

УДК 666.965

Е.С. ШИНКЕВИЧ, д-р техн. наук (elena_shinkevich@ukr.net),
Е.С. ЛУЦКИН, канд. техн. наук (lutskin@ukr.net)

Одесская государственная академия строительства и архитектуры (65029, Украина, г. Одесса, ул. Дидрихсона, 4)

Поризованные композиты безавтоклавного твердения на основе комплексно активированных силикатных сырьевых смесей

Представлена разработка материалов нового поколения на основе комплексно активированной силикатной смеси, которые сочетают в себе ряд уникальных свойств и производятся по литьевой технологии. Переход от автоклавной обработки к тепловлажностной по энергосберегающим режимам обеспечен за счет реализации комплексной активации силикатобетонной смеси, что является одной из технологических особенностей получения данного вида материалов. Обоснованы преимущества и перспективы производства силикатных изделий нового поколения безавтоклавного твердения по энергосберегающим и экологически безопасным технологиям с использованием доступных технологических приемов. Показаны возможности компьютеризации производственных процессов на базе создания программного обеспечения из блоков экспериментально-статистических моделей и разработанных методов для мобильного и качественного подбора составов с высокой степенью достоверности результатов.

Ключевые слова: силикатные изделия безавтоклавного твердения, низкотемпературная поризация, литьевая технология, комплексная активация.

E.S. SHINKEVICH, Doctor of Sciences (Engineering) (elena_shinkevich@ukr.net),
E.S. LUTSKIN, Candidate of Sciences (Engineering) (lutskin@ukr.net)
Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture (4, Didrihsona Street, Odessa, 65029, Ukraine)

Porous Composites of Non-Autoclave Hardening on the Basis of Complexly Activated Silicate Raw Mixes

The development of materials of a new generation on the basis of a complexly activated silicate mix, which combine a number of unique properties and are manufactured by the cast technology, is presented. The transition from the autoclave treatment to curing with energy saving regimes is provided due to the realization of complex activation of the silicate-concrete mix that is one of the technological features of producing this kind of material. Advantages and prospects of the manufacture of silicate products of a new generation of non-autoclave hardening with the use of energy saving and environmentally friendly technologies and available technological methods are substantiated. Possibilities of the computerization of production processes on the basis of software creation from the blocks of experimental-statistic models and developed methods for the mobile and qualitative selection of compositions with a high degree of reliability of results are shown.

Keywords: silicate products of non-autoclave hardening, low-temperature porous making, cast technology, complex activation.

Сохранение экосистемы Земли — одна из основных задач человечества. В этих условиях перед технологами и производителями стоят задачи, охватывающие как экономические, так и эколого-технологические аспекты производства строительных материалов. К одному из экологически чистых, качественных, комфортных и востребованных стеновых строительных материалов относятся газосиликатные и силикатные изделия.

Силикатные материалы становятся особенно привлекательными для производителей и потребителей данного вида продукции, так как научные исследования последних десятилетий показали широкий спектр нереализованных потенциальных возможностей, реализация которых позволит снизить себестоимость их производства, сведя к минимуму вредное воздействие на экосистему [1, 2]. Разработка и внедрение новых ресурсосберегающих технологий являются одним из перспективных вариантов решения всегда актуальной задачи конкурентоспособности предприятий.

В работе представлены некоторые аспекты производства силикатных композиционных материалов нового поколения на основе комплексно активированной силикатобетонной смеси, которые сочетают комплекс уникальных свойств и производятся по литьевой технологии с применением современных технологических приемов [3, 4].

По свойствам и комфортности этот материал близок к природным аналогам, таким как туфы, пористые из-

вестняки и их разновидности, которые отличаются морозо-, воздухо- и карбонизационной стойкостью. Изделия характеризуются пониженной плотностью при достаточно высоких значениях прочности, водо-, трещиностойкости и теплоемкости, благодаря которым создаются комфортные условия со стабильным температурным режимом в течение суток.

Актуальность внедрения данных «облегченных» технологических линий, сопутствующих основному производству силикатных изделий, заключается в том, что сегодня наблюдается повсеместный интерес экономически активной части населения к малоэтажным застройкам индивидуального типа. Предлагаемый материал может производиться различной конфигурации и назначения: стеновой, отделочный, облицовочный, архитектурные детали и элементы садово-паркового дизайна, что немаловажно для актуальной сегодня комплексной коттеджной застройки больших территорий.

Технологические особенности производства силикатных композитов безавтоклавного твердения

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальный синтез гидросиликатов кальция (ГСК) — (патент № 14195 от 05.10.1880, В. Михаэлис, Германия).

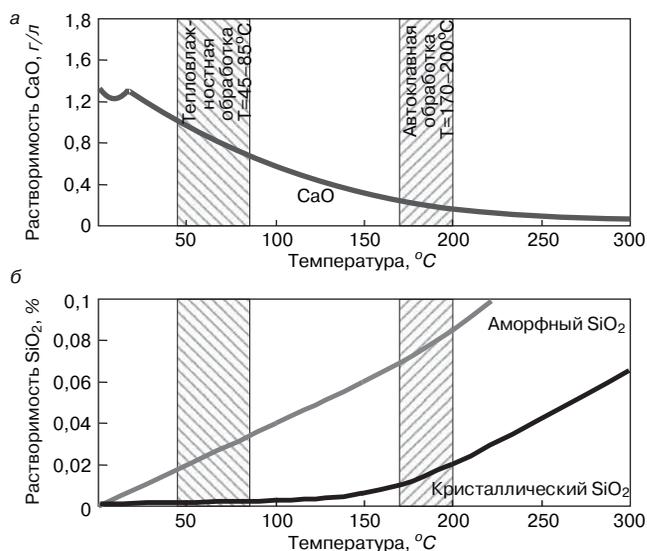


Рис. 1. Изменение растворимости компонентов активированной силикатной смеси под влиянием температуры: извести (а) и кремнеземистых компонентов силикатной смеси (б)

Переход от автоклавной обработки к тепловлажностной по энергосберегающим режимам обеспечен за счет реализации комплексной активации высокоподвижной силикатобетонной смеси, что является одной из технологических особенностей получения данного вида материалов [3, 4].

Гидратация композиционного известково-кремнеземистого вяжущего при температуре $T=85^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении реализуется с использованием в качестве компонентов вяжущего негашеной извести, молотой совместно с кварцевым песком, химически активного аморфно-кристаллического кремнезема с оптимальной площадью удельной поверхности, вводимого взамен части молотого кварцевого песка, и модифицирующих добавок в условиях высоких значений рН показателя смеси.

Технологией предусматривается комплексная активация силикатобетонной смеси, включая мелкозернистый наполнитель, равномерный разогрев смеси в формах на стадии предварительного выдерживания и тепловлажностная обработка (ТВО) при $T=85^{\circ}\text{C}$. Умеренный разогрев смеси в формах обеспечен применением негашеной молотой извести. Регулирование экзопроцесса тепловыделения обеспечено оптимальными водотвердым отношением, содержанием добавок, строгой последовательностью загрузки компонентов, скоростью вращения рабочего органа скоростного смесителя-активатора и временем активации. Также возможно использование поверхностно-активных веществ и комплексных добавок полифункционального действия, микронаполнителей и нанодобавок [1].

Высокие показатели по подвижности и водосодержанию литых мелкозернистых смесей также нивелируют влияние экзотермического эффекта негашеной извести. Температура такой смеси при заливке в формы не превышает $40-60^{\circ}\text{C}$.

В условиях автоклавов осуществляется активация кристаллического кварца, связанная с возрастанием растворимости кремнезема. Одновременно наблюдается тенденция к минимизации содержания известкового компонента в вяжущем, что обусловлено особенностями химической термодинамики извести: с повышением температуры растворимость извести падает (рис. 1, а), хотя скорость растворения увеличивается, а растворимость кремнезема возрастает (рис. 1, б) [5]. В условиях

ТВО при $T=85^{\circ}\text{C}$ аннулируется противоречие, связанное со снижением растворимости извести при увеличении растворимости кварца.

Таким образом, применение автоклавов связано с необходимостью увеличить растворимость кварцевого песка, переводя его из кристаллического состояния в химически активное аморфное состояние. Многочисленные попытки замены кварцевого песка на аморфно-кристаллические породы ранее не увенчались успехом в связи с повышенной их водопотребностью, что приводило к снижению морозостойкости изделий.

Изготовление силикатных неавтоклавных изделий литьевым способом дает возможность весомой замены кварцевого песка на породы, содержащие аморфный и аморфно-кристаллический кремнезем (трепелы, опоки, диатомиты и т. д.). Литьевая технология является одной из эффективных ресурсосберегающих технологий. При изготовлении изделий из высокоподвижных и литых смесей реализуется возможность комплексной активации.

Таким образом, автоклав необходим для того, чтобы обеспечить «жесткий» и достаточно энергоемкий режим активации кварцевого песка. Реализованная возможность замены традиционного «жесткого» режима активации на комплекс «мягких» взаимосвязанных режимов и условий активаций обеспечивает достаточную растворимость извести при высокой растворимости кремнеземистых компонентов.

Технологические приемы комплексной активации

Комплексная активация осуществляется в водной среде скоростных смесителей-активаторов и реализуется в виде последовательного цикла элементарных технологических приемов. Она включает в себя последовательный цикл различных видов и способов активации: механохимическая активация компонентов силикатной смеси, химическая (слабокислотная) — за счет введения аморфно-кристаллического кремнезема, химическая (щелочная) — за счет повышенных значений рН среды, термоактивация за счет экзотермии негашеной молотой извести и термоактивация в условиях ТВО. Каждый из видов активации сопровождается эффектами, которые создают условия для возможности проведения последующего вида активации.

Обширные исследования по активации показывают положительное влияние на свойства различных видов дефектов и дислокаций. Именно термодинамически неустойчивые контакты отличаются высокой прочностью.

Различные виды активации будут обуславливать превалирование того или иного вида деформаций структуры твердой фазы. Отличия будут обусловлены степенью и длительностью внешних и внутренних воздействий.

Известно, что образование дефектов в существенной мере определяет свойства строительных композитов. Общеизвестно, что точечные дефекты играют основополагающую роль в механизмах диффузии и электрокинетических процессах, а линейные дефекты являются основными элементами, определяющими прочность и хрупкое разрушение [6].

Механохимическая активация. При наличии в неорганической твердофазовой системе воды реализуется «метод мягкого механохимического синтеза» и создаются условия для протекания гидротермальных процессов [7]. Механохимическая активация позволяет снизить вязкость известково-кремнеземистого вяжущего в три раза и более [3]. Этот эффект снижения вязкости использован для компенсации повышенной водопотребности смеси за счет введения высокопористо-

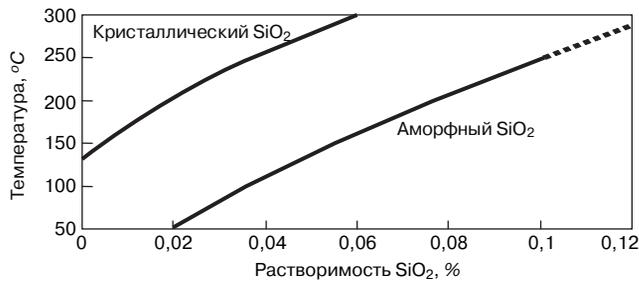


Рис. 2. Влияние температуры на растворимость кремнеземистых компонентов активированной силикатной смеси

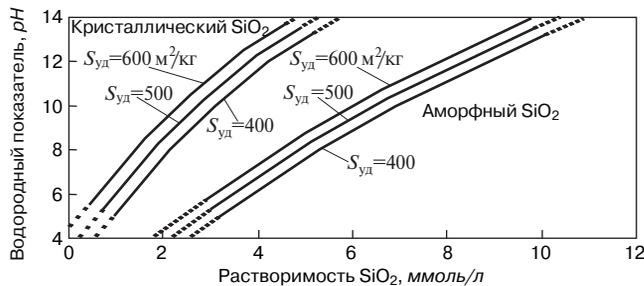


Рис. 3. Влияние значений pH среды смеси с учетом площади удельной поверхности кремнеземистых компонентов активированной силикатной смеси на их растворимость

го аморфно-кристаллического компонента и проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем.

Химическая (слабокислотная) активация осуществляется за счет введения высокопористого аморфно-кристаллического компонента. Такой вид активации повышает содержание аморфного растворимого кремнезема в смеси. Замена молотого кварцевого песка в вяжущем пористыми опал-кристаллитовыми породами позволяет повысить водо- и морозостойкость изделий при снижении их плотности более чем на 25%.

Термоактивация за счет экзотермии негашеной молотой совместно с кварцевым песком известки осуществляется на стадии предварительного выдерживания изделий. Основной эффект данного вида активации – повышение прочности силикатных материалов в 15 и более раз по сравнению с материалами на гашеной известке.

Щелочные и щелочесодержащие добавки повышают термодинамическую неустойчивость системы в результате смещения равновесия за счет образования дополнительных дефектов на поверхности кремнеземсодержащих компонентов. Щелочная активация осуществлялась совместным введением добавок щелочи NaOH и жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$ в активированную известково-кремнеземистую смесь. Интерес к материалам с использованием жидкого стекла определяется их экологической чистотой и биостойкостью.

Как показали результаты исследований, именно совместное введение этих добавок способствует улучшению свойств: условий термической обработки изделий и дополнительному снижению температуры при обеспечении необходимой растворимости кремнезема (рис. 2) за счет повышения щелочности силикатобетонной смеси, которая может регулироваться величиной площади удельной поверхности аморфно-кристаллического кремнезема (рис. 3).

За счет перечисленных способов активации обеспечены условия для создания необходимой растворимости кремнезема при высокой растворимости известки.

Основные свойства и характеристики структуры поризованных композитов

По результатам экспериментов установлены оптимальные режимы активации, составов вяжущего и смеси, а также режимы твердения [3, 4, 7].

Плотность поризованного материала составляет 1250–1450 кг/м³, что на 20–25% ниже плотности матричного материала и на 25–40% ниже плотности автоклавного силикатного бетона. Прочность при сжатии поризованного и матричных материалов одинакова – от 125 до 200 кг/см² и более. Введение наномодифицирующих кремнеземсодержащих добавок повышает прочность при сжатии до 300 кг/см².

Получение силикатных композитов нового поколения обусловило необходимость разностороннего исследования комплекса свойств и параметров структуры. Для разработанных материалов определено более 50 свойств и характеристик структуры, в частности: механические свойства – предел прочности при сжатии $R_{сж}$, предел прочности при растяжении на изгиб $R_{изг}$, микротвердость H , адгезия; параметры механики разрушения – вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений при нормальном отрыве) k_{Ic} , начальный модуль упругости E , коэффициент Пуассона μ , полная работа разрушения (скорость высвобождения упругой энергии) G_{Ic} , коэффициент деструктивной стойкости $k_{дс}$, коэффициент технологической поврежденности Q ; физические свойства – плотность ρ поризованных композитов и их матрицы, водопоглощение; гидрофизические свойства – водостойкость (коэффициент размягчения) k_p , морозостойкость F , паропроницаемость; теплофизические свойства – теплопроводность (коэффициент теплопроводности) λ , теплоемкость, термическое сопротивление R ; характеристики порового пространства, фазовый и минеральный количественный и качественный составы новообразований.

Под влиянием содержания добавок и их площади удельной поверхности свойства могут регулироваться в широких пределах, что позволяет проводить оптимизацию различных составов с учетом назначения изделий и области их применения.

Полученные материалы характеризуются коэффициентом размягчения больше чем 0,9–1. Коэффициент теплопроводности λ изменяется от 0,2 до 0,5 Вт/(м·К), критический коэффициент интенсивности напряжений при нормальном отрыве k_{Ic} изменяется от 0,8 до 1,6 МПа·м^{0,5}, т. е. эти показатели изменяются более чем в два раза. Максимальные значения критического коэффициента интенсивности напряжений поризованных композитов равны значению k_{Ic} матричного материала, а минимальные значения поризованных композитов в два раза выше значений k_{Ic} матричного материала.

Существенное изменение свойств является результатом изменения параметров структуры. В поризованных композитах с перечисленными добавками по сравнению с композитами без них снижено в 3,5–4 раза соотношение открытых и закрытых пор и в более чем в три раза – относительный средний размер капилляров. Таким образом, модификация перечисленными добавками привела к улучшению свойств, в том числе прочности, теплопроводности, морозо-, водо- и трещиностойкости при снижении его плотности.

На основе математической теории планирования экспериментов оптимизированы составы для получения поризованных композитов безавтоклавно твердения на основе комплексно активированных силикатных сырьевых смесей с высокими показателями качества. По результатам проведенных научных исследований

рассчитано более 100 экспериментально-статистических моделей, которые представляют собой базу данных для компьютеризации производственных процессов. Однако следует учитывать, что эти закономерности носят локальный характер. Эти локальные модели процессов описывают изменение перечисленных выше свойств гранулометрии, соотношения компонентов, условий и режимов получения изделий в достаточно широком диапазоне влияния перечисленных добавок, компонентов, режимов и изменяющихся свойств. По разработанной авторами методике компьютерный подбор оптимальных составов осуществляется с учетом возможных технологических погрешностей и допусков при измельчении компонентов.

Блок этих моделей и разработка программного обеспечения для подбора составов служат базой данных для компьютеризации процесса ежедневной корректировки составов с учетом температурно-влажностных параметров окружающей среды и возможных естественных отклонений в минеральном, химическом и гранулометрическом составе компонентов.

Компьютеризация подбора составов силикатной смеси и технологических режимов обработки изделий позволяет также мобильно переходить от производства одного вида изделий к другому с отличными от предыдущего варианта составами и соответственно эксплуатационными свойствами (с учетом потребностей) либо на выпуск изделий с другими свойствами и назначением с заменой форм для заливки силикатной массы.

Действующие заводы по производству силикатобетонных изделий располагают потенциальными возможностями для их технической модернизации при минимальных капитальных вложениях и достаточно низкой себестоимости продукции, которая удовлетворит интересы потребителей.

Простота и малогабаритность разработанной технологической линии позволят совмещать ее с существующими производственными мощностями на действующих силикатобетонных заводах. Создание на действующих заводах дополнительных малогабаритных новых высокотехнологических линий по выпуску широкой номенклатуры силикатных изделий безавтоклавного твердения, в том числе стеновых, и внедрение таких прогрессивных технологических линий позволит сократить расход удельного топлива на 42–45%, электроэнергии – на 50–60% и энергозатраты, а также отопление зданий из данных материалов на 40–50%.

Полученная в ходе научно-экспериментальных исследований база данных действительна только для конкретных карьеров, сырья и поставщиков. И при изменении основных компонентов смесей, содержания и вида добавок необходимо проведение корректировки базы данных с учетом видов используемого смесителя-активатора и карьеров сырьевых материалов.

Показаны преимущества и перспективы производства силикатных изделий нового поколения безавтоклавного твердения по энергосберегающим и экологически безопасным технологиям с использованием доступных нанотехнологических приемов. Обоснованы возможности компьютеризации производственных процессов на базе создания программного обеспечения из блоков экспериментально-статистических моделей и разработанных методов для мобильного и качественно подбора составов с высокой степенью достоверности результатов.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов:

определяющие принципы и технологические платформы // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 6–14.

2. Бедарев А.А., Шмитко Е.И. Оптимизация структуры газосиликата с применением мультипараметрической модели // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 89–93.
3. Патент на изобретение 64603 А Украина, МКИ 7 С04В28/20. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления / Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкин Е.С., Сидоров В.И., Политкин С.И. Заявл. 15.07.2003. Опубл. 16.02.2004. Бюл. № 2.
4. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2008. № 11. С. 15–17.
5. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 407 с.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого. М.: Мир, 2002. 461 с.
7. Shinkevich E., Zaytsev Yu., Lutskin E., Bondarenko G., Tymnyak A. Structure durability, deformation properties and fracture mechanics parameters of advanced silicate materials. *Proceeding of 2nd Int. Conf. on Microstructural related Durability of Cementitious Composites*. Amsterdam, Netherlands. 2012, pp. 244–252.

References

1. Bazhenov Yu.M., Chernyshov E.M., Korotkikh D.N. The construction of modern concrete structures: defining the principles and technological platforms. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 3, pp. 6–14. (In Russian).
2. Bedarev A.A., Shmitko E.I. Optimization of structure of gas silicate whit using a multiparametric models. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 4. pp. 89–93. (In Russian).
3. Patent for invention 64603 A Ukraine, MКИ 7 C04B28/20. *Syr'evaya smes' dlya polucheniya modifitsirovannykh silikatnykh materialov i sposob ee prigotovleniya* [The raw mixture for the modified silicate material and a method for it is prepared]. Shinkevich E.S., Sidorova N.V., Lutskin E.S., Sidirov V.I. Politkin S.I. Declared 15.07.2003. Published. 16.02.2004. Bulletin No. 2. (In Russian).
4. Shinkevich E.S. Lutskin E.S. Technological features of production of silicate articles of non-autoclave hardening. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 11, pp. 15–17. (In Russian).
5. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow: Stroiizdat, 1986. 407 p.
6. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika. Ot teplovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur* [Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures]: Trans. from English Yu.A. Danilova and V.V. Belogo. Moscow: Mir. 2002. 461 p.
7. Shinkevich E., Zaytsev Yu., Lutskin E., Bondarenko G., Tymnyak A. Structure durability, deformation properties and fracture mechanics parameters of advanced silicate materials. *Proceeding of 2nd Int. Conf. on Microstructural related Durability of Cementitious Composites*. Amsterdam, Netherlands. 2012, pp. 244–252.