



А. А. АБРАМЕНКО
В. В. ВОЛКОВ
Е. А. БРИТВИНА

МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БЕЗОБЖИГОВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

MECHANISMS OF STRUCTURE FORMATION IN NONFIRED COMPOSITE BUILDING MATERIALS

В настоящее время одной из задач материаловедения является поиск способов снижения стоимости строительных материалов. В статье приводится исследование физико-химических процессов, происходящих на поверхности дисперсных компонентов, влияния толщины водных пленок на прочность конечного материала. Рассматривается взаимозависимость между площадью эндоэффектов термограмм и прочностью получаемых материалов. Предложена модель взаимодействия в дисперсных системах, позволяющая целенаправленно влиять на структурообразование композиционных материалов. Исследования направлены на изучение закономерностей физико-химических процессов на поверхности мелкодисперсных частиц, понимание которых позволяет прогнозировать, а в дальнейшем и задавать свойства получаемых материалов.

Ключевые слова: дисперсность, эндоэффект, водные пленки, кристаллогидраты, безобжиговые технологии, фосфогипс, строительные материалы

Currently one of the tasks of materials science is to find ways to reduce the cost of building materials. Studies have shown that the initial strength of the starting components does not affect the properties of the material. The article presents a study of the physicochemical processes occurring on the surface of dispersed components, the influence of the thickness of water films on the strength of the final material. The interdependence between the area of the endo-effects of thermograms and the strength of the materials obtained is considered. A model of interaction in dispersed systems is proposed, which allows one to influence the structure formation of composite materials in a targeted manner. Research is aimed at studying the patterns of physicochemical processes on the surface of fine particles, the understanding of which allows us to predict, and subsequently set the properties of the materials obtained.

Keywords: dispersion, endoeffect, water films, crystalline hydrates, nonfiring technologies, phosphogypsum, building materials

Одной из главных задач материаловедения является развитие новых технологий, снижающих энергетические затраты и выбросы углекислого газа в атмосферу. К таким технологиям относится появившаяся в последнее время безобжиговая технология, где в качестве сырьевых смесей используются крупнотоннажные дисперсные отходы промышленности, что позволяет резко снизить стоимость получаемых строительных материалов [1–8]. К факторам, сдерживающим развитие безобжиговых технологий, несмотря на наличие положительных результатов, необходимо отнести недостаточную изученность процесса структурообразования композиционных строительных материалов [9–14].

Помочь разобраться в вопросах теории структурообразования безобжиговых материалов позволяют

исследования, проводимые с восьмидесятых годов прошлого столетия в Воронежском ИСИ, в лабораториях которого на дериватографе фирмы «ПАУЛИК» проверили существующее утверждение о том, что водные пленки (здесь и далее водой следует считать растворенные в воде ионы и коллоидные частицы материалов, образующих композит) на поверхности кварцевых наполнителей препятствуют образованию прочного адгезионного контакта между полимером и наполнителем, снижая при этом прочность и химическую стойкость получаемых материалов. Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что получить прочные, химически стойкие полимербетоны можно лишь используя наполнители, прочно удерживающие на своих поверхностях водные пленки [15].

Явления, наблюдаемые на поверхности дисперсных материалов, оказывают огромное влияние на свойства получаемых материалов. Для того чтобы понять взаимосвязь между дисперсностью и проявлением вяжущих свойств, было решено исследовать физико-химические процессы, идущие на поверхности дисперсных компонентов. Анализируя данные [16], приведенные на рис. 1, можно сделать вывод, что начиная с размера частиц менее 0,16 мм наблюдается значительный рост преобладания поверхностных сил над гравитационными и размер частиц не имеет значения. Экономически целесообразно производить помол материалов, обладающих малой прочностью.

Получение композиционных строительных материалов из минеральных компонентов сопровождается значительными затратами энергии на их диспергирование. Но какая дисперсность при этом будет являться оптимальной? Как снизить время подбора оптимальной дисперсности? Какие материалы будут обладать вяжущими свойствами без тепловой обработки? Для решения поставленных вопросов исследователи Воронежского ИСИ [17] провели сухой помол материалов в шаровой мельнице, обладающих разной исходной прочностью: андезита (магматическая полиминеральная плотная, прочная горная порода), техногенного карбоната кальция (крупнотоннажного отхода ОАО «Минудобрения», г. Россошь Воронежской области, среднепрочный материал), фосфогипса дигидрата (крупнотоннажный отход химического завода, г. Уварово Тамбовской области, малопрочный материал). При проведении исследований во время помола андезита (кривая 1), карбоната кальция (кривая 2) и фосфогипса дигидрата (кривая 3) были определены удельная поверхность (рис. 2) и прочность (рис. 3). Прочность получаемых материалов определялась на образцах-кубах со стороной 40 мм, изготовленных при ручном

перемешивании измельченных сухих компонентов с водой в соотношении В/Т = 7:2,5. Однако прочность получаемых материалов даже при одинаковой степени измельчения была различной (см. рис. 2 – 3). При этом также затрачивалось различное время и энергия на помол. Для объяснения полученных зависимостей использовался дифференциально-термический анализ, который показал, что существует взаимосвязь между площадью эндоэффектов термограмм (дегидратация воды) и прочностью получаемых материалов (рис. 4) [16,17]. Таким образом, можно сделать вывод, что прочность материалов, получаемых по безобжиговым технологиям:

- не зависит от исходной прочности исходных материалов, а зависит от степени их измельчения (см. рис. 1–3);

- помол малопрочных материалов, обладающих большой поверхностной энергией, позволяет проявлять им вяжущие свойства (см. рис. 2–4);

- активность дисперсных материалов определяется по энергии дегидратации первых эндоэффектов термического анализа (см. рис. 3, 4).

Полученные выше результаты можно объяснить следующим образом. При помоле вокруг минеральных компонентов за счет водородных связей образуются водные пленки, которые растут по мере увеличения их дисперсности. Толщина этих водных пленок зависит от количества дефектов на поверхности минеральных компонентов, природы сил и внешних условий [18,19].

Помол ведет к росту дисперсности минеральных компонентов, появлению более крупных и более мелких частиц, что играет свою роль в структурообразовании строительных композитов. Дальнейшее диспергирование ведет к росту толщин водных пленок, в которых растворяются мелкие частицы, вокруг которых идет образование собственных гидратных пленок. Кроме того, идет накопление гидратиро-

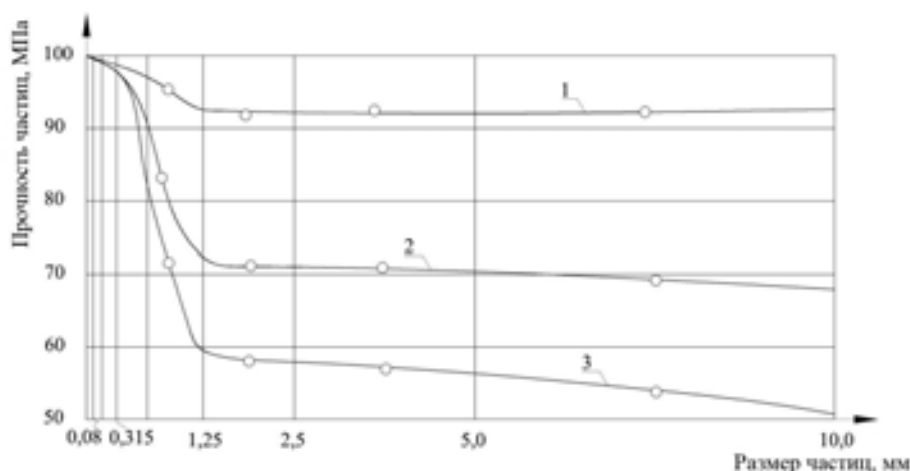


Рис. 1. Изменение прочности минеральных частиц в зависимости от их размера:
1 – высокопрочные частицы (андезит); 2 – среднепрочные частицы (карбонат кальция);
3 – малопрочные частицы (фосфогипс)

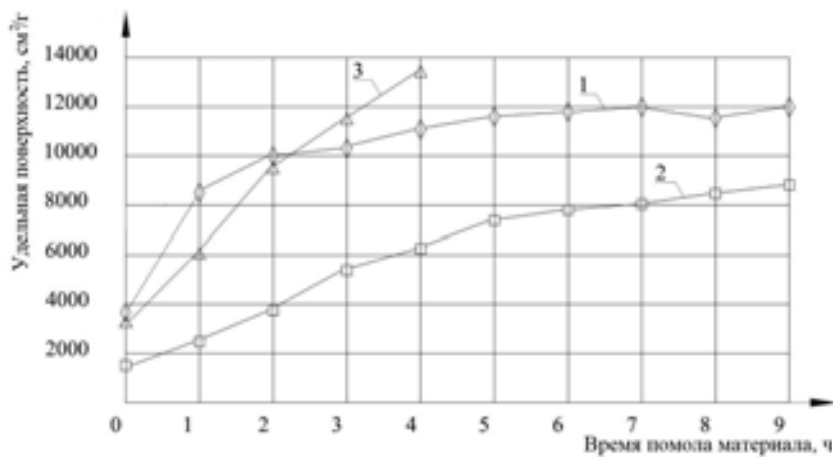


Рис. 2. Изменение удельной поверхности при помоле материалов:
1 – андезита; 2 – карбоната кальция; 3 – фосфогипса дигидрата

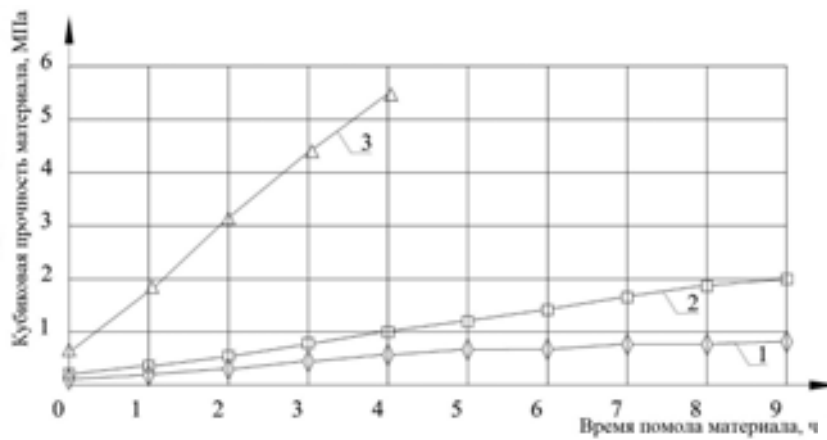


Рис. 3. Изменение кубиковой прочности материалов:
1 – андезита; 2 – карбоната кальция; 3 – фосфогипса дигидрата

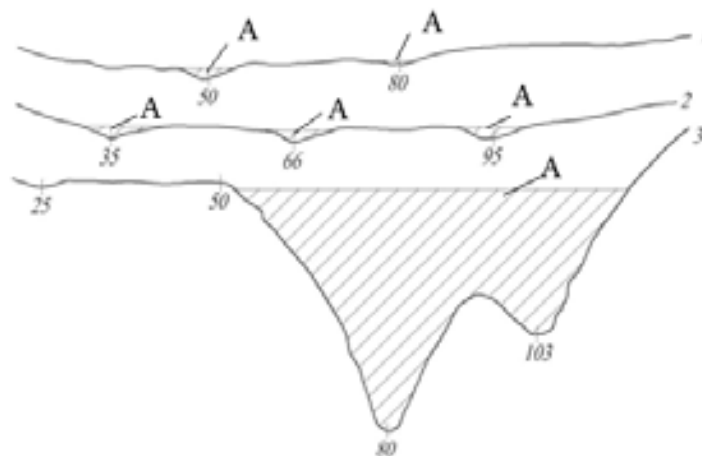


Рис. 4. Кривые дифференциально-термического анализа порошков перед началом агрегирования:
1 – андезита с удельной площадью поверхности 12000 см²/г;
2 – карбоната кальция с удельной площадью поверхности 9000 см²/г;
3 – фосфогипса дигидрата с удельной площадью поверхности 13500 см²/г;
А – площадь эндоэффектов термограмм

ванных ионов, которое зафиксировано на дериватограммах (см. рис. 4). По нашему мнению, при определенной концентрации гидратированных ионов и температуре среды образовавшейся коллоидной системе термодинамически выгодно за счет уменьшения площади поверхности снизить избыточную поверхностную энергию, что даст рост кристаллоидратов и в конечном счете позволит получать композиционные строительные материалы по безобжиговым энергоэффективным технологиям.

Для интерпретации поверхностных явлений широко используется теория двойного электрического слоя. Для количественного определения величины электрического заряда в двойном электрическом слое широко используется дзета-потенциал. Дзета-потенциал часто является единственным доступным способом для оценки свойств двойного электрического слоя. Существующие на сегодня методы измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя не позволяют делать выводы о проявлении вяжущих свойств различными материалами [20]. Поиск новых методов измерения влияния двойного электрического слоя на свойства композиционных строительных материалов, получаемых из дисперсных коллоидных систем, является актуальной задачей материаловедения.

Замечено, что при дроблении, помоле, обжиге и перемешивании минеральные компоненты становятся химически активными, существует взаимозависимость между первыми эндоэффектами на дериватограммах (см. рис. 4) и показателями получаемых композитов (см. рис. 2, 3). Замеченная взаимозависимость позволяет утверждать, что первые эндоэффекты показывают наличие свободной поверхностной

энергии Гиббса, которая является полуколичественной характеристикой энергии взаимосвязей между минеральными компонентами. Это можно использовать при прогнозировании:

- способности дисперсных компонентов к проявлению вяжущих свойств;
- создания энергоэффективных технологий получения безобжиговых вяжущих контактно-конденсационного твердения.

Предложена следующая схема взаимодействия высокодисперсных коллоидных систем (рис. 5, 6).

1. На поверхности минеральной частицы коллоидного размера образуется водная пленка, состоящая из нескольких слоев (см. рис. 5).

В области «а» (см. рис. 5), согласно теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека, появляются водородные связи, благодаря наличию которых удерживаются две-три молекулы воды. В этом слое возникают огромные электрические поля и давления, быстро спадающие на расстоянии. Далее возникает диффузная зона (область «b», см. рис. 5), толщина которой зависит от природы материала, pH среды и температуры. В области «с» наблюдается увеличение подвижности гидратированных ионов при взаимодействии с другими коллоидными частицами.

2. Минеральные гидратированные частицы коллоидного размера встраиваются в пространство композиционного материала между полидисперсными частицами больших размеров, образуя новую структуру (см. рис. 6) за счет взаимодействия заряженных частиц в областях «с», «b» и «а» (см. рис. 5).

Самые первые эндоэффекты, которые наблюдаются на термограммах высокодисперсных материалов, отвечают за удаление диффузионных пленок

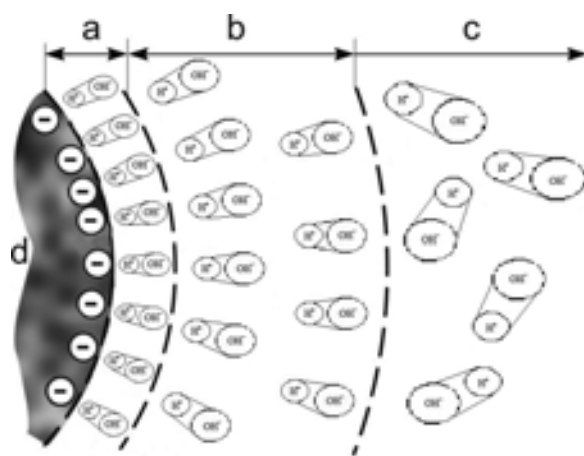


Рис. 5. Строение водной пленки вблизи поверхности минеральной частицы коллоидного размера: d – коллоидная частица с отрицательным зарядом; a – область адсорбционного слоя, занятая связанной водой, $a = 10^{-9}$ м; b – диффузная часть двойного электрического слоя, занятая осмотически поглощенной водой, $b = 10^{-9} - 10^{-7}$ м; c – область за пределами двойного электрического слоя, занятая свободной водой, $c > 10^{-7}$ м

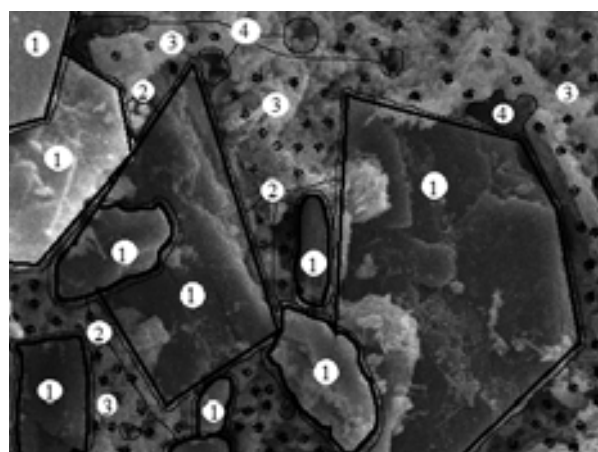


Рис. 6. Фрагмент структуры в минеральных безобжиговых строительных композиционных материалах: 1 – частицы минерального компонента; 2 – область адсорбционного слоя толщиной в две-три молекулы воды (1 нм), имеющая водородные связи и занятая связанной водой; 3 – места термодинамической нестабильности, рост кристаллоидратов; 4 – пора с воздухом

нок, образовавшихся на самых мелких коллоидных частицах, которым легче всего перемещаться и скапливаются в местах термодинамической нестабильности, имеющейся в зонах 2 (см. рис. 6). За второй эндоэффект отвечают более крупные коллоидные частицы, растворенные в водной пленке, образованной частицами минеральных компонентов с размерами до 100 мкм. Третий эндоэффект связан с дегидратацией воды с поверхности частиц минеральных компонентов размерами до 100 мкм.

Схожие процессы наблюдаются в полимерных мастиках на полиэфирных смолах [21], где эти процессы фиксируются во времени (рис. 7).

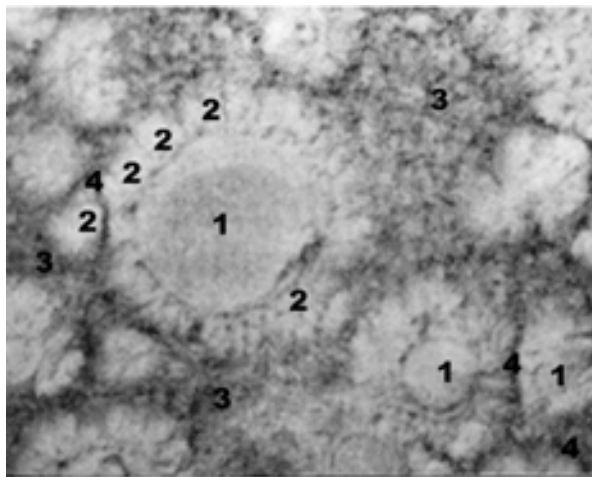


Рис. 7. Фрагмент структуры в полимерных мастиках на полиэфирных смолах:

1 – минеральные компоненты с размерностью до 100000 нм; 2 – структурированные двойным электрическим слоем глобулы полимера с размерностью менее 100 нм, расположенные в диффузионной зоне минерального компонента; 3 – места термодинамической нестабильности, заполненные неструктурированным полимером; 4 – водно-полимерные пленки, образовавшиеся при их удалении полимером с поверхности минеральных компонентов толщиной менее 10 нм

На микрофотографии надмолекулярной структуры полимерного композита хорошо видно структурирование полимера в диффузионном слое, образующемся вокруг минерального дисперсного наполнителя, которая хорошо согласуется с теорией Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека. Исследованиями [16] определена толщина самоорганизующейся полимерной пленки $1 \cdot 10^{-7}$ м. Определение толщины водных пленок в композиционных строительных материалах из портландцемента является более сложной задачей из-за постоянного роста кристаллогидратов в этих системах.

Выводы. 1. Исходная прочность минеральных компонентов не влияет на свойства получаемых композитов.

2. Применение мягких материалов позволит резко снизить энергозатраты на помол и стоимость минеральных компонентов.

3. Существует взаимозависимость между площадью эндоэффектов термограмм (удаление свободной воды с поверхности дисперсных систем при температуре от 60 до 300 °С, образуемых минеральными компонентами) и физико-механическими характеристиками получаемых материалов, что можно использовать при прогнозировании способности дисперсных компонентов к проявлению вяжущих свойств, химической стойкости полимерных композитов, создании энергоэффективных технологий получения безобжиговых вяжущих контактно-конденсационного твердения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ling S.K., Kwan A. K. H. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to lower carbon footprint of SCC // Construction and building materials. 2016. V. 111. Pp. 326–336.
2. Li Y., Kwan A. K. H. Ternary blending of cement with fly ash microsphere and condensed silica fume to improve the performance of mortar // Cement & concrete composites. 2014. V. 49. Pp. 26–35.
3. Linglin Xu, Peiming Wang, Guofang Zhang. Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement-calcium aluminate cement mixtures // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2012. V. 110. Pp. 725–731.
4. Zhi, ZZ (Zhi, Zhenzhen). Effect of chemical admixtures on setting time, fluidity and mechanical properties of phosphorus gypsum based self-leveling mortar/ Zhi, ZZ [et al] // KSCE JOURNAL OF CIVIL ENGINEERING – 2017 -V. 21 -Pp. 1836-1843.
5. Yang Huashan, Che Yujun. Effects of Nano-CaCO₃/Limestone Composite Particles on the Hydration Products and Pore Structure of Cementitious Materials // Advances in materials science and engineering. 2018.
6. Степанова М.П., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. К разработке технологии портландитовых систем твердения для получения бесклинкерных строительных композитов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5(38). Ч. 2. С.166–170.
7. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (ч. 1) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. № 4. С. 12.
8. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (ч. 2) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. № 5. С. 8–9.
9. Rashad Alaa M. Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles // Journal of cleaner production. 2015. №. 87. Pp. 717–725.
10. Liu Laibao, Zhang Yunsheng, Tan Kefeng. Cementitious binder of phosphogypsum and other materials // Advances in cement research. 2015. Vol. 27 №.10. Pp. 567–570.
11. Sudong Hua, Kejin Wang, Xiao Yao. Effects of fibers on mechanical properties and freeze-thaw resistance of phosphogypsum-slag based cementitious materials //

Construction and building materials. 2016. №. 121. Pp. 290–299.

12. *Seongjin Yoon, Kyoungj Mun, Wongil Hyung. Physical Properties of Activated Slag Concrete Using Phosphogypsum and Waste Lime as an Activator // Journal of asian architecture and building engineering. 2015. Vol. 14. №. 1. Pp. 189–195.*

13. *Yan Shen, Jueshi Qian, Yongbo Huang. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum // Cement & concrete composites. 2015. №. 63. Pp. 67–75.*

14. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий по безобжиговой технологии : пат. 2015106177/03 Рос. Федерация : С04В11/26. / С.Н. Золотухин, Е.А. Савенкова, Е.А. Соловьева, Ф. Ибрагим, А.С. Лобосок, А.А. Абраменко, А.А. Драпалюк, Ю.Б. Потапов ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронежский ГАСУ ; заявл. 15.02.2016 г.

15. *Золотухин С.Н., Кукина О.Б, Абраменко А.А., Соловьева Е.А., Савенкова Е.А. Прогнозирование свойств композиционных строительных материалов с использованием современных компьютерных программ и методов // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии: сборник трудов XIV Международной научно-практической конференции / под. ред. С.У. Увайсова. М.: Ассоциация выпускников и сотрудников ВВИА им. проф. Жуковского, 2017. С. 375–379.*

16. *Корнеев А.Д., Козомазов В.Н. Подбор составов полимербетонов с учетом свойств заполнителей // Иссл. стр-ных констр. с применением полимерных мат-лов: Межвуз. сб. трудов. Воронеж: ВорПИ, 1987. С. 116–121.*

17. *Семенов В.Н. Строительные растворы на основе фосфогипса и безобжиговой технологии: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Воронеж, 2002. 144 с.*

18. *Золотухин С.Н., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А. Исследование влияния водных пленок на процесс структурообразования полимерных композитов // Сборник статей по материалам научной конференции, посвященной 100-летию Иванова А.М. «Композитные строительные материалы и конструкции». Воронеж, 2014. С. 150–155.*

19. *Золотухин С.Н. Влияние толщины водных пленок на структуру композиционного строительного материала с использованием фосфогипса // Вестник Воронежского государственного технического университета. Воронеж, 2017. Т. 13, № 4. С. 138–143.*

20. *Сухов В.Ю. Безавтоклавные стеновые материалы на основе местного сырья: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / Самарская гос. архитектурно-строительная акад. Самара, 1996. 20 с.*

21. *Патуроев В.В. Полимербетоны / НИИ бетона и железобетона. М.: Стройиздат, 1987. 286 с.*

Об авторах:

АБРАМЕНКО Анатолий Александрович

аспирант кафедры строительных конструкций оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова, помощник ректора, начальник управления имуществом комплексом Воронежский государственный технический университет 394006, Россия, г. Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84 E-mail: aabramenko@vgasu.vrn.ru

ВОЛКОВ Виталий Витальевич

кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной механики Воронежский государственный технический университет 394006, Россия, г. Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84 E-mail: kotlac@yandex.ru

БРИТВИНА (СОЛОВЬЁВА) Екатерина Алексеевна

аспирант кафедры строительных конструкций оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова Воронежский государственный технический университет 394006, Россия, г. Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84 E-mail: sos71@list.ru

ABRAMENKO Anatoly A.

Postgraduate Student of the Building Structures, Basements and Foundations Chair n.a. Professor Yu.M. Borisov, Assistant Rector, Head of the Property Department Voronezh State Technical University 394006, Russia, Voronezh, 20 let Oktyabrya str., 84 E-mail: aabramenko@vgasu.vrn.ru

VOLKOV Vitaly V.

PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor of the Theoretical and Applied Mechanics Voronezh State Technical University 394006, Russia, Voronezh, 20 let Oktyabrya str., 84 E-mail: kotlac@yandex.ru

BRITVINA (SOLOVYEV) Ekaterina A.

Postgraduate Student of the Building Structures, Basements and Foundations Chair n.a. Professor Yu.M. Borisov Voronezh State Technical University 394006, Russia, Voronezh, 20 let Oktyabrya str., 84 E-mail: sos71@list.ru

Для цитирования: *Абраменко А.А., Волков В.В., Бритвина Е.А. Механизмы структурообразования в безобжиговых строительных композиционных материалах // Градостроительство и архитектура. 2018. Т.8, №4. С. 44–49. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.04.8.*

For citation: *Abramenko A.A., Volkov V., Britvina E.A. Mechanisms of Structure Formation in Nonfired Composite Building Materials // Urban Construction and Architecture. 2018. V. 8, 4. Pp. 44–49. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.04.8.*