

УДК 6-022.532

В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук, И.В. ЖЕРНОВСКИЙ, канд. геол.-мин. наук, Ю.Н. ОГУРЦОВА, инженер (s-nsm@mail.ru), А.В. МАКСАКОВ, инженер, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

V.V. STROKOVA, Doctor of Technical Sciences, I.V. ZHERNOVSKY, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Y.N. OGURTSOVA, engineer, A.V. MAKSAKOV, engineer, Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov

Особенности проектирования строительных композитов на основе гранулированного наноструктурирующего заполнителя

Peculiarities of design of construction materials involving granular nanostructured aggregate

Разработка и проектирование строительных композитов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками производится с учетом максимального количества факторов, способных оказывать влияние на энергоэффективность производства, его экологичность на всех основных стадиях получения изделий и конструкций, от добычи сырья до эксплуатации. Одним из вариантов решения данных задач является разработка и применение легкого бетона с высокими прочностными характеристиками при рациональных показателях теплопроводности и водонепроницаемости на основе гранулированного наноструктурирующего заполнителя пролонгированного действия (ГНЗ) с использованием кремнеземного сырья различного генетического типа.

Первый этап создания современного строительного композита – выбор и оценка сырья. Первоначально

Development and design of construction composites with the improved physical – and-mechanical and operational characteristics is made taking into account the maximum quantity of the factors, capable to have impact on energy efficiency of production process, its environmental friendliness at all main stages of production products and structures: from extraction of raw materials to their introduction in technological process. One of ways of the solution of these problems is development and application of light concrete with high strength characteristics at rational indicators of heat conductivity and water permeability on the basis of the granulated nanostructuring aggregate of the long-time action (GNA) with use of silica raw materials of varying genetic type.

The first stage of design of a modern construction composite is a choice and a raw materials assessment. Originally classification of silica raw materials by origin was developed (Fig. 1).



Рис. 1. Классификация природного и техногенного сырья, используемого для получения ГНЗ

Fig. 1. Classification of natural and industrial raw materials using in GNA production

была разработана классификация кремнеземного сырья по происхождению (рис. 1).

Каждый из перечисленных материалов в зависимости от условий, времени и места образования (генезиса) содержит определенное количество аморфного кремнезема, что определяет степень эффективности его использования для производства ГНЗ. Фазовый состав кремнеземного сырья играет ключевую роль в формировании свойств строительных композитов на основе ГНЗ.

На основе принципа действия ГНЗ, заключающегося в выщелачивании аморфного кремнезема и формировании раствора полисиликатов с последующей его миграцией через оболочку ГНЗ в толщу бетона [1], перспективным является природное и техногенное кремнеземное сырье, содержащее аморфизованное вещество.

В качестве основного критерия оценки кремнеземного сырья был принят коэффициент активности, который выражает способность содержащегося в составе исходного сырья аморфного SiO_2 вступать при определенной температуре в реакцию с раствором гидроксида щелочного металла с образованием растворимых полисиликатов. В частности, осадочные хемо- и биогенные кремнеземные породы с низкой степенью диагенетических преобразований, представленные в своей основе СТ-опалами (низкотемпературные наноразмерные модификации тридимита и кристобалита), – диатомит, трепел и опока характеризуются наиболее высокой активностью. Кремневые осадки и аморфные силициты из всего многообразия горных пород, отличающихся условиями генезиса, считаются особенно энергонасыщенными. Подобное сырье подготовлено геологическими процессами для технологий, синтез новообразований которых предусматривает дезинтеграцию, растворение и плавление кремнеземсодержащих пород [2].

На этапе установления критериев выбора сырья происходит постепенное пересечение первого этапа со вторым, на котором определяются условия и режимы обработки материалов. Ведь помимо присутствия высокотемпературных модификаций кварца, важным фактором снижения активности кремнеземного сырья считается присутствие значительных концентраций кристаллизованного кремнезема. Следует отметить, что на втором этапе данный фактор может быть исключен.

На втором этапе важно получить ряд граничных условий, которые будут являться необходимыми и достаточными при проектировании составов и технологии получения ГНЗ.

Активация ГНЗ, представляющая собой взаимодействие в ядре между кремнеземной породой и гидроксидом натрия с образованием водорастворимых силикатов натрия, проникающих в бетонную матрицу, может происходить как в условиях тепловлажностной обработки (ТВО) композита, так и в гидротермальных условиях. В этом и есть взаимосвязь первого и второго этапов. Выбор сырья может опираться на выбор условия твердения бетона и наоборот.

С целью экономии энергозатрат на стадии твердения бетона и выбора оптимального режима важно учесть время термической обработки кремнеземного сырья как компонента ГНЗ.

В качестве сырьевых материалов использовали активные кремнеземные породы: опока Алексеевского месторождения (Мордовия); трепел месторождения Стальное (Беларусь). Для сравнения был использован гидроксид кремния как модельная система.

Определение зависимости количества прореагировавшего вещества кремнеземного компонента от вре-

Each of the listed materials depending on conditions, time and a place of formation (genesis) contains a certain amount of amorphous silicon dioxide that defines degree of efficiency of its use for production of GNA. The phase composition of silica raw materials plays a key role in formation of properties of construction composites on the basis of GNA.

From the principle of action of GNA consisting in leaching amorphous silica and formation polysilicate solutions followed by their migration through GNA cover into deep of concrete [1], perspective natural and industrial silica raw is the amorphous substance.

A chemical activity coefficient was accepted as the basic criteria for estimation of silica raw that shows capability of amorphous SiO_2 consisting in the raw composition to react at a certain temperature to alkali hydroxide solution with formation of soluble polysilicates. In particular, sedimentary chemo- and biogenic silica rocks with low degree of diagenetic transformations, presented in it base by ST-opals (low-temperature nanosized modification of tridymite and chrysolite) – a diatomite, tripolite and opoka which characterize with more high chemical activity.

Silica sediments and amorphous silicites from all varieties of rocks differed in genesis conditions can be attributed to extra energy-saturated ones. Such raw is “prepared” by geological processes for the technologies which include disintegration, solution and melting of silica-based raw materials [2].

On the stage of criteria determination for selection of raw materials it can be observed gradual crossing of the first and the second stages, when terms and processing conditions of materials are settled. Since, beside of existing of high-temperature modifications, one more key factor to reduce a chemical activity of silica raw is availability of high percentage of crystallized silica. It should be noted, however, that the given factor can be excluded at second the stage.

At the second stage, it is important to obtain a set of edge conditions, which will be necessary and sufficient when mix design and production process of GNA.

GNA activation that is interaction into a core between silica mineral and Na hydroxide, where water-insoluble Na silicates are the products of the reaction that diffuse into concrete matrix. The reaction is able to be proceeded both at heat treatment of composite and hydrothermal conditions. That is the correlation of the first and the second stages. In other words, raw material selection is supported by curing conditions of concrete and vice versa.

To reduce energy costs on the stage of concrete preparation as well as when optimization of this process it is necessary to take into account a heat treating period of the silica material as a GNA component.

As raws herein were used following silica materials: opoka supplied by Alekssevskoe deposite Republic of Mordovia);

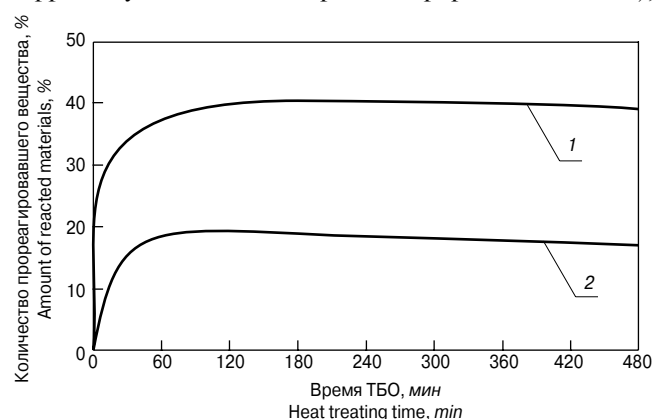


Рис. 2. Зависимость количества прореагировавшего вещества от времени ТВО: 1 – опока (Респ. Мордовия); 2 – трепел (Респ. Беларусь)

Fig. 2. Dependence of amount of reacted substance on heat treating time: 1 – Opoka (Republic of Mordovia); 2 – Tripolite (Republic of Belarus)

Свойства мелкозернистого бетона в зависимости от состава ГНЗ
 Fine grained concrete characteristics in dependent on GNA composition

Кремнеземное сырье Silica raw materials	Свойства мелкозернистого бетона на ГНЗ Fine grained concrete characteristics involving GNA			
	Средняя плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Предел прочности при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	Водопоглощение, % Water demand, %	Теплопроводность, Вт/(м·К) Heat conductivity, Wt/(m·K)
Опока (Мордовия) Орока (Republic of Mordovia)	1735	7,29	10,1	0,38
Трепел (Брянская обл.) Tripolite (Bryansk district)	1715	7,02	10,23	0,32

мени тепловлажностной обработки показало (рис. 2), что уже через 30 мин ТВО при 90°C в присутствии 30% щелочи от массы сухого вещества, около 80% активного кремнезема, входящего в состав кремнеземного сырья, растворяется, а пик наблюдается через 1,5–2 ч. При 8 ч ТВО в ядре ГНЗ в модельной системе возникает полимеризация образовавшихся полисиликатов из-за перенасыщения, поскольку кремнезем оседает на частицах непрореагировавшего вещества, т. е. происходит реструктуризация жидкости – частичное осаждение кремнегеля. В случае обработки бетона с ГНЗ количество раствора полисиликатов натрия выделяется больше вследствие того, что происходит непрерывная миграция растворившегося вещества в цементную матрицу. Таким образом, полная пропитка бетонной матрицы возможна за 2–3 ч с момента активации ГНЗ.

Таким образом, использование ГНЗ для получения бетона не требует дополнительной термической обработки ни на одной из стадий.

Третий этап – качественная и количественная оценка влияния состава и свойств заполнителей на эффективность их действия в легких бетонах с учетом генетических особенностей кремнеземного сырья.

Рассмотрим механизм модификации цементно-песчаной матрицы бетона продуктами реакции ядра ГНЗ. При тепловлажностной обработке бетона в процессе миграции полисиликатов натрия при участии жидкой фазы в цементно-песчаную матрицу, являющуюся перколяционным кластером, происходит эпикристаллизационное модифицирование цементного камня по механизму инфильтрационного кремнещелочного метасоматоза. Под эпикристаллизационным модифицированием в строительных материалах на основе неорганических вяжущих понимается инфильтрационное метасоматическое преобразование активированными функциональными (протогенетическими) минеральными системами кристаллической матрицы материала с целью образования новых парагенезисов или преобразования поверхностей минеральных индивидуальных [3]. Эпикристаллизационное модифицирование цементного камня ГНЗ пролонгированного действия приводит: к инкапсуляции минеральных частиц цементного камня и мелкого заполнителя гидрофобизирующим слоем функциональных эпигенетических 2D-наносистем натросилита, обеспечивающей возникновение новых, в частности гидрофобных, свойств материала; к монолитизации структуры мелкозернистого бетона при перколяции растворенного вещества, что ведет к снижению микропористости цементно-песчаной матрицы и, как следствие, к увеличению прочности и водостойкости мелкозернистого бетона в целом [4].

В связи с этим ключевым фактором, влияющим на свойства конечного материала, является степень пропитки матрицы образующимся раствором, которая, в

tripolite is from Stal'noe deposit (Belarus). For comparison Silica hydroxide was used as a model system.

Determination of dependence of quantity of the reacted substance of a silica component on time of heat treating process (Fig. 2) showed that after 30 min of the treating at 90°C in 30% of alkaline medium (by weight), about 80% of the active silicon dioxide is dissolved, and the extreme value is observed after 1,5–2 h in relation to genetic type of the raw. After 8 h heat treating in a core of GNA in model system, there is a polymerization of the formed polysilicates because of oversaturation, as silicon dioxide precipitates on particles of not reacted substance, i.e. there is a liquid restructuring – partial sedimentation of silica gel. In case of concrete treating involving GNA, more amount of solution of Na polysilicates is evolved. In result of it there is a continuous migration of the dissolved substance into a cement matrix. Thus, full treatment of a concrete matrix is possible for 2–3 h from the moment of GNA activation.

Thus, when using of GNA, additional heat treatment for producing concrete on one of stages is not required.

The third stage – a quality and quantitative estimation of influence of structure and properties of aggregates on efficiency of their action in light concrete taking into account genetic features of silica raw materials.

Let us consider the mechanism of modification of a cement and sand matrix of concrete with products of reaction of a GNA core. At heat treating process of concrete in when migration of Na polysilicates, with the participation of a liquid phase in the cement and sand matrix being a percolating cluster, there is an epicrystalline modification of a cement stone with the mechanism of infiltration silica-alkaline metasomatism. Epicrystalline modification in construction materials on the basis of the inorganic binders can be considered as infiltration metasomatic transformation by the activated functional (protogenetic) mineral systems of a crystal matrix of a material for the purpose of formation of new paragenesis or transformation of surfaces of mineral individuals [3]. Epicrystalline modification of a cement stone of GNA of the prolonged action gives: to encapsulation of mineral particles of a cement stone and fine aggregate with a hydrophobic layer of functional epigenetic 2D – nanosystems of natrosilite, providing appearance of new, in particular, hydrophobic properties of a material; monolitization of structure of fine-grained concrete at a percolation of the dissolved substance that leads to decrease in microporosity of a cement and sand matrix, and as a result, to increase in strength and water resistance of fine-grained concrete as a whole [4].

In this regard, the key factor that influences properties of a final material is extent of penetration a matrix with a solution formed which, in turn, depends on chemical activity of raw materials, quantity of GNA in a raw mix and diameter of granules of GNZ.

For the purpose of increase of extent of penetration of a concrete matrix and, as a result, of its strength, research of influence of pre-curing time of concrete before heat treating (on model systems) is carried out. Some portion of concrete

свою очередь, зависит от активности сырьевых материалов, количества ГНЗ в сырьевой смеси и диаметра гранул ГНЗ.

С целью повышения степени пропитки бетонной матрицы и, как следствие, прочности последней проведено исследование влияния времени предварительной выдержки бетона перед ТВО (на модельных системах). Часть бетонных образцов выдерживалась в нормальных условиях, а вторая часть – в растворе полисиликатов натрия. Образцы двух видов отправляли на ТВО после выдержки в течение 10, 24, 48 и 72 ч. Результаты (рис. 3) свидетельствуют, что положительное влияние пропитки растворами полисиликатов натрия на прочность бетонной матрицы наблюдается в образцах, предварительно выдержанных 10, 24, 48 ч. Однако оптимальное и достаточное время предварительной выдержки бетона составляет 10 и 48 ч, так как в этих образцах наблюдался прирост прочности в сравнении с обычным бетоном.

Полученные результаты исследования кремнеземного сырья и технологических параметров обработки бетонов на основе ГНЗ позволили разработать составы легких бетонов (см. таблицу), соотношение компонентов в которых составляло: цемент:песок = 1:3; количество ГНЗ – 50 об. %.

Увеличение физико-механических свойств бетона в данном случае обусловлено множеством факторов, из которых наиболее существенными являются: снижение пористости материала за счет наполнения микропор и капилляров матрицы новообразованиями на основе силикатов натрия; исправление (залечивание) дефектов структуры цементно-песчаной матрицы и, вследствие этого снижение концентрации напряжений; увеличение адгезии частиц мелкого заполнителя к цементному камню; наличие пленки натросилита на поверхности порового пространства бетона, снижающей возможность образования микротрещин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1702, программа стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

Ключевые слова: кремнеземное сырье, гранулированный наноструктурирующий заполнитель, легкий бетон.

Список литературы

1. Строчкова В.В., Соловьева Л.Н., Максаков А.В., Огурцова Ю.Н. Механизм структурообразования строительных композитов с гранулированным наноструктурирующим заполнителем пролонгированного действия // Строительные материалы. 2011. № 9. С. 64–65.
2. Лесовик В.С. Геоника. Предмет и задачи. Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 213 с.
3. Жерновский И.В., Строчкова В.В. Некоторые вопросы понятийного аппарата наносистемного строительного материаловедения // Строительные материалы. 2012. № 3. С. 8–10.
4. Строчкова В.В., Жерновский И.В., Максаков А.В., Огурцова Ю.Н., Соловьева Л.Н. Последовательность процессов формирования цементно-песчаной матрицы бетона при использовании гранулированного наноструктурирующего заполнителя // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/106-7874>. (дата обращения 24.12.2012).

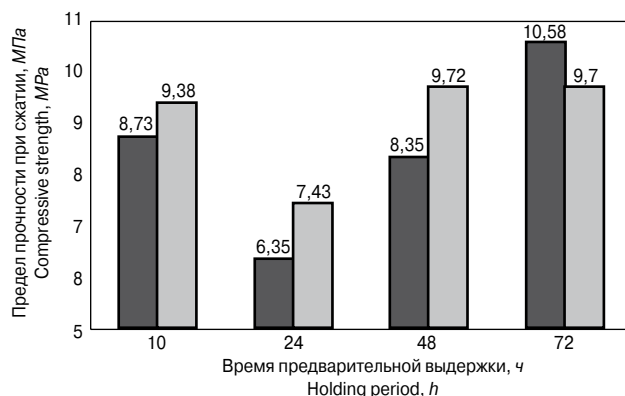


Рис. 3. Зависимость прочности цементной матрицы от времени предварительной выдержки: ■ – бетон; □ – обработанный бетон

Fig. 3. Dependence of strength of a cement matrix on time of pre-curing time: ■ – concrete; □ – treated concrete

samples was cured at normal conditions, and the other portion was plunged in solution of Na polysilicates. Samples of the two types were placed in heat treating chamber after pre-curing period for 10, 24, 48 and 72 h. The results obtained (fig. 3) shows that positive affect of treating with solutions of Na polysilicates to strength of a concrete matrix is observed in the samples which were pre-cured for 10, 24, 48 h. However, optimum and sufficient time of pre-curing of concrete takes 10 and 48 h as in these samples more high strength values was observed in comparison with usual concrete.

The obtained research results of silica raw materials and technological parameters of treating of concrete on the basis of GNA allowed to develop light concrete mixes (see table) that the ratio is cement : sand = 1:3, amount of GNA is 50% (by volume).

Improving in physical and mechanical properties of concrete in this case is caused by a set of factors from which the most essential are: decrease in porosity of a material by filling of micropores and matrix capillaries with new formations on the basis of Na silicates; «healing» of defects in structure of «cement-sand» matrix and, as a consequence, reducing of stress factor; increase in adhesion between fine aggregate particles and a cement stone; forming of natrosilite's film on a porous surface of the concrete, reducing, therefore, possibility of microcracks propagation [4].

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant № 14.132.21.1702), Strategic development program of Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov.

Keywords: silica raw material, granulated nanostructuring aggregate, light-weight concrete.

References

1. Strokova V.V Solovieva L.N., Maksakov A.V., Ogurtsova Y.N. Mechanism of structure formation of construction composites with granular nano-structured aggregate. (2011), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (9), Pp. 64–65.
2. Lesovik V.S. Geonics. Objects and tasks // Belgorod: Published in BSTU. 2012. Pp. 213.
3. Zhernovskiy I.V., Strokova V.V. Some aspects of conceptual framework of nanosystems in construction material science. (2012), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (3), Pp. 8–10.
4. Strokova V.V., Zhernovskiy I.V., Maksakov A.V., Ogurtsova Y.N., Solovieva L.N. Sequence of processes in formation of a cement-sand matrix concrete involving granulated nanostructuring aggregate // Modern problems of science and education. 2012. № 6; URL: <http://www.science-education.ru/106-7874> (accepted: 24.12.2012).