

160 с.

4. Булгаков С.Н. Технологичность железобетонных конструкций и проектных решений. – М.: Стройиздат, 1983. – 303 с.
5. Завадскас Э.-К.К. Системотехническая оценка технологических решений строительного производства. – Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1991. – 256 с.

УДК 666.9 : 691.32

ЭЛЕКТРОГЕТЕРОГЕННЫЙ МЕХАНИЗМ ТВЕРДЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КВАРЦЕВЫХ СУСПЕНЗИЙ

д.х.н., проф. Плугин А.Н. *, м.н.с. Рапина Т.В. **

*Украинская государственная академия
железнодорожного транспорта,

**Харьковская национальная академия городского хозяйства

Механизм твердения и упрочнения материалов на основе высококонцентрированных кварцевых суспензий (ВКС) исследуется достаточно продолжительное время, однако до сих пор является недостаточно установленным.

Анализ литературных источников показал, что наиболее распространено мнение о том, что твердение керамических вяжущих, к которым относят и ВКС, основано на контактно-поликонденсационных явлениях [1-3], что носит в основном скорее описательный характер.

Целью нашей работы являлось выявление действительного механизма твердения высококонцентрированных кварцевых суспензий на основе данных экспериментальных исследований протекающих процессов.

По данным литературных источников [1-3], наиболее важными свойствами ВКС, обуславливающими их пригодность для эффективного использования в других строительных материалах, являются: плотность, вязкость, удельная поверхность, содержание химически связанной воды и концентрация наночастиц. Все они подвержены влиянию различных производственных факторов, из которых наибольшее влияние оказывают водотвердое отношение, количество добавки и продолжительность измельчения. С учетом этого, выполнены экспериментальные исследования влияния указанных факторов на свойства ВКС.

Для получения значимых зависимостей указанных свойств ВКС от производственных факторов последние изменяли в следующих пределах: 0,22 ÷ 0,28 – для В/Т; 0,2 ÷ 0,6 (%) – для количества добавки; 110 ÷ 160 (мин) – для продолжительности измельчения.

В качестве добавки применялось жидкое стекло. Частицы структурных элементов жидкого стекла обладают абсолютным и равновесным (в составе ВКС) электроповерхностными потенциалами ψ^0 и ψ^P .

Определенные по методике [4], они составили: для частиц геля кремнекислоты H_2SiO_3 – $\psi^P = -0,89\text{В}$, а для кристаллических частиц силиката

натрия Na_2SiO_3 – $\psi^P = +0,12\text{В}$.

Существование противоположно заряженных структурных элементов в добавке к ВКС позволяет предположить, что механизм твердения данного вида вяжущего заключается в возникновении электрогетерогенных контактов (ЭГК) между ними (рис. 1) и электрогетерогенной коагуляции суспензии с обеспечением ее прочности [4].

Кроме того, химический анализ песка Безлюдовского карьера, использованного для приготовления ВКС, свидетельствует о содержании небольших количеств извести CaO – 0,58 %. При сильно щелочной среде жидкого стекла образуются гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде кристаллических частиц со средним размером около 300 нм и положительными электроповерхностными потенциалами, равными: $\psi^0 = +1,24\text{В}$, $\psi^P = +0,53\text{В}$.

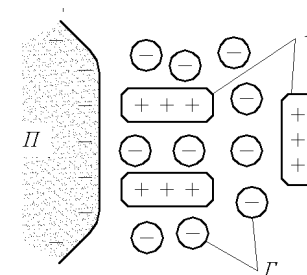
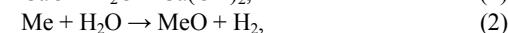
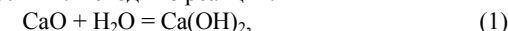


Рис. 1. Схема электрогетерогенных контактов между структурными элементами в ВКС. П, К, Г – частица измельченного песка, кристаллогидратные и гелевые частицы, соответственно

Кроме того, в составе ВКС могут присутствовать дисперсные частицы коллоидного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образующиеся в результате намола в количестве порядка 1 – 1,5 % [5]. Основываясь на представлениях электрохимии [6], можно предположить, что возникновение этого намола с образованием гидроксида железа обусловлено не только механическим износом мелющих шаров, но и электрохимической коррозией металлов, усиливающейся в сочетании с механическими нагрузками, особенно динамическими.

При этом коллоидные частицы железа (КЧЖ) обладают отрицательными электроповерхностными потенциалами и, следовательно, также могут принимать участие в образовании электрогетерогенных контактов.

Об образовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и коллоидного железа свидетельствует обнаруженная в образцах химически связанная вода в количестве до 0,47 % при измельчении в течение 160 мин. Исходя из реакций:



отношение H_2O к CaO составляет – 0,32 ($18 / (40 + 16) = 0,32$), а H_2O к Fe так же – 0,32 ($18 / 32 = 0,32$). Следовательно, количество химически связанной воды при количестве $\text{CaO} = 0,58\%$ и намола до 1 % составит:

$$0,58 \cdot 0,32 + 1 \cdot 0,32 = 0,5 (\%), \quad (3)$$

что соответствует экспериментально полученным величинам.

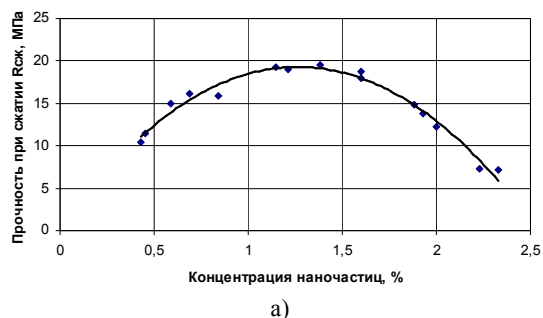
Согласно экспериментальным данным при помолке возникают реакционноактивные наночастицы, т.е. частицы, имеющие размер до 30 нм [7]. Как было отмечено ранее [8], от их количества существенно зависят физико-механические свойства образцов, полученных из ВКС. Такие частицы могут возникнуть в ВКС или как составляющая добавки (кремнегель) или за счет намола в виде КЧЖ. Согласно [9] размер частиц железа при помолке может достигать 0,01 мкм (10 нм).

В соответствии с этим для выявления источника возникновения наночастиц в ВКС проанализированы зависимости концентрации обнаруженных наночастиц от количества добавки в ВКС и от продолжительности измельчения ВКС. При этом установлено, что главным источником возникновения наночастиц в ВКС является возникновение коллоидного железа за счет намола, о чем свидетельствует отсутствие зависимости от количества добавки и высокая степень зависимости от продолжительности измельчения.

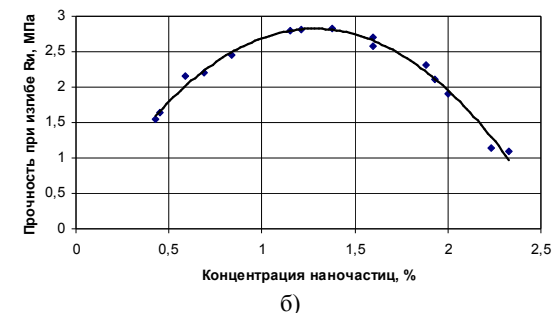
Оценим влияние наночастиц и частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на прочность отливок.

Свойства материала, полученного из ВКС, изучались на образцах – отливках. Отливки, по [1], – это необожженные изделия, изготовленные методом шликерного литья.

На рис. 2 представлены графики зависимости прочности при сжатии $R_{сж}$ и при изгибе $R_{и}$ ВКС-отливок от концентрации наночастиц.



а)



б)

Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа (а) и при изгибе $R_{и}$, МПа (б) ВКС-отливок от концентрации наночастиц

Как видим, эти зависимости экстремальны с максимумом при концентрации наночастиц около 1,3 %. Намного большая зависимость имеет место для прочности при изгибе, что подтверждает определяющую роль ЭГК, единственных контактов, где силы электростатического притяжения являются максимальными, и нет сил, препятствующих сближению частиц [4, 10].

С учетом изложенного, этот максимум обусловлен возникновением максимального количества электрогетерогенных контактов между положительно заряженными частицами гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и отрицательно заряженными частицами коллоидного железа. В обычном цементном камне стехиометрия реакций гидратации его минералов обуславливает соотношение кристаллогидратных и гелевых продуктов 0,25:0,75 [11], что в какой-то мере подтверждает правильность выводов о соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и наночастиц (КЧЖ), которое равно 0,58:1,3 или 0,29:0,65.

Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может образовывать также электрогетерогенные контакты с отрицательно заряженными частицами кремнегеля, которые вводились в экспериментальные образцы в различных количествах вместе с добавкой. Если это утверждение справедливо, прочность таких образцов должна зависеть от отношения количества CaO в измельчаемом песке к количеству добавки. На рис. 3 представлены графики такой зависимости.

Согласно графикам, такая зависимость действительно проявляется в виде корреляционных кривых с примерным максимумом при отношении количества CaO к количеству добавки равным 1,9, что с наибольшей вероятностью свидетельствует об образовании гидросиликатов кальция относительно невысокой основности. Однако, судя по невысокой степени корреляции, эти продукты гидратации не являются определяющими в прочности ВКС.

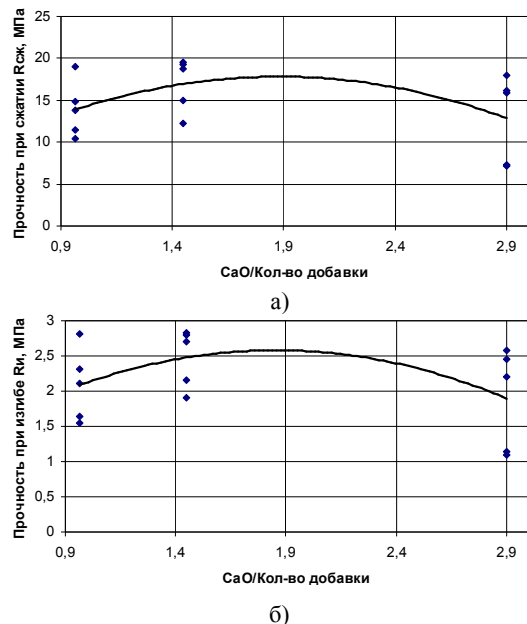


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа (а) и при изгибе $R_{изг}$, МПа (б), от отношения CaO / Кол-во добавки.

Существенное уменьшение прочности ВКС при отклонении от оптимальных отношений количества CaO к количеству добавки и особенно количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к КЧЖ, обусловлено возникновением непрочных электрогетерогенных контактов между одноименно-заряженными частицами кремнегеля и феррогеля или кристаллогидратными частицами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, между которыми действуют силы отталкивания диффузных двойных электрических слоев. Что приводит также к уменьшению концентрации прочных электрогетерогенных контактов.

Таким образом, экспериментальные исследования, проведенные на опытных образцах, подтвердили, что прочность ВКС-отливок обусловлена возникновением электрогетерогенных контактов между положительно-заряженными частицами кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и отрицательно заряженными частицами геля. При оптимальном соотношении между ними прочность достигает максимума. Частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются из известки CaO, содержащейся в измельчаемом песке, а гелевые частицы привносятся с добавкой, содержащей кремнегель и образуются при помоле в виде коллоидного железа (или гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$). В связи с их намного большим количеством, определяющее на прочность влияние оказывают ЭГК, образованные из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пивинский Ю. Е. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. – М. : Металлургия, 1990. – 269 с.
2. Череватова А. В. Строительные композиты на основе высококонцентрированных вяжущих систем : автореф. дис. ... докт. техн. наук / А. В. Череватова. – Белгород : БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – 44 с.
3. Передереев Н.Г. Стеновые строительные материалы на основе модифицированных ВКС кварцевого песка: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Г. Передереев. – Белгород : БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – 23 с.
4. Плугин А. Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дисс. ... докт. хим. наук / А. Н. Плугин. – Харьков : ХИИТ, 1989. – 282 с.
5. Хинт И. А. Основы производства силикальцита / И. А. Хинт. – М. : Госстройиздат, 1962. – 642 с.
6. Дамаскин В. Б. Электрохимия / В. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1987. – 295 с.
7. Золотов М. С. Размерный фактор наночастиц твердой фазы высококонцентрированной кварцевой суспензии / М. С. Золотов, Т. В. Рапина // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2008. – № 45. – С. 119-124.
8. Золотов М. С. Влияние концентрации наночастиц на физико-механические свойства ВКС-отливок / М. С. Золотов, Т. В. Рапина // Ресурсоєкономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. – Рівне : НУВГП, 2008. – № 16. Ч. 1. – С. 64-68.
9. Нанотехнология сверхизмельчения Башкирцева. – Режим доступа к публ.: www.nanotech.kz.
10. Дерягин Б. В. Теории устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов / Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау. – Журнал экспер. и теорет. физики. Т. 15. – 1945. – № 11. – С. 663.
11. Шейкин А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М. : Стройиздат, 1979. – 344 с.

УДК 666.97.035; 666.97.035.5.001.81

ІНДУКЦІЙНИЙ ПРОГРІВ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ
к.т.н. Попруга П.В. *, к.т.н., доцент Петрикова Є.М.**
Мацовка І.В.**

* Державне підприємство „Державний науково-дослідний інститут будівельних конструкцій”

** Київський національний університет будівництва і архітектури