые в планах экспериментов факторы: содержание, вид и удельная поверхность извести, которые определяют рН среды и температуру в условиях предварительного выдерживания; содержание и удельная поверхность трепела, как химически активного компонента вяжущего, который влияет на содержание аморфного кремнезема в дисперсной системе; водотвердое отношение; содержание мелкозернистого заполнителя, которое, с учетом удельной поверхности вяжущего, определяет толщину пленки несвязанной воды, и как следствие, концентрацию растворенных в ней исходных фаз. Для формирования информационной базы ЭС моделирования реализована серия планов, описывающих зависимость "состав–технология–свойства (структура)" [18].

**Оптимизация составов и технологических режимов.** На основе объединения и анализа двух разных комплексов моделей: развитых кинетико-математических, которые построены с использованием фундаментальных законов, и экспериментально-статистических закономерностей разработаны оптимальные составы и режимы твердения, которые обеспечивают получение силикатных материалов различного функционального назначения. Решение оптимизационных задач для производства с привязкой к определенным карьерам

проведено с использованием экспериментально-статистического моделирования на базе компьютерных технологий.

Полученные КМ и ЭС модели позволили назначать время, режимы и составы для изделий различного функционального назначения. Материалы и изделия с комплексом требуемых свойств могут быть получены путем принятия компромиссных решений.

Существуют некоторые положения, связанные с особенностями протекания процессов гидратации и формированием структуры, которые следует учитывать при оптимизации составов и режимов. Так, стремление к высокой прочности приводит к нежелательному повышению теплопроводности. Для получения высокой водо- и морозостойкости и низкой теплопроводности необходимо формирование структуры с мелкими, замкнутыми порами, но параметры пористости должны быть не идентичны. Поэтому необходимо так подобрать оптимальные режимы и составы, чтобы для каждого случая реакция гидратации шла иначе.

На основе анализа моделей различных генераций появляется возможность достижения заданной степени завершенности процесса гидратации с целью получения материалов с требуемыми свойствами: с максимальной прочностью, минимальным коэффициентом теплопроводности либо максимальной водо- и морозостойкостью.

Стеновые рядовые условно-эффективные изделия ( $\lambda = 0.40 \div 0.45$  Вт/м·К,  $\rho = 1451 \div 1650$  кг/м<sup>3</sup> по ДСТУ Б.В.2.7-36-95). В данном случае необходимо обеспечить минимум по критерию коэффициента теплопроводности при нормированной прочности (В5-В10). Для этого следует стремиться не только к созданию мелких замкнутых пор, которые затрудняют теплопередачу конвекцией, но и к максимальному сохранению в твердой фазе аморфной составляющей, т.к. она значительно хуже проводит тепловой поток, чем кристаллическая.

Повышенное содержание негидратированного трепела, как аморфного компонента, которое обладает более низким коэффициентом теплопроводности, чем кристаллические компоненты, может быть обеспечено незавершенностью процесса гидратации. Составы и условия твердения подбираются так, чтобы в нормальных условиях на этапе предварительного выдерживания обеспечить максимальное растворение и связывание гидроксида кальция, а удельная поверхность трепела должна быть представлена частицами разнородного состава, когда мелкие частицы будут полностью связаны в ГСК, а крупные – присутствовать в смеси в виде реликтовых остатков аморфной фазы.

Максимальная скорость химических реакций достигается при  $\text{pH} \geq 11$ . Растворимость извести с повышением температуры снижается. Нормальной температуре соответствует минимум извести, обеспечивающий  $\text{pH} \geq 11$ , следовательно, длительность выдерживания в нормальных условиях должна быть максимальной, а длительность в условиях ТВО – когда ускоряется процесс растворения кремнезема – минимальной. С другой стороны в случае, когда температура обработки задана, например, по другим критериям качества, тогда параметром, который регулирует процессы гидратации может служить величина  $\text{pH}$ . При достижении  $\text{pH}^{\text{max}}$  температуру необходимо увеличивать, так как дальнейшего растворения извести в этих условиях не происходит.

Материал с минимальной теплопроводностью характеризуется повышенной водостойкостью, на основании чего можно предположить, что одновременно с процессом гидратационного твердения в стесненных условиях дисперсной системы с метастабильной структурой имеют место процессы контактного твердения. Как показано в [24] от изменения количественного соотношения между двумя фазами: безводной и гидратной, зависят условия формирования водостойких контактов. Если есть резерв нестабильной структуры (фазы), свойства, в частности, водостойкость, прочность будут зависеть от соотношения конденсационных и кристаллизационных контактов, соотношения между которыми может изменяться в зависимости от состава и дисперсности компонентов.

Сохранить неизменным содержание аморфной фазы на стадии вторичной гидратации возможно за счет дефицита извести (выше которого не следует увеличивать ее содержание), а также назначения длительности ТВО и удельной поверхности трепела с учетом незавершенности реакции растворения аморфного кремнезема. На стадии эксплуатации необходимы сухие условия для предотвращения процессов вторичной гидратации и растворения аморфного кремнезема.

В качестве дополнительного критерия качества может быть использован коэффициент технологической поврежденности, с учетом которого принимается компромиссное решение. Оценка и учет поврежденности позволит свести к минимуму процессы деструкции, как на стадии изготовления, так и эксплуатации [25].

Стеновые рядовые условно-эффективные изделия повышенной прочности (класс В12.5 и более,  $\lambda = 0.46 \div 0.56$  Вт/м·К). Максимальные значения прочности, на качественно одинаковых составах, будут обеспечены такими условиями и соотношениями  $\text{CaO/SiO}_2$ , при

которых будет обеспечена наиболее полная гидратация, образование максимального количества гидросиликатов кальция в кристаллизационной фазе за счет связывания реакционно-активных ингредиентов смеси и образование стабильной структуры. Лимитироваться процесс кристаллизации будет полным временем перекристаллизации зерен трепела, которое пропорционально квадрату его радиуса и зерен кварца. Время кристаллизации на зернах кварца определяется по формуле (13) с учетом глубины кристаллизационного слоя. То есть в КМ модели присутствуют все характеристики для правильного ведения процесса.

Обеспечена также возможность учитывать влияние на оптимизируемые параметры условий и времени вторичной гидратации по формулам (19), (20) и (21). Оптимизация с учетом адаптационных процессов вторичной гидратации осуществляется таким образом, чтобы обеспечить дальнейший рост кристаллов в гелевой составляющей, сопровождаемый ростом прочности и снижением ползучести [26].

Данное условие обеспечивается особенностями физических и химических процессов, в частности, структурой капиллярно-порового пространства, обуславливающей интенсивность капиллярной пропитки, щелочностью и содержанием активного кремнезема, которые определяют направленность и степень завершенности процессов гидратации.

Стеновые лицевые и облицовочные изделия характеризуются требуемой повышенной, по сравнению с рядовыми, морозостойкостью  $F \geq 35$ , высокой прочностью (В15 и более) и водостойкостью ( $k_p > 0.85$ ). Несмотря на то, что сохраняется требование к наличию в структуре мелких замкнутых пор, характер пористости должен отличаться от пористости, обеспечивающей минимум теплопроводности и максимум водостойкости. Создавая условия для полного связывания извести при минимальном и достаточном ее содержании, необходим запас аморфного кремнезема, его дальнейшее растворение в процессе ТВО с последующей вторичной кристаллизацией. Учитывая изменение характера пористости и присутствие в структуре вторичного кварца (ДТА, РФА и химанализ), можно предположить, что частицы вторичного кристаллического кварца образуют дополнительные контакты, которые обеспечивают переход от непрерывности капилляров к их прерывности, блокируя капилляры по длине [27]. Поэтому длительность ТВО должна быть увеличена по сравнению с оптимальными условиями для минимизации коэффициента

теплопроводности и должна учитывать период полного растворения и кристаллизации аморфного кремнезема.

Повышению морозостойкости способствует также и то, что состав ГСК представлен в основном гиллебрандитом В и его разновидностью С. Морозостойкость гиллебрандита на порядок выше, чем морозостойкость тоберморита и CSH(I), которые образуют преимущественно твердую фазу автоклавных материалов. Этот гидросиликат отличается также стабильностью в щелочной среде с высоким значением pH, которое обеспечено оптимальными составами и режимами твердения. В щелочной среде, также, одним из факторов упрочнения структуры являются карбонизационные процессы на стадии вторичной гидратации, связанные с наличием кристаллического гидроксида кальция и которые не распространяются на гиллебрандит, так как он отличается высокой карбонизационной стойкостью. Кроме того, в условиях карбонизации морозостойкость гиллебрандита, в отличие от тоберморита, растет.

Всесторонний анализ (установление и сравнение возможных альтернативных решений) на основе кинетико-математических и экспериментально-статистических моделей позволяет проводить многокритериальную оптимизацию для любых производственных условий и скорректировать полученные локальные экспериментально-статистические закономерности в случае изменения качественного состава (смены карьера) сырьевых компонентов.

**Заключение.** Разработаны экспериментально-теоретические основы процесса гидратации известково-кремнеземистого вяжущего для неавтоклавной технологии получения силикатных материалов и изделий:

– выполнено построение развитой кинетико-математической модели и обоснована система определяющих уравнений процессов гидратации известково-кремнеземистого вяжущего;

– получены частные решения процессов кристаллизации отдельных элементов смеси и вторичной гидратации в бетоне на стадии эксплуатации. Отмечается качественное соответствие полученных моделей экспериментальным данным. Проанализирован механизм и кинетика гидратации известково-кремнеземистого вяжущего.

Показаны перспективность и преимущество применения моделей различных генераций: кинетико-математических, основанных на фундаментальных законах, и экспериментально-статистических для анализа процессов гидратации известково-кремнеземистого вяжущего и регулирования свойств силикатных неавтоклавных материалов:

– именно простота анализа уравнений модели, в особенности протекания процессов во времени, воспроизводимость результатов



являются достоинствами так называемых развитых моделей и разработанной кинетико-математической модели. Легко выделяются определяющие параметры процесса и увязка их с ЭС моделями.

– совместное рассмотрение кинетико-математических и экспериментально-статистических моделей позволяет получить наиболее эффективным образом наиболее полные количественные результаты, которые становятся легко обозримыми и обеспечивается удобство их практической реализации. При этом сохраняется главное достоинство кинетико-математических моделей – их универсальный (общий) характер.

Анализ информации о процессах и явлениях в силикатных материалах, дополненный изучением взаимосвязей "состав–технология–структура–свойства" по экспериментально-статистическим моделям, позволяет управлять свойствами силикатных материалов:

– приведены результаты многокритериальной оптимизации стеновых изделий различного функционального назначения.

– сформулирован ряд положений, которые обеспечивают получение материалов с заданными свойствами и стабильность их во времени за счет регулирования параметров гидратации и структуры.

Кинетико-математические модели в виде комплекса уравнений представляют собой универсальную систему выбора составов и режимов при переходе на другие источники исходных составляющих или при изменении качественных характеристик ингредиентов, принятых в экспериментально-статистическом моделировании.

#### **Литература**

1. Барабаш І.В. Механохімічна активація мінеральних в'язучих речовин. – Одеса, – 2002.–10 с.
2. Чернявский В.А. Концепция адаптивности в современном материаловедении // Строит. материаловедение–теория и практика. – М., 2006. – С.102-105.
3. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. Проблема построения комплексов математических моделей различной генерации для оптимизации высококачественных материалов в компьютерном материаловедении// Материалы к МОК'39. – Одесса, 2000. – С.5-7.
4. Ерофеев Б.В. // Доклады АН СССР. – 1946. – Т. 52. – С.515.
5. Колмогоров А.Н. // Известия АН СССР. Сер. мат. – 1937. – №3. – С.335.
6. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.,1989. – 384с.
7. Комохов П.Г., Харитонов А.М. Математическое моделирование структуры и свойств цементных композиций // Строит. материаловедение – теория и практика.– М., 2006. С.80-81.
8. Roelfstra P.E., Sadouki H., Wittman F.H. Le beton numerique // Material Structure. – 1985. – №18. – P.327-335.

9. Navi P, Pignat C Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space // *Advanced Cement Based Material*. – 1996. – №4(2). – P.58-67.
10. Jennings H.M., Johnson S.K. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound//*Jour. Am. Cer. Soc.* – 1986.–№ 69. – P.790-795.
11. van Breugel K. Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-based Materials. – Thesis, 1991. – Delft: Delft University Press.
12. Stroeven M. Discrete Numerical Model for the Structural Assessment of Composite Materials. – Thesis, 1999. – Delft: Delft University Press.
13. Bentz P.P. Three dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development // *Jour. Amer. Ceram. Soc.* – 1997.–№80. – P. 3-21.
14. Гусев В.Б., Кондращенко В.Н., Маслов Б.П., Файвусович А.С. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства. – М.: Научный мир, 2006. – 560с.
15. Гусев В.Б., Файвусович А.С., Рязанова В.А. Развитие фронта коррозии бетона в агрессивных средах // *Бетон и железобетон*. – М., 2006 № 5. – С.23-27.
16. Гусев В.Б., Файвусович А.С. Основы математической теории процессов коррозии бетона. – М., 2006. – 40с.
17. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов // В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – К.: Будивэльник, 1989. – 240с.
18. Шинкевич Е.С. Моделирование и оптимизация модифицированных силикатных композитов // Доклад к МОК'42. – Одесса, 2003.– 24с.
19. Шинкевич Е.С. Кинетико-математическая модель процессов гидратации известково-кремнеземистого вяжущего // *Зб. наук. праць ЛАНУ*. – Луганск, 2007.– №71(94). – С. 234-255.
20. Бирюков А.И. Особенности механизма гидратации силикатных минералов цемента // *Збірн. наук. праць*. – Харків, 2004. – Вип. 63. – С.98-128.
21. Механизм влияния добавок-суперпластификаторов на прочность цементного камня /А.Н. Плугин, Д.В. Шумик, А.А. Плугин и др. // *Наук. вісник будівництва*. – Харків, 2000. – Вип.10. – С.138-146.
22. Бутт Ю.М., Огороков С.Д., Сычев М.М., Тимашев В.В. Технология вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1965. – 620с.
23. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Долговечность шлакощелочного бетона. – К.: Будівельник, 1993. – 224с.
24. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунев С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – Киев, 1991. – 242с.
25. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса, 1998. – 168с.
26. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: Дисс... д.т.н. – Харьков: ХГТУСА, 2005. – 442с.
27. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – Тулаганова А., Под. ред. Кривенко П.В. – Киев, 2004. – 301с.