

УДК 666.973

*Шинкевич Е.С., доктор технических наук, профессор,  
Луцкин Е.С., кандидат технических наук, доцент,  
Койчев А.А., ассистент,  
Одесская государственная академия строительства и  
архитектуры,  
Бондаренко Г.Г., кандидат технических наук,  
Николаевский строительный колледж, Украина*

## ПОРИЗОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ БЕТОНЫ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО ТВЕРДЕНИЯ

В настоящее время остро стоит задача экономии энергоресурсов на отопление зданий и сооружений. Регулировать энергосбережение на этом этапе позволяет применение теплоэффективных стеновых материалов.

Получение материалов и изделий с улучшенными физическими свойствами за счет применения эффективных технологических приемов является важным аспектом решения проблемы ресурсосбережения в строительной отрасли.

Производство эффективных стеновых изделий и материалов на безклинкерных вяжущих с использованием местного природного сырья на основе эффективных ресурсосберегающих технологий является перспективным направлением строительной отрасли. В связи с этим работа, которая направлена на разработку технологических основ получения и оптимизацию составов для эффективных стеновых изделий по энергосберегающей литьевой технологии на основе комплексноактивированного известково-кремнеземистого вяжущего и мелкозернистых бетонных смесей является актуальной.

Целью настоящего исследования является разработка технологических основ получения и оптимизация составов для эффективных стеновых изделий по энергосберегающей литьевой технологии с использованием песчаных бетонов на основе комплексно активированных известкостержащего вяжущего и мелкозернистого заполнителя [1, 2, 3].

Возможность получения силикатных материалов при нормальной температуре и давлении позволяет говорить о существенных потенциальных резервах производства силикатных материалов, а значительный объем силикатных материалов в общем объеме производства стеновых изделий свидетельствует о целесообразности последующего развития этого вида продукции.

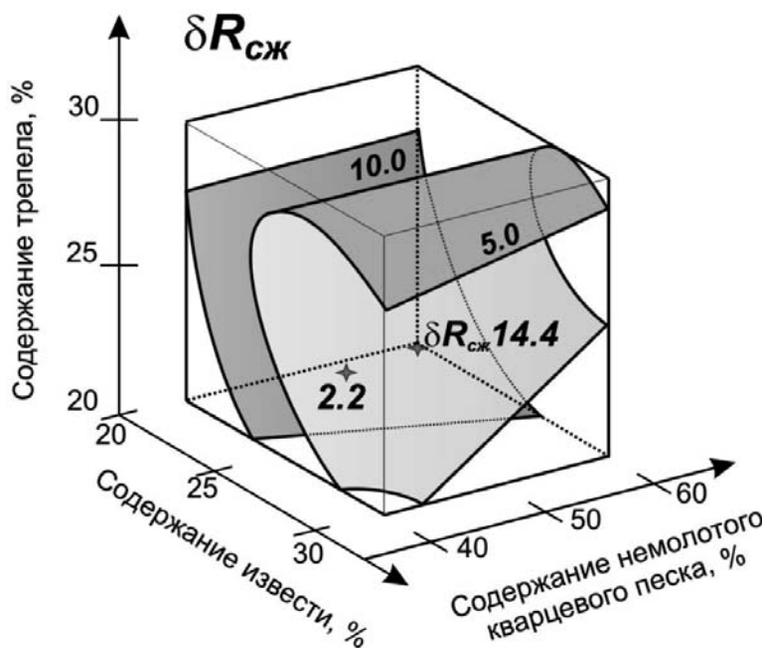
Возможность комплексной активации реализуется при изготовлении изделий из высокоподвижных и литых смесей. Совместная активация вяжущего и заполнителя в рамках комплексной активации обусловила некоторые технологические особенности подбора составов силикатобетонных смесей и получения изделий на их основе.

Одной из технологических особенностей является получение силикатных бетонов на основе негашеной извести. Поэтому на первом этапе проведены исследования влияния вида извести (гашенная и негашенная) на структуру и свойства силикатных композитов. Для анализа влияния вида извести два шестифакторных натуральных эксперимента (один – для негашенной извести, второй – для гашенной). Эти эксперименты поставлены по одному и тому же плану типа «треугольники на кубе» – МТQ [4], что позволило провести сравнительный анализ двух экспериментов, а именно влияние вида извести. В обоих экспериментах варьировались одни и те же факторы, зафиксированные на одинаковых уровнях: удельная поверхность минеральной добавки:  $S_1=350\text{м}^2/\text{кг}$  ( $v_1$ ),  $S_2=425\text{м}^2/\text{кг}$  ( $v_2$ ),  $S_3=500\text{м}^2/\text{кг}$  ( $v_3$ ); содержание компонентов в известково-кремнеземистом

вяжущем: извести –  $I=X_4=(25\pm 5)\%$ , активной минеральной добавки –  $МД=X_5=(25\pm 5)\%$ , а также содержание мелкозернистого заполнителя –  $МЗ=X_6=(50\pm 10)\%$  от массы сухих компонентов силикатобетонной смеси. Такое планирование эксперимента позволило оптимизировать состав вяжущего с учетом содержания заполнителя. Оптимальное содержание добавки гипса и суперпластификатора С-3 было установлено в ходе предварительных экспериментов. Образцы твердели в условиях ТВО при  $T=85^\circ\text{C}$ .

По результатам экспериментов анализировалось изменение водопотребности и подвижности силикатобетонной смеси, а также прочность силикатных материалов. Закономерности связи технологических свойств с составом описаны ЭС моделями, построенными по результатам натурального эксперимента. Модели рассчитаны с использованием типовой версии программы COMPEX-99, реализующей последовательный регрессионный анализ с генерируемой ошибкой эксперимента.

Относительный прирост прочности  $\delta R_{сж}$  за счет вида извести оценен как отношение прочности при сжатии образцов на негашеной извести  $R_{сж}^{нег}$  (первый эксперимент) к прочности при сжатии образцов на гашеной извести  $R_{сж}^г$  (второй эксперимент). Относительное увеличение прочности за счет использования негашеной извести составляет  $\delta R_{сж} = 2 \div 14,5$  раза (рис. 1).



**Рисунок 1** - Относительный прирост прочности при сжатии  $\delta R_{сж}$  за счет использования негашеной извести взамен гашеной под влиянием составов вяжущего и силикатобетонной смеси

Полученные результаты показали преимущества применения негашеной извести перед гашеной для высокоподвижных и литых бетонных смесей. Повышенная подвижность бетонных смесей аннулирует негативное влияние экзотермического эффекта негашеной извести. Температура такой смеси при заливке в формы не превышает  $40^\circ\text{C}$ .

Изменение осадки конуса составов на негашеной извести под влиянием исследуемых факторов описывается ЭС моделью (1).

$$\ln OK = \begin{matrix} \begin{matrix} +2.917v_1 & +0.460v_1v_2 \\ +3.044v_2 & +0v_1v_3 \\ +3.034v_3 & -0.255v_2v_3 \end{matrix} & \begin{matrix} -0.054v_1x_4 & -0.091v_1x_5 & +0.099v_1x_6 \\ -0.024v_2x_4 & \pm 0v_2x_5 & \pm 0v_2x_6 \\ -0.041v_3x_4 & -0.056v_3x_5 & 0.051v_3x_6 \end{matrix} \\ \begin{matrix} \pm 0x_4^2 & \pm 0x_4x_5 \\ \pm 0x_5^2 & \pm 0x_4x_6 \\ -0.060x_6^2 & \pm 0x_5x_6 \end{matrix} & (1) \end{matrix}$$

Из модели следует, что чем выше содержание вяжущего при минимуме заполнителя, тем ниже подвижность. Так, при содержании МЗ=40% осадка конуса изменяется от 12 до 16 см, а введение заполнителя до 60% увеличивает осадку конуса в 1.2÷1.5 раза. Диаграмма изменения осадки конуса под влиянием содержания в вяжущем негашеной извести и минеральной добавки при неизменном содержании в силикатобетонной смеси немолотого песка в количестве 60% представлена на рисунке 2а. Минимальное значение осадки конуса 15.5 см достигается на составах с максимальным содержанием негашеной извести и минеральной добавки. Максимальная осадка конуса 21.9 см достигается на составе с минимальным содержанием извести и минеральной добавки.

Изменение водотвердого отношения под влиянием исследуемых факторов для составов на негашеной извести описывается ЭС моделью (2).

$$\ln B/T = \begin{matrix} \begin{matrix} +1.247v_1 & +0.015v_1v_2 \\ +1.223v_2 & \pm 0v_1v_3 \\ +1.252v_3 & +0.001v_2v_3 \end{matrix} & \begin{matrix} +0.002v_1x_4 & +0.033v_1x_5 & -0.041v_1x_6 \\ -0.023v_2x_4 & +0.009v_2x_5 & -0.018v_2x_6 \\ +0.010v_3x_4 & +0.023v_3x_5 & -0.034v_3x_6 \end{matrix} \\ \begin{matrix} \pm 0x_4^2 & \pm 0x_4x_5 \\ +0.015x_5^2 & -0.008x_4x_6 \\ \pm 0x_6^2 & -0.024x_5x_6 \end{matrix} & (2) \end{matrix}$$

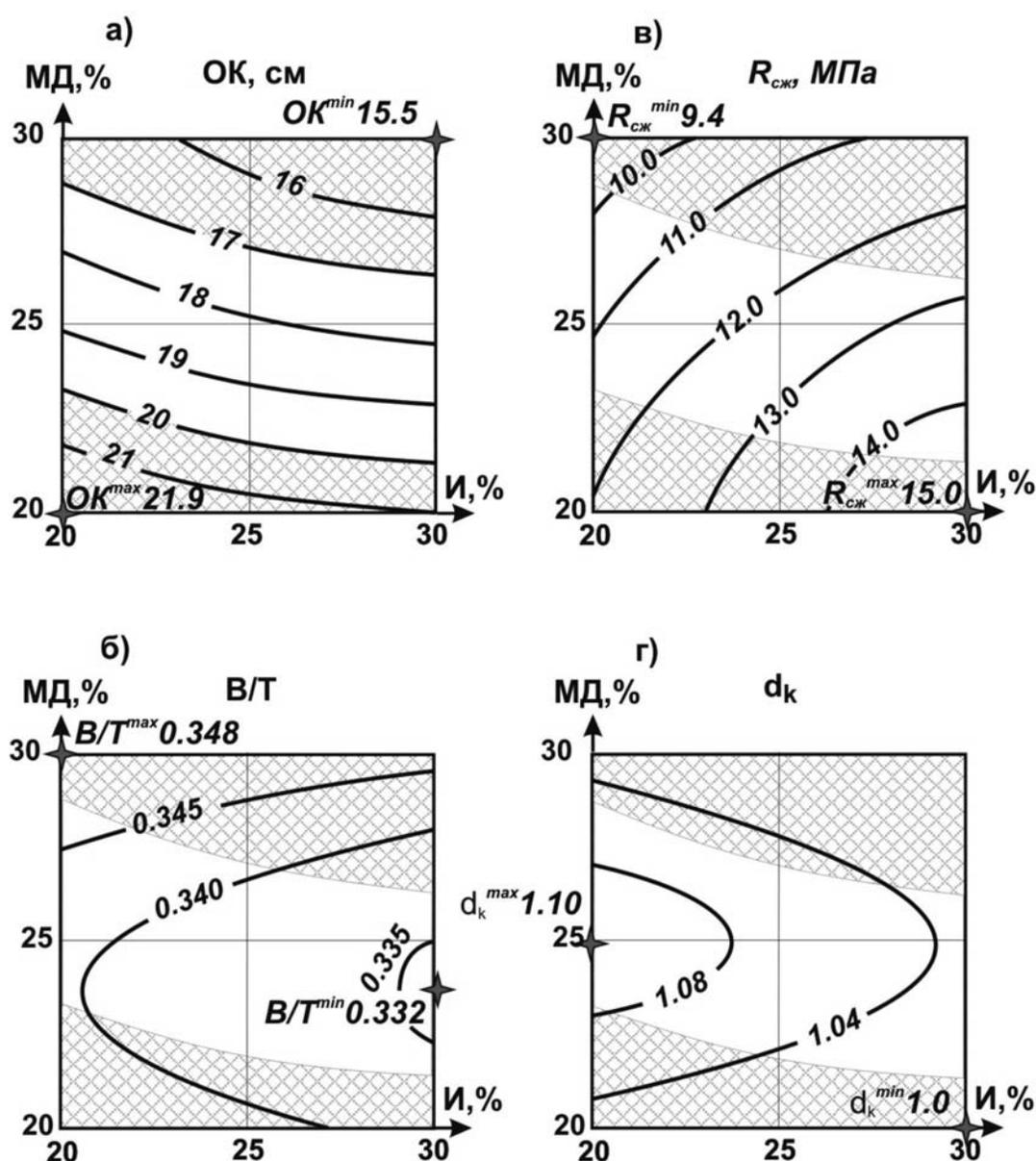
Водотвердое отношение в области факторного пространства изменяется от 0.33 до 0.35. Диаграмма изменения водотвердого отношения под влиянием содержания в вяжущем негашеной извести и минеральной добавки при неизменном содержании в силикатобетонной смеси немолотого песка в количестве 60% представлена на рисунке 2б.

Прочность при сжатии  $R_{сж}$  в области осадки конуса 17÷20 см (область не заштрихована) изменяется в 1.5 раза, тогда как относительный средний размер капилляров  $d_k$  при этом изменяется незначительно: от 1.03 до 1.1 (рис. 2 в, г).

Следовательно, основные свойства силикатных композитов на известково-кремнеземистом вяжущем, существенно зависят от состава вяжущего, водотвердого отношения и содержания мелкозернистого заполнителя. Поэтому для получения зависимостей, описывающих изменение свойств с учетом технологических параметров силикатобетонных смесей необходимо иметь точную оценку этих параметров.

На базе установленных оптимальных составов вяжущего и смеси, в результате проведенных исследований [1, 2], ранее были разработаны и запатентованы [3] составы и режимы приготовления для получения условно-эффективных силикатных изделий неавтоклавного твердения.

С целью анализа возможности дальнейшего снижения плотности силикатных композитов, изучено влияние гидроокиси натрия  $NaOH$  и жидкое стекла  $Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O$  на свойства полученных ранее материалов. Интерес к материалам с использованием жидкого стекла определяется также экологической чистотой и биологической устойчивостью получаемых материалов.



**Рисунок 2** - Изменение осадки конуса ОК – *a*, водотвердого отношения В/Т – *б*, прочности при сжатии  $R_{сж}$  – *в* и относительного среднего размера капиллярных пор  $d_k$  – *г* под влиянием содержания извести и минеральной добавки при фиксированном содержании мелкозернистого заполнителя 60% (удельная поверхность минеральной добавки трепела  $S_{тр1} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ ). Область литых смесей (осадка конуса 17÷20 см) не заштрихована.

В исследованиях [5] известково-кремнеземистых автоклавных бетонов установлено, что при введении щелочесодержащих добавок улучшаются важнейшие их свойства, такие как прочность, морозостойкость, водопоглощение и повышается их долговечность. Так, при использовании в производстве силикатного автоклавного кирпича комплекса щелочесодержащих добавок прочность материала повышается на 30%, не ухудшая его эксплуатационных свойств (водопоглощение и морозостойкость). По мнению этих авторов [5], введение в известково-кремнеземистую смесь щелочных добавок в оптимальных концентрациях способствует возникновению низкоосновных гидросиликатов кальция, значительно улучшающих его микроструктуру. Однако анализ других литературных данных свидетельствует о противоречивости сведений о механизме влияния щелочных добавок на процессы структурообразования при твердении известково-кремнеземистых автоклавных вяжущих.

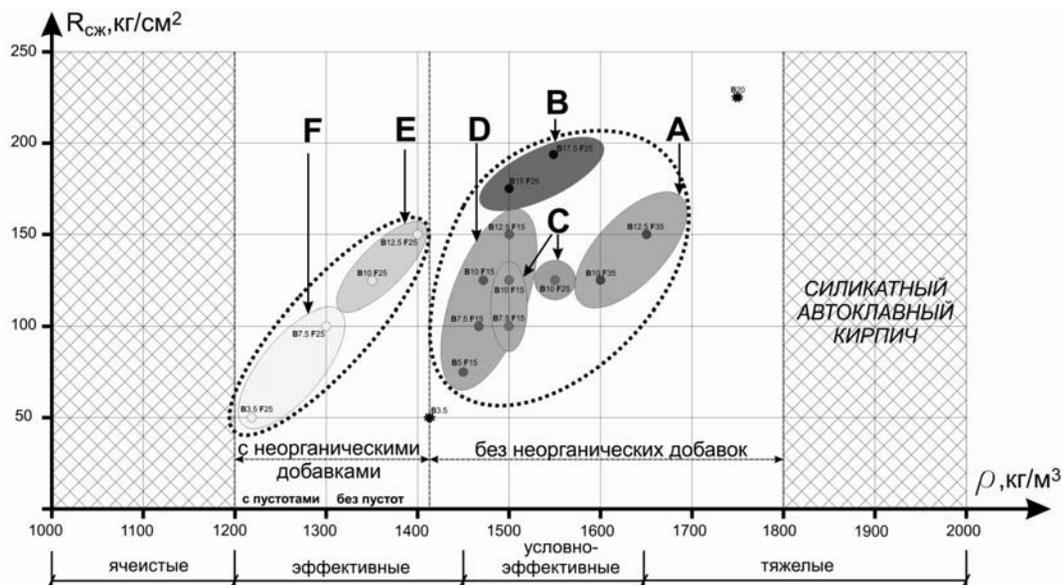
В исследованиях на основе синтезированного жидкого стекла разработана технология получения блочных теплоизоляционных материалов повышенной водостойкости ( $k_p=1$ ). В работе [6] подтверждено, что на водостойкость известково-кремнеземистого теплоизоляционного автоклавного бетона решающее влияние оказывает увеличение доли закрытых пор.

Введение добавки жидкого стекла в известково-кремнеземистую смесь способствует ее поризации. Кальций как очень активный элемент способен вытеснить натрий, как и другие элементы этого химического ряда металлов, из их естественных соединений. Одним из химических свойств натрия является поддержания кальция в растворенном состоянии. В присутствии натрия кальций находится в растворенном состоянии, способствуя протеканию реакции гидратации по сквозьрастворному механизму. Гидратационное твердение оксида кальция обеспечивает улучшение многих физико-механических свойств, в том числе прочности [7].

Для изучения влияния добавок щелочи и жидкого стекла на свойства активированных силикатных бетонов тепловлажностного твердения и изделий на его основе был проведен шестифакторный натурный эксперимент по аналогичному плану вида «треугольники на кубе» [4]. В плане одновременно варьируются три зависимых (смесевых) и три независимых фактора состава. В качестве трех независимых факторов в экспериментах изменялось содержание неорганических добавок:  $X_4 - NaOH - (0.5 \div 1)\%$  от массы вяжущего,  $X_5 - Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O - (1 \div 5)\%$  от массы вяжущего и  $X_6 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - (2 \div 4)\%$  от массы всех сухих компонентов. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность трепела на уровнях:  $v_1 - S_{уд1} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $v_2 - S_{уд2} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $v_3 - S_{уд3} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Изделия подвергались тепловлажностной обработке при температуре  $T=85^\circ\text{C}$  и нормальной давлении по режиму, установленному ранее [1, 2, 3].

Специальная постановка серии экспериментов с неорганическими добавками и без них позволила оценить степень поризации композитов за счет введения щелочесодержащих добавок. Введение добавок щелочи и жидкого стекла способствует увеличению объема смеси в 1.2-1.4 раза. На рисунке 3 показано, что плотность материала, содержащего добавки щелочи и жидкого стекла, на 17-23% ниже плотности материалов без этих добавок. С другой стороны плотность материала без добавок добавками на 28-30% ниже плотности автоклавного силикатного кирпича. Прочность при сжатии изменяется от 120 до 185 кг/см<sup>2</sup>. Максимальная прочность (более 180 кг/м<sup>3</sup>) получена на составах, которые содержат 5% жидкого стекла, 0,5% щелочи и 4% гипса.

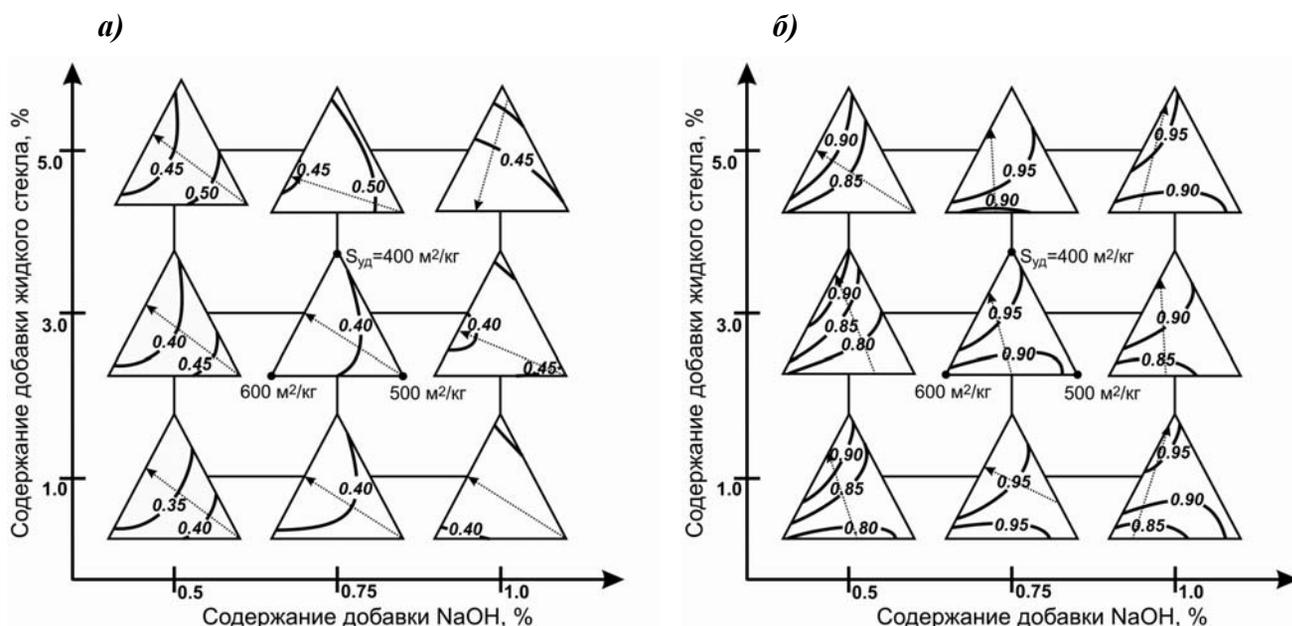


**Рисунок 3** - Основные этапы разработки и оптимизации силикатных композитов тепловлажностного твердения (область не заштрихована)

По ЭС модели (3) установлено, что под влиянием добавок щелочи и жидкого стекла при фиксированном значении добавки гипса ( $x_6=+1$ ) коэффициент  $\lambda$  изменяется от 0.24 до 0.51 Вт/м·К.

$$\lambda = \begin{matrix} \begin{matrix} 0.46v_1 & +0.002v_1v_2 \\ +0.44v_2 & -0.201v_1v_3 \\ +0.46v_3 & -0.001v_2v_3 \end{matrix} & \begin{matrix} +0.04v_1x_4 & +0.048v_1x_5 & \pm 0v_1x_6 \\ -0.044v_2x_4 & +0.018v_2x_5 & +0.027v_2x_6 \\ \pm 0v_3x_4 & +0.011v_3x_5 & -0.013v_3x_6 \end{matrix} \\ \begin{matrix} -0.024x_4^2 & -0.009x_4x_5 \\ \pm 0x_5^2 & \pm 0x_4x_6 \\ \pm 0x_6^2 & +0.018x_5x_6 \end{matrix} & (3) \end{matrix}$$

Минимальное значение коэффициента теплопроводности получено на составах, содержащих 0.5% NaOH и 1% жидкого стекла, на смеси частиц трепела с удельной поверхностью  $S_{уд1}=400$  и  $S_{уд3}=600$  м<sup>2</sup>/кг в равном соотношении (рис. 4а).

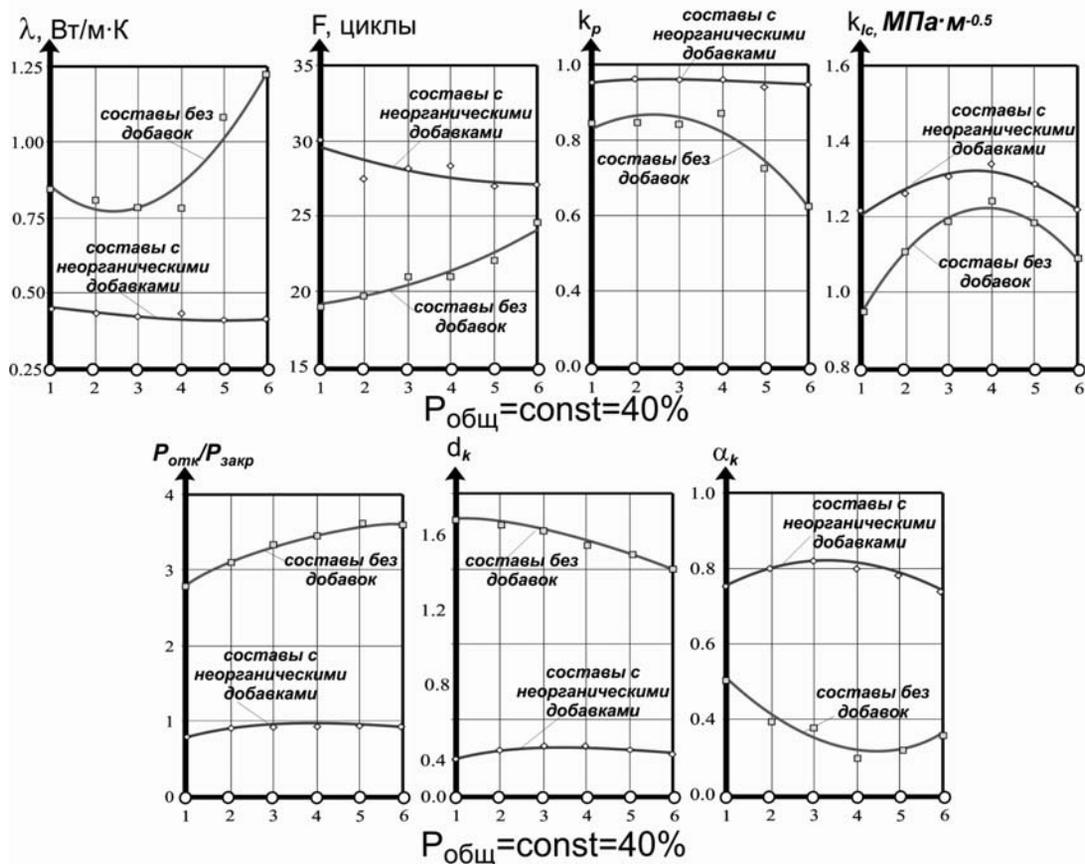


**Рисунок 4** - Влияние добавок NaOH и жидкого стекла на коэффициент теплопроводности  $\lambda$  (а) и коэффициент размягчения  $k_p$  (б) при фиксированном значении добавки гипса ( $X_6=+1$ ).

Во всей области коэффициент размягчения больше чем 0.8, то есть материал водостойкий. На коэффициент размягчения  $k_p$  влияние добавок иное: максимальное значение  $k_p=1$  получено при содержании 0.75% NaOH и 5% жидкого стекла на удельной поверхности трепела  $S_{уд1}=400$  м<sup>2</sup>/кг (рис 4б).

Для анализа влияния характеристик структуры на свойства рассчитаны ЭС закономерности изменения пористости общей, открытой и закрытой, а также параметры капиллярной пористости, которые оценивались относительным средним размером капилляров ( $d_k$ ) и коэффициентом однородности распределения их по размерам ( $\alpha_k$ ). Морозостойкость материалов не менее 20 циклов.

На следующем этапе исследований проведен сравнительный количественный анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с неорганическими добавками и без них при постоянной общей пористости  $P_{общ}=40\%$  в условиях изопараметрии (рис 5).



**Рисунок 5** - Изопараметрический анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с неорганическими добавками и без них при постоянной общей пористости ( $P_{\text{общ}} = \text{const} = 40\%$ )

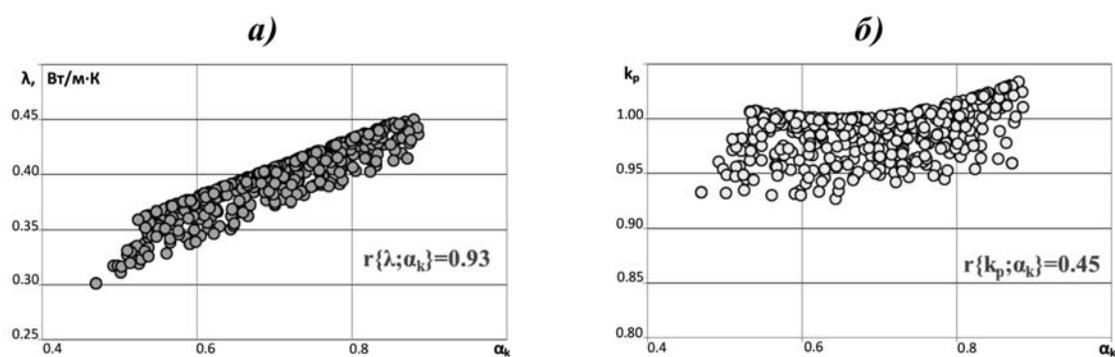
Установлено, что при  $P_{\text{общ}} = \text{const} = 40\%$  введение неорганических добавок щелочи и жидкого стекла обеспечивает снижение коэффициента теплопроводности в 1.8-2.8 раза, повышение морозостойкости – до 1.5 раз, а трещиностойкости – в 1.2 и обеспечивает получение материалов с высоким коэффициентом водостойкости  $k_p \geq 0.95$ .

Данное улучшение свойств связано с изменением параметров структуры. Так, в композитах с неорганическими добавками по сравнению с композитами без добавок, снижено в 3.5 раза соотношение открытых и закрытых пор, снижен в более чем в 3 раза относительный средний размер капилляров (с  $d_k = 1.2$  до  $d_k = 0.35$ ), а коэффициент однородности распределения их по размерам повышен более чем в два раза (с  $\alpha_k = 0.41$  до  $\alpha_k = 0.85$ ).

На основе проведенного корреляционного анализа выполнено ранжирование характеристик структуры по степени их значимости на коэффициенты теплопроводности  $\lambda$  и размягчения  $k_p$ . Для получения достоверных данных корреляционного анализа между двумя комплексами ЭС моделей «структура – свойства» генерировалось множество значений для каждого свойства и характеристик структуры с учетом ошибки эксперимента [8].

Установлено, что максимальный коэффициент корреляции теплопроводности с характеристиками порового пространства получен с коэффициентом однородности распределения капилляров по размерам  $r\{\lambda; \alpha_k\} = 0.93$  (рис. 6а).

Однако для коэффициента размягчения максимальный коэффициент корреляции с параметрами порового пространства составляет  $r\{k_p; \alpha_k\} = 0.45$  (рис. 6б), что может свидетельствовать о превалирующем влиянии на коэффициент размягчения параметров твердой фазы.



**Рисунок 6** - Анализ корреляционной связи коэффициента однородности распределения капилляров по размерам  $\alpha_k$  с коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  (**a**) и коэффициентом размягчения  $k_p$  (**б**) при фиксированном содержании добавки гипса ( $x_6=+1$ )

Таким образом, установлено, что введение в силикатные композиты тепловлажностного твердения добавок *NaOH* и жидкого стекла позволяет снизить коэффициент теплопроводности и повысить коэффициент размягчения композитов при тех же прочностных характеристиках. Введение этих добавок позволяет регулировать уровни свойств и способствует формированию требуемой для снижения коэффициента теплопроводности структуры порового пространства. Полученные закономерности влияния добавок щелочи и жидкого стекла на исследуемые свойства активированных силикатных композитов тепловлажностного твердения отличаются от полученных ранее закономерностей для силикатного неактивированного бетона автоклавного твердения и изделий на его основе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шинкевич О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавного твердіння: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. тех. наук: спец. 05.23.05 «Будівельні матеріали та вироби» / Шинкевич О.С. – Одеса, 2008. – 32 с.
2. Шинкевич Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения / Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкий // Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-18.
3. Декл. пат. 64603 А Украина, МКИ 7 С04В28/20. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления / [Е.С. Шинкевич, Н.В. Сидорова, Е.С. Луцкий, В.И. Сидоров, С.И. Политкин] – № 2003076631; Заявл. 15.07.2003; Опубл. 16.02.2004, Бюл. 2.
4. Вознесенский В.А. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – Киев: Будивельник, 1989. – 240 с.
5. Тимашев В.В. Каталитическое влияние солей лития, натрия, калия на процесс твердения известково-кремнеземистых материалов в гидротермальных условиях / В.В. Тимашев, Т.Н. Кешишян, В.Б. Суханова, А.В. Демин // Сборник трудов «ВНИИСТРОМ». – Москва, 1974. – №30(58). – С. 127-131.
6. Тарасова И.Д. Низкотемпературный синтез жидкого стекла и получение теплоизоляционных материалов на его основе: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук: спец. 05.17.11 «Техн. силикатных и тугоплав. неметалл. матер.» / Тарасова И.Д. – Белгород, 2005. – 20 с.
7. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Б.В. Осин. – М.: Промстройиздат, 1954 – 384 с.
8. Shinkevich, E. Relationship between microstructure and properties of silicate composites on the basis of activated lime-silica binder / Lutskin E., Shinkevich E. // Proceeding of 13<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, Spain 2-8 July 2011. – P. 359-365.