

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Гнып О.П.

В статье проведен анализ влияния на трещиностойкость и прочностные показатели силикатных композиций начальных условий формирования полидисперсных систем на стадии их приготовления. Рассмотрены возможности регулирования трещиностойкости и прочности композиционных строительных материалов.

Современное строительное материаловедение базируется на изучении и анализе зависимостей вида "состав – технология – структура - свойства", что позволяет регулировать параметры структуры и управлять свойствами композиционных строительных материалов (КСМ). В общем объеме производства стеновых материалов и изделий значительный объем отводится конструкционным силикатным материалам и изделиям, как эффективным и экологически чистым КСМ [1], поэтому задача управления процессами формирования структуры силикатных композиций является актуальной, так как позволяет решать вопросы повышения трещиностойкости и долговечности КСМ. Цель данного исследования – получение новой информации о процессах и явлениях в силикатных композиционных материалах на основе изучения взаимосвязей в последовательности "состав – технология – структура - свойства" с учетом кинетики структурообразования твердеющих композиций, включая начальный период формирования структурированных систем на стадии их приготовления.

Для раскрытия закономерностей кинетических явлений и процессов, обуславливающих формирование конечной структуры КСМ, процесс структурообразования анализировался как процесс, синтезирующий в себе физико-химические, физико-механические и кристаллохимические взаимодействия, которые протекают одновременно, налагаясь и влияя друг на друга. Перечисленные взаимодействия обусловлены не только параметрами состава (удельная поверхность, физическая и химическая активация, состояние приповерхностного слоя, особые свойства жидкости в

границных слоях, наличие аморфных компонентов в виде АМД) и технологии на этапе твердения (Т, К, скорость подвода тепла, длительность теплового воздействия и др.), но и на предшествующих этапах технологии (степень измельчения компонентов, В/Т фактор, условия помола и приготовления и т.д.). Поэтому в настоящем исследовании процесс структурообразования моделировался в функциональной зависимости от начальных условий формирования структурированных дисперсных систем, начиная с момента взаимодействия "твердая дисперсная фаза – жидкая дисперсионная среда (Т – Ж)" для силикатных композиций. При таком подходе процесс формирования интегральной структуры, адаптированной к условиям работы КСМ, представляется как поэтапный переход пространственно – временных структур из одного состояния в другое, характеризующееся отличными количественными и качественными параметрами и соответствующей структурой подуровней (атомно – ионного, микро- и макро-) с учетом полиструктурности КСМ [2]. Каждый из условно выделенных и моделируемых этапов структурированных систем находится в функциональной зависимости от предыдущего.

Поэтапный анализ пространственно временных структур позволит путем регулирования РТ факторов и начальных условий формирования структур, принимая во внимание строение силикатов и учитывая набор вводимых добавок и микроэлементов, а также особенности совместной кристаллизации фаз, оказывать существенное воздействие на процессы взаимодействия составляющих на всех уровнях и регулировать свойства КСМ.

В эксперименте начальный этап формирования структуры в полидисперсной 2-х фазной системе (Т – Ж) рассмотрен в 2-х вариантах:

- в условиях интенсивных гидродинамических воздействий (ИГВ), когда вяжущее готовится в скоростном смесителе ($n = 2500 \text{ мин}^{-1}$) (раздельная технология РТ);

- в условиях традиционного механического воздействия (ТМВ) на многокомпонентное вяжущее и жидкую дисперсионную среду (традиционная технология - ТТ).

Анализ изменения прочностных характеристик и трещиностойкости под влиянием РТ факторов проведен в рамках МТЭ на основе ЭС – моделей, содержащих как линейно связанные смесевые переменные, так и РТ факторы [4]. В качестве варьируемых РТФ приняты: содержание тонкодисперсных активных минеральных добавок – наполнителей (АМД) в известково – кремнеземистом вяжущем (ИКВ) и условия твердения силикатных композиций (Т, К и длительность ТВО), в качестве смесевого фактора – удельная поверхность $S_{уд}$ кремнеземистого компонента.

Кривые $R_{сж}$ и $R_{изг}$ для ИГ и ТМ воздействий в условиях изотермической выдержки в автоклавах отличаются наличием индивидуальных оптимумов как для $R_{сж}$ так и $R_{изг}$, смещенных друг относительно друга. Для РТ интервал между оптимумами $R_{сж}$ и $R_{изг}$ сокращается с 3.0-х (при ТТ) до 1.5-х часов (рис. 1.).

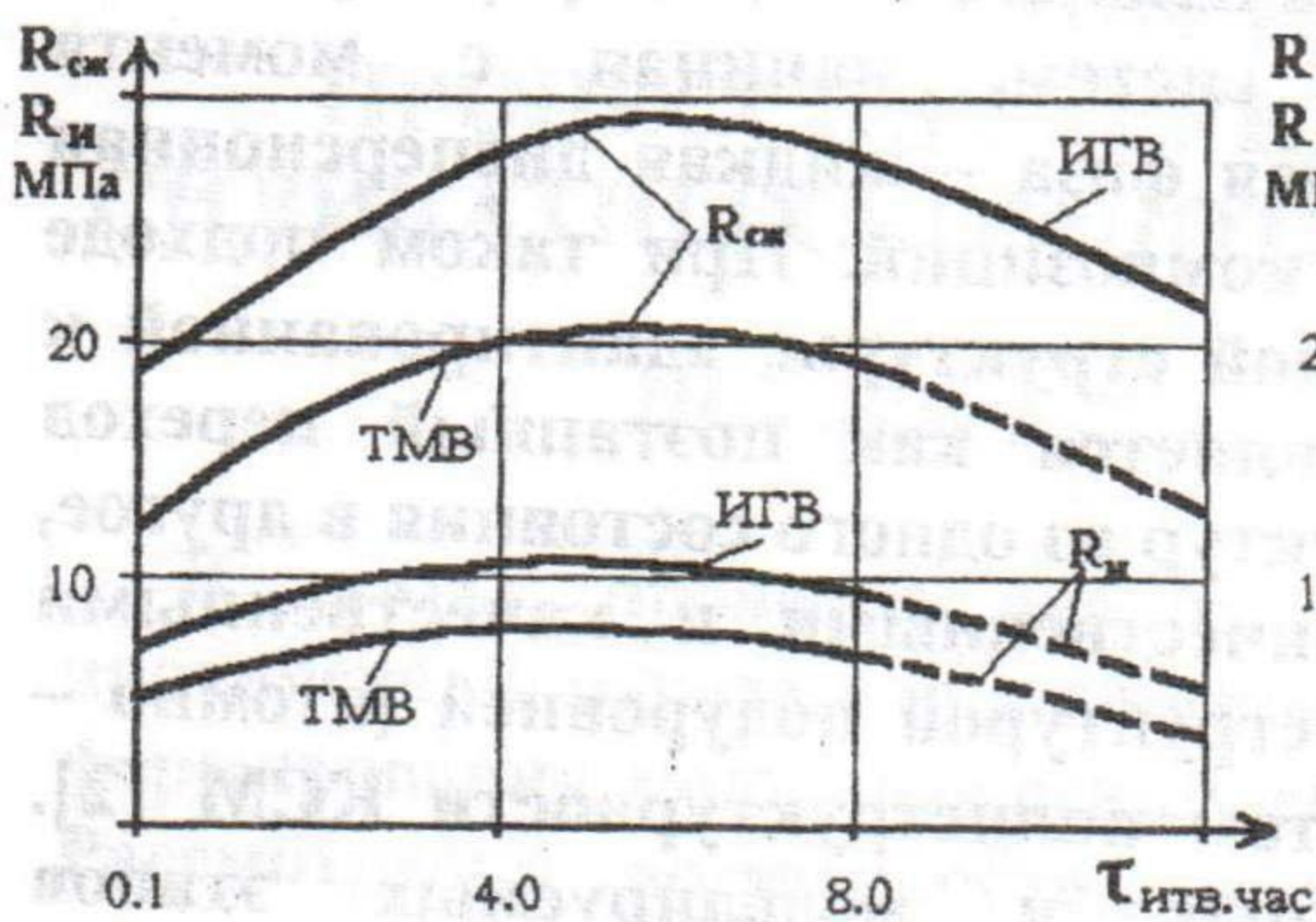


Рис. 1.

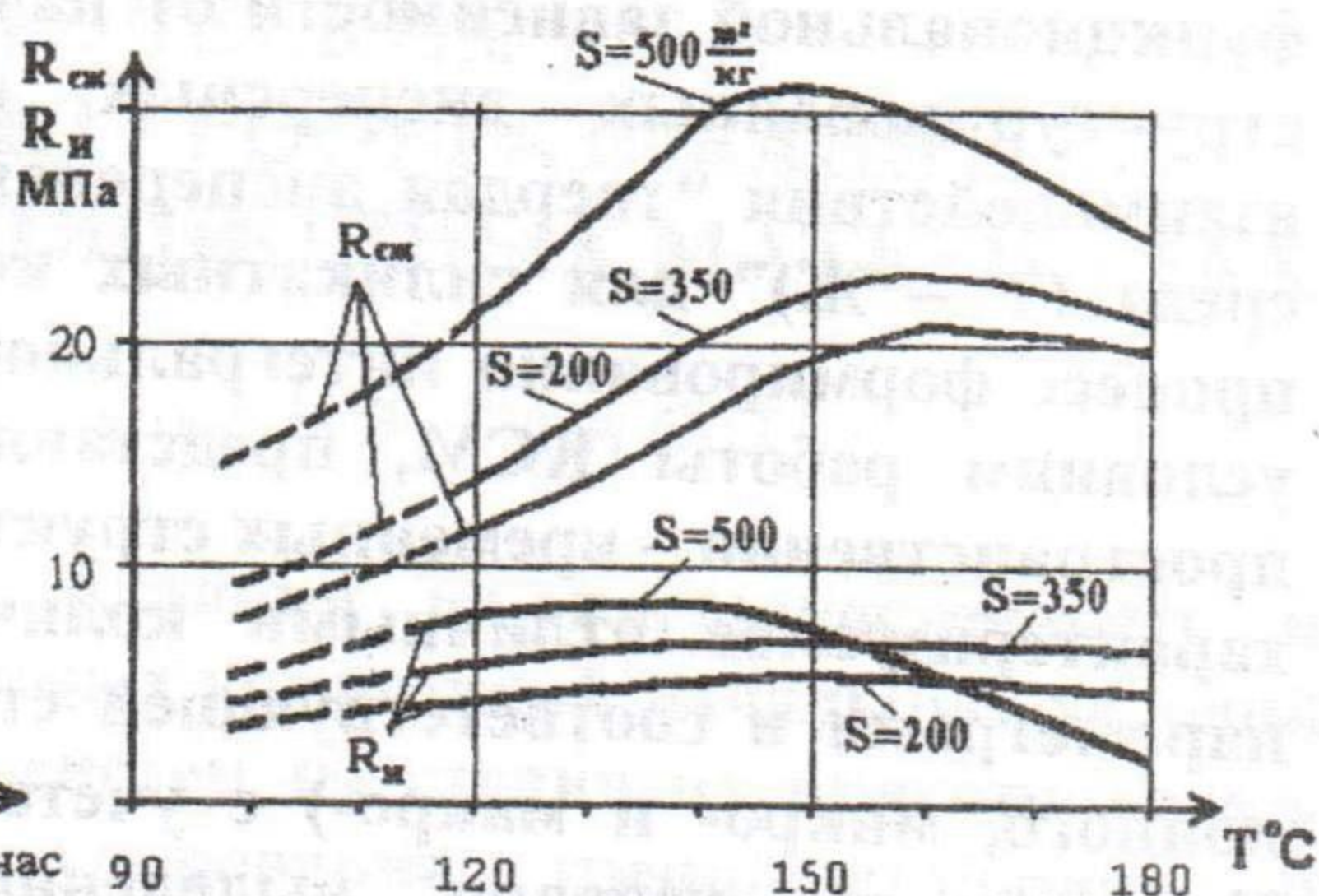


Рис. 2.

Положение оптимальных $R_{сж}$ и $R_{изг}$ зависит также от совместного влияния РТ факторов $S_{уд}^{кк}$ и T °С, которые, как следует из ЭС – моделей и являются взаимосвязанными.

Для РТ с ростом $S_{уд}$ свыше $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, интервал между максимумами $R_{изг}$ и $R_{сж}$ увеличивается и растет соотношение $R_{сж}/R_{изг}$ (рис.2); следовательно, при назначении режимов ТВО необходимо учитывать ограничения по дисперсности кремнеземистого компонента с учетом индивидуальных критериев качества.

Введение АМД в виде опоки, содержащей аморфный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ИКВ ($\eta = \text{const} = 1000 \text{ П}\cdot\text{с}$) и цеолита, представляющего собой трехмерные кристаллические алюмосиликатные структуры, в высоконаполненное немолотым кварцевым песком ИКВ ($\eta = \text{const} = 800 \text{ П}\cdot\text{с}$), влияет на кинетику и скорость процессов гидратации, обуславливая отсутствие четких оптимумов (рис. 3 и 4), что по мнению [3] может быть связано с эффектом экранирования структуры за счет внедрения в кристаллическую решетку CaO мелких ионов Si^{2+} и Al^{3+} . Для опоки с повышением T °С в интервале $80 \div 180$ °С $R_{изг}$ растет, превышая $R_{изг}$ пропаренных композиций на 30%, при этом наблюдается некоторое снижение $R_{сж}$, что обусловлено, по-видимости наличием избыточного количества гелевидной фазы в виде аморфного, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, привнесенного опокой с одной стороны, и условием ИГВ, способствующей аморфизации зерен кремнеземистого компонента – с другой [3]. Однако коэффициент трещиностойкости K_T возрастает при этом в 2.9 раз (рис. 5),

т.е. при увеличении в составе композиций гелевидной фазы происходит уплотнение структуры микроуровня.

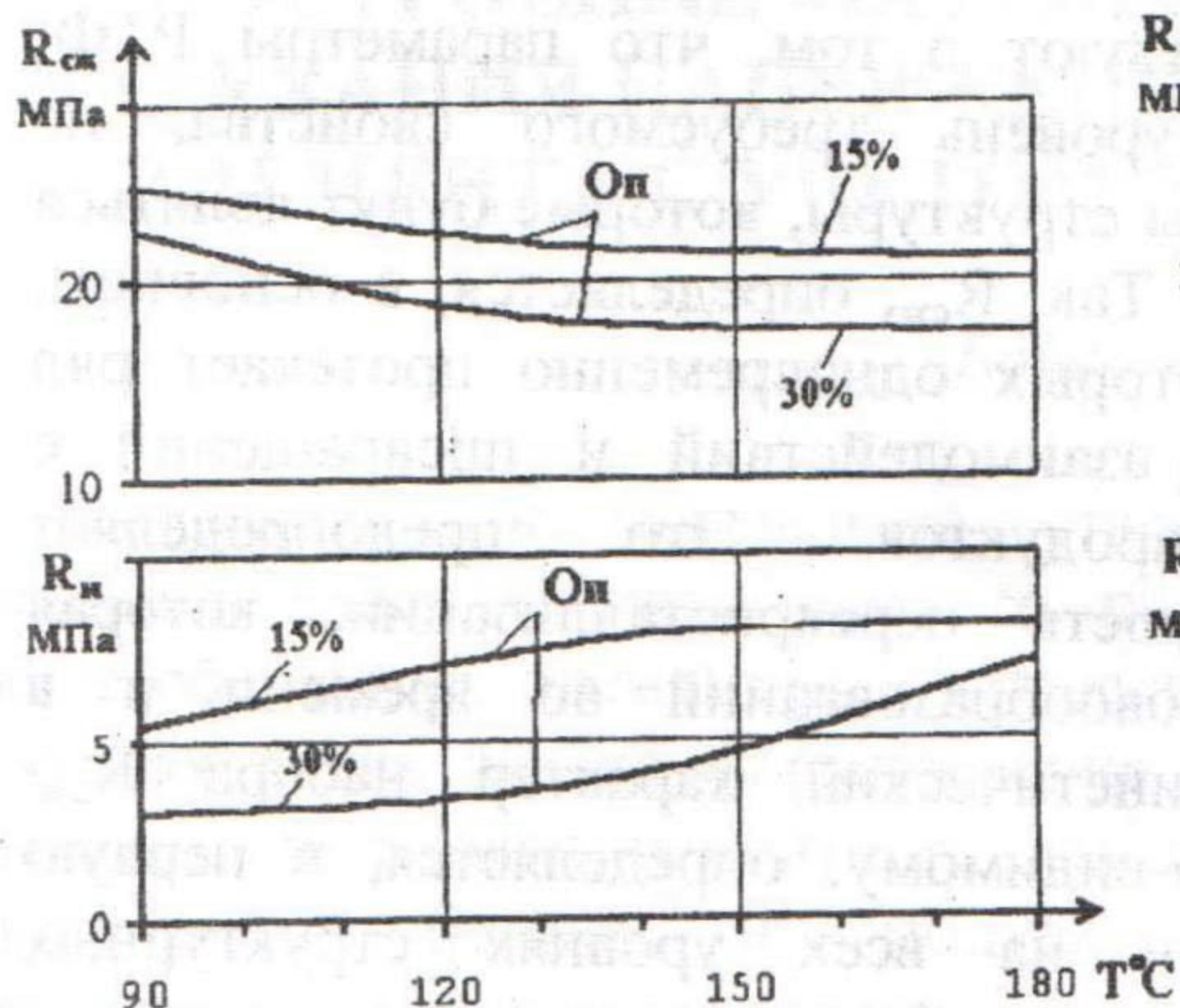


Рис. 3

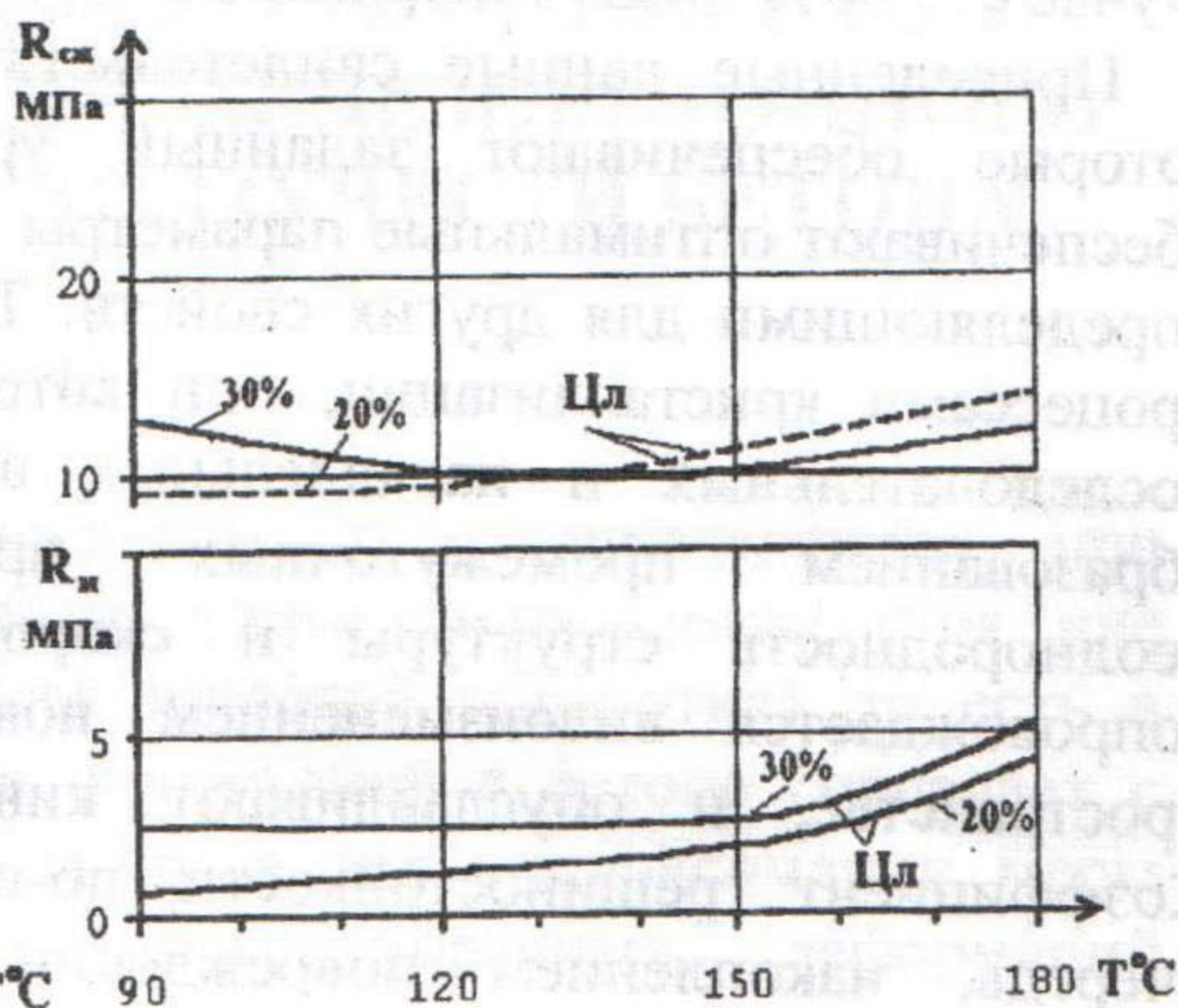


Рис. 4

Введение цеолита обеспечивает получение композиций с $R_{сж} = 10.0 \div 15$ МПа в условиях пропарки ($T = 90$ °C $W = 85\%$) и способствует дальнейшему повышению $R_{сж}$ в автоклавах ($T = 110 \div 180$ °C $d = 0.3 \div 1.0$ МПа) в $1.2 \div 1.5$ раза, выполняя роль как химически активного, так и структурообразующего фактора. Расчетный анализ показал, что при $R_{сж} = \text{const} = 10$ МПа K_T после автоклавирования в $1.5 \div 2$ раза выше, чем у композиций после пропарки: при автоклавировании максимальное значение K_T достигается при 10% и 30% - ном содержании цеолита, а минимальное — при 20% - ном. Минимальное значение K_T в условиях автоклава является максимальным для пропаренных образцов, причем при том же 20% - ном содержании цеолита, что предопределяет подбор оптимального содержания минеральных добавок с учетом режимов и условий ТВО.

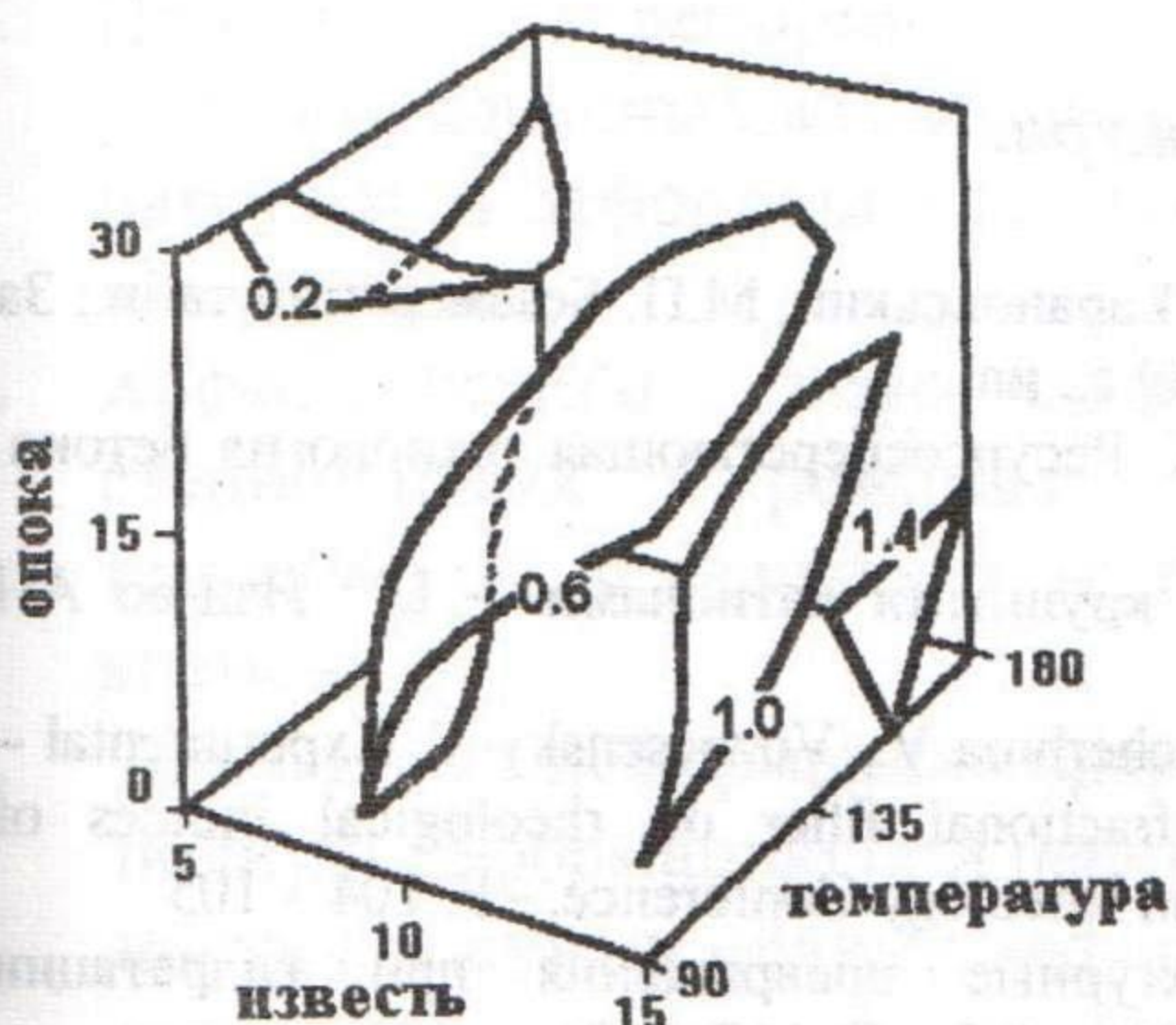


Рис. 5.

Установлено, что ИГ воздействия способствуют снижению вязкости систем на стадии приготовления в среднем на порядок [4], что позволило увеличить содержание тонкодисперсной твердой фазы в виде кремнеземистого компонента на 60 – 70%, однако, когда параметры наполнения выходят за пределы оптимума, возможно возникновение растягивающих напряжений за счет вклинивания веществ атомно-ионного

уровня в зазор между кристаллогидратами и их участия в достройке кристаллов [5]. В результате $R_{сж}$ композиций может снижаться, как в случае с 30% - ным содержанием опоки либо цеолита (рис. 3 и 4).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что параметры РТФ, которые обеспечивают заданный уровень требуемого свойства, не обеспечивают оптимальные параметры структуры, которые будут являться определяющими для других свойств. Так, $R_{сж}$ определяется, в основном, процессами кристаллизации, при которых одновременно протекает ряд последовательных и параллельных взаимодействий и превращений с образованием промежуточных продуктов. Это предопределяет неоднородность структуры и скорость перекристаллизации, которая сопровождается видоизменением новообразований во времени и в пространстве, и обуславливают кинетический характер набора $R_{сж}$. Коэффициент трещиностойкости, по-видимому, определяется, в первую очередь, накоплением повреждений на всех уровнях структурных неоднородностей, в частности, дислокаций, микротрещин, трещин и поверхностей раздела.

Кинетический процесс структурообразования - функция множества смесевых и технологических параметров (один РТФ являются в большей степени определяющими для $R_{сж}$, другие - для $R_{изг}$). Решая компромиссную задачу получения заданного показателя $R_{сж}$ при максимальном значении K_T и $R_{изг}$, возможно свести к минимуму процесса деструкции и трещинообразования на всех уровнях структурных неоднородностей, повысив, в результате, долговечность КСМ.

Литература.

1. Будівельні матеріали / П.П. Кривенко, В.Б. Барановський, М.П. Безсмертний та ін.; За ред. П.В. Кривенка. - К.: Вища шк., 1993 - 389 с., ил.
2. Соломатов В.И., Тахиров М.К., Ханин В.К. Ресурсосберегающая технология бетона. Ташкент: Мехнат, 1990 - 235 с.
3. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. - М.: Изд-во АН СССР, 1961 - 81 с.
4. Lyashenko T., Barabash I., Shinkevich E., Shcherbina V., Voznesensky V. Experimental - statistical modeling the effect of multi - fractional filler on rheological indices of compositional. Proceedings of the Fifth European Rheology Conference. - P. 104 - 105.
5. Саницкий М.Д., Новосад П.В. Структурные превращения при гидратации алюминатов кальция // Укр. Хим. Журнал - 1988. №2 - С. 118 - 121.
6. Выровой В.Н., Виноградский В.М., Макарова С.В., Ширяева Н.Ю. и др. Технологическая последовательность и ее влияние на свойства и ресурсоемкость строительных композитов. В сборнике строительные материалы, конструкции и инженерные системы. Одесса - 1996 - С.186 - 201.