Строительные материалы и изделия

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-4-12>
УДК 666.965.4

Н.А. Белькова, М.П. Степанова

БЕЛЬКОВА НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА – к.т.н., доцент (автор, ответственный за переписку),
SPIN: 6502-2935, ORCID: 0000-0002-3005-5956, verlnata@mail.ru
СТЕПАНОВА МАРИЯ ПЕТРОВНА – к.т.н., доцент, ma035@ya.ru
Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия

Влияние критических параметров технологии на свойства композитов на основе портландитовой матрицы

Аннотация: Представлены результаты экспериментальных исследований критических параметров технологии на свойства контактно-конденсационных бесклинкерных систем твердения на основе портландитовой матрицы и алюмосиликатного наполнителя. В исследованиях в качестве алюмосиликатного наполнителя использовался трепел. Выявлены основные факторы, влияющие на свойства изделий, полученных по технологии контактно-конденсационного твердения. К ним относятся прежде всего характеристики наполнителя (минералогический состав, тонкость помола) и параметры технологии (соотношение матрицы и наполнителя, величина прессового давления). С помощью рентгенофазового анализа установлено, что минералогический состав выбранного алюмосиликатного компонента (трепела) позволяет получать композиты по контактно-конденсационной технологии. Получены количественные данные о влиянии соотношения матрицы и наполнителя и величины прессового давления на прочность композита разных сроков твердения. Структура этого композита состоит из кристаллических сростков в основном матричной субстанции с присутствием низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Установлено, что оптимальный расход наполнителя составляет 15–30% от массы матрицы, давление прессования – 80 МПа.

Ключевые слова: портландитовая матрица, алюмосиликатный компонент, контактно-конденсационная технология, бесклинкерная система твердения, диаграмма Исикавы, прессовое давление

Введение

В развитии строительных технологий в условиях существовавшей ранее доступности цемента утвердилась тенденция неоправданного его использования. В результате этого из практики были вытеснены многие имеющие многовековую историю эффективные вяжущие вещества и материалы на известковой, гипсовой, магнезиальной и другой основе [7, 8, 11]. Необходимо отметить, что эта тенденция привела как к утрате технологии многих видов бесцементных и малоцементных вяжущих, так и к сворачиванию соответствующих научно-прикладных разработок. Изучению бесцементных вяжущих посвящены работы В.А. Кинда, С.Д. Окорокова, В.Н. Юнга, Ю.М. Бутта, Й.А. Хинда, В.Ф. Журавлева, П.А. Будникова, Л.Н. Хавкина. Современные публикации Л.А. Урхановой, Г.И. Овчаренко [3, 4, 6, 13] и других направлены на разработку эффективных строительных композиционных материалов на основе бесцементных вяжущих.

Идею контактно-конденсационной технологии получения строительных композиционных материалов предложили ученые Киевского инженерно-строительного института В.Д. Глуховский и Р.Ф. Рунова [1]. Для реализации этой технологии необходимо применение компонентов в термодинамически неустойчивом (нестабильном) состоянии, которое обеспечит их

© Белькова Н.А., Степанова М.П., 2020

Статья: поступила: 30.09.2020; рецензия: 15.10.2020; принята: 19.10.2020; финансирование: Воронежский государственный технический университет.

способность к взаимодействию на этапе формирования структуры при прессовании и получение материала достаточной прочности сразу после него. Также отмечается: необходимо стремиться к тому, чтобы удельное давление прессования в данной технологии было приближено (по возможности) к технологии получения гиперпрессованных систем. В дальнейшем и другие авторы изучали механизмы контактно-конденсационного взаимодействия применительно к различным системам [2, 9].

В нашей работе основными компонентами исследуемого материала служат известь, которая после гашения образует матрицу из кристаллов портландита, и наполнитель – силикатные или алюмосиликатные материалы природного и техногенного происхождения. Разнообразностей таких алюмосиликатных материалов весьма много: трепел, глины, цеолиты, бой керамического кирпича, глиежи, шлаки, горелые породы, кварцевый песок.

Ранее одним из авторов этой статьи была подтверждена возможность получения компактированных контактно-конденсационных бесклнкерных систем твердения и композитов, в которых для матричной субстанции используются нано- и микроразмерные кристаллы искусственного портландита, а для наполняющего компонента — микро- и наноразмерные зерна алюмосиликатного состава [7]. При этом в качестве наполнителя использовались материалы алюмосиликатного состава (цеолит и бой керамического кирпича). В результате получены композиты с прочностью 10–15 МПа непосредственно после прессования и 18–22 МПа – через 28 сут.

Цель данной статьи – получить количественные данные о влиянии параметров технологии на свойства композиционного материала на основе наполнителя алюмосиликатного состава и портландитовой матрицы.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- 1) теоретически обосновать факторы, определяющие свойства композитов на основе портландитовой матрицы;
- 2) экспериментально исследовать влияние выделенных факторов на свойства полученного композита;
- 3) изучить структурные особенности полученных композитов.

Факторы, влияющие на показатели качества изделий на основе портландитовой матрицы, представлены на рис. 1 в виде диаграммы Исикавы.

В ходе анализа диаграммы Исикавы установлено, что основными комплексами факторов, влияющих на свойства изделий на основе контактно-конденсационного твердения, являются:

- 1) показатели характеристик сырья;
- 2) параметры технологии;
- 3) состав формовочной смеси;
- 4) параметры контроля (используемые для контроля методики);
- 5) характеристики оборудования.

Наибольший интерес для нас представляют первые три комплекса факторов. При этом особенности влияния характеристик извести (активность, температура и время гашения), способ ее гашения (отдельно или совместно с наполнителем), температура и время гашения были подробно изучены [8, 11].

Что касается алюмосиликатного компонента, то его минералогический и химический состав определяет «физическую» и «химическую» активность по отношению к портландитовой матрице и, соответственно, прочностные характеристики композита. Помимо этого на показатели прочности и реакционную способность влияет степень подготовленности алюмосиликатных материалов. Формирование структуры рассматриваемого композиционного материала – сложный многоаспектный процесс взаимодействия компонентов с участием сил физического, физико-химического и химического порядка. В состав определяющих условий управления величинами таких сил входит также энергетическое состояние поверхности частиц наполнителя.

Рис. 1. Диаграмма Исикавы для получения качественных изделий на основе портландитовой матрицы.

В связи с этим наполнитель нами был механически активирован (предварительно тонко помолот), что придает возможность его участия в процессах структурообразования при реализации механизмов контактно-конденсационной технологии.

Также важным фактором является состав формовочной смеси: соотношение матрицы и наполнителя, которое определит количество точек контакта между кристаллами портландита и реакционно-активными минералами наполнителя.

Относительно параметров технологии для нас наибольший интерес представляет влияние величины давления прессования.

Материалы и методы

Исследования проводились на базе Воронежского государственного технического университета в 2019 году с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ. Были использованы сырьевые материалы, удовлетворяющие требованиям соответствующих стандартов.

Известь комовая негашеная с активностью (массовой долей активного CaO) 94,8%, быстрогасящаяся (со скоростью гидратации 5–6 мин) и температурой гидратации 79,6 °С, размолотая до удельной площади поверхности частиц 4600–4700 $\text{см}^2/\text{г}$. В качестве алюмосиликатного компонента использовался трепел с водопоглощением 0,76%, насыпной плотностью 0,44 $\text{г}/\text{см}^3$, кажущейся пористостью 73,45%, адсорбционной емкостью: по MO – 0,69 $\text{г}/\text{ммоль}$; по йоду – 10,16 $\text{г}/\text{ммоль}$ (химический состав приведен в таблице). Трепел размалывался до удельной площади поверхности частиц 5100–5200 $\text{см}^2/\text{г}$.

Химический состав трепела

Наименование	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	п.п.п.
Трепел	77,84	8,65	4,62	1,15	0,875	–	–	–	1,5

Расход наполнителя составлял 5, 15, 30% от массы гашеной извести. Прессовое давление составляло 80, 100 и 120 МПа.

Формовочная смесь готовилась следующим образом: вначале осуществлялось гашение извести. Для этого известь смешивалась с водой в соотношении 1:1, после окончания процесса гашения остывшая полученная матрица тщательно перетиралась. В полученные кристаллы портландита добавлялся наполнитель в указанных соотношениях и вода для обеспечения влажности 6–8%. Из полученной смеси изготавливались образцы – цилиндры диаметром и высотой 5 см при различных значениях прессового давления. Испытания проводились в возрасте 1 ч, 1 сут и 28 сут.

Исследования выполнялись в два этапа. На первом этапе оценивалась структура полученного композита методом рентгенофазового анализа с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра ARL' XTRA. На втором – оценивалось влияние параметров технологии получения композитного материала на основе портландитовой матрицы на его свойства и структуру.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований были изучены структурные особенности наполняющего алюмосиликатонного компонента (трепела), так как именно состав и структура наполнителя определяют их реакционную способность при компактировании и получении композиционного материала (рис. 2).

С помощью рентгенофазового анализа был охарактеризован минералогический состав трепела (рис. 2). Рентгенограмма представляет собой графическую зависимость распределения интенсивности отраженных от образца рентгеновских лучей при изменении угла отражения. Если вещество кристаллическое, то на рентгенограмме наблюдается ряд четких максимумов, а если аморфное, то в области малых углов пики становятся размытыми и появляется гало [5], что наблюдается и в нашем случае. Так, анализ трепела показал, что аморфная составляющая представлена тридимитом SiO_2 (54,0%) и выражена дифракционными отражениями с размытыми максимумами в области малых и средних углов на рентгенограмме, кристаллическая же часть – примесью кварца SiO_2 (23,7%). Глинистая составляющая в трепеле: монтмориллонит (17,1%), бейделлит (5,2%), каолинит, гидрослюда [10].

Рис. 2. Рентгенограмма образца трепела.

Полученные данные рентгенофазового анализа позволяют прогнозировать возможность реализации механизмов контактно-конденсационной технологии и возникновения в

композите не только сил физико-механической природы, но также физико-химического взаимодействия между портландитовой матрицей и трепелом с образованием новых соединений [12].

На втором этапе исследований получены диаграммы зависимости прочности композитного материала от количества наполнителя и величины прессового давления в разные сроки твердения (рисунки 3–5).

Рис. 3. Диаграммы зависимости прочности композиционного материала от расхода наполнителя и величины прессового давления в возрасте 1 ч.

Рис. 4. Диаграммы зависимости прочности композиционного материала от расхода наполнителя и величины прессового давления в возрасте 1 сут.

Рис. 5. Диаграммы зависимости прочности композиционного материала от расхода наполнителя и величины прессового давления в возрасте 28 сут.

Установлено, что введение в систему наполнителя приводит к повышению прочности композиционного материала.

Так, в возрасте 1 часа (почти сразу после формования) прочность композиционного материала с наполнителем, полученного при давлении прессования 80 МПа, на 50–150% больше, чем у эталона. Максимальные значения прочности соответствуют расходу наполнителя 15% от массы кристаллов портландита, они составили 15 МПа против 6,3 МПа для эталона, т.е. почти в 2,5 раза больше. Для расходов наполнителя 5 и 30% эта разница составляет 50–70%.

При повышении давления прессования до 100 МПа разница прочностей между эталоном и композиционным материалом составляет всего 20–30%. Наконец, для давления прессования 120 МПа разница прочностей достигла 60% (относительно эталона). Это можно объяснить тем, что при увеличении удельного давления прессования появляются условия для реализации контактно-конденсационных механизмов технологии, и уже ранее подготовленный нами и природой алюмосиликатный наполнитель вступает во взаимодействие с портландитовой матрицей. Также установлено, что прочности композиционного материала с расходами наполнителя 5 и 15% практически одинаковые при всех значениях давления прессования (около 9,4–11 МПа).

В возрасте 1 сут максимальные значения прочностных показателей также получены при давлении прессования 80 МПа для композиционного материала с расходами наполнителя 15 и 30% (17,7–20 МПа). При повышении прессового давления наблюдалось снижение разности прочностей между эталоном и композиционным материалом. Например (для расхода наполнителя 30%), при давлении прессования 80 МПа разница составила 110%, а при 120 МПа – 40%. Это можно объяснить эффектом перепрессовки материала и создания в системе ограниченного количества пор малого диаметра. В результате этого в ходе процессов отвердевания, кристаллизации и перекристаллизации внутреннее межкристаллическое давление достигает значительных величин и возникают дефекты структуры (микротрещины).

При этом наблюдается повышение прочности материала по сравнению с возрастом 1 ч до 50% для эталона при всех значениях давления прессования и на 15–60% для композиционного материала с наполнителем. Это связано не только с карбонизацией полученного материала с течением времени (хотя это, несомненно, имеет место и является основным при упрочнении), но с процессами перекристаллизации и образования новых связей путем реализации механизмов эпитаксии и синтезного твердения.

К возрасту 28 сут полученные в более ранние сроки твердения зависимости в целом сохранились: максимальные значения прочностей составили 28–30 МПа при давлении прессования 80 МПа и расходах наполнителя 15 и 30%. Близкие значения прочности получены при давлении прессования 120 МПа и расходе наполнителя 15% (29 МПа). То есть можно предполагать, что в данной системе к возрасту 28 сут проходят процессы перекристаллизации и упрочнения за счет карбонизации и физико-химического взаимодействия матрицы и наполняющего алюмосиликатного материала.

Для подтверждения высказанных предположений о возможных механизмах образования структуры композита нами были проведены исследования структуры материала с помощью рентгенофазового анализа (рис. 6), данные которого показали, что полученный компактированный материал в основном состоит из портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (84,5%), кальцита CaCO_3 (10,2%) и кварца SiO_2 (5,2%).

В материале от момента непосредственного формования к 7 суткам реализовываются механизмы отвердевания за счет процессов карбонизации, а также формирования кристаллических сростков, т.е. кристаллитной структуры портландитовой матричной субстанции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при одновременном образовании композитной структуры и развитием связей портландита с наполнителем, что подтверждается наличием пиков, характерных для низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

Рис. 6. Рентгенограмма образца композиционного материала (количество наполнителя – 5%, давление прессования – 80 МПа, возраст – 7 сут).

Заключение

Приведенные результаты наших исследований подтвердили возможность получения композиционного материала на основе кристаллов портландита и наполнителя силикатного состава (трепела) по технологии контактно-конденсационного твердения. Получен композиционный материал на основе извести и трепела с значениями прочности 11–15 МПа сразу после прессования и 25–30 МПа через 28 сут (при давлении прессования 80 МПа и расходах наполнителя 15–30%).

Основными параметрами технологии, влияющими на показатель прочности композиционного материала, как мы и предполагали, являются количество наполнителя и величина прессового давления. Установлено, что между этими параметрами существует взаимосвязь.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что в композите формируются кристаллитная структура портландита, а также композитная структура при взаимодействии механо-, физико- и химически активного наполнителя и матрицы с образованием новых структурных фаз.

Отсюда мы наметили направления дальнейших исследований:

- 1) определение оптимума для выделенных технологических факторов методом активного планирования эксперимента;
- 2) детальные структурные исследования полученных композиционных материалов с целью выявления механизмов структурообразования.

Заявленный вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глуховский В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. Киев: Вища школа, 1991. 243 с.
2. Джусупова М.А. Особенности контактно-конденсационного твердения в производстве композиционных материалов из местного сырья // Вестник Кыргызского гос. ун-та строительства, транспорта и архитектуры им. Н. Исанова. 2016. № 1. С. 213–218.
3. Коренькова С.Ф. Моделирование процессов подготовки контактно-конденсационной смеси // Успехи строительного материаловедения РААСН: материалы юбилейной конференции. М.,

2001. С. 197–203.
4. Овчаренко Г.И. Использование контактно-конденсационных материалов при строительстве оснований автомобильных дорог // Ползуновский альманах / АлтГТУ им. И.И. Ползунова. [Барнаул]. 2018. № 2. С. 197–200.
5. Савко А.Д. Минерально-сырьевая база неметаллических ископаемых центрально-черноземного региона и рациональное её использование. Статья 1. Состояние минерально-сырьевой базы неметаллов // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2018. № 3. С. 50–65.
6. Урханова Л.А. Шлакощелочные вяжущие – перспективное направление стройиндустрии // Вестник ИрГТУ. 2012. № 5. С. 85–89.
7. Чернышов Е.М., Степанова М.П., Потамошнев Н.Д. Портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе: оптимизация определяющих условий и факторов технологии // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. 2012. № 3. С. 96–105.
8. Чернышов Е.М., Потамошнев Н.Д., Кукина О.Б., Степанова М.П. Строительные композиты с контактно-конденсационными нано-, микроструктурными матрицами из искусственного портландита // Материалы XV Академических чтений РААСН. Казань, 2010. С. 135–142.
9. Юдин Л.В., Турчин В.В. Строительные материалы контактного твердения на основе шлаков, зол и грунтов // Строительные материалы и изделия. 2010. № 2. С. 303–307.
10. Юлдашбаева В.Ф., Горожанин В.М., Мичурин С.В. Химический и минеральный состав трепелов в меловых отложениях на юго-востоке Башкортостана // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана. Уфа, 2018. С. 316–321.
11. Chernyshov E.M. Clinkerless composites with portlandite matrix. Research J. of Applied Sciences. 2014;9(12):1109–1113.
12. Cizer O., Van Balen K., Elsen J., Van Gemert D. Crystal morphology of precipitated calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. 2nd Int. Conf. on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. 2008, pp. 149–158.
13. Nili M., Ehsani A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. Materials and Design. 2015;75:174–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.024>

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-4-12>

Belkova N., Stepanova M.

NATALIA BELKOVA, Candidate of Engineering Sciences, Associate professor

(corresponding author), ORCID: 0000-0002-3005-5956 verlnata@mail.ru

MARIYA STEPANOVA, Candidate of Engineering Sciences, Associate professor, max035@ya.ru

Voronezh State Technical University

Voronezh, Russia

Effect of critical technology parameters on the composite properties on the base of portlandite matrix

Abstract: The results of experimental studies of critical parameters of the technology on the properties of contact-condensation linker-free hardening systems based on portlandite matrix and aluminosilicate filler are presented. The flutter was used as an aluminosilicate filler in studies. The main factors affecting on properties of the products obtained with the contact-condensation hardening technology have been revealed. These include, first of all, the characteristics of the filler (mineralogical composition, fineness of grinding) and the technology parameters (matrix to filler ratio, press pressure). Using X-ray phase analysis, it was found that the mineralogical composition of the selected aluminosilicate component (trepel) allows to obtain the composites using contact-condensation technology. The quantitative data on effect of matrix-filler ratio and press pressure

value on strength of obtained composite in different hardening periods are obtained. The structure of this composite consists of crystalline splices in the main matrix substance the portlandite with the presence of low-base hydrosilicates and calcium hydroaluminates. It has been established that the optimal flow rate of the filler is 15–30% of the mass of the matrix, the pressing pressure is 80 MPa.

Keywords: portlandite matrix, aluminosilicate component, contact-condensation technology, linkless hardening system, Ishikawa diagram, press pressure

Contribution of the authors. The authors contributed equally to this article.

Conflicts of interests. The authors declare no conflicts of interests.

Article: received: 30.09.2020; reviewed: 15.10.2020; accepted: 19.10.2020; financing: Voronezh State Technical University.

REFERENCES

1. Glukhovskiy V.D. Binders and composite materials of contact hardening. Kiev, Hanging School, 1991, 243 p.
2. Dzhusupova M.A. Features of contact-condensation hardening in the production of composite materials from local raw materials. Bulletin of the Kyrgyz State Univ. of Construction, Transport and Architecture. 2016(1):213–218.
3. Korenkova S.F. Modeling of processes of preparation of contact-condensation mixture. Achievements in building materials science of RAASN: materials of the anniversary conference. M., 2001, p. 197–203.
4. Ovcharenko G.I. The use of contact-condensation materials in the construction of road bases. Polzunovsky Almonak [Barnaul]. 2018(2):197–200.
5. Savko A.D. Mineral resource base of non-metallic minerals of the central black earth region and its rational use. Article 1. Condition of the mineral resource base of non-metals. Voronezh State Univ. Bulletin. Geology Series. 2018(3):50–65.
6. Urkhanova L.A. Slag-alkali binders – a promising direction of the construction industry. ISTU Bulletin. 2012(5):85–89.
7. Chernyshov E.M., Stepanova M.P., Potamoshneva N.D. Portlandite-aluminosilicate contact-condensation hardening systems and composites based on them: optimization of the determining conditions and technology factors. Scientific Bulletin of the Voronezh State Univ. of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture. 2012(3):96–105.
8. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Kukina O.B., Stepanova M.P. Building composites with contact-condensation nano-, microstructural matrices made of artificial portlandite. Materials of the XV Academic Readings of the RAASN. Kazan, 2010. P. 135–142.
9. Yudin L.V., Turchin V.V. Contact hardening building materials based on slags, ashes and soils. Building Materials and Products. 2010(2):303–307.
10. Yuldashbaeva V.F., Gorozhanin V.M., Michurin S.V. Chemical and Mineral Composition of Tripoli in Cretaceous Deposits in the South-East of Bashkortostan. Geology, minerals and problems of geocology of Bashkortostan. Ufa, 2018, p. 316–321.
11. Chernyshov E.M. Clinkerless composites with portlandite matrix. Research J. of Applied Sciences. 2014;9(12):1109–1113.
12. Cizer O., Van Balen K., Elsen J., Van Gemert D. Crystal morphology of precipitated calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. 2nd Int. Conf. on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. 2008, p. 149–158.
13. Nili M., Ehsani A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. Materials and Design. 2015;75:174–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.024>