

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

Лесовик В. С., чл.-корр. РААСН, д-р. техн. наук, проф.,

Володченко А. А., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БЕЗАВТОКЛАВНЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО СЫРЬЯ*

volodchenko@intbel.ru

Установлено, что на основе природного наноразмерного сырья, представленного песчано-глинистыми породами Курской магнитной аномалии можно получать атмосферостойкие безавтоклавные стеновые силикатные материалы с низкими энергозатратами. Морозостойкость составляет 15 циклов, что соответствует показателям рядового кирпича. В качестве вяжущего можно использовать молотую известь или известково-глино-песчаное вяжущее. Выбор вяжущего зависит от вещественного состава используемых песчано-глинистых пород.

Ключевые слова: песчано-глинистые породы, нанодисперсное сырье, известь, известково-песчано-глинистое вяжущее, тепловлажностная обработка, силикатные материалы, долговечность.

К приоритетному направлению развития экономики нашей страны относится жилищная программа. Решение этой программы связано с внедрением новых эффективных строительных материалов и изделий, к которым в полной мере можно отнести силикатные материалы, отличающиеся высокими эксплуатационными и технико-экономическими показателями. По традиционной технологии для производства автоклавных силикатных материалов используется кварцевый песок. В качестве сырья можно также использовать промышленные отходы, и, в частности, вскрышные песчано-глинистые породы, которые попадают в зону горных работ при добыче полезных ископаемых [1, 2]. Это сырье, обладающее свойствами природных наноразмерных частиц, ускоряет процесс взаимодействия порообразующих минералов с вяжущим компонентом не только при автоклавной обработке, но и в тепловлажностных условиях при атмосферном давлении, что позволяет получать безавтоклавные силикатные материалы с высокими физико-механическими характеристиками [3].

Одним из важных критериев качества силикатных материалов является их долговечность, которая определяется способностью материала сопротивляться комплексному действию атмосферных и других факторов в условиях эксплуатации. Несмотря на высокие технико-экономические показатели силикатных материалов, образом составом цементирующего соединения, а наличие в сырьевой смеси глинистых минералов может оказать отрицательное влияние прочность цементирующей связки, долговечность для таких материалов становится весьма актуальной.

Цель настоящей работы – изучение долговечности безавтоклавных силикатных материалов на основе природного наноразмерного сырья и получение эффективных стеновых строительных материалов по энергосберегающей технологии.

Для исследований в качестве природного наноразмерного сырья использовали песчано-глинистую породу региона Курской магнитной аномалии. Гранулометрический состав породы представлен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав породы

Содержание фракций, мас. %, размер сит, мм								
более	0,315–	0,20–	0,125–	0,10–	0,05–	0,04–	0,01–	менее
0,315	0,20	0,125	0,10	0,05	0,04	0,01	0,005	0,005
1,3	2,95	5,10	6,35	12,90	5,82	42,95	5,70	16,93

По гранулометрическому составу и числу пластичности (6) породу можно охарактеризовать как супесь пылеватую. По данным термо-

графического и рентгенографического анализа глинистая фракция породы представлена наноразмерными минералами: монтмориллонитом,

гидрослюдой, каолинитом и смешаннослойными образованиями.

В качестве известкового компонента использовали негашеную комовую известь ОАО «Стройматериалы» (г. Белгород). Активность извести составляла 78,3 мас. %, температура гашения 97,5 °С, время гашения – 4 мин 30 сек.

Образцы готовили методом полусухого прессования. Предварительно измельченную известь и супесь перемешивали в заданном соотношении, увлажняли необходимым количеством воды и выдерживали в герметичной камере до полного гашения извести. Сырьевые смеси готовили с содержанием извести 5, 8, 10, 12 и 15 мас. %. Формовочная влажность смеси составляла 10 %. Прессование проводили на лабораторном прессе ПСУ-10 при давлении 20 МПа.

Образцы подвергали гидротермальной обработке в пропарочной камере при температуре 90–95 °С по режиму 1,5+8+1,5 ч. Для полученных образцов определяли предел прочности при сжатии, среднюю плотность, водопоглощение, коэффициент размягчения. Для оценки влияния действия воды на прочностные свойства полученного материала образцы каждого состава выдерживали в течение 1 года в водопроводной воде. Каждые 2 месяца воду меняли. По истечении указанного времени образцы испытывали на прочность в водонасыщенном состоянии. Результаты экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Физико-механические характеристики образцов на основе супеси

Физико-механические характеристики	Содержание извести, мас. %				
	5	8	10	12	15
Предел прочности при сжатии, МПа	17,80	18,60	22,58	17,50	16,70
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа	14,00	14,4	18,35	17,46	15,73
Коэффициент размягчения	0,79	0,78	0,81	0,99	0,94
Средняя плотность, кг/м ³	1880	1855	1850	1815	1755
Водопоглощение, %	13,03	13,20	13,85	14,26	16,76
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов после года хранения в воде, МПа	22,10	25,24	28,10	34,71	29,45

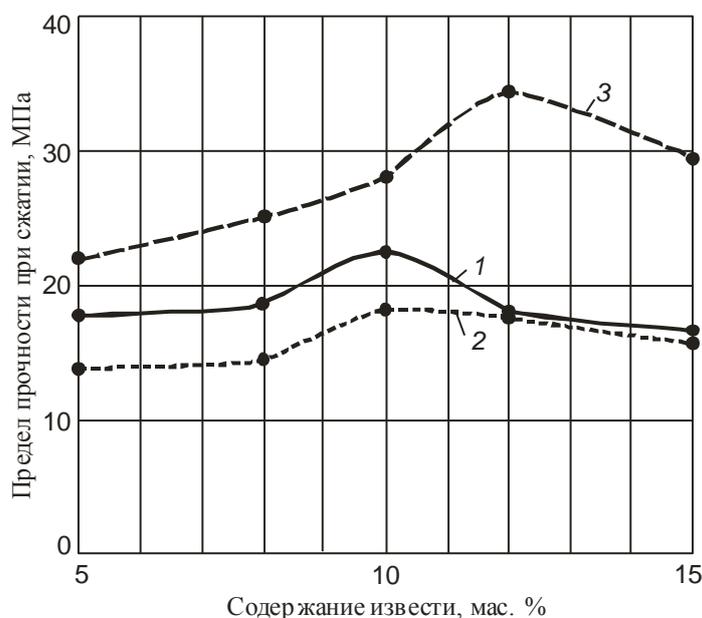
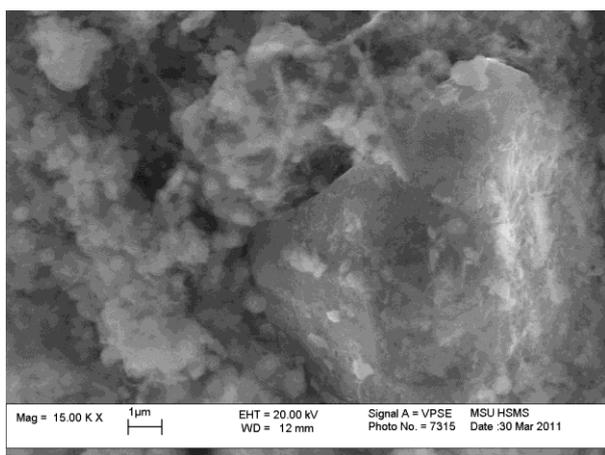


Рисунок 1. Предел прочности при сжатии образцов в зависимости от содержания извести: 1 – образцы после 2-х сут выдержки при комнатной температуре; 2 – водонасыщенные образцы; 3 – водонасыщенные образцы после года хранения в воде

Увеличение содержания извести с 5 до 10 мас. % повышает прочность образцов с 17,8 до 22,58 МПа (см. рис. 1, *кривая 1*). Увеличение содержания извести до 15 мас. % снижает прочность до 16,7 МПа. Максимальная прочность образцов в водонасыщенном состоянии (18,35 МПа) также соответствует содержанию извести 10 мас. % (см. рис. 1, *кривая 2*). Коэффициент размягчения составляет 0,78–0,99, что свидетельствует о высокой водостойкости полученного материала (см. табл. 2). Средняя плотность с увеличением содержания извести уменьшается с 1880 до 1755 кг/м³, водопоглощение увеличивается с 13,03 до 16,75 %.

Результаты испытаний водонасыщенных образцов, выдержанных 1 год в воде, показали значительное повышение прочности в сравнении с водонасыщенными образцами, которые не подвергались длительному хранению в воде (см. рис. 1, *кривая 3*). Максимальной прочности 34,71 МПа образцы достигают при содержании извести 12 мас. %. При этом прочность, в сравнении с образцами без длительного хранения в

а



воде повысилась в два раза (см. табл. 2). Это связано с тем, что породообразующие минералы породы и, в частности, ее наноразмерная составляющая обеспечивают синтез цементирующего соединения, обладающего гидравлическими свойствами.

На микрофотографии исходного образца (рис. 2, *а*), содержащего 10 мас. % извести, наблюдается скопление глобул размером до 0,5 мкм, которые связаны сеткой из слабокристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция. Глобулы, вероятно, представляют собой промежуточные соединения, образующиеся при синтезе новообразований из тонкодисперсной части породообразующих минералов песчано-глинистой породы, и, прежде всего глинистых минералов и извести. Новообразования покрывают также поверхность заполнителя. Здесь происходит формирование кристаллизационной структуры. Это обеспечивает полученному материалу высокую прочность и водостойкость.

б

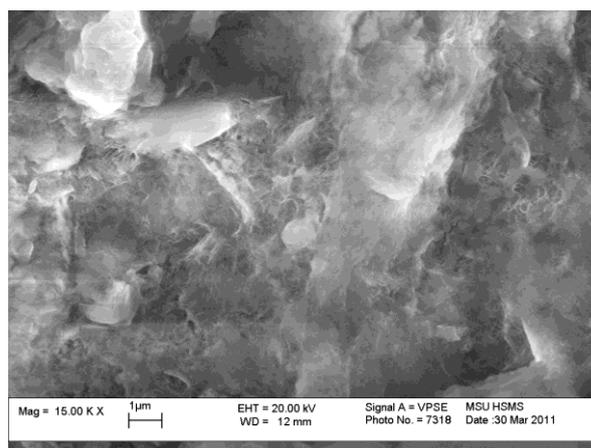


Рисунок 2. Микроструктура образцов на основе супеси с содержанием 10 мас. % извести, РЭМ:
а – исходный образец; б – после года хранения в воде

Микроструктура образца после года хранения в воде существенно отличается от исходного образца (см. рис. 2, *б*). Количество глобул становится значительно меньше. В тоже время увеличивается количество слабокристаллизованных гидросиликатов кальция, которые, образуя сплошную сетку, практически полностью заполняют поры, покрывают поверхность заполнителя и скрепляют между собой его зерна. Можно сделать вывод, что глобулы представляют собой промежуточные соединения, образующиеся при синтезе новообразований из тонкодисперсной части породообразующих минералов породы, и, прежде всего глинистой составляющей и извести. В водной среде во времени

процесс образования гидросиликатов кальция продолжается, что приводит к формированию более прочной микроструктуры цементирующего соединения. Кроме этого слабокристаллизованные гидросиликаты кальция представляют собой нестабильную фазу, способную во времени, и особенно в водной среде, подвергаться перекристаллизации, что также приводит к изменению структуры цементирующего соединения. Вероятно, эти процессы обеспечивают гидравлические свойства полученных силикатных материалов.

В представленных выше результатах экспериментов в качестве вяжущего использовалась молотая негашеная известь. С целью интенсификации

фикации синтеза новообразований в дальнейших экспериментах часть песчано-глинистой породы подвергалась совместному помолу с известью. Сырьевую смесь готовили путем смешивания полученного известково-песчано-глинистого вяжущего (ИПГВ) с исходной супесью. Общее содержание извести в сырьевой смеси составляло 10 мас. %. В экспериментах использовались составы с ИПГВ, в которых отношение извести к супеси составляло 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:2,5. Образцы формовали из сырьевых смесей влажностью 12 % при давлении 20 МПа. Образцы подвергали гидротермальной обработке в пропарочной камере при температуре

90–95 °С по режиму 1,5+8+1,5 ч. Для полученных образцов определяли предел прочности при сжатии, среднюю плотность, водопоглощение, коэффициент размягчения, морозостойкость, а также подвергали воздействию попеременного увлажнения и высушивания. Для этого образцы выдерживали в воде 4 ч и затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 4 ч. Образцы испытывали после 100 циклов переменного увлажнения и высушивания. Результаты экспериментов приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства силикатных материалов на основе ИПГВ

Физико-механические характеристики	Соотношение известь:супесь в вяжущем			
	1:1	1:1,5	1:2	2,5
Предел прочности при сжатии, МПа	18,90	19,60	20,02	20,20
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа	14,40	14,24	15,84	14,24
Коэффициент размягчения	0,76	0,73	0,79	0,71
Средняя плотность, кг/м ³	1890	1900	1910	1855
Водопоглощение, %	10,63	10,07	10,87	10,85
Предел прочности при сжатии после 100 циклов попеременного увлажнения и высушивания, МПа	28,20	30,28	34,17	32,85
Предел прочности при сжатии после 100 циклов попеременного увлажнения и высушивания в водонасыщенном состоянии, МПа	19,91	23,67	23,67	23,67
Коэффициент размягчения образцов после испытания на атмосферостойкость, %	0,71	0,78	0,70	0,73
Потеря прочности после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания, %	0,78	0,81	0,73	0,77

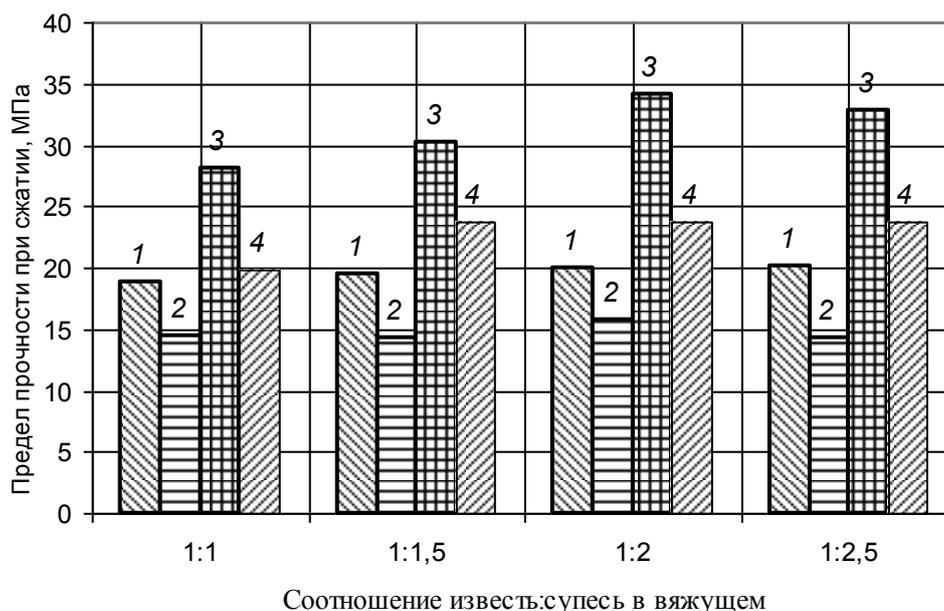


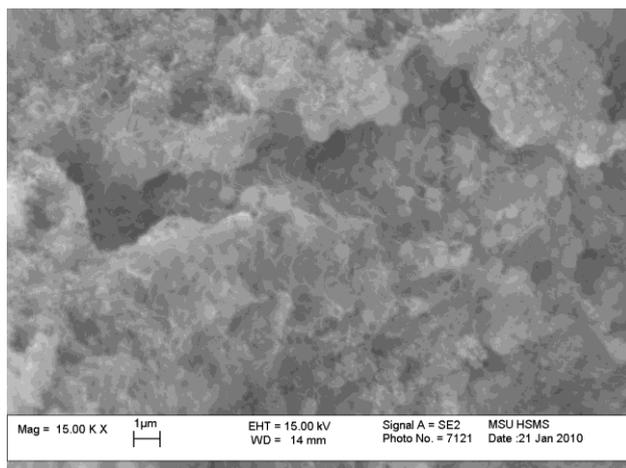
Рисунок 3. Предел прочности при сжатии образцов на основе ИПГВ в зависимости от состава вяжущего: 1 – после пропарки; 2 – водонасыщенные; 3 – после 100 циклов попеременного увлажнения и высушивания; 4 – после 100 циклов попеременного увлажнения и высушивания в водонасыщенном состоянии

Изменение соотношения извести к супеси с 1:1 до 1:2,5 приводит лишь к незначительному повышению прочности образцов с 18,9 до 20,2 МПа (см. табл. 3 и рис. 3). Необходимо отметить, что прочность образцов, для которых в качестве вяжущего использовалась только молотая известь, составляет 22,58 МПа (см. табл. 2). Можно сделать вывод, что использование в качестве вяжущего ИПГВ вместо молотой извести не повышает прочности изделий, а даже несколько снижает.

Можно предположить, что содержание минералов наноразмерного уровня в исходной супеси достаточно для формирования прочной микроструктуры цементирующего вещества и увеличение тонкодисперсной составляющей за счет дополнительного помола части породы приводит к формированию состава новообразований, снижающих прочностные показатели материала. При помолке супеси в сырьевой смеси увеличивается содержание тонкодисперсного кварца, за счет которого в условиях пропарки синтезируется больше слабокристаллизованных гидросиликатов кальция, т.е. увеличивается доля гелевидных новообразований. При этом вероятно, нарушается оптимальное соотношение между гелевидной и кристаллической составляющей, что и приводит к снижению прочности.

Средняя плотность образцов при изменении соотношения извести к супеси с 1:1 до 1:2 увеличиваться с 1890 до 1910 кг/м³ и далее снижается до 1855 кг/м³. Причем, для всех этих составов средняя плотность выше, чем для образцов,

а



в которых в качестве вяжущего использовалась молотая известь (см. табл. 2 и 3). Соответственно, за счет увеличения плотности упаковки материала снижается водопоглощение. Значения коэффициента размягчения (0,71–0,79) свидетельствуют о хорошей водостойкости полученных образцов (см. табл. 3).

Испытания на морозостойкость показали, что полученные силикатные материалы выдерживают 15 циклов попеременного замораживания-оттаивания. По такому показателю морозостойкости силикатные кирпичи соответствуют рядовым.

После испытания на попеременное увлажнение-высушивание прочность образцов существенно возросла (см. табл. 3 и рис. 3). Повышение прочности составило от 49,2 % (для состава ИПГВ 1:1) до 87,7 % (для состава ИПГВ 1:2). Следовательно, оптимальное соотношение извести к супеси в вяжущем составляет 1:2. Коэффициент размягчения образцов после испытания на попеременное увлажнение-высушивание составил 0,73–0,81.

Микроструктура образцов с составом ИПГВ 1:1 была изучена с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 4). Новообразования представлены слабокристаллизованными низкоосновными гидросиликатами кальция, образующими сплошную сетку, которая покрывает поверхность заполнителя и скрепляет между собой его зерна. В узлах поверхности сетки наблюдаются глобулы (см. рис. 4, а).

б

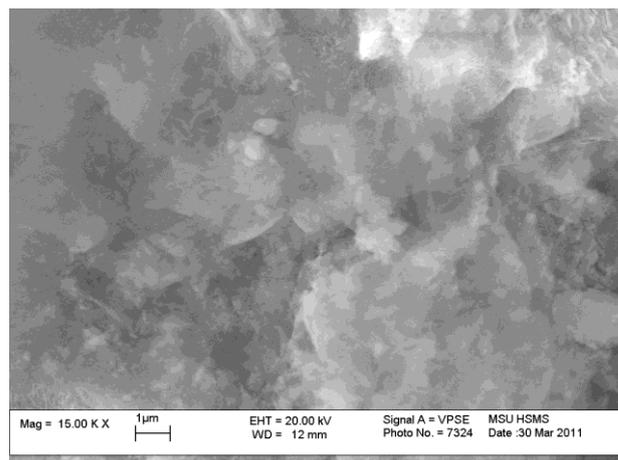


Рисунок 4. Микроструктура образца на основе ИПГВ состава 1:1, РЭМ:
а – исходный образец; б – после 100 циклов попеременного увлажнения и высушивания

Большое количество наблюдаемой гелевидной фазы подтверждает высказанное выше предположение о снижении прочности образцов на основе ИПГВ за счет нарушения оптимально-

го соотношения между гелевидной и кристаллической составляющей в составе цементирующего соединения.

Микроструктура образца после 100 циклов попеременного увлажнения и высушивания существенно изменяется (см. рис. 4, б). Глобулы в структуре новообразований практически отсутствуют. Появляются участки с плотными образованиями, пространство между которыми заполнено сеткой слабокристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция. Структура цементирующего соединения становится более плотной.

Можно сделать вывод, что повышение прочности композитов после попеременного увлажнения и высушивания связано с гидравлическими свойствами полученного материала. Очевидно, при нахождении образцов в воде дальнейшая гидратация и перекристаллизация новообразований оказывает большее влияние на повышение прочности материала, чем разрушающее действие при попеременном увлажнении и высушивании.

Таким образом, на основе изучаемого сырья можно получать атмосферостойкие безавтоклавные силикатные материалы, прочность которых в процессе эксплуатации может даже повышаться за счет гидравлических свойств цементирующего соединения. Морозостойкость составляет 15 циклов, что соответствует показателям рядового кирпича. Использование в качестве вяжущего ИПГВ вместо молотой извести несколько снижает прочностные показатели силикатных материалов. Оптимальное соотношение извести к супеси в вяжущем составляет 1:2. Выбор в качестве вяжущего молотой извести

или ИПГВ для получения высоких прочностных показателей силикатных материалов будет зависеть, вероятно, от вещественного состава используемых песчано-глинистых пород.

**Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы и АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы" на 2009-2010 год.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик, В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород [Текст] / В.С. Лесовик. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 526 с.
2. Лесовик, В.С. Снижение материалоемкости автоклавных материалов [Текст] / В.С. Лесовик, А.Н. Володченко // Здоровье населения – стратегия развития среды жизнедеятельности: в 2 т.: сб. ст. к Общему собранию РААСН / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – Т. 2. – С. 242–251. – ISBN 978-5-361-00067-8.
3. Лесовик, В.С. Влияние наноразмерного сырья на процессы структурообразования в силикатных системах [Текст] / В.С. Лесовик, В.В. Строкова, А.А. Володченко // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова», 2010. – № 1. – С. 13–17. – ISSN 2071-7318.