

УДК 691.620:197÷532:135

*Гузій С.Г., канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,
Кривенко П.В., доктор техн. наук, професор,
Киричок В.І. *, студент, Кравченко А.В. *, студентка,
Манак Я. **, студент
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин
і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Київського
національного університету будівництва і
архітектури *, м. Київ, Україна
Технологічний університет ** Брно, Чеська республіка*

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ГЕОЦЕМЕНТІВ

Задачі реології суспензій твердих дисперсних включень в рідку або в'язкопружну матрицю вивчались видатними фізиками ХХ сторіччя. Але інтерес до їх вивчення не послаблюється і сьогодні тому, що зростає потреба в високонаповнених матеріалах спеціального призначення. Серед високонаповнених конструкційних матеріалів, в тому числі і ЛФМ, провідне положення займають композити на основі неорганічної матриці. Ці матеріали на певній технологічній стадії є суспензіями і пізнання процесу опору їх течії набуває виняткове прикладне значення. Реологічні дослідження переслідують дві взаємозалежні цілі: по-перше, контроль молекулярної будови неорганічного полімеру (матриці) і складу композиту за його реологічними характеристиками з метою регулювання процесу, і, по-друге, визначення вимог до реологічних характеристик матриць і композитів для заданого способу їх отримання.

Багато молекулярних теорій, що описують в'язкопружні деформаційні властивості розчинів неорганічних полімерів, призводять до поняття релаксаційного спектру. Введення в розчин твердих частинок, поверхня яких взаємодіє з молекулами розчину, призводить до нових зв'язків і структурам в матеріалі, до зміни релаксаційного спектру, який описується лінійною теорією в'язкопружності, котра відображає механічні властивості матеріалу в межі малих напруг і швидкостей деформування [1-3].

У геоцементних релаксаційний спектр менш виражений в порівнянні з органічними полімерами, і для опису їх в'язкопружних властивостей достатньо обмежитися одним або декількома часом релаксації. Реологічна модель геоцементу з рівняннями нерозривності, руху і енергії дозволяє вирішувати задачі гідродинаміки для різних ситуацій, що зустрічаються в технології.

Для високонаповнених матеріалів на основі геоцементів цікавим є технологічний діапазон деформацій і швидкостей деформацій - лінійне періодичне деформування, експериментальна реалізація якого досить непросте.

Один з найбільш важливих реологічних показників суспензії є в'язкість. Завдання в'язкості повільних течій суспензії аналогічна задачі деформування твердої суспензії нескінченно жорстких частинок в нестисливій пружній матриці. Швидкість деформації в рідкій суспензії аналогічна деформації пружної суспензії. Так як геоцемент не є ньютонівською рідиною, то його в'язкість не відповідає модулю пружності матриці і, при цьому, не зберігається статистичне розташування частинок при його наповненні, а виникаючими деформаціями можна знехтувати.

Однак макроскопічна їх течія може зробити помітний вплив на щільність ймовірності розташування частинок (модель Буєвича, яка розглядає руйнування агрегатів частинок [2]) і визначається опором зсуву течії суспензії залежно зміні в'язкості від швидкості зсуву, тобто переходу в'язкотекучого стану в пластично в'язкий.

Отже, враховуючи вище зазначене, метою даної роботи є дослідження реологічних властивостей (в'язкості та пластичної міцності) геоцементів у часі залежно від типу модифікаторів, виду основної сировини та затверджувачів і визначення лінійної ділянки деформування.

Для виконання поставленої мети в роботі було обрано геоцемент складу $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ (G1), як основний для отримання теплоізоляційних, корозійностійких та вогнезахисних покриттів [4-18]. Для модифікації геоцементу використовували неорганічні речовини – склади G2 і G3, органічні речовини – склади G4 і G5. Склади геоцементів G1-G5 отримані на основі метакаоліну, склад геоцементу G6 ідентичний G5, але отриманий на основі каоліну.

У якості затверджувачів використовували мелений гранульований шлак та глиноземний цемент, який вводили в кількості 5-10% від маси геоцементу.

Технологічну (мм) та динамічну в'язкість (сек) визначали за допомогою віскозиметра Сутгарда та віскозиметра ВЗ-5. В'язкість умовну (ВУ) геоцементу в градусах Ентлера ($^{\circ}E$) визначали за формулою [19]:

$$BV = \frac{v(B3-5)}{v_{H_2O}(B3-5)}, \quad (1)$$

де ВУ – умовна в'язкість, $^{\circ}E$;

$v(B3-5)$ – динамічна в'язкість геоцементу, сек, по віскозиметру ВЗ-5;

$v_{H_2O}(B3-5)$ – динамічна в'язкість води, сек, по віскозиметру ВЗ-5.

Кінематичну в'язкість (v) геоцементу в cSt визначали за формулою:

$$v = \frac{BV}{k}, \quad (2)$$

де ВУ – в'язкість умовна, $^{\circ}E$;

$k=0,135$ – перерахунковий коефіцієнт.

Граничне напруження зсуву P_m (Па) геоцементу визначали на конічному пластомірі (рис. 1) і вираховували за формулою:

$$P_m = \frac{kF}{h^2}, \quad (3)$$

где $k=0,41$ – стала приладу при куті конуса $\varphi = 45^{\circ}$

F – навантаження, діюче на конус, Н;

$h=0,001$ – величина занурення конуса в геоцемент, м.

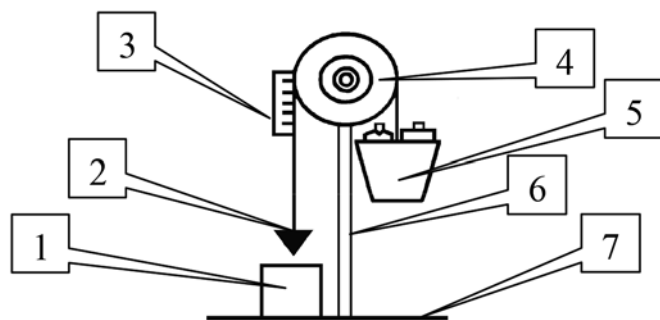


Рисунок 1. Схема конічного пластоміра для визначення граничного статичного напруження зсуву геоцементу:

1 – кювета з геоцементом; 2 – конус; 3 – шкала; 4 – блок; 5 – протизаваги;
6 – стійка приладу; 7 – плита

Отримані результати свідчать про те, що кінетика зміни технологічної та кінематичної в'язкості геоцементів у часі має лінійну залежність (рис. 2, а, б) і характеризується, в основному, малим часом релаксації за рахунок проходження дифузійних процесів - розчинення твердих складових в рідкій фазі геоцементу.

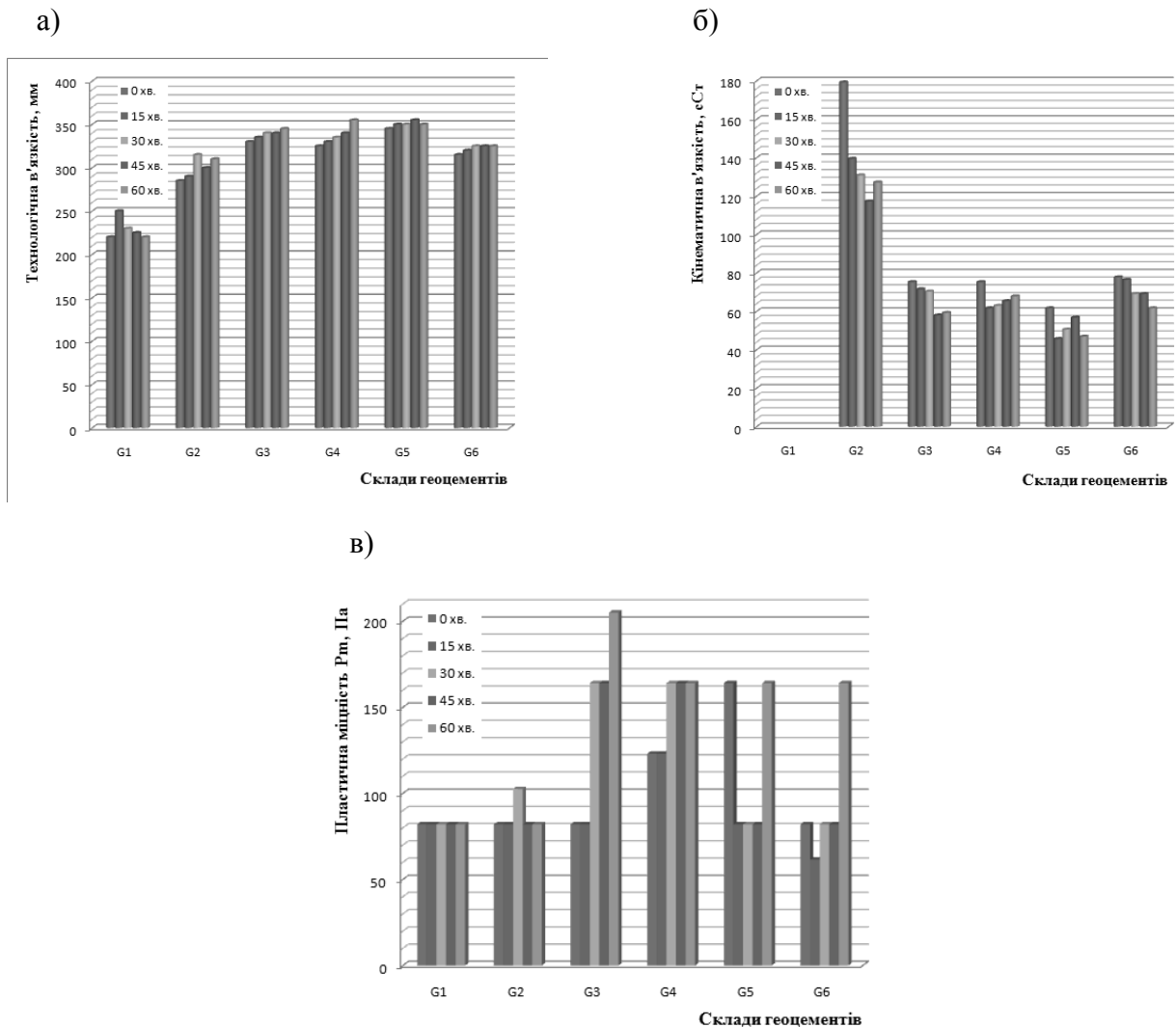


Рисунок 2. Кінетика зміни технологічної (а), кінематичної (б) в'язкості та пластичної міцності (в) геоцементів у часі

Геоцемент контрольного складу (G1) на протязі 60 хв. характеризується технологічною в'язкістю 229 мм, незначне збільшення цього показника (до 250 мм) зафіксоване на 15 хв. після приготування; кінематична в'язкість становить 1111,1 і 2222,2 сСт і, в подальшому, не досліджувалась внаслідок сильного загустіння. Уведення до геоцементу модифікаторів неорганічного (склади G2-G3) та органічного (склади G4-G5) походження сприяє підвищенню значень технологічної в'язкості в 1,53 рази, та зменшенню значень кінематичної в'язкості в 45 раз.

Відмічені незначні відмінності в зміні технологічної та кінематичної в'язкості геоцементів складу G5 і G6 (рис. 2, а, б). Геоцемент, який отриманий на каоліні (G6), має в 1,1 рази меншу технологічну в'язкість і в 1,4 рази більшу кінематичну в'язкість в порівнянні з геоцементом складу G5.

Для геоцементів складу G1, G2, G5 і G6 в інтервалі від 0 до 60 хв. не відмічено зростання пластичної міцності – 82 Па (рис. 2, в), матеріал знаходиться в пластичному стані. Незначні коливання пластичної міцності для складів G5 і G6 не впливають на процес формування первинної структури. Геоцемент, модифікований неорганічною та органічною добавками (склади G3 і G4), починаючи з 30 та 15 хв. після приготування, збільшують пластичну міцність в 2-2,5 рази з подальшою її стабілізацією.

Аналізуючи отримані експериментальні дані можна сказати наступне, що протягом індукційного періоду від 0 до 60 хв., геоцемент складу G5 характеризується достатньо стабільними технологічною (350 мм) і кінематичною (52,34 сСт) в'язкістю та пластичною міцністю – 82 Па. Встановлені реологічні показники сприятимуть отриманню функціональних матеріалів без зміни життєздатності протягом 60 хв.

Далі досліджували вплив затверджувачів на зміну пластичної міцності та технологічної в'язкості модифікованих геоцементів складів G5 і G6.

Аналіз експериментальних даних (рис. 3, а, б) показує, що ні вид, ні кількість затверджувача не впливають на зміну пластичної міцності геоцементу складу G5 в інтервалі часу від 0 до 60 хв. – матеріал знаходиться в пластичному стані.

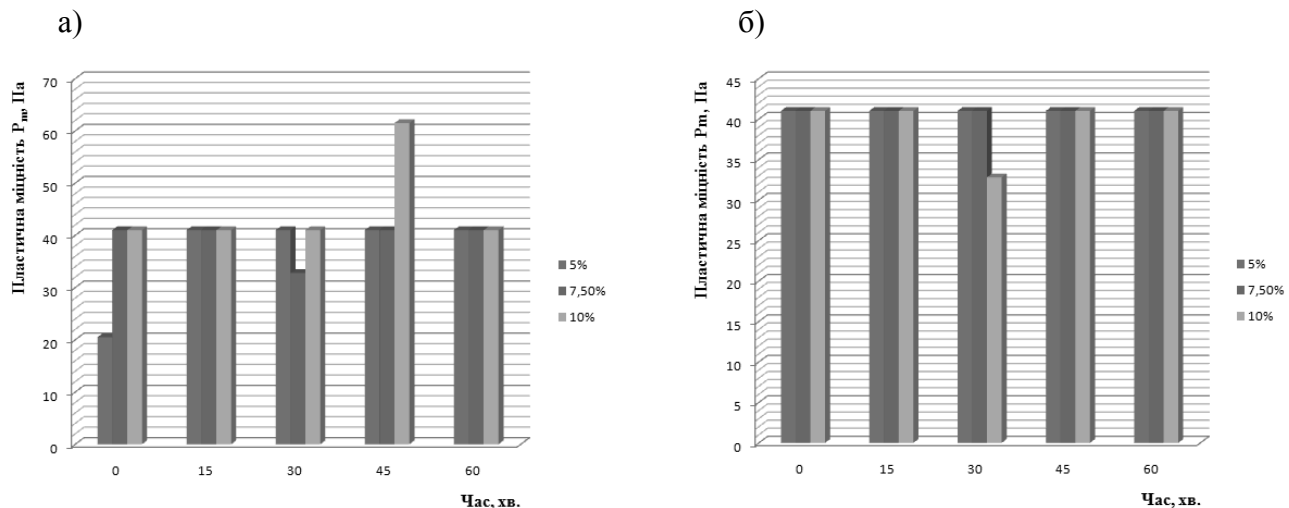


Рисунок 3. Кінетика зміни пластичної міцності геоцементу складу G5 у часі при витраті затверджувача в кількості від 5 до 10% від маси геоцементу:
а – мелений ганульований шлак; б – глиноземний цемент

Деяко інша картина спостерігається при дослідженні пластичної міцності геоцементу складу G6 (рис. 4).

Так, після приготування геоцементу, введення меленого шлаку в кількості 5% сприяє підвищенню пластичної міцності в 1,3-1,5 разів в порівнянні з введенням меленого шлаку в кількості 7,5 і 10%. На 15 хв. витримки геоцентної суспензії при введенні до її складу меленого шлаку в кількості 10%, її пластична міцність в 2,7 рази вища в порівнянні з першопочатковою. Подальша витримка геоцементу в інтервалі 30-45 хв. незалежно від кількості затверджувача не призводить до зміни пластичної міцності. На 60 хв. витримки пластична міцність геоцементу зростає (рис. 4, а) в 1,1-2,5 рази в порівнянні з першопочатковою. Найбільшу пластичну міцність – 123 Па має геоцемент, в складі якого 10% меленого шлаку.

Уведення глиноземного цементу в кількості 10% від маси геоцементу в інтервалі від 0 до 60хв. не призводить до збільшення пластичної міцності (рис. 4, б). Зростання пластичної міцності в 2 рази відмічено на 15 та 30 хв. витримки при наявності глиноземного цементу в кількості від 5 до 7,5%. На 45хв. витримки відмічено зростання пластичної міцності в 1,3 рази

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

в порівнянні з 15 і 30 хв. витримки при вмісту глиноземного цементу в кількості 7,5%. На 60 хв. витримки найбільшою пластичною міцністю – 164 Па характеризується склад гецементу при наявності глиноземного цементу в кількості 5%.

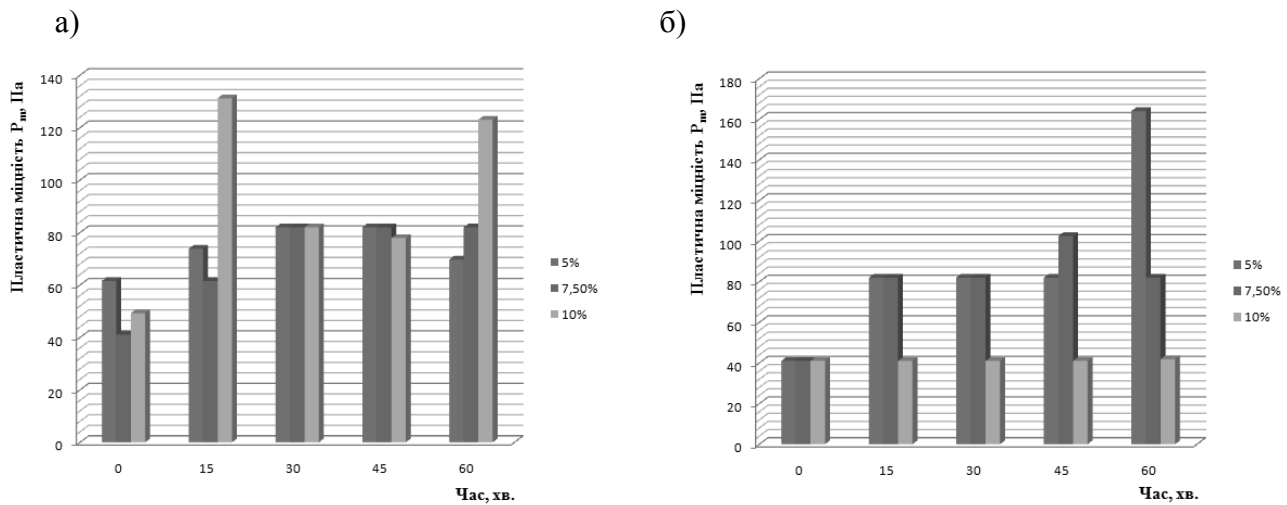


Рисунок 4. Кінетика зміни пластичної міцності гецементу складу G6 у часі при витраті затверджувача в кількості від 5 до 10% від маси гецементу:
а – мелений ганульований шлак; б – глиноземний цемент

Уведення затверджувачів в кількості до 10% від маси гецементів складу G5 і G6 не призводить до різкого коливання значень їх технологічної в'язкості (рис. 5), яка знаходиться в межах від 250 до 350 мм.

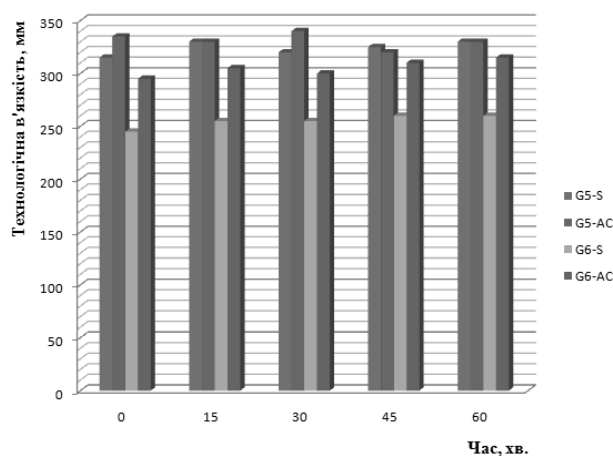


Рисунок 5. Кінетика зміни технологічної в'язкості гецементів у часі при витраті затверджувача в кількості 10% від маси гецементу:

G5 – модифікований гецемент на основі метакаоліну; G6 – модифікований гецемент на основі каоліну. Затверджувачі: S – мелений гранульований шлак; AC – глиноземний цемент

У результаті проведених робіт можна відзначити наступне:

- визначено лінійний ділянок деформування та досліджено реологічні властивості (в'язкість і пластична міцність) гецементів у часі залежно від типу модифікаторів, виду основної сировини та затверджувачів;

- показано, що оптимальним є геоцемент, який отриманий на основі метаксаоліну та модифікований органічними та неорганічними добавками в інтервалі часу від 0 до 60 хв. характеризується стабільними технологічною (350 мм) і кінематичною (52,34 сСт) в'язкістю та пластичною міцністю – 82 Па, при цьому, найбільш оптимальним є введення до складу модифікованого геоцементу затверджувачів обох типів в кількості 7,5% від маси геоцементу;

- встановлені реологічні показники сприятимуть отриманню функціональних матеріалів без зміни життєздатності протягом 60 хв.;

- подальші роботи будуть направлені на визначення реологічних показників та процесів структуроутворення оптимального складу модифікованого геоцементу в інтервалі часу від 1 до 6 год.

Підтвердження

This work was financially support by the research project MSM 0021630511 and research project financed from state budget via Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic, project TIP number FR-TI2/340. The cooperation was enabled by project SUPMAT – Promotion of further education of research workers from advance building material centre. Reg. No: CZ.1.07/2.3.00/20.0111, funded by European Social Funds, Operational program Education for Competitiveness. The preparation of this paper was supported by the project CZ.1.07/2.3.00/30.0005 - Support for the creation of excellent interdisciplinary research teams at Brno University of Technology.

ЛІТЕРАТУРА

1. Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: тез. докл. V симпозиума, Рига, 14-16 октября 1986. - Рига: Риж. политехн. ин-т, 1986.– 220 с.
2. Технологическая механика бетона: Сб. научн. тр. – Рига: Риж. политехн. ин-т, 1989. – 185 с.
3. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки / П.А. ребиндер. – М.: Знание, 1958. – 65 с.
4. Krivenko, P.V. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems / P.V. Krivenko, K.K. Pushkareva, M.V. Sukhanevich, S.G. Guzii // Ceramic Engineering and Science Proceedings 29(10). - 2009. - pp. 129-142.
5. Гузий С.Г. Щелочные алюмосиликатные композиции для защиты строительных конструкций от агрессивных воздействий урбанистической среды / Гузий С.Г., Суханевич М.В. // Сборник трудов 6-й Междунар. научн.-техн. конф. «AquaStop-2010» Гидроизоляционные, кровельные и теплоизоляционные материалы, 14-15 апреля 2010 г., ЛЕНЭКСПО, Санкт-Петербург, Россия. – С. 56-64.
6. Krivenko P. Status and Prospects of Research and application of alkali-activated Materials / Krivenko P. // Advances in Science and Technology Vol. 69 (2010) pp. 1-10 © (2010) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.2048/www.scientific.net/AST.69.1
7. Krivenko P.V. Geocement-based Coatings for Effective Protection of Metal Structures against Aggressive Environments / P.V. Krivenko, S.G. Guzii, L. Gric, P. Fabian // First International on Advances Chemically-activated Materials (CAM' 2010 - China), May 9-12, 2010, Jinan, Shandong, China. - P. 206-215.
8. Guzii S. Experience from Use of Corrosion Resistant Geocement-based Coatings / S. Guzii, J. Sussmilh, L. Grich, P. Fabian // Non-Traditional cement & Concrete IV. Proc. of the Intern. Symp. Brno University of Technology, Brno, June 27-30, 2011. - Pp. 383-391.
9. Гузий С.Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения / С.Г. Гузий // “СтройПрофиль” - №2(80). – 2010. – С. 108-110.
10. Гузий С.Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения / С.Г. Гузий // “СтройПрофиль” - №3(81). – 2010. – С. 114-117.

11. Shi C. Alkali activated cements and concretes (in Chinese, Authorized translation from the English language edition) / C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy // Taylor & Francis, 2012. 326 p.
12. Krivenko P.V. Classification and Characteristics of Alkali-Activated Cements / P.V. Krivenko, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo // Journal of the Ceramic Society. - Vol. 40, 1, January, 2012. - Pp. 69-75.
13. Krivenko P. Status and perspectives of alkali activated materials around the world / P. Krivenko // 10 Conference "Technologie betonu". - Purdubice, Aula Univerzity Purdubice. - 29. Brezna 2012. - Pp. 38-60.
14. Krivenko P. Repair and protection of concrete surfaces using temperature and corrosion resistant coatings / P. Krivenko, S. Guzii, E. Kavalerova, V. Petranek // Sbornik prispevku XXII Mezinarodni symposium "Sanace 2012". - Brno, 2012. - Pp. 201-206.
15. Krivenko P.V. Aluminosilicate coatings with enhanced heat- and corrosion resistance / P.V. Krivenko, S.G. Guziy // Applied Clay Science (An International Journal on the Application and Technology of Clays and Clay Minerals): one-line presentation, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.010>
16. Guzii S. Low-temperature building ceramics on the basis of alkaline alumina silicate / S. Guzii, P. Krivenko, P. Rovnanik, L. Hevrivova // Internationale Baustofftagung Conference on Building Materials "18 Ibausil". - Weimar, September 12-15, 2012. - Tagungsbericht - Band 2. - P. 2-1131 - 2-1138.
17. Krivenko P. Protection of Timber from Combustion and Burning Using Alkaline Aluminosilicate-Based Coatings / P. Krivenko P., S. Guzii, A. Kravchenko // Advanced Materials Research Vol. 688 (2013), pp 3-9 © (2013) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.688.3
18. Guzii S. Rehabilitation of Concrete Surfaces of Hydropower Engineering Structures Deteriorated by Soft Corrosion and Cavitation / S. Guzii, R. Hela, V. Kirichok // Advanced Materials Research Vol. 688 (2013), pp 107-112 © (2013) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.688.3
19. Васильев Н.П. Лабораторные работы по электроматериаловедению / Н.П. Васильев - М.: Высшая школа, 1973.- 64 с.