

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ СТЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНОЙ ПОРИЗОВАННОЙ МАТРИЦЫ

Шинкевич Е.С., Доценко Ю.В.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры
г. Одесса, Украина

АННОТАЦИЯ: Представлено особливості отримання ефективних стінових композитів тепловологісного твердіння на основі поризованої силікатної матриці. Запропоновано механізм формування структури в активованих нерівноважних дисперсних системах. Проведено аналіз енергоефективності застосування цих композитів в будівництві.

АННОТАЦИЯ: Представлены особенности получения эффективных стеновых композитов тепловлажностного твердения на основе поризованной силикатной матрицы. Предложен механизм формирования структуры в активированных неравновесных дисперсных системах. Проведен анализ энергоэффективности применения этих композитов в строительстве.

ABSTRACT: Features of effective wall composites heat and humidity of hardening on the basis of porous silicate matrix are presented. The mechanism of formation of structure of activated in nonequilibrium disperse systems is offered. The analysis of efficiency of application of these composites in construction is done.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Поризованные композиты, силикатная матрица, комплексная активация, энергоэффективность, щелочная и щелочесодержащая добавки.

ЭКОЛОГО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Вопросы экономии энергетических ресурсов стояли перед обществом во все времена. С повышением уровня развития цивилизации эта проблема становится все более актуальной. Отличительная особенность современного строительства — это его высокая энергоемкость. Экономия энергии сегодня рассматривается многими странами как одна из важнейших экономических проблем, так как энергетические затраты сегодня составляют большую часть себестоимости любого вида продукции. Результаты мировых многочисленных исследований, которые были посвящены изучению проблем энергосбережения, показывают, что наибольшее количество энергии тратится на отопление. Поэтому сейчас особенно актуальны технические решения, которые обеспечивают повышение уровня тепловой защиты зданий, сокращение расходов на их строительство и эксплуатацию.

Известно, что силикатные бетоны и изделия на их основе отличаются экологичностью, но уступают по показателям энергосбережения и теплофизическим свойствам многим современным материалам. Тем не менее, спрос на силикатный кирпич не снижается, что объясняется его экологичностью и доступностью сырьевых материалов.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИЗОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НЕАВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ

Сегодня становятся перспективными материалы на основе сильнонеравновесных дисперсных систем. Им присущи свои собственные закономерности поведения, отличные от силикатных бетонов автоклавного твердения. Авторами разработаны поризованные композиты с силикатной матрицей на основе активированной смеси [2]. Отличительной особенностью композитов на поризованной силикатной матрице является тепло-влажностное твердение при температуре $T=85^{\circ}\text{C}$, комплексная активация и поризация щелочными и щелочесодержащими добавками в условиях комплексной активации. Поризация обеспечена введением в состав силикатной матрицы добавок, способных к поризации: жидкого стекла и NaOH . Обширные исследования по активации показывают положительное влияние на свойства различных видов дефектов и дислокаций. Именно термодинамически неустойчивые контакты отличаются высокой прочностью. Интерес к материалам с использованием жидкого стекла определяется экологической чистотой и биологической устойчивостью получаемых материалов. Для регулирования степени поризации дисперсной системы использовались добавки: гидроксид натрия NaOH , жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и природный двуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в оптимальных соотношениях.

Введение щелочной и щелочесодержащей добавки способствует увеличению объема смеси в 1,2...1,4 раза. Синергическое действие добавок в процессе комплексной активации смесей способствует их поризации. Структура поризованной силикатной матрицы характеризуется следующими параметрами: плотность композитов снижается до 1300...1400 $\text{кг}/\text{м}^3$, что на 28...30% меньше плотности силикатного кирпича; коэффициент теплопроводности - 0,24...0,46 $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{K}$, что в 2 и более раз меньше коэффициента теплопроводности силикатного кирпича. И, вследствие, - толщина стены может быть уменьшена в 2 и более раз.

Тепловлажностное твердение таких композитов реализуется за счет комплексной активации силикатобетонной смеси с использованием в качестве щелочного компонента известково-кремнеземистого вяжущего негашеной извести в количестве, на 50% превышающем содержание извести в традиционной автоклавной технологии силикатного кирпича. Пониженное содержание извести, обусловленное стремлением полностью ее связать в конце технологического процесса, для получения стабильных гидросиликатов кальция (ГСК), в традиционной технологии связано с необходимостью предотвращения объемных изменений в известково-кремнеземистом вяжущем в процессе твердения. Однако малое количество извести - всего 7%, является и недостатком данной технологии. Кроме того, как показано в работах [1, 2] метастабильные ГСК также являются фазой, способствующей улучшению многих физико-механических свойств и повышению их со временем на стадии эксплуатации.

Предварительно умеренный разогрев смеси до $45\pm 5^{\circ}\text{C}$ в формах обусловлен использованием так называемой внутренней активации за счет применения экзотермического эффекта негашеной извести, молотой совместно с кварцевым песком. Регулирование экзотермии извести обеспечено оптимальным водотвердым отношением, содержанием добавок гипса, пластификаторов и активацией, которая обеспечивает частичный отвод теплоты. Тепловлажностная обработка (ТВО) обеспечивается при температуре $T=85^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении. Внутренняя термоактивация и внешняя ТВО обеспечивают менее энергоемкие режимы активации, чем автоклавная обработка.

Как известно, автоклавная обработка необходима для повышения растворимости кварца, но при этом происходит снижение растворимости извести, что обусловлено

особенностями химической термодинамики извести, хотя скорость ее растворения увеличивается [1]. В условиях ТВО, при температуре $T=85^{\circ}\text{C}$, обеспечиваются оптимальные условия для достаточного растворения кристаллического кварца при сохранении достаточно высокой растворимости извести. Кроме того, повышение водородного показателя рН системы за счет повышенного содержания извести обуславливает создание благоприятных условий для долговечности новообразований ГСК на стадии эксплуатации при $11,5 \leq \text{pH} \leq 12,5$.

Дополнительное введение добавок щелочи и гидросиликата натрия способствуют переходу системы из неравновесного состояния в сильнонеравновесное и обеспечивают практически мгновенное начало формирования ГСК с ультрадисперсной морфологией. Переходу системы в сильнонеравновесное состояние также способствует повышение степени дефектности структуры кристаллического кварца, а также активация известкового компонента. Механохимическая активация, применяемая в производстве поризованных композитов на основе силикатной матрицы, предопределяет наличие разных видов дефектов и дислокаций [3]. Известно, что образование дефектов в существенной мере определяет свойства строительных композитов. Дисперсные системы в сильнонеравновесном состоянии характеризуются нелинейностью, необратимостью и неустойчивостью. В результате ситуации, которые не могут быть реализованы в равновесном состоянии, становятся возможными в сильнонеравновесных дисперсных системах. Именно термодинамически неустойчивые контакты могут отличаться высокой прочностью.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В АКТИВИРОВАННЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Экспериментально-теоретические результаты последних десятилетий [4] показали, что чрезвычайно важным является не только каким видом новообразований представлен кристаллический сросток, а в первую очередь, размер этих новообразований и вид контактов между ними.

Введение в смеситель-активатор в виде строго определенной последовательности с четко временным интервалом компонентов кислотной и щелочной природы, которые находятся в разном агрегатном и фазовом состояниях и с разной дисперсностью, обеспечивается многостадийным процессом формирования гидросиликатов кальция различной морфологией. Образующиеся ГСК отличаются как условиями образования, так и морфологией новообразований. Минералы опалокристобаллитовых пород могут послужить матричным материалом для формирования ультрадисперсных по размеру гидросиликатов кальция [5].

Существенная роль в формировании структуры и свойств принадлежит оксиду кальция. Уменьшить теплоту гидратации CaO можно внедрением в кристаллическую решетку более мелких ионов Si^{4+} . Рыхлая кристаллическая решетка кальция способствует внедрению в нее более мелких атомов и ионов, экранируя ее тем самым и растягивая во времени процесс образования гидроксида кальция [6].

Низкое координационное число $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обуславливает наличие в его структуре характерных крупных тетраэдрических пустот, в которые могут проникать атомы SiO_2 (до 25% SiO_2 от общей массы) [7]. При этом образуются твердые растворы внедрения, в структуре которых атомы одного элемента, в частности, Si^{4+} не заменяют атомы другого – Ca^{2+} , а располагаются в промежутках между ними, т.е. в тетраэдрических пустотах. Внедренные в структуру пакета ионы Si^{4+} несколько изменяют положение атомов кислорода, что приводит к искажению CaO октаэдров. То есть структура $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может являться матрицей для конденсации тетраэдров SiO_4^{4-} .

С другой стороны, при соприкосновении с дисперсионной средой зерна трепела практически мгновенно впитывают ее под действием капиллярных сил. В результате реакций растворения и гидратации протекают на сильно развитой поверхности в условиях высоких концентрациях ионов SiO_2^{4+} внутри частиц трепела. Они служат источником питательного вещества для кристаллизации ГСК, растущих в направлении от поверхности к центру частицы трепела. Образующиеся в порах новообразования, в частности тоберморитоподобный гель SCH(A), гиллебрандит В и С, характеризуется наноразмерами. Таким образом, диспергированный высокопористый трепел может ограничивать в пространстве рост новообразований. Кроме того, наличие в вяжущем частиц трепела разной дисперсности позволяет регулировать скорость и кинетику реакций гидратации. Процесс кристаллизации ГСК на зернах кварца протекает по другой схеме: сначала на поверхности кристаллизуется эпитаксиальный мономолекулярный слой гидроксида кальция, образуя подложку, на которой кристаллизуется слой ГСК в процессе гомогенной реакции. Слой ГСК растет наружу от поверхности.

Следует отметить, что определенная последовательность переходов минералов многокомпонентного известково-кремнеземистого вяжущего в гидросиликаты: растворимость, диффузия, кристаллизация, сrostок, которые в обычных условиях происходят плавно и последовательно, в условиях активации, пост-активации, внутренних и внешних температурных воздействий, будут накладываться друг на друга, не растягиваясь во времени и пространстве. В результате в таких активированных сильнонеравновесных дисперсных системах создаются особые условия для образования пространственной структуры, которая отличается типом пористости и ее основными параметрами. Эта структура отличается от структуры, которая образуется при традиционной технологии площадью контактов, направлением роста кристаллов, особенностью дефектности исходных минералов, а, следовательно, и соответствующим взаиморасположением агрегатных структур.

В ходе предварительных экспериментов проведен сравнительный анализ изменения активности смеси за счет использования аморфно-кристаллических форм кремнезема взамен кристаллического молотого кварцевого песка. Активность смеси оценивалась по количеству связанного гидроксидов кальция в известково-кремнеземистых дисперсных видах: содержащих аморфно-кристаллический кремнезем в виде трепела - A_{mp} и кристаллический кварц - $A_{кв}$ по относительному показателю - $\delta A = A_{mp}/A_{кв}$. Установлено, что при соотношении компонентов И:К=1:1, активность дисперсных систем увеличивается в $\delta A = 2 \dots 3$ раза [8].

За счет перечисленных способов активации обеспечены условия для создания необходимой активности кремнезема и извести и образования в требуемом количестве ультра- и нанодисперсных ГСК на поверхности зерен кристаллического кварца и внутри зерен трепела. На базе установленного количественного состава вяжущего и смеси исследованы характеристики структуры и свойств матричного материала: прочность при сжатии - $R_{сж}$, морозостойкость - F , коэффициент теплопроводности - λ , коэффициент размягчения - K_p , пористость (общая, открытая и закрытая) - $P_{общ}$, $P_{откр}$, $P_{закр}$, средний размер капилляров - d_0 и однородность распределения капилляров по размерам.

ОЦЕНКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИЗОВАННЫХ БЛОКОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ

Для определения эффективности применения в коттеджном и малоэтажном строительстве стен из поризованных пустотелых блоков в сравнении со стенами из силикатного кирпича был проведен расчет стоимости исходных материалов и

кладочных работ на 1 м³ стены коттеджа, расположенного во II климатической зоне Украины, который приведен в табл. 1 и 2.

Основные характеристики стеновых материалов

Таблица 1

	Силикатный кирпич	Силикатные поризованные блоки
Плотность, кг/м ³	1700...1800	1200...1400
Прочность, кг/см ²	150	100, 150
Теплопроводность, Вт/м*К	0,85...1,15	0,24...0,46
Морозостойкость, цикл	35	25...30
Водопоглощение, %	13	12
Толщина стены, м	1,2	0,48
Стоимость, грн/1м ³	980	606
Скорость возведения, час/м ²	3,04	0,98

Эффективность стен из силикатного кирпича и поризованных силикатных блоков.

Таблица 2

Расчетные толщины стен, м (с учетом термического сопротивления для строительства во 2-ой климатической зоне)		Стена из силикатного кирпича	Стена из поризованных силикатных блоков
		1,2	0,48
Расчетная стоимость исходных материалов и кладочных работ, грн./м ³	Исходные материалы	580	450
	Монтажный раствор	100	60
	Работа	300	96
	ИТОГО: стоимость 1м ³ стены, грн.	980	606

Полученные цифры говорят об эффективности применения в малоэтажном и коттеджном строительстве поризованных блоков на основе силикатной матрицы. Основным фактором, определяющим экономическую эффективность на стадии производства, является отказ от автоклавирования (и переход к ТВО), а на стадии эксплуатации - это целый ряд экономических выгод: использование поризованных силикатных блоков выгодно отличается себестоимостью 1 м³ стены, уменьшением нагрузки на фундамент, увеличением полезной площади дома за счет уменьшения толщины стены, высокой производительностью процесса монтажа, экономией кладочного раствора, снижением расхода на строительные-монтажные работы. Такие силикатные блоки целесообразно использовать в малоэтажном и коттеджном строительстве, для надстройки дополнительных этажей и мансард, зданий сельскохозяйственного и автотранспортного назначения, туристических и торговых сооружений.

ВЫВОДЫ

Описаны особенности получения стеновых композитов тепловлажностного твердения на основе силикатной матрицы.

Предложен многостадийный механизм формирования гидросиликатов кальция в

сильнонеравновесных активированных дисперсных системах за счет регулирования кислотно-щелочного баланса и изменения агрегатного состояния компонентов смеси.

Энергоэффективность оценена следующими показателями: плотность поризованных блоков на основе силикатной матрицы ниже на 28...30% плотности силикатного кирпича; теплопроводность ниже - более чем в 2 раза при той же прочности (В10; В12,5) и морозостойкости (F=25).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. - М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.
2. Шинкевич Е.С. Развитие научных основ получения известково-кремнеземистых строительных композитов неавтоклавнового твердения: дис. ... доктора техн. наук. - Одесса, 2008. – 327 с.
3. Логвиненко А.Г. Процессы гидратации вяжущих материалов, подвергнутых механической активации / Логвиненко А.Г., Савинкина М.А. // Гидратация и твердение вяжущих: тез. докл. и сообщ. Всесоюзного совещания. - Уфа, 1978. – С. 319-320.
4. The influence of Modification of the Structure of Silicate Materials on Their Properties After Non-autoclaved Hardening / [Shinkevich, E., Lutskin, E., Dotsenko, J. at al.] // Proc. of the 8th Int. Symposium Brittle Matrix Composites 8. - Warsaw, 2006. - P. 517-525.
5. Серов И.Н. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении / Серов И.Н., Жабреев В.А., Марголин В.И. // Физика и химия стекла. - 2003. - Т. 29, №2. - С. 241-255.
6. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов / Саницкий М.А. - К.: УМК ВО, 1990. - 64 с.
7. Вегман Е.Ф., Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография / Вегман Е.Ф., Руфанов Е.Г., Федорченко И.Н. – М.: Металлургия, 1990. – 264 с.
8. Оценка эффектов влияния комплексной активации на свойства известково-кремнеземистых дисперсных систем и силикатных композитов // [Шинкевич Е.С., Бондаренко Г., Доценко Ю.В. и др.]. – Одеса: Вісник ОДАБА. – Вип. 34, 2009. – С.215-219.

REFERENCES

1. Babushkin, V. Thermodynamics silicates / Babushkin, V., Matveev, G., Mchedlov-Petrosyan, O. - Moscow: Stroizdat, 1986. – 407 p.
2. Shinkevich E. Development of scientific foundations of obtaining lime-siliceous construction composites non-autoclave hardening: diss. ... doctor of technical sciences. - Odessa, 2008. – 327 p.
3. Logvinenko, A. The Processes of hydration of binding materials subjected to mechanical activation / Logvinenko, A., Savinkina, M. // Hydration and hardening of binding agents: abstracts. Dokl. and the message. All-Union conference. - Ufa, 1978. - P. 319-320.
4. The influence of Modification of the Structure of Silicate Materials on Their Properties After Non-autoclaved Hardening / [Shinkevich, E., Lutskin, E., Dotsenko, J., Koychev, A. at al.] // Proc. of the 8th Int. Symposium Brittle Matrix Composites 8. - Warsaw, 2006. - P. 517-525.
5. Serov, S. Problems of nanotechnologies in modern materials / [Serov, S., Gubreev V., Margolin, V.] // Physics and chemistry of glass, 2003. - В. 29, №2. - P. 241-255.
6. Sanitsky, M. Some questions crystal chemistry of cement minerals / Sanitsky, M. - Kiev: UMK, 1990. - 64 p.
7. Vegman, E. Crystallography, Mineralogy, petrography and radiography / Vegman, E., Rufanov, E., Fedorchenko, I. - Moscow: Metallurgy, 1990. – 264 p.
8. Assessment of the effects of influence of a complex activation on the properties lime-siliceous disperse systems and silicate composites / [Shinkevich, E., Bondarenko, G., Dotsenko, J. and others]. – Odessa: Visnyk ODABA. - VIP. 34, 2009. - P. 215-219.

Статья поступила в редакцию 12.03.2014 г.