

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ
ЗАПОРІЗЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Кафедра промислового та цивільного будівництва

Кваліфікаційна робота/проект

другий магістерський рівень
(рівень вищої освіти)

на тему: Пінобетони на основі композиційних в'язучих

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1922-пцб-1
спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми промислове і цивільне будівництво
(код і назва освітньої програми)

Ларін Кирило Романович

(прізвище та ініціали)

Керівник Шокарєв Є.О.

посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали

Рецензент проф., д.т.н. Банах В.А.

посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали

Запоріжжя
2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
 ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
 Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

Кафедра Промислового та цивільного будівництва
 Рівень вищої освіти другий магістрський рівень
(другий (магістерський) рівень)
 Спеціальність 192 "Будівництво та цивільна інженерія"
(шифр і назва)
 Освітньо-професійна програма "Промислове і цивільне будівництво"
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Завідувач кафедри ПЦБ
проф. Арутюнян І.А.
 « _____ » _____ 20__ року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Ларін Кирило Романович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту): Пінобетони на основі композиційних в'язучих

керівник роботи Шокарєв Є.О., к.т.н.
(прізвище, ім'я по батькові, науковий ступень, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від " 01 " 05 2023 року № 637 – с







2. Строк подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи Пінобетони та складові бетонних сумішей

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1. Аналіз сучасних підходів підвищення ефективності пінобетонів. 2. Вибір складових для виготовлення безавтоклавних пінобетонів. 3. Склад і властивості пінобетону з використанням комплексу мінеральних модифікаторів

4. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) 8 листів

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	Шокарев С.О., к.т.н.		
Розділ 2	Шокарев С.О., к.т.н.		
Розділ 3	Шокарев С.О., к.т.н.		

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1.	Аналіз сучасних підходів підвищення ефективності пінобетонів		
2.	Вибір складових для виготовлення безавтоклавних пінобетонів		
3.	Склад і властивості пінобетону з використанням комплексу мінеральних модифікаторів		

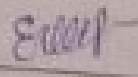
Студент


 (підпис)

Ларін К.Р.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи/проекту


 (підпис)

Шокарев С.О.

(прізвище та ініціали)

Нормоконтроль пройдено
Нормоконтролер

 (підпис)

Данкевич Н.О.

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Ларін Кирило Романович. Пінобетони на основі композиційних в'язучих.

Кваліфікаційна випускна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія, науковий керівник К.М. Мішук. Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету, кафедра промислового та цивільного будівництва, 2023.

В даний час пінобетон є одним з ефективних будівельних матеріалів. Це обумовлено комплексом його поліпшених тепло- та механофізичних властивостей, високою продуктивністю будівельно-монтажних робіт при його використанні. Але у виробництві та використанні пінобетонів існує декілька недоліків, що обмежують застосування його як конструкційно-теплоізоляційний матеріал, до основних можна віднести низькі показники міцності і високі усадочні деформації, що пов'язано з природою формування структури пінобетону. Для поліпшення цих недоліків необхідно розробити спеціальні композиційні в'язучі. Застосування спеціальних композиційних в'язучих нового покоління, в основу проектування яких закладено принципи, що полягають у цілеспрямованому управлінні технологією на всіх її етапах: у використанні активних мінеральних добавок, розробці оптимальних складів, застосуванні хімічних модифікаторів, використанні механохімічної активації компонентів, а також рахунок інтенсифікації процесів порізації та твердіння, дозволить значно покращити фізико-механічні та експлуатаційні характеристики пінобетону.

Найбільш поширеним в'язучим в світі є портландцемент. Але отримання композиційних в'язучих нового покоління супроводжується використанням складних складів компонентів з метою отримання високоякісних бетонів різного функціонального призначення з покращеними, а іноді й з новими властивостями та заздалегідь заданою структурою.

В основу проектування сучасних композиційних в'язучих для ніздрюватих пінобетонів закладені принципи, такі як ціленаправлене управління технологією на всіх етапах, використання активних мінеральних добавок, підбір оптимальних складів включаючи модифікатори, збільшення інтенсивності поризації, що дозволяє отримувати композити підвищеної міцності з покращеними техніко-експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: неавтоклавний пінобетон, кремнеземиста складова, портландцемент, структура, матриця.

ABSTRACT

Larin Kirilo Romanovich. Foam concrete based on composite binders.

Qualified graduation work to achieve a higher level of master's degree in the specialty 192 Life and civil engineering, scientific ceramics specialist K.M. Mishuk. Engineering Basic Science Institute named after. Yu.M. Proceedings of the Zaporizhzhya National University, Department of Industrial and Civil Life, 2023.

At present, foam concrete is one of the most effective living materials. This is due to a complex of high heat, mechanophysical powers, and high productivity of building and installation work during this period. However, the high-quality and high-quality foam concretes have a number of short sections that separate the solidification of the material as a structural-thermal-insulating material, low indicators of value can be added to the main ones and high shrinkage deformations, which is associated with the nature of the molded structure of foam concrete. The production of special compositions of astringents of a new generation, the design of which is based on the principles that apply to purposefully controlled technology at all stages: the selection of active mineral additives, the development of optimal storage iv, frozen chemical modifiers, selective mechanochemical activation of components, as well as intensification levels through the process of porosization and hardening, it is possible to significantly improve the physical.

The broadest binder in the world is Portland cement. In addition to the removal of composite binders of a new generation, it is accompanied by the removal of high-viscosity concretes of various functional purposes with reductions, and sometimes with new authorities and beyond. given structure.

The design of current composite binders for non-drying foam concretes is based on principles such as targeted control of technology at all stages, the use of active mineral additives, selection of optimal warehouses, including a modifier that increases the intensity of porization, which allows you to select composites of advanced value with improved technical and operational characteristics .

Key words: non-autoclaved foam concrete, warehouse silica, Portland cement, structure, matrix.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПІДХОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПІНОБЕТОНІВ.....	8
1.1 Аналіз ефективності використання ніздрюватих бетонів в будівництві.....	8
1.2 Аналіз сучасних підходів підвищення деформативної стійкості неавтоклавного пінобетону.....	16
1.3 Аналіз сучасних підходів підвищення властивостей неавтоклавного пінобетону фібровими наповнювачами.....	21
1.4 Аналіз сучасних підходів підвищення властивостей неавтоклавного пінобетону з використанням портландцементу та сульфатів кальцію.....	30
2 ВИБІР СКЛАДОВИХ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БЕЗАВТОКЛАВНИХ ПІНОБЕТОНІВ.....	35
2.1 В'язучі речовини для виготовлення ніздрюватих бетонів.....	35
2.2 Наповнювачі і добавки для ніздрюватих бетонів.....	40
2.3. Кремнеземисті компоненти для виготовлення ніздрюватих бетонів	42
2.4 Використання пороутворювачів в технологіях ніздрюватих бетонів.....	48
2.5 Мікроармування ніздрюватих бетонів.....	58
2.6 Особливості структуроутворення у системі «цемент – кварцова суспензія – ангідрит – активатор».....	61
3 СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ПІНОБЕТОНУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСУ МІНЕРАЛЬНИХ МОДИФІКАТОРІВ	67
3.1 Властивості дисперсної фібри як компонента пористої суміші.....	68
3.2 Особливості систем мінеральних пін.....	76
3.3 Вплив фібрового волокна на властивості матриці пінобетону.....	85
3.4 Особливості структури пінобетону з добавками мінеральних модифікаторів.....	93
ВИСНОВКИ.....	99
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	101

ВСТУП

Актуальність теми. Проблеми оптимізації будівництва та поліпшення теплотехнічних характеристик будівель і споруд потребує нових енергоефективних будівельних матеріалів. До таких відносяться неавтоклавний пінобетон. Але, не дивлячись на високі теплофізичні показники неавтоклавного пінобетону, отримання його з поліпшеною структурою та міцністю є актуальною проблемою.

Отримання високих показників якості ніздрюватого матеріалу можна добитися комплексною модифікацією суміші за рахунок використання активних мінеральних компонентів, які збільшують стабільність ніздрюватої суміші та підвищують фізико-механічні показники якості готового матеріалу.

Позитивні характеристики роблять пінобетон технічно та економічно кращим будівельним матеріалом як у житловому, так і промисловому будівництві. Конструктивні та будівельні властивості дозволяють зводити з них стінові конструкції, а також перекриття та покриття. Економічна ефективність будівництва з пінобетону забезпечується за рахунок скорочення термінів зведення будівель, економії матеріалів при зменшенні товщини стін, відсутності потреби вантажопідіймальних кранів, отримання поверхні високої якості, а також за рахунок зниження поточних експлуатаційних витрат на обігрів житла за весь період його експлуатації. Дані характеристики дозволяють зробити висновок про перспективності застосування пінобетону для вирішення проблем у будівельній галузі.

Метою роботи є аналіз отримання неавтоклавного пінобетону з комплексом мінеральних модифікаторів для підвищення експлуатаційних властивостей при зниженні витрат цементу.

Виходячи із зазначеної мети поставлені наступні **задачі**:

1. Аналіз використання композицій з мінеральних дисперсних та волокнистих компонентів як модифікаторів пінобетонів;
2. Виявлення особливостей структуроутворення при твердінні

в'язуючого з комплексом модифікаторів як матриці ніздрюватого композиту;

3. Виявлення механізмів стабілізації піни з комплексом модифікаторів;

4. Підбір складів та вивчення властивостей теплоізоляційного неавтоклавного пінобетону з комплексом мінеральних модифікаторів.

Об'єктом дослідження є теплоізоляційний ніздрюватий пінобетон з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Предметом дослідження є раціонально підібраний склад суміші ніздрюватого неавтоклавного пінобетону з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Методи дослідження. Методи дослідження основані на аналізі системи «склад-структура-властивості», узагальненні, порівнянні, експерименті, методах системного підходу.

Апробація. Магістерська робота була представлена на III Всеукраїнській науково-практичній конференції за участю молодих науковців «Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України».

Структура і об'єм магістерської роботи. Робота складається із введення, трьох розділів, висновків, загальних висновків та пропозицій, списку використаних джерел. Основною темою текст викладено на 103 сторінках, з них 15 малюнків, 12 таблиці, та містить списки літератури зі найменування 18 праць вітчизняних та зарубіжних авторів.

1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПІДХОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПІНОБЕТОНІВ

1.1 Аналіз ефективності використання ніздрюватих бетонів в будівництві

Будівництво є однією з ключових і найбільш динамічних галузей, що розвиваються, багато в чому визначає шляхи вирішення соціальних, економічних та технічних завдань розвитку економіки України.

Важливою умовою досягнення поставленої мети є підвищення ефективності будівництва за рахунок впровадження інноваційних технологій та матеріалів [1, 2]. При розробці та вдосконаленні будівельних матеріалів слід враховувати такі фактори: обмежений обсяг ресурсної бази; постійне зростання вартості сировинних компонентів та готових виробів, посилення вимог до теплотехнічних характеристик будівель та наближення їх до норм Євросоюзу EnEV-2000 [3]. Один із даних факторів, а саме покращення теплотехнічних характеристик композитів визначає створення сприятливого мікроклімату в приміщенні та підвищення комфортності житла.

На теперішній час існує широкий спектр способів теплоізоляції та підвищення теплотехнічних властивостей конструкцій будівель, що захищають: використання ефективних розчинів кладок, сучасних теплоізоляційних матеріалів, вдосконалення віконних профілів та ін. [4–19]. Однак, для досягнення максимального ефекту необхідно, в першу чергу, вирішувати завдання зниження тепловтрат через огорожувальні конструкції.

При проектуванні будівлі враховують клімат місцевості, де вона буде зводитись, що визначає товщину стінової конструкції. У зв'язку з цим визначається потреба у теплоізоляційних матеріалах, які мають задовольняти екологічні вимоги, кліматичні умови застосування, мати доступну сировинну

базу та раціональну технологію виробництва [20, 21].

При застосуванні багатьох традиційних матеріалів та однорідних конструкцій керуються вимогами ДБН В.2.6-31:2021 Теплова ізоляція та енергоефективність будівель. Згідно з документом нормативні значення опору теплопередачі огороджувальних конструкцій збільшено у 3,5 рази. У зв'язку з чим товщина стін за теплотехнічним розрахунком виходить необґрунтовано завищеною.

Найбільш застосовуваними теплоізоляційними матеріалами в наші дні є мінераловатні вироби, газонаповнені пластмаси (пінопласти), спучені мінеральні теплоізоляційні матеріали (комірчасті бетони, піноскло), що відрізняють своїми основними характеристиками.

З усіх згаданих вище теплоізоляційних матеріалів особлива увагу варто приділити пористим бетонам через їхні високі екологічні та техніко-експлуатаційні показники. До цих матеріалів відносять пінобетон, газобетон та піногазобетон автоклавного та неавтоклавного твердіння. В останні роки обсяги їх виробництва та застосування збільшуються, що пояснюється їх високими теплотехнічними, фізико-механічними та екологічними показниками [27-38].

Ніздрюватими бетонами прийнято називати штучні каменеподібні пористі будівельні матеріали з рівномірно розподіленими повітряними осередками (порами), що займають 20...90 % обсягу одержуваного матеріалу [9]. В якості сировинних матеріалів застосовують в'язуче, кремнеземистий компонент, пороутворювач, воду та хімічні добавки.

Газобетон - різновид пористого бетону, що отримується шляхом спучування суміші в результаті хімічної реакції основних компонентів суміші та алюмінієвого газоутворювача [9]. При взаємодії із лужним компонентом, що міститься в в'язучому або спеціально вводиться в суміш, алюмінієва суспензія утворює велику кількість бульбашок, наповнених воднем, завдяки яким формується пориста структура матеріалу. Виробництво газобетону можливе лише в заводських умовах та потребує значних енергетичних витрат.

Пінобетон, як автоклавного, так і неавтоклавного твердіння, виробляють введенням у робочий розчин в'язучого стійкої технічної піни. Піна готується шляхом активації в піногенераторі водного розчину піноутворювача (синтетичної або протеїнової природи) оптимальної концентрації. Спосіб мінералізації піни залежить від обраної технології виробництва. Виготовлення пінобетону можливе як у закритих цехах, так і на відкритих будівельних майданчиках у безпосередній близькості від місця застосування.

Історію пінобетону можна починати відрховувати з ХІХ століття. Вже тоді будівельники при отриманні розчинів додавали в них бичачу кров. При реакції з компонентами розчинної суміші білок крові утворював піну. На початку ХХ ст. вченими, проводилися наукові дослідження у галузі розробки пінобетону. Однак, недосконалість обладнання та обробки сировини, труднощі у проведенні технологічних операцій послужили перепорою для масштабного виробництва та застосування матеріалу [10]. В наші дні технологія пінобетону стала раціональнішою і дозволяє отримувати матеріал з потрібними характеристиками [6].

Технологія неавтоклавного пінобетону в разі необхідності зниження обсягів енерговитрат є однією з перспективних у зв'язку з тим, що відсутня необхідність у додаткових технологічних операціях, як при виробництві автоклавних пористих матеріалів [15, 17]. Проблемною областю технології пінобетону є одержання стабільної піни необхідної кратності, яка задовольняє характеристики застосовуваного в'язучого – мінералізатора. Вибір піноутворювальної добавки (піноутворювача) визначає кінцеві теплотехнічні, фізико-механічні, експлуатаційні характеристики одержуваного матеріалу [13, 16].

Пінобетон на основі портландцементу давно довів свою ефективність та може бути використаний як теплоізоляційний та теплоізоляційно-конструкційний матеріал [18, 27]. Пінобетони знайшли застосування практично у всіх країнах. Світовий досвід показав, що технологічні, технічні та експлуатаційні характеристики пінобетону дозволяють застосовувати його

у різних галузях будівельної галузі. Разом з тим самим, його економічна ефективність також дуже висока.

Серед основних переваг пінобетону можна виділити низьку вагу матеріалу та конструкцій з нього, що дозволяє зменшити навантаження на фундаменти і, таким чином, знизити витрати на їхнє облаштування. Низька вага виробів зумовлює низькі витрати на транспортування (рис. 1.1).

Пінобетони відрізняються високими показниками по паропроникності та низьким коефіцієнтом теплопровідності. Матеріал не є перешкодою на шляху руху пару і не порушує вологий режим у приміщенні та конструктивному шарі, а також перешкоджає теплообміну, знижуючи витрати на обігрів будівель у холодну пору року. Варто також відзначити і високу стійкість матеріалу до впливу вологи, високих температур, мікробіологічних факторів – композит має високі показники довговічності, термін служби теплоізоляції на основі пінобетону зіставимо зі терміном служби самої будівлі.

Легка оброблюваність матеріалу та можливість використання як блоків, і монолітного пінобетону визначають широку номенклатуру виробів та його розмірів. Пінобетонні блоки можна отримувати як шляхом заливки у форми під розмір виробу, так і заливкою масиву, з наступним різкою на блоки. До переваг неавтоклавного пінобетону також відносяться простота та доступність технології та низькі виробничі витрати (рис. 1.1). У зв'язку з чим існує велика кількість виробників як сировинних матеріалів (піноутворювачів та в'язучого – традиційно застосовують портландцемент), і самих пінобетонних блоків.

Однак, пінобетон має ряд недоліків, серед яких найбільш суттєвими є тривалий набір міцності і які утворюються в наслідок цього усадкові деформації. З моменту утворення у піні починають відбуватися процеси мимовільної руйнації, які припиняються при наборі композитом достатньої міцності. Для зниження деформацій важливо, щоб піна мала стійкість у часі, протягом якого в'язуче набирало б міцність. Для цементних систем при цьому важливо враховувати, що для досягнення максимальної міцності гідратація клінкерних мінералів повинна пройти повною мірою. Тому способи

скорочення часу схоплювання можуть мати негативний вплив. Однак, для в'язучих з іншими механізмами твердіння вибір режиму набору міцності обумовлюватиметься специфікою процесів, що відбуваються.



Рисунок 1.1 – Особливості пінобетонних виробів

При видимій простоті технології процес формування макроструктури пористого бетону важко піддається управлінню та регулюванню. Це пов'язано з необхідністю контролювання великої кількості технологічних параметрів: якості сировинних матеріалів та точності їх дозування, водотвердого

відношення системи та її реологічних характеристик, температури та рН середовища, що змінюються в процесі виготовлення та твердіння виробів [13].

Сучасний рівень досліджень у галузі підвищення якості пінобетон дозволяє нівелювати недоліки за рахунок застосування рецептурних та технологічних прийомів [23]. Введення добавок-модифікаторів, підбір та розробка піноутворюючих добавок, контроль якості матеріалів та протікання технологічних процесів дозволяють досягти підвищення ефективності вироблених матеріалів.

Враховуючи накопичений досвід виробництва та застосування пінобетону можна стверджувати, що пористий бетон пройшов перевірку часом, витримує складні природно-кліматичні умови та є довговічним надійним теплоізоляційним матеріалом, виробництво якого можливе використанням доступної сировини [21, 26].

Для підвищення якості та ефективності виробництва матеріалів на основі ніздрюватих композитів провідні науково-дослідні та проектні організації ведуть роботу за сферами діяльності [13].

У зарубіжній літературі пінобетонами називають легкі бетони з щільністю 200...2080 кг/м³, що мають комірчасту структуру. Підвищені значення щільності та міцності визначають розширений спектр їх областей застосування [159]. Пінобетон щільністю 300...1600 кг/м³ та коефіцієнтом теплопровідності 0,1...0,66 Вт/(м×°С) відносять до класу легких бетонів, які мають замкнуту комірчасту структуру [15].

Відповідно до стандарту Американського інституту бетону АСІ 523.3R-93 [16], міцність пінобетону в залежності від призначення варіюється від 1 до 24 МПа, щільність – від 800 до 1920 кг/м³. Пінобетон із щільністю менше 800 кг/м³ широко застосовується для утеплення покрівлі, матеріали із щільністю понад 800 кг/м³ та міцністю на стиск до 17,2 МПа використовують для тепло- та звукоізоляції стін, підлог та покрівель. Також пінобетон високої щільності використовують при монолітному будівництві [19].

У доповіді [19], підготовленій TRL Limited, зазначено, що пінобетон повинен містити щонайменше 20 % механічно залученого повітря за обсягом суміші. У більшості випадків обсяг залученого повітря складає 40...80% від загального обсягу. Міцність через 28 діб та щільність у сухому стані отриманого матеріалу знаходиться в діапазоні від 1 до 10 МПа та від 400 до 1600 кг/м³ відповідно. При цьому, щільність пінобетонної суміші вище щільності сухому стані на 150...200 кг/м³. Щільність і міцність знаходяться у прямій залежності один від одного. Найбільш поширений пінобетон міцністю 4 МПа.

Описані вище переваги та властивості неавтоклавного пінобетону визначають сферу його застосування: композит використовується у будівництві в якості конструкційно-теплоізоляційного та теплоізоляційного матеріалу, який можна використовувати в будь-якій стіновій конструкції в будь-яких кліматичних умовах [12-14]. Однак сфери застосування не обмежуються лише теплоізоляцією стінових конструкцій.

У житловому будівництві, яке розвивається досить високими темпами, пінобетонні вироби та конструкції виконують конструкційну функцію (сприймають навантаження і надають жорсткість будівлі), а також тепло-, звуко- та пожежозахисну функції [15].

Пінобетон може застосовуватися для тепло- та звукоізоляції на дахах та підлогах, для заповнення порожнин у цегляній кладці підземних стін, ізоляції в пустотілих блоках. Він широко використовується при виготовленні збірних блоків та панелей перегородок.

Слід зазначити, що з усіх типів стін, ніздрюваті бетонні є самими енергозберігаючими; їх рівноважна вологість у 4 рази менша, ніж у дерев'яних стін, радіоактивність у 5 разів менше, ніж у цегляних стін, паропроникність у 3 рази вища, ніж у дерева, у 5 разів – ніж у цегли, у 10 разів – ніж у залізобетонних тришарових панелей. Результати обстеження будинків з конструкціями з пористих бетонів, що прослужили до 60 років [13], показали повну безпеку цього матеріалу та придатність до подальшої експлуатації.

Це свідчить про те, що теплоізоляційний пінобетон є ефективним будівельним матеріалом, а розвиток технології його виробництва та застосування у будівництві, як у вигляді стінових виробів, так і у вигляді монолітної заливки має великий практичний інтерес [16, 17 та ін.].

Багато виробів з пінобетону мають широку сферу застосування, на його основі можливе отримання «відкритих» систем, які легко пристосовуються до функціональних вимог (рис. 1.2).

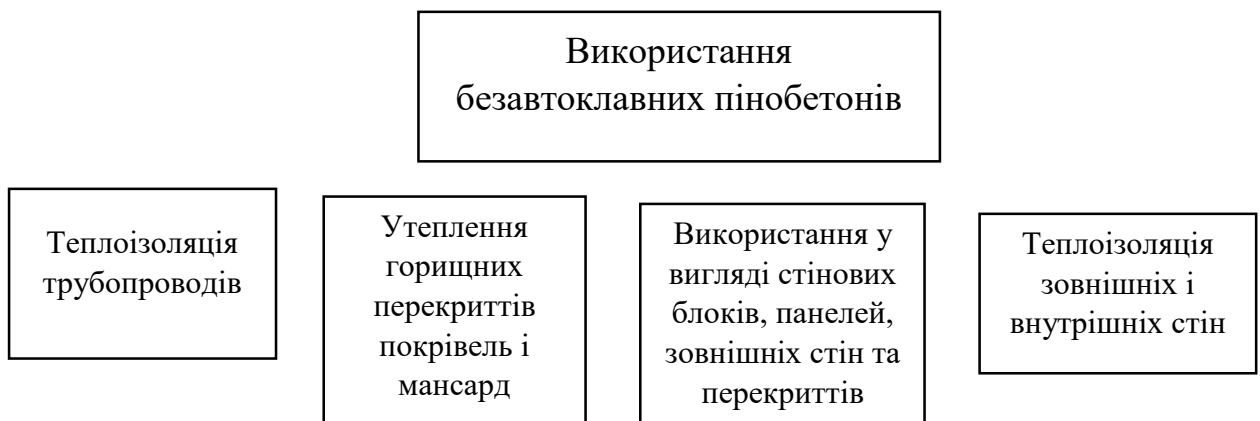


Рисунок 1.2 – Сфери застосування безавтоклавних пінобетонів

Пінобетон може застосовуватись у різних кліматичних умовах. У житлових приміщеннях необхідно забезпечувати певний температурно-вологісний режим, який формує сприятливі мікрокліматичні умови життя людей [28, 32]. У спекотному кліматі з великими добовими перепадами температур теплоізоляція пінобетоном дозволяє зберігати комфортний мікроклімат усередині приміщень. У холодному кліматі північних країн, де великі обсяги енергії витрачаються на опалення, двошарові стінові конструкції з утеплювачем з пінобетону дозволяють значно знизити тепловтрати. У вологому тропічному кліматі стінові конструкції з використанням пінобетону також знайшли широке застосування.

Однак, найбільший інтерес становить пінобетон щільністю до 900 кг/м^3 , який застосовують як теплоізоляційний і конструкційно-теплоізоляційний матеріал у стінових конструкціях.

Незважаючи на недоліки і складності, що виникають у процесі виробництва пінобетону, цей матеріал застосовується у досить широкому

спектрі областей. Позитивні характеристики роблять пінобетон технічно та економічно кращим будівельним матеріалом як у житловому, так і у промисловому будівництві.

Конструктивні та будівельні властивості дозволяють зводити з них стінові конструкції, а також перекриття та покриття. Економічна ефективність будівництва з пінобетону забезпечується скороченням термінів будівництва будівель, економії матеріалів при зменшенні товщини стін, відсутності потреби у вантажопідіймальних кранах, отримання поверхні високої якості, а також за рахунок зниження поточних експлуатаційних витрат на обігрів житла весь період його експлуатації [7]. Дані характеристики дозволяють зробити висновок про перспективність застосування пінобетону для вирішення проблем будівельної галузі.

1.2 Аналіз сучасних підходів підвищення деформативної стійкості неавтоклавного пінобетону

Залежність характеристик і властивостей пористого матеріалу, у тому числі схильність до усадки та деформацій [78, 168], від технологічних факторів і факторів навколишнього середовища вище, ніж у разі щільних матеріалів, що вимагає точного дотримання всіх нюансів, починаючи від вхідного контролю якості сировини, дозування та дотримання режимів змішування, поризації і набору міцності та закінчуючи умовами зберігання зразків.

Найбільш важливим недоліком, нівелювання якого дозволить підвищити характеристики та властивості матеріалу, є усадкові деформації, які є причиною появи внутрішніх напруг. При нерівномірному сушінні виробів, неналежних умовах експлуатації та роботи, температурних напругах з'являється значна кількість тріщин, що призводить до зниження

морозостійкості, водонепроникності, довговічності конструкцій.

Усадка характеризує зниження лінійних розмірів та обсягу затверділого бетону внаслідок втрати вологи, гідратації, карбонізації та інших процесів [39]. Для цементного каменю він становить 1...2 мм/м [5]. Нерівномірність усадки викликає внутрішню напругу та появу мікротріщин.

Вітчизняні та зарубіжні вчені виділили 3 основні види усадки, які складають деформації: волога (при висиханні), контракційна та карбонізаційна [5, 16]. Комбінації цих типів усадок призводять до утворення усадкових тріщин. Швидке висихання бетону збільшує усадку, що викликає необхідність контролю умов навколишнього середовища: якщо відносна вологість повітря менше вологості повітря всередині капілярних пір, то відбувається видалення вологи з поверхні матеріалу - сушіння, що приведе до зміни обсягу матеріалу.

В першу чергу на усадку впливають вид заповнювача, вміст цементу та водоцементне співвідношення. Також важливими факторами є вид в'язучого та застосовувані добавки, умови навколишнього середовища та умови твердіння.

Існує цілий ряд робіт, присвячений дослідженню усадки та усадкових деформацій [10-13]. Багато авторів наголошують на тому, що усадка, яка виявляється в ненавантаженому цементному камені при постійних умовах навколишнього середовища, пов'язана з випаром вологи та зміною форм зв'язку вологи з твердою фазою цементного каменю в процесі гідратації, а за рахунок більшої пористості пінобетону його вологісна усадка проходить інтенсивніше [14, 15]. Особливий вплив на неї мають склад (гранулометричний, хімічний, мінеральний) застосовуваного в'язучого та сировини, в тому числі вид і тип піноутворювача, а також параметри довкілля [16]. Для зниження усадочних деформацій від впливу зовнішніх параметрів, виробу необхідно витримувати в теплому приміщенні, оберігаючи від протягів та впливу прямих сонячних променів.

Карбонізаційна усадка має менший вплив і призводить до менших деформаціям. Високе значення усадки для пінобетону також підвищує ризик значного тріщиноутворення.

Основними сировинними компонентами для неавтоклавного пінобетону є в'язуче, наповнювачі, піноутворювачі, добавки (пластифікатори, наномодифікуючі добавки, добавки що розширюються): в'язуче створює каркас системи, піноутворювач забезпечує пористу структуру, добавки та наповнювачі дозволяють знизити витрату в'язучого, а також підвищити якість суміші та матеріалу [18, 19].

Тип і властивості застосовуваного в'язучого впливають на значення усадки наступним чином:

- усадка буде вищою у разі застосування високоалюмінатних цементів;
- високий вміст цементу при високому В/Т також збільшує значення усадки. Заміна частини цементу на активні пуцоланові компоненти (золи винесення, шлаки, мікрокремнезем) дозволяє знизити вартість матеріалу та усадку;
- вискодисперсні частинки цементу гідратують активніше, а також призводять до високої капілярної напруги, що призводить до підвищення усадки. Частинки більшого розміру гідратують повільніше, а частинки що не прореагували виступають як заповнювач. Однак, у технології пінобетонів найбільше зарекомендував себе саме цемент з високою дисперсністю. Його частки осідають на бульбашках піни і таким чином знижують інтенсивність витікання води на кордон Плато, це дозволяє прискорити захоплення та твердіння пінобетону.

Для пінобетонів із щільністю вище 500 кг/м^3 на значення усадки впливає великою мірою розмір наповнювача. З метою підвищення стійкості пінобетонної суміші рекомендується застосовувати тонкомолотий заповнювач питомою поверхнею $120\text{-}150 \text{ м}^2/\text{кг}$ [183]. У цій ролі можуть застосовуватися вапняки з різним вмістом CaCO_3 , застосування яких замість піску може підвищити стійкість до осаду суміші та міцність пінобетону на стиск.

У технології виробництва пінобетону особливу увагу варто приділяти характеристикам піноутворювачів та якості одержуваної піни. Стійкість піни, її структура та методи стабілізації також впливають на усадкові деформації матеріалу. П.А. Ребіндер вважав, що у технології пінобетонів необхідно застосовувати піноутворювачі, що стабілізують піну за рахунок структурно-механічного бар'єру. Походження цього фактору стійкості він пов'язував з високою структурною в'язкістю, а при граничному насиченні адсорбційних шарів ПАР – з пружністю та механічною міцністю цих шарів та пов'язаних з ними сольватних оболонок. Особливо сильну стабілізуючу дію такого типу виявляють адсорбційні шари, утворені білками, смолами та іншими високомолекулярними сполуками.

Добавки, що вводяться до складу бетону для покращення його властивостей (наномодифікатори та ін.), застосовуються з урахуванням їх впливу на піну та пористу структуру. Основною проблемою є несумісність добавки та піноутворювача, що призводить до осаду суміші:

- повітрозтягуючі добавки на усадку не впливають;
- суперпластифікатори мають незначний вплив, пластифікатори можуть призвести до збільшення усадки;
- деякі прискорювачі твердіння також підвищують усадку.

Використання модифікаторів дозволяє підвищити міцність матриці та тим самим отримати матеріал покращеної якості та знизити відсоток браку. Незначна кількість нанодобавки синтетичного цеоліту для стабілізації структури позитивно впливає на характеристики готового пінобетону. Введення в пінобетонну сумішей високоалюмінатних та сульфатоалюмінатних добавок, що мають розширюючий ефект, дозволяють отримати малоусадкові пористі бетони.

Мінеральні добавки, на відміну від вищеописаних хімічних речовин, на піну впливають виключно з погляду фізичної закупорки каналів за рахунок своєї дисперсності. В якості таких добавок застосовуються крейда, тонкомолотий пісок та ін.

Технологія виготовлення, зовнішні фактори, умови зберігання готових виробів дуже впливають на якість матеріалу. Дотримання режимів активації піни, мінералізації, дозування компонентів у технології пористих композитів особливо актуальна. Потрібно забезпечити ретельне перемішування компонентів сировинної суміші для їх рівномірного розподілу.

Недотримання дозувань може призвести до того, що в системі буде порушено процеси структуро- та фазоутворення і, відповідно, це призведе до деформації.

Вибір обладнання та сировини має здійснюватися з урахуванням вимог нормативних документів, витрата компонентів має визначатися з урахуванням їх показників.

Низкою авторів для досягнення найкращих показників готової продукції пропонується вдосконалити технологію виробництва пінобетону:

- спосіб сухої мінералізації передбачає введення сухого порошку в'язучого в низькократну піну з метою запобігання синьорезису закупоркою каналів Плато та отримання піни та піномаси з поліфракційною сферичною пористою структурою;

- метод «обтискування-релаксація», при якому отримання суміші здійснюється при підвищеному тиску з наступною релаксацією суміші до вихідного обсягу за рахунок плавного вирівнювання тиску в середині суміші до атмосферного;

- технології, що передбачають перемішування та транспортування суміші під тиском у герметичному змішувачі (баротехнологія та її варіанти);

- введення дисперсно-армуючих волокон.

Умови зберігання впливають на карбонізаційну усадку – при недотриманні правил зберігання пінобетонних блоків у них виникають тріщини і тим самим знижуються їх експлуатаційні характеристики, що доведено дослідженнями в реальних умовах [15].

Пориста структура пінобетону робить його більш схильним до впливу довкілля. Температура та вологість при висиханні матеріалу повинні бути постійними задля забезпечення рівномірності висихання зразків.

Зниженню деформації приділяється багато уваги як на виробництві, так та у сфері розробки нових складів матеріалів. Вдосконалення обладнання та технології, підбір сировинних компонентів та складу дозволить знизити рівень усадкових деформацій. Що стосується пінобетонних матеріалів, для них особливо важливо точно дотримуватися режимів виробництва та зберігання через їх високу капілярну пористість, питому поверхню міжпорових перегородок та підвищену витрату цементу. Найбільше в даних матеріалах проявляється волога усадка, що виникає в процесі висихання та набору міцності зразком.

1.3 Аналіз сучасних підходів підвищення властивостей неавтоклавного пінобетону фібровими наповнювачами

Технології неавтоклавного пінобетону застосовують дисперсно-армуючі волокна запропоновано як ефективний спосіб підвищення якості матеріалу та зниження усадкових деформацій [193, 194].

Термін «дисперсне армування» передбачає введення в суміш мікроармуючих волокон різного походження та геометрії та їх рівномірне розподілення за обсягом матеріалу. При цьому кожен вид фібри має особливості взаємодії з кожним із видів неорганічної матриці (на основі цементних, гіпсових, магнезіальних в'язучих).

Введення армуючих компонентів у суміш дозволяє підвищити ударну міцність і опір на розрив, знизити ймовірність утворення усадкових тріщин у процесі твердіння, що підвищить довговічність виробів [196].

З метою економії конструкційної сталі та покращення властивостей

виробів ведуться дослідження щодо застосування при дисперсному армуванні матриці бетону поліпропіленових, скляних, базальтових, металевих волокон. За рахунок цього можна виготовляти конструкції складної форми, підвищувати пластичність бетонної маси, зменшити утворення усадкових тріщин, підвищити морозостійкість, знизити масу конструкцій [21].

За модулем пружності волокна діляться на низько- і високомодульні.

Низькомодульні волокна мають більше відносне подовження при розриві, що підвищує ударну в'язкість бетону. До них відносяться органічні волокна – поліетиленові, поліпропіленові, поліефірні та ін.

Високомодульні волокна підвищують міцність на вигин та жорсткість матеріалу, а також опір динамічним навантаженням. У цю групу входять сталеві, базальтові та вуглецеві волокна.

Існує також класифікація волокон за походженням, за якою всі волокна поділені на природні та штучні [23, 24].

Прикладами природних волокон є вовна, волосяний покрив, бавовна, льон, кокос (органічні), волластонітові, базальтові, хризотил-азбестові волокна (мінеральні/неорганічні).

Штучні – це вуглецеві, полімерні (органічні), скляні волокна, металеві фібри (неорганічні).

Застосування волокон різної природи передбачено як для важких, так і для легких та пористих бетонів.

По геометрії виділяють одно- і багатониткові рулонні, переважно з спрямованою орієнтацією та короткі відрізки волокон (фібри) переважно із довільною орієнтацією.

До першої групи відносяться нитки, джгути, ткани та неткані сітки, розріджені тканини, полотна, мати і ін. У другій групі виділяють круглі гладкі, з періодичними вм'ятинами, з відгинами і без них, з квадратною, ромбічної та іншими формами поперечного перерізу. Вибір геометричних характеристик здійснюється виходячи зі складу та призначення матеріалу.

Активна роль мікроармуючих волокон полягає в:

- формуванні просторового каркасу;
- стримування осадово-деформаційних явищ у пінобетоні;
- підвищення стійкості та пластичної міцності матеріалу.

Проведені раніше дослідження показують ефективність дисперсного армування волокнами: введення фібри підвищує агрегатну стійкість та експлуатаційні характеристики матеріалу. Світовий досвід виробництва фібропенобетонів дозволяє говорити таке: фібри призводить до поліпшення структури матеріалу, його міцнісних характеристик, тріщино-, ударо-, зносостійкості, експлуатаційної надійності конструкції під впливом агресивних середовищ.

Зазначається, що дисперсне армування дозволяє знизити вагу конструкції, підвищити теплоізоляційні якості матеріалу, а також надає позитивний вплив на вогнетривкість стін [27].

Повертаючись до проблем виробництва пористих композитів та пінобетонів зокрема, ще раз зазначимо, що підвищення вимог до їхньої якості викликає необхідність у вдосконаленні рецептур та технології, високій якості обладнання та сировинних компонентів, що застосовуються у виробничому процесі. Для підвищення агрегативної стабільності піноsumіші в ній повинен бути необхідний енергетичний стан, що забезпечує мінімальні коливання пружності пінних плівок у період інтенсивної диспергації в'язучого.

Це досягається прискоренням набору пластичної міцності та збільшенням в'язкої зв'язності на початковому етапі структуроутворення. Прийоми, що інтенсифікують перехід в'язких зв'язків у пружно-пластичні, включають такі широко поширені способи управління процесами структуроутворення, як підвищення дисперсності компонентів твердої фази, термовологісна обробка виробів, запровадження хімічних добавок.

Застосування мінеральних мікроармуючих волокон (фібри), які сприяють зниженню усадкових деформацій у процесі сушіння та набуття міцності матеріалом, є одним із найбільш ефективних способів вирішення вищеописаних проблем та підвищення характеристик пористих композитів.

Однак варто враховувати, що жоден із видів волокон не є універсальним і для їх оптимального впровадження в технологію потрібен як підбір концентрацій, методик введення, так і облік специфік в'язучих, що використовуються у виробничому процесі.

У технології пінобетону знайшли застосування такі види фібр (табл. 1.2). Однак, найбільш поширеними є полімерні (синтетичні), скляні та базальтові фіброві волокна, що мають низьку щільність і сприяють тривимірному підвищенню міцності та зниженню утворення мікротріщин у масиві. На основі теоретичних та експериментальних досліджень вченими показано доцільність введення волокон у бетонну суміш: зміцнення полімерною та базальтовою фіброю призводить до підвищення фізико-механічних характеристик, що компенсує головний недолік звичайного бетону - низьку міцність при розтягуванні і крихкість руйнування.

Таблиця 1.2 - Фізико-механічні властивості волокон, що застосовуються для дисперсного армування бетонів

Найменування фібри	Щільність, г/см ³	Модуль Юнга, 10 ⁻³ МПа	Міцність на розтяг, 10 ⁻³ МПа	Подовження при розриві, %
Поліпропіленова	0,9	3,5-8	0,4-0,77	10-25
Поліетиленова	0,95	1,4-4,2	0,7	10
Нейлонова	1,1	4,2	0,77-0,84	16-20
Акрилова	1,1	2,1	0,21-0,42	25-45
Поліефірна	1,4	8,4	0,73-0,78	11-13
Вуглецеве	2,0	245	2	1
Бавовняне	1,5	4,9	0,42-0,7	3-10
Асбестове	2,6	68	0,91-3,1	0,6
Скляне	2,6	70-80	1,05-3,85	1,5-3,5
Базальтове	2,6	80-100	1,6-3,6	1,4-3,6
Сталева	7,8	200	0,80-3,15	3-4

Синтетичні волокна є представниками великого класу волокон органічного походження. Їхнім головним недоліком є недостатньо високі значення пружних показників. Також зазначається, що вироби армовані поліпропіленовими волокнами, мають значні деформації навіть за невеликих навантажень розтягування. Це пояснюється низькою адгезією до цементної матриці. Фібрильовані та скручені в джгут волокна мають більш високий рівень заанкерування в бетонній матриці.

Волокна також мають високе стирання поверхні. Однак, при порівнянні з органічними волокнами природного походження, синтетичні волокна мають менше водопоглинання [23].

Найчастіше застосовуються нейлонові, поліетиленові та поліпропіленові волокна як найбільш стійкі до дії лужного середовища цементів, що гідратуються. Вартість нейлонових волокон дещо вища, а їх технологічність нижче, що є стримуючим фактором їх застосування.

Об'ємні поліпропіленові волокна отримують шляхом поздовжнього різання плівок з подальшим витягуванням та скручуванням. За рахунок цього у суміші волокна розкриваються і цементне тісто проникає між осередками, утвореними волокнами. Поліамідні волокна є відходом промислового виробництва.

Вони дешевші від поліетиленових, нейлонових і поліпропіленових та представляють волокна довжиною від 5 до 25 мм діаметром 0,5...0,67 мм. При перемішуванні вони порівняно легко розподіляються за обсягом бетонної суміші. Волокна з ароматичних поліамідів – арамідів, мають ширший спектр властивостей. За рахунок окислення та високотемпературної обробки хімічних волокон в умовах вакууму або в інертному середовищі відбувається перехід від органічного стану формування структури вуглецевого волокна. Дешевшою сировиною для отримання волокон є нафтові та кам'яновугільні пеки. Формування волокон походить із розплаву, що пропускається через фільтри.

Вуглецеві волокна мають більш високий в порівнянні зі сталевими волокнами модуль пружності, а також міцність, порівнянну з міцністю

скляних волокон, високу стійкість до впливу кислот, лугів та інших хімічно активних середовищ. Однак, застосування вуглецевих волокон як мікроармуючий дисперсний компонент є не вигідним через високу ціну даного виду волокон.

Існуюча різноманітність вироблених типів скла дає можливість отримувати скляні волокна різного хімічного складу з великим діапазоном фізико-механічних та конструкційних властивостей. До скла відносять плавлений кварц, різні оксидні сполуки, а також системи, що не містять кисню. У найбільш широкій групі можна виділити силікатне скло та одержувані на їх основі скляні волокна.

Низька поширеність застосування скляних волокон зумовлена тим, що стандартні волокна зі скла кородують в бетоні при впливі лужного середовища гідратації цементу. Внаслідок цього вони з часом втрачають свої міцнісні властивості. Вченими проводяться роботи з одержання лугостійких складів скла та скловолокон, здатних протистояти дії лужного середовища бетону, що твердіє: наприклад, лугостійке скловолокно можна отримувати з розплаву скла цирконійвмісного складу. Властивості скловолокон багато в чому залежать від способу одержання та хімічного складу скла. Виділяють дві основні групи скла та скловолокон залежно від хімічного складу: безлужні (вміст лужних оксидів 1...2 %) та лужні (вміст лужних оксидів 10...15%). Конструкційні якості скла, а також його поведінка при механічних впливах, міра хімічної стійкості до активних середовищ, діелектричні, оптичні властивості залежать від їхньої структурної будови.

Існує фізична та хімічна концепція структури скла.

З погляду фізики скло – тверде тіло у вигляді переохолодженої рідини із фіксованою мікронеоднорідною структурою. При охолодженні розплаву скла в ньому виникає система, що складається з мікроструктурних утворень. Їхня будова в центральній частині аналогічно недеформованій кристалічній ґраті. У периферійних областях ці утворення деформуються і відповідні ділянки периферійної області набуває аморфна будова.

Хімічні уявлення ґрунтуються на тому, що структура скла, як і структура кристалічного тіла, являє собою безперервну сітку, в вузлах якої розташовані атоми, атомні групи або іони.

Для скловолокон характерна значна залежність міцності від масштабного чинника: наприклад, для потужних зразків скла міцність варіюється в діапазоні 50...100 МПа, коли як за інших рівних умов для скляних волокон діаметром 10 мікронів – 1500...2500 МПа.

Характер зміни модуля пружності від діаметра вченими досконально не виявлено, хоча низкою вчених висунуто припущення, що із зростанням діаметру волокна модуль пружності збільшується і наближається за значенням до модуля пружності масивного скла.

Як відомо, найбільш активним та агресивним по відношенню до скла компонентом рідкої фази портландцементів, що гідратуються, є $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і доцільним з погляду підвищення довговічності волокон є застосування в'язучих, що не виділяють його у процесі гідратації.

Дослідження показують, що без винятку все силікатне скло, не залежно від хімічного складу, вступає у взаємодію з розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однак, у перші місяці життя композиту швидкість взаємодії з розчином для безлужного скла нижче, ніж для скла лужного складу.

Більш високою міцністю та хімічною стійкістю, що є важливим у разі застосування в лужному середовищі цементу, характеризуються волокна з природного каменю - базальтові волокна. Області застосування базальтових волокон визначаються їх видом та призначенням одержуваних з них запровадженням матеріалів. У технології будівельних матеріалів базальтові волокна застосовують для армування полімерних в'язучих і цементних матриць в'язучих. У першому випадку використовують тонкі базальтові волокна, у другому – грубі волокна діаметром 100 мкм та більше.

Таблиця 1.3 - Порівняльні характеристики фібри різного складу

Таблиця Тип	Вид волокна	Переваги	Недоліки
Органічні волокна	Найлонові	Високі показники міцності, довговічності, хімічної інерції, теплостійкості	Висока вартість
	Поліпропіленові	Дозволяють запобігти утворенню деформаційних тріщин, що виникають від механічних впливів та усадки; підвищити вогнестійкість конструкції, т.я. знижується ймовірність вибухового відколювання при впливі вогню; оптимізація пористості	Недостатньо висока адгезія до цементної матриці
	Поліамідні	Висока міцність при розтягуванні, лугостійкість, стійкість до стирання, інтенсифікація процесів кластероутворення та підвищення агрегативної стійкості та пластичної міцності	
Неорганічні волокна	Скляні	Високий показник міцності на розтягування, модуля пружності	Низька лугостійкість
	Хризотиліві	Прискорює твердіння пінобетонної суміші на цементному в'язучому; підвищує еластичність цементного каменю та характеристики міцності	Має пилоподібні включення
	Базальтові	Досить висока міцність та хімічна стійкість до використання у лужному середовищі; підвищення пластичної в'язкості системи; підвищення експлуатаційних характеристик системи; зниження тріщиноутворення; пластифікація суміші та зниження вологості формувальних мас	

Технологія отримання базальтових волокон почала розвиватися з початку 60-х років ХХ ст. Для їх виробництва використовують базальти, габродолерити, діабази, порфірити та інші види подібних порід. Це можна пояснити кількома факторами: найбільш великою сировинною базою

вихідних матеріалів, екологічністю, високою міцністю, економічністю технології отримання базальтових волокон. Але при цьому, вони також не є універсальними, як і не є універсальними за інші види волокон, які застосовуються з метою мікроармування матриці пористого композиту.

Виявлено низьку стійкість базальтових волокон до лужних середовищ. У високолужному середовищі цементів волокна, що гідратуються розкладаються і цим знижується ефективність їх застосування. Для підвищення лугостійкості базальтових волокон існує ряд технологічних прийомів (застосування безцементних бетонів як матриці, застосування низько-та безлужних в'язучих, введення добавок, що знижують агресивність впливу в'язучого на волокно, підшихтування волокна та зміна його поверхні).

Характер та ступінь зміни поверхні волокон у процесі взаємодії з цементами, що гідратуються, різні і визначаються як хімічною природою скла, з якого виготовлено волокно, так і агресивністю середовища цементу, що твердіє. Внаслідок впливу гідроксидів калію та натрію, присутніх у середовищі твердіючого портландцементу, базальтові волокна втрачають SiO_2 , CaO , Na_2O і K_2O , міцність його значно знижується. На поверхні волокон стають видні атмосферні продукти взаємодії, проглядаються дефекти, що утворюються внаслідок вимивання їх волокон частини компонентів.

Грубі волокна базальтової фібри здатні зберігати свої властивості в цементних бетонах досить тривалий час: дифузійні процеси на їх поверхні лімітують хімічну дію лужного середовища системи. Виробництво базальтофіброармованих композитів з грубими базальтовими волокнами здійснюють за традиційними технологічними схемами на стандартному устаткуванні.

Жоден з перерахованих видів волокон не є універсальним, кожне волокно дозволяє надати матеріалу ті або інші характеристики в залежності від призначення матеріалу та умов експлуатації (табл. 1.3).

Ніздрюваті бетони характеризуються утворенням усадкових тріщин при твердінні, низькою ударною міцністю, низьким опором на розрив. З метою

зниження цих негативних факторів застосовуються мікроармуючі волокна різного складу – базальтові, скляні, поліпропіленові та ін.

Фібра дозволяє забезпечити беззбіжність, спрямовану кристалізацію розчину, міцність. Також волокна перешкоджають відокремленню осколків матеріалу при руйнуванні під впливом навантажень. Кожен із типів волокон дозволяє покращити ті чи інші характеристики. Застосування базальтової фібри як армуючого компонента підвищує опір конструкції ударним навантаженням, матеріал відрізняється негорючістю, стійкістю до вібрації, високою опірністю до ударних навантажень, волокна також продовжують термін експлуатації споруд, знижують тріщиноутворення та садинкову деформацію.

1.4 Аналіз сучасних підходів підвищення властивостей неавтоклавного пінобетону комплексним використанням портландцементу та сульфатів кальцію

Висока енергоємність та низька екологічність виробництва основного компонента неавтоклавних комірчастих композитів (портландцементу) викликає необхідність пошуку варіантів зниження його витрати при отриманні матеріалів, розроблення комплексних, композиційних в'язучих.

Розширення спектру в'язучих доцільно навіть для неавтоклавних пінобетонів.

Як компоненти, що знижують витрату цементу, можливо використовувати вже розроблені та використовувані в'язучі і як варіанти таких в'язучих можуть бути запропоновані природні матеріали – гіпс та ангідрит.

При сумісному застосуванні гіпсу та цементу варто враховувати особливості їх взаємодії. Гіпс викликає швидке прискорення схоплювання та твердіння цементу на початкових термінах, проте згодом може призвести до

повного руйнування матеріалу в результаті утворення гідросульфоалюмінату кальцію - Етtringіту, який у присутності підвищених дозувань гіпсу сильно збільшується обсягом і руйнує цементний камінь.

Тим часом, як відомо, гіпс уповільнює схоплювання цементу, тому у виробництві його обов'язково додають до клінкеру при помелі: подрібнений клінкер після замішування водою схоплюється (загусає) протягом кількох хвилин. Кількість гіпсу вводиться в портландцемент з таким розрахунком, щоб загальний вміст ангідриду сірчаної кислоти SO_3 в портландцементі було не менше 1,5 і не більше 3,5% за вагою. Вищий зміст SO_3 може викликати руйнування конструкцій на такому портландцементі. Механізм дії гіпсу на термін схоплювання цементу полягає в зниженні розчинності безводних алюмініатів кальцію в розчині CaSO_4 та в утворенні плівок гідросульфоалюмінату кальцію на поверхні зерен цементу. Терміни схоплювання цементу, а звідси й потрібна добавка гіпсу, залежить від його мінерології (точніше, від вмісту в цементі трикальцієвого алюмінату C_3A) та концентрації вапна CaO в початковій стадії гідратації.

Ангідрит є представником класу сульфатів і є безводний сульфат кальцію (CaSO_4), однак, у вологому середовищі він поступово поглинає воду та переходить у гіпс. Чистий ангідрит за хімічним складом, за масою складається з CaO - 41,2%, SO_3 - 58,8%. Кристали ангідриту мають ромбічну сингонію, товстотаблитчасту, призматичну або кубоподібну форму. Зазвичай зустрічається у вигляді землистих, рідше волокнистих агрегатів. Колір – білий, сіруватий, рідше блакитний, рожевий, темно-сірий. Скляний блиск, злам нерівний. Основні характеристики гіпсу та ангідриту представлені в табл. 1.5.

Крім природного, у виробництві будівельних матеріалів застосовують і техногенний ангідрит (ангідритовий цемент), що отримується випалом двоводного гіпсу при 600...700°C з подальшим подрібненням отриманого матеріалу з додаванням мінеральних активізаторів твердіння. При виробництві ангідритового цементу із природного ангідриту температура обробки сировини нижче – 170...180°C. Це потрібно для поліпшення розмелювання.

Таблиця 1.4 - Фізико-технічні властивості гіпсу та ангідриту

Властивості	Гіпс	Ангідрит
Справжня щільність	2,32	2,89
Твердість за шкалою Мооса	1,5-2	3-3,5
Межа міцності, МПа: при стисканні	17	80
при розтягуванні	2	7
Коефіцієнт крихкості	8,5	11,0
Температура плавлення	1450	1450
Питома магнітна сприйнятливість	$-0,44 \times 10^{-3}$	$-0,37 \times 10^{-3}$
Діелектрична проникність	5,2-6,2	5,7-7

Перевагами ангідритового в'язучого в порівнянні з іншими видами гіпсових в'язучих є відносно висока міцність, уповільнені терміни схоплювання, відсутність об'ємного розширення при твердінні.

Варто відзначити також достатню простоту та економічність виробництва ангідритового в'язучого, в якому немає витрат на високотемпературну обробку: основні технологічні операції – видобуток ангідриту, дроблення, сушіння та помел з добавками. Це пов'язано з тим, що з одної сторони є думка про незначність родовищ чистого ангідриту, а з іншого боку, що ангідрит не здатний до самостійного затвердіння.

Вивчення цементів, отриманих у лабораторних умовах з різними сповільнювачами схоплювання, та аналіз їх часу схоплювання та міцності показали, що природний ангідрит є гарною альтернативою гіпсу: ангідрит як і гіпс впливає на показники міцності при стиску, концентрацію SO_3 (близько 3,5%). Це було підтверджено визначенням кількості пов'язаної (невипарованої) води: ангідритні цементи показали більш високі значення по всьому тимчасовому інтервалі дослідження. Автори роблять висновок, що ангідрит прискорює реакції гідратації. Можливе пояснення полягає в тому, що додавання ангідриту в суміш сульфатокислих компонентів зменшує доступний розчинний SO_3 , який уповільнює гідратацію C_3A .

Використання суміші гіпсу та ангідриту можливе для точного контролю часу схоплювання, оскільки при правильному співвідношенні гіпсу та ангідриту можливо досягти бажаного часу схоплювання між 85 і 115 хв. Цей факт робить родовища корисних копалин, у яких одночасно перебувають гіпс та ангідрит, більш придатним для цементної промисловості.

Згідно з проведеними дослідженнями, можна констатувати, що порівняно зі зразками з ангідритом, зразки з гіпсом мають:

- більш низьку водопотребу;
- більш тривалий час схоплювання;
- більший діаметр розпливу, більшу рухливість;
- меншу міцність на стиск на 2 добу;
- високу міцність на стиск на 7 і 28 добу.

Аналіз та порівняння результатів говорять про те, що із застосуванням гіпсу можливе одержання бетонів з кращими показниками по зручності та міцності на стиск.

При використанні як регуляторів терміну схоплювання цементу гіпсових порід (гіпсоангідриту, ангідриту), відмінною особливістю яких, у порівнянні з традиційним гіпсом, є наявність у широковимірюваних межах розчинних і нерозчинних у воді форм сульфату кальцію, додатковим контрольованим параметром слід прийняти водорозчинний оксид сірки, масова частка якого в регуляторі термінів схоплювання має бути не менше 32 абс. % для забезпечення в цементі масової частки водорозчинного оксиду сірки в межах 1,75...2 абс. % за змістом загального оксиду сірки у кількостях, що регламентуються стандартами на цемент.

Спільне застосування цементу та гіпсу або ангідриту для пористих бетонів розглянуто у низці патентів. Однак у них йдеться про газобетони.

У патенті описані склади сухих сумішей для приготування неавтоклавного газобетону: до компонентів входять портландцемент, мікрокремнезем, пластифікатор, гіпс, а також мінеральний наповнювач і негашене вапно або пустельний пісок, що містить до 50% СаО. Технічним

результатом є збільшення терміну зберігання сухої суміші за збереження її високих споживчих властивостей, зниження вартості суміші та підвищення швидкості твердіння газобетону, отриманого в результаті використання даної суміші.

Природна гіпсова мінеральна сировина є важливою для багатьох галузей промисловості. На них засноване не лише виробництво гіпсових в'язучих, портландцементу та спеціальних видів цементу, але також отримання азотних добрив, сульфатів амонію, гіпсування ґрунтів. У вітчизняній та зарубіжних будівельних практиках ангідритові в'язучі застосовують при виготовленні штукатурних, розчинів кладок, стяжок підлог, розчинів для заповнення гірничих виробок, декоративно-облицювальних плит, архітектурних деталей, дрібноштучних стінових каменів. Також перспективним є застосування ангідритових в'язучих у виробництві декоративно-облицювальних плит. Проте, їх широке впровадження у виробництво будівельних матеріалів та виробів обмежено недостатньою водостійкістю.

Перевагами в'язучих на основі ангідриту в порівнянні з іншими гіпсовими в'язучими є їхня вища міцність (до 60...70 МПа), уповільнені терміни схоплювання та відсутність зміни обсягу при твердінні.

Сульфати кальцію (гіпс та ангідрит) у технології будівельних матеріалів на основі цементу застосовують для регулювання термінів схоплювання: використання суміші гіпсу та ангідриту дозволяє досягти бажаного часу початку та кінця схоплювання (від 85 до 115 хв). Використання ангідриту також підвищує міцність в'язучого в початкові терміни твердіння, але призводить до її незначного зниження надалі, певною мірою загущує систему, але при цьому в матеріалі немає об'ємного розширення при твердінні.

2 ВИБІР СКЛАДОВИХ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БЕЗАВТОКЛАВНИХ ПІНОБЕТОНІВ

Неавтоклавні пористі бетони, незважаючи на значний ряд позитивних сторін, мають недоліки, нівелювання та усунення яких дозволить розширити спектр їх застосування та підвищити якість при зниженні витрат на виробництво. Як основні недоліки даних матеріалів слід розглядати невисоку міцність та усадкові деформації, є факторами формування «рваної» пористості масивів та порушення цілісності матриці композиту, що знижає якість кінцевого матеріалу.

Отримання пористих матеріалів з оптимальною структурою можливе при контролі: форми пір і характеру їхньої внутрішньої поверхні; однорідності розподілу повітряних осередків обсягом матеріалу; товщини та щільності міжпорових перегородок; ступеня замкнутості комірчастої структури та інших факторів.

Регулювання зазначених параметрів можливе шляхом коригування складу за рахунок використання різних добавок та модифікаторів багатофункціональної дії, що забезпечують стабілізацію системи в процесі її порізації, а також формування щільної міцної монолітизованої матриці з розподіленою гетеропористістю.

2.1 Теоретичні засади підвищення ефективності пінобетону неавтоклавного твердіння

Багаторічним досвідом виробництва та застосування неавтоклавних пористих бетонів, а також дослідженнями наукових шкіл доведено (див. розділ 1), що підвищення їх ефективності за умови забезпечення стабільності

технологічного процесу та використання сировини належної якості можна домогтися реалізацією двох глобальних підходів:

I. Оптимізація процесів поризації суміші для формування гетеропористої закритої комірчастої системи.

II. Зміцнення цементуючої матриці композиту.

У різний час для вирішення зазначених завдань було запропоновано використання: стабілізаторів піни та структури пористої бетонної суміші; мікроармуючих компонентів для зниження усадкових деформацій; комплексної поризації; пуцоланових добавок та композиційних в'язучих та багато інших рішень. Однак, позначені способи, як правило, пов'язані з суттєвим ускладненням технології отримання матеріалу, у зв'язку з цим широкого впровадження вони не знаходять.

У разі пінобетонів, технологія виробництва яких має на увазі використання як поризуючого агента піноутворюючих добавок різного складу та властивостей, оптимізація порової структури може бути досягнута стабілізацією пінної системи за рахунок використання дисперсних добавок різної морфології та коригуванням реотехнологічних властивостей пористої бетонної суміші для досягнення того ступеня рухливості, при якій забезпечується максимальна поризація суміші без осадження та розшарування.

Зміцнення цементуючої матриці композиту можливе двома способами:

– фізичним – ущільненням міжпорової перегородки за рахунок використання полідисперсних наповнювачів різної морфології, що забезпечують формування високощільної упаковки твердої фази в міжпоровому просторі;

– хімічним – збільшенням частки кристалічних фаз (переважно низькоосновних гідросилікатів кальцію) за рахунок взаємодії гідратуєчого цементу та високоактивних добавок пуцоланової дії.

При цьому для виключення ускладнення технологічних процесів та мінімізації енергетичних та економічних витрат доцільно здійснювати підбір

модифікуючих компонентів, які забезпечують одночасно реалізацію всіх описаних вище механізмів.

Як модифікуючі компоненти в роботі пропонується використання мінеральної фібри, суспензії механоактивованого кварцового піску (кварцова суспензія (КС)) та безводного сульфату кальцію (Ангідрит). Усі зазначені компоненти реалізують у складі композиції описані вище функції, однак, механізм їхнього впливу на систему різний.

Сировинні компоненти пористої суміші являють собою, по суті, набір дисперсних (частки обмеженої форми: цемент, КС, ангідрит) та протяжних (малі поперечні розміри при значній довжині: волокно) структурні елементи. У зв'язку з цим їх вплив на формування структури композиту відрізнятиметься.

Так, фібра як протяжна поверхня розділу фаз надаватиме вплив на стійкість піни: при активації піни у присутності фібри та/або подальшому перемішуванні суміші волокно прагнучиме зайняти «зручне» геометричне становище. У разі пінної системи воно впроваджуватиметься між плівками поверхнево-активної речовини на межі розділу «газ – рідина», що, по суті, являє собою стикування двох бульбашок у пінному стовпі, ущільнюючи та зміцнюючи, таким чином, пінні плівки, збільшуючи стійкість каркасу піни за рахунок виключення коалесценції повітряних бульбашок.

Крім того, фібра як інертний матеріал (хімічно не взаємодіє з піноутворювачем і водою в пінній системі) «розсувати» пінні плівки з формуванням своєрідних каналів у тому товщі.

Це забезпечить збільшення рухливості суміші за рахунок вільного руху дисперсної фази за обсягом водного дисперсійного середовища, у тому числі між бульбашками. Збільшення рухливості у разі забезпечує можливість одержання стійких сумішей з необхідним рівнем поризації при зниженій частці води як дисперсійного середовища, скорочуючи в подальшому кількість незв'язаної рідини в системі, що призводить до розміщення міжпорових перегородок рахунок освіти пір і порожнеч.

У процесі зв'язування води при гідратації цементу та її часткового випаровування площа контакту дисперсних частинок сильно збільшується, що призводить до формування своєрідних кластерів у вигляді різноманітних скупчень неправильної форми. Очевидно, що сили зчеплення подібних до розміру частинок, близьких до кулястих, відрізняються від аналогічного показника між дисперсними частинками та волокнистими протяжними структурами. Це означає, що введення фібри в пінобетонну суміш призведе до кластеризації дисперсних частинок на її поверхні з формуванням своєрідних стереорегулярних структур, що забезпечують ущільнення міжпорових перегородок матеріалу та збільшення агрегативної стійкості системи в цілому.

Зі збільшенням ступеня гідратації цементу та утворенням надлишку лужного компонента в системі мінеральна фібра буде кородувати з зміною поверхні або навіть повного розчинення, виступаючи таким чином, пуцолановим компонентом системи. При цьому у разі повної взаємодії волокна та портландиту формуватиметься додаткова кількість кристалічної фази цементуючої речовини, що колюматує вільний простір, утворений при твердінні масиву при випаровуванні надлишку вологи та в результаті розчинення фібри.

Кварцова суспензія та ангідрит являють собою дисперсні частинки, форма яких максимально наближена до обмеженої правильної фігури геометрії. У зв'язку з цим їх вплив відрізнятиметься від протяжної фібри.

Введення дисперсних мікронаповнювачів при отриманні піни має призводити до бронювання її повітряних бульбашок та закупорки каналів Плато Гіббса (при достатній дисперсності та концентрації матеріалу). При цьому мала концентрація наповнювача не забезпечить повне покриття поверхні пінної плівки, що призведе до її руйнації; висока концентрація призведе до формування кластерів у перемичках піни та подальшого їх розущільнення. Очевидно, що КС та ангідрит, володіючи розвиненою поверхнею через високу дисперсність здійснюватимуть зазначені функції. Суміш ангідриту і КС є двокомпонентною системою, що відрізняється

полідисперсністю твердої фази з широким розкидом розмірів частинок з більш високим ступенем ущільнення частинок в обсязі (порівняно з окремими "чистими" речовинами). Введення цих компонентів у піну призведе до ущільнення шару з твердих частинок на поверхні бульбашки з формуванням так званої зони підкріплення та більш ретельної закупорки каналів Плато Гіббса. При цьому вільна рідина, яка присутня в системі, перерозподілиться по поверхні твердих частинок у вигляді сольватних оболонок, і синьорезис буде суттєво знижений або виключений повністю. В результаті буде сформована «аркова» каркасна пінна структура, стабільна в умовах гравітаційного впливу у тривалий період. Крім того, полідисперсність твердої фази багатоконпонентної матриці комірчастого композиту, що складається з цементу, частинок кварцової суспензії та ангідриту, забезпечить формування щільної упаковки частинок у міжпоровому просторі та зміцнення масиву в загалом.

Кварцова суспензія вводиться в систему замість цементу (ефективність такого підходу доведена раніше). З технологічної точки зору це дещо скоротить у суміші кількість речовини, здатної утворювати просторові досить міцні коагуляційні структури обсязі рідкого дисперсійного середовища, що фізично буде виражено зниженням початкової в'язкості пористої суміші (пластифікація). Збільшення рухливості системи забезпечить оптимізацію процесів її поризації як у частині інтенсифікації (скорочення тривалості), так і в частині формування рівномірно розподілених газоповітряних осередків. При цьому частки КС, володіючи високою активністю по відношенню до гідроксиду кальцію, сприятиме швидкому зв'язуванню портландиту на всіх етапах гідратації цементу як основного компонента з формуванням гелеподібних і, надалі, кристалічних фаз, що забезпечить додаткову стійкість ніздрюватому масиву. Це створить передумови для зниження щільності масиву при збереженні його заданої міцності.

Таким чином, теоретично обґрунтовано, що запропоновані до використання добавки різної морфоструктури і складу надаватимуть комплексну стабілізуючу, структуроформуєчу та зміцнюючу дію з отриманням пористого масиву з підвищеними фізико-механічними та техніко-експлуатаційними властивостями при знижених витратах на їх виробництво.

2.2 Структуризація методології дослідження

Зважаючи на складність та суттєву багатofакторність процесу отримання максимально бездефектного комірчастого композиту з необхідними характеристиками (в першу чергу, по теплоізоляції та міцності), у роботі використаний метод декомпозиції дослідження, що полягає у структуризації цільових завдань та алгоритмізації дій для розробки пінобетону неавтоклавного твердіння з побудовою ієрархічної моделі комплексного дослідження.

Основним структуроутворюючим елементом теплоізоляційного пінобетону, що формує щільну матрицю, заповнену повітряними осередками, є в'язуче, від властивостей якого безпосередньо залежить якість готової продукції. У цьому на початковому етапі проводилася якісна та кількісна оцінка впливу складу композиційного в'язучого на його фізико-механічні та фізико-хімічні властивості з урахуванням специфіки мінеральних модифікуючих компонентів: нормальна густина, терміни схоплювання, реологічні параметри цементного тіста, гідратація в початковий період, міцність, мінералогічний склад затверділого каменю та його мікроструктурні особливості.

Для зниження усадкових деформацій на ранніх стадіях твердіння масиву у роботі запропоновано використання фібрового наповнювача різного складу. Для вибору волокна як компонента пористої суміші була зроблена оцінка його

ефективності за фізико-хімічними параметрами: лугостійкість в цементному молочку, розподілу кислотно-основних центрів на поверхні та мікроструктурних особливостей. Лугостійкість фібр оцінювали за методикою, згідно з якою фібра вводиться в розчин цементного молочка та витримується 28 діб. Оцінку лужної стійкості волокна здійснювали за втратою маси. Активні центри на поверхні волокна визначали як у вихідному стані фібри, так і після лужного впливу для можливої адгезії волокна до цементного каменю та прогнозування його стійкості під час експлуатації матеріалу в реальних умовах.

Зважаючи на те, що фібра виступатиме структурним елементом матриці пористого композиту, наступним етапом роботи стала оцінка волокна різного складу та структури на характеристики композиційного в'язучого в частині зміни міцнісних показників в'язучого каменю згідно з нормативними документів та адгезії фібри візуальними методами.

Для розробки складів пінобетону неавтоклавного твердіння була здійснено багатокритеріальну оцінку впливу рецептурно-технологічних параметрів на кінцеві властивості матеріалу, на основі якої запропоновано оптимальні склади пористого бетону з підвищеними технікоексплуатаційними показниками якості.

Підсумковим етапом роботи була розробка технологічних основ отримання теплоізоляційного пінобетону неавтоклавного твердіння з урахуванням використання полідисперсних гетероморфологічних компонентів, включаючи стадії підготовки всіх сировинних компонентів, отримання стабільної пористої системи і твердіння масивів при заданих параметрах.

Таким чином, методологія дослідження заснована на багатофакторному аналізі спільного функціонування елементів у системі «склад – технологія– властивості» і включає 6 етапів досліджень, що реалізуються як послідовно, так і паралельно: розробку композиційного в'язучого з використанням полідисперсних гетероморфологічних компонентів; оцінку властивостей

волокна різного складу як компонента пористого композиту та її впливу на властивості багатокомпонентного в'язучого; вивчення впливу наповнювачів різного складу та структури на характеристики піни; розробку складів теплоізоляційного пінобетону неавтоклавного твердіння та технології його виробництва.

2.3 Властивості комплексного в'язучого на основі наноструктурованої суспензії

Як зазначалося раніше, одержання ефективних пористих бетонів неавтоклавного твердіння можливе не тільки на основі традиційного цементного в'язучого. Так, численними дослідженнями обґрунтовано можливість використання висококонцентрованих наноструктурованих суспензій, що твердіють за негідратаційним механізмом, на основі сировини різного складу (пісок, перліт, гранодіорит) для одержання пінобетону. Однак, незважаючи на комплекс позитивних якостей готового продукту, істотним його недоліком є повільне сушіння, що забезпечує монолітизацію композиту.

Одним з ефективних способів прискорення сушіння композицій є застосування високосорбуючих матеріалів, здатних до зв'язування вільної води у системі. При цьому необхідно враховувати швидкість сорбції для запобігання деструктивним наслідкам (зміна реотехнологічних властивостей, усадкові деформації та ін.), а також подальші процеси випаровування води у разі фізичної сорбції.

У зв'язку з цим у рамках даного етапу досліджень в роботі зроблено спробу отримання «гібридних» сполучних, що є композицією негідратаційного полімеризаційно-поліконденсаційного в'язучого з добавкою гідратаційного в'язучого (цементу). Це зумовлено рядом факторів: цемент є високогігроскопічним матеріалом та поглинена цементними частинками вода

хімічно зв'язуватиметься в процесі гідратаційного твердіння. Це дозволить скоротити терміни сушіння наноструктурованого в'язучого (НВ), підвищити міцність матриці за рахунок її ущільнення та формування просторового каркасу із кристалічних новоутворень. Кількість цементу в системі, що вводиться замість частки НВ, варіювалася в діапазоні 10...50 % з кроком 10 по сухій речовині.

Згідно з отриманими даними (табл. 2.1), введення в систему цементу призводить до підвищення значення нормальної густоти, тобто кількість води, необхідна для формування тіста заданої рухливості збільшується. Це пояснюється, насамперед, специфікою наноструктурованого в'язучого. Його отримання ґрунтується на тривалій постадійній диспергації кремнеземовмісних сировинних компонентів у водному середовищі. В результаті цього відбувається формування суспензії з рідким дисперсійним середовищем, обсягом якої рівномірно розподілена дисперсна фаза у вигляді твердих різнорозмірних частинок, у разі, кварцового піску. Суспензія у своїй характеризується тиксотронним характером течії, що дозволяє їй при низьких показники вологості (в даному випадку виражається нормальною густотою) забезпечувати високу рухливість.

Таблиця 2.1 - Фізико-механічні властивості композиційного в'язучого

№ з/п	Склад, %		Нормальна густина	В/Т	В/Ц
	НВ	Цемент			
1	100	0	-	0,19	-
2	90	10	0,15	0,35	3,48
3	80	20	0,16	0,33	1,65
4	70	30	0,16	0,31	0,99
5	60	40	0,16	0,29	0,73
6	50	50	0,17	0,28	0,56
7	0	100	0,27	0,27	0,27

Введення цементу в систему призводить до формування «дефіциту» рідкої фази, що забезпечує необхідну рухливість та пов'язано з високою гігроскопією цементних частинок. Подальше збільшення частки цементу у системі при скороченні НВ призводить до її стабілізації та зниження водопотреби для забезпечення необхідної плинності, що виражається зниженням нормальної густини системи композиційного в'язучого. Це обумовлено рівномірним розподілом частинок цементу за обсягом суспензії наноструктурованого в'язучого, що забезпечує формування сольватної оболонки на поверхні цементних частинок, необхідної для реалізації сорбційних процесів при збереженні загальної рухливості системи.

Скорочення частки води в системі, яке пов'язане з гідратацією цементу, впливатиме на реотехнологічні властивості суспензії, показники яких належать до найважливіших при отриманні композитів на їх основі. Реограми зразків були отримані при однаковому водотвердому співвідношенні рівному 0,4 (необхідне значення для пористих матеріалів, для яких рухливість є одним із основних показників, що забезпечують раціональну поризацію системи).

Незалежно від кількості цементу, всі склади відрізняються характерним тиксотропним типом течії: спостерігається рівномірне падіння початкової в'язкості до мінімального значення при застосуванні навантаження.

Згідно з отриманими даними, практично мінімальними значеннями в'язкості характеризуються «чисті» в'язкі – цемент та НВ. Це обумовлено високим ступенем розведення систем дисперсійним середовищем. Очевидно, що зйомка реологічних показників для даних систем за нормальної густини змінить загальну картину щодо зростання початкової в'язкості. Тим не менш, варто відзначити більше значення в'язкості для цементної системи, в 10 разів що перевищує аналогічний показник для розведеного НВ. Це обумовлено високою активністю цементних частинок та перебігом первинних гідратаційних процесів, що призводять до зниження дисперсійного середовища в системі, що виражається збільшенням початкової в'язкості суспензії.

Збільшення частки цементу в композиційному в'язучому сприяє збільшенню початкової в'язкості системи. Малі концентрації добавки цементу (до 20%) забезпечують приріст в'язкості в 2-3 рази в порівнянні з високо розведеною вихідною системою, що пов'язано з адсорбцією води на цементних частках. Введення більшої кількості цементу призводить до значного зростання початкової в'язкості (до 10 разів). При цьому варто відзначити, що в'язкість складу, якому 50 % НВ замінено на цемент, має найвищу початкову в'язкість, вище в'язкості самого цементу. Це можна пояснити одночасною дією кількох факторів. Вихідне наноструктуроване в'язуче являє собою систему з різнорозмірною дисперсною фазою, розподіленою за обсягом дисперсійного середовища, розділеного тонкими прошарками рідини. Це забезпечує формування високорухливої системи. Введення цементу в позначену суспензію призводить до збільшення великорозмірних частинок, що вимагають більшої кількості дисперсійного середовища для забезпечення заданої рухомості, оскільки сумарний обсяг твердої фази збільшується.

Це призводить до деякого ущільнення системи та зменшення сольватної оболонки на поверхні твердої фази, що зумовлює в результаті збільшення в'язкості системи, яка призводить до зниження її рухливості. Однак, через збереження тиксотропних властивостей суспензії, що важливо при отриманні композитів будівельного призначення, збільшення початкової в'язкості даних систем є позитивним аспектом, оскільки дозволить скоротити або виключити повністю усадкові деформації у ранні терміни твердіння за рахунок фіксації первинної структури.

Процеси сушіння як самого в'язучого, так і матеріалів на його основі є найважливішими факторами забезпечення пред'явлених до них експлуатаційних властивостей. Кінетику сушіння вивчали за допомогою електронного вологоміра за температури 70°C для інтенсифікації процесів.

Для адекватного порівняння початкова вологість всіх складів відповідала вологості вихідного (чистого) наноструктурованого в'язучого, що склало 16%.

Встановлено (табл. 2.2), що введення цементу до складу суміші при отриманні композиційного в'язучого дозволяє скоротити час сушіння на 15...55 %. При цьому загальний характер сушіння не змінюється незалежно від складу зразків: відбувається плавне зниження вологості зразків до її нульового значення. Тим не менш, введення 20 і 30% цементу замість частки наноструктурованого в'язучого дозволяє інтенсифікувати процеси в ранні терміни (до 10 хвилин). Це обумовлено фізичною сорбцією води гігроскопічними частинками та її подальшим хімічним зв'язуванням у процесі гідратації.

Таблиця 2.2 – Залежність вологості пінобетону від вмісту в'язучого

№ з/п	Склад, %		Час досягнення, хв.	
	НВ	Цемент	50 % початкової вологості	Мінімальної вологості
1	100	0	7	35
2	90	10	6,5	19
3	80	20	6	18
4	70	30	5,5	16
5	60	40	7	30
6	50	50	7,5	35

Подальше збільшення концентрації цементу в системі практично не впливає на процеси сушіння системи у частині прискорення. Поясненням даного факту служить переважання гідратаційних процесів у цементній компоненті. Очевидно, що прискорене випаровування води із системи не відбувається через її зв'язування у первинні кристалічні новоутворення у процесах схоплювання цементу.

Зазначене підтверджують також показники міцності композиційних в'язучих (табл. 2.3). Введення навіть незначної кількості цементу (10%)

призводить до збільшення міцності системи вдвічі. Загальний приріст міцності при введенні цементу варіюється від 2 до 8 разів, залежно від складу.

Вочевидь, що зростання міцності в даному випадку обумовлене суттєвим ущільненням системи за рахунок введення більш крупнодисперсних частинок, навколо яких розподіляються тонкодисперсні частинки кварцового піску з наноструктурованого в'язучого, скороченням води в системі за рахунок її хемосорбції цементними частинками, а також гідратаційних процесів, що забезпечують формування кристалічних новоутворень різного складу. Все це призводить до зміцнення матриці композиту.

Таблиця 2.3 - Міцність каменю в залежності від складу в'язучого

№ з/п	Склад, %		Межа міцності	
	НВ	Цемент	При вигині, МПа	При стиску, МПа
1	100	0	0,44	3,52
2	90	10	0,98	7,8
3	80	20	1,96	15,7
4	70	30	3,06	24,5
5	60	40	3,20	25,6
6	50	50	3,53	28,22

Таким чином, у роботі показано можливість отримання «гібридного» сполучного на основі наноструктурованого в'язучого силікатного складу та добавки цементу. Обґрунтовано зміну реотехнологічних та фізико-механічних властивостей системи при введенні добавки цементу. При цьому з урахуванням необхідних характеристик розроблене в'язуче може бути використане для отримання будівельних композитів різного функціонального призначення як щільних (дрібнозернистий бетон для отримання штучних стінових виробів), так і комірчастих (пінобетони різних марок). Тим не менш, через невисокі значення міцності зазначених композицій у подальших дослідженнях воно не використовується як матричний основи при проектуванні комірчастих композитів.

2.4 Вплив комплексу дисперсних добавок на властивості в'язучого як матриці пінобетону

Основною науковою гіпотезою дослідження є можливість підвищення ефективності пінобетону неавтоклавного твердіння за рахунок зміцнення цементуючої матриці та стабілізації пінної системи.

Для реалізації першої частини гіпотези теоретично обґрунтовано використання ангідриту та кварцової суспензії (КС) у вигляді наноструктурованого в'язучого. Для підтвердження ефективності запропонованого підходу в роботі вивчено комплексний вплив дисперсних модифікаторів – кварцової суспензії та ангідриту – на характеристики композиційного в'язучого з їх використанням.

На початковому етапі здійснювали підбір концентрації ангідриту в системі цементного тіста. Варто відзначити, що ангідрит, підданий термічній обробці при 600 °С, практично не схоплюється і не твердне в природному вигляді без використання хімічних добавок, що виконують роль активаторів твердіння. Для цього можуть бути використані вапно, шлаки, сульфатні з'єднання та ін.

В даній роботі в якості активаторів твердіння були обрані сульфат натрію (Na_2SO_4) та сульфат калію (K_2SO_4) як найбільш ефективні, поширені та економічно вигідні. Дозування ангідриту варіювалось у кількості 5 і 10 % від маси цементу. Концентрація активаторів становила 1% маси ангідриту (таблиця 2.4). Водотверде відношення для всіх складів було постійним і становило 0,3.

Згідно з отриманими даними, введення чистого ангідриту без активаторів призводить до приросту міцності на стиск: на 6 та 11 % при дозуванні 5 та 10 % відповідно. Введення активаторів трохи змінює картину: при введення 5% ангідриту добавка активаторів практично не змінює значення міцності цементного каменю та приріст знаходиться в межах 6...7,5 % за порівняно з контрольним цементом.

Таблиця 2.4 – Склади цементного тіста з ангідритом та добавками

№ з/п	Концентрація ангідриту	Активатор
1	-	-
2	5	-
3	10	-
4	5	K ₂ SO ₄
5	10	K ₂ SO ₄
6	5	Na ₂ SO ₄
7	10	Na ₂ SO ₄

Збільшення концентрації ангідриту у системі до 10 % при сумісному використанні з активаторами призводить до несуттєвого зростання міцності як в порівнянні зі зразками з дозуванням ангідриту, що дорівнює 5 %, так і в порівнянні із вихідним цементом.

Характер зміни міцності на вигин аналогічний залежності значень при стисканні: при зростанні межі міцності при стисканні відбувається підвищення значення для міцності на згин. За даними результатами для подальших досліджень обрано концентрація ангідриту, що становить 5 % від маси цементу, та добавка активаторів у кількості 1% маси ангідриту.

У розділі 2.3 розглянуто можливість отримання мінерального в'язучого, що складається з наноструктурованого кварцового сполучного з добавкою цементу як структуроутворюючого компонента. Однак, невисокі показники міцності отриманої матриці не дозволяють його рекомендувати як основного компонента пористих бетонів природного твердіння.

Проте, як неодноразово зазначалося раніше, використання наноструктурованого в'язучого в якості модифікуючого компонента дозволяє підвищити показники якості матеріалів різних структур та типу твердіння. У зв'язку з цим у цій роботі прийнято використання висококонцентрованої суспензії як одного з цементних модифікаторів системи при заміні на добавку

в кількості 20 %. Ефективність такого підходу доведено в роботі при проектуванні піногазобетону неавтоклавного твердіння.

З урахуванням описаного, у роботі вивчали вплив компонентного складу в'язкої системи на її властивості (нормальна густина, терміни схоплювання тіста, калориметрія у початкові терміни гідратації, реологія тіста, кінетика набору міцності), аналізуючи композиції мінеральних складових (табл. 2.5). Частина досліджень виконана при нормальній густоті цементного тіста, частина – з підвищеним водотвердим ставленням для забезпечення заданої методики експерименту рухливості.

Таблиця 2.5 – Досліджувані склади в'язучих з мінеральними компонентами

№ складу	Компоненти				
	Цемент	КС ¹	Ангідрит ²	Na ₂ SO ₄ ³	K ₂ SO ₄ ³
1	100 %	-	-	-	-
2	100 %	-	5 %	-	-
3	100 %	-	-	1 %	-
4	100 %	-	-	-	1 %
5	100 %	-	5 %	1 %	-
6	100 %	-	5 %	-	1 %
7	80 %	20 %	-	-	-
8	80 %	20 %	-	1 %	-
9	80 %	20 %	-	-	1 %
10	80 %	20 %	5 %	-	-
11	80 %	20 %	5 %	1 %	-
12	80 %	20 %	5 %	-	1 %

Примітка: 1 – на сухій речовині; 2 – від маси цементу; 3 – від маси ангідриту

Зазначено, що введення мінеральних добавок до цементного тіста при постійній нормальній густині призводить до зростання водотвердого відношення сумішей (табл. 2.6). Це означає, що введення КС призводить до збільшення кількості води, яка потрібна для досягнення необхідної консистенції, що пояснюється і максимальним вмістом твердої фази при високій її питомій поверхні з максимальним розрідженням.

Відповідно до отриманих результатів, для цементу введення активаторів Na_2SO_4 та K_2SO_4 скорочує терміни схоплювання (табл. 2.6) на 10 та 40 хв відповідно. Це пов'язано з тим, що сульфати калію та натрію застосовуються у промисловості як прискорювачі твердіння цементу за рахунок інтенсифікації розчинності сполук та колоїдації тіста у присутності добавок. Незначне скорочення термінів схоплювання у присутності добавок обумовлено невисокою їх концентрацією щодо цементу: 0,05 % при необхідному дозуванні 1...3 % при їх використанні як прискорювачів.

Введення ангідриту призводить до різкого скорочення термінів схоплювання: у 2,3 рази для початку і 1,5 рази для кінця схоплювання. Таке значне прискорення початкового твердіння системи, ймовірно, обумовлено активацією кристалізації ангідриту у присутності лужного компонента цементу (вільного гідроксиду кальцію), що формується при його гідратації. Спільне використання ангідриту та активаторів практично не змінює терміни схоплювання порівняно зі складом з ангідритом без активатора.

Введення мінерального кварцового модифікатора не змінює характеру залежності: склади з активаторами схоплюються швидше (у 1,75 та в 2 рази при використанні Na_2SO_4 і K_2SO_4 відповідно) порівняно з тестом тільки з КС. Добавка ангідриту до суміші цементу та модифікатора, також забезпечує скорочення початку та кінця схоплювання, проте, інтенсифікація первинного структуроутворення менш значна порівняно зі складом тільки з ангідритом: початок схоплювання збільшується на 45 % порівняно зі складом з ангідритом без КС та скорочується майже на 40 % порівняно з чистим цементом. Аналогічні дані отримані на складах із сульфатними добавками. Збільшення

часу початкового твердіння у сумішах з КС обумовлено взаємодією утвореного гідроксиду кальцію з високоактивною колоїдною речовиною модифікатора, в результаті в системі формується нестача лужного компонента як активатора твердіння ангідриту.

Варто зазначити, що скорочення термінів схоплення цементного тесту при використанні мінеральних компонентів дозволить додатково стабілізувати пористої суміші, що знизить можливість усадки масивів при твердінні матриці, а також скоротити тривалість технологічного циклу отримання комірчастих бетонів.

Таблиця 2.6 – Властивості цементного тіста залежно від складу

№ состава (по табл. 2.5)	В/Г	Строки схоплення	
		Початок, хвил.	Кінець, хвил.
1	0,27	210	275
2	0,28	90	180
3	0,28	200	265
4	0,28	170	240
5	0,28	90	180
6	0,28	85	165
7	0,32	210	280
8	0,32	120	215
9	0,32	105	170
10	0,32	130	230
11	0,31	150	230
12	0,31	145	210

Аналіз кінетики тепловиділення при гідратації цементного тесту різного складу свідчить про незначний вплив добавок на процеси, що відбуваються в початкові терміни структуроутворення. Характер тепловиділення протягом перших 36 годин твердіння цементного каменю практично не відрізняється. Відзначається різкий сплеск енергії протягом 5 хвилин після замішування

системи водою, що пов'язано з виділенням теплоти при змочуванні частинок цементу при адсорбції води на їх поверхні та формуванням первинних гідратних зв'язок. Такі зв'язки утворюють подобу оболонки навколо мінеральних складових, що перешкоджає подальшій гідратації частинок в'язучого та обумовлює настання індукційного періоду, що триває наступні 7...8 годин. В наступний час відзначається зростання інтенсивності тепловиділення після 8...9 годин гідратації та настанням періоду так званої прискореної гідратації, що пов'язано з гідролізом аліту (C_3A) з виділенням іонів кальцію в розчин і наступним утворенням гідратних фаз різного складу.

Незважаючи на подібність характеру тепловиділення в цементному часі тесту різного складу, слід зазначити деякі відмінності в індукційному періоді гідратації, в основному, трикальцієвого силікату. Так, введення сульфатних активаторів не змінює кількість тепла при екзотермічній реакції аліту, однак, відзначається зсув у часі (прискорення) піку його взаємодії з водою порівняно з чистим цементом: початок реакції відбувається на 25 хвилин раніше для K_2SO_4 та на 45 хвилин для Na_2SO_4 . У сумішах, що містять ангідрит та активатори, інтенсифікація гідратації більше значна: початок гідролізу аліту настає на 2 години раніше у разі K_2SO_4 та на 1,5 години у випадку Na_2SO_4 , що добре корелює з даними щодо термінів захоплення даних складів (табл. 2.6).

Добавка кварцової суспензії до суміші призводить до зниження тепловиділення при інтенсифікації у часі гідролізу трикальцієвого силікату на 45...60 хвилин. Ці дані підтверджуються сумарною кількістю, що виділилася в процесі гідратації (таблиця 2.7) у середньому на 20...25% для складів, що містять КС, що обумовлено не впливом добавок на гідратаційні процеси, а скороченням частки клінкерного складника у сумішах при його заміні на кварцовий модифікатор. Тим не менш, зазначене явище є перевагою, тому що високе значення теплоти гідратації для бетону є негативним фактором через високий ризик тріщиноутворення внаслідок значного градієнта температур. Зниження тепловиділення дозволяє підвищити тріщиностійкість і забезпечить отримання бездефектних пористих бетонів.

Таблиця 2.7 – Сумарне тепловиділення сумішей при гідратації

№ складу (табл. 2.4)	Q(t), Дж/г
1	300,55
2	277,72
3	295,89
4	305,14
5	284,61
6	302,59
7	243,96
8	240,03
9	244,51
10	239,45
11	229,54
12	246,03

До найважливіших факторів, що забезпечують якість готових пористих виробів, відноситься реологія суміші: занадто рухлива суміш буде приводити до осідання; надмірно жорстка суміш не забезпечить належної поризації системи та призведе до формування щільнішої матриці.

Реологічні параметри описуються початковою та кінцевою в'язкістю, а також типом течії. Формування первинної просторової коагуляційної структури, що чисельно виражається значенням початкової в'язкості, обумовлено двома процесами: розподілом твердої фази обсягом рідкого дисперсійного середовища та первинної гідратації цементу з формуванням гелеподібних фаз. Очевидно, що «розведення» системи менш реакційно активною речовиною призведе до зміни реологічної поведінки тіста з його використанням.

Зйомку проводили при постійному водотвердому відношенні, що дорівнює 0,4 та наближено до технологічних параметрів виробництва

комірчастих бетонів. Згідно з отриманими даними, для всіх складів характерний тиксотропний тип течії з плавним зниженням в'язкості зі збільшенням градієнта швидкості зсуву. При цьому кінцева в'язкість для всіх складів практично однакова.

Добавка активаторів до цементного тіста призводить до зниження початкової в'язкості системи: у 3 та 2,5 рази при використанні K_2SO_4 та Na_2SO_4 відповідно, що обумовлено розріджуючою дією сульфатних сполук натрію та калію. Введення у вказану систему ангідриту дещо підвищує початкову в'язкість (на 30 %) порівняно із сумішами, що містять тільки активатори, тим не менш, в'язкість тіста нижче, ніж чистого цементу. Це зумовлено з одного боку добавкою дисперсного компоненту, що фізично дещо загущає систему, а з іншого – можливими процесами колоїдації мінеральних компонентів у присутності сульфатів натрію чи калію.

Добавка кварцової суспензії до системи призводить до незначного загущення системи в порівнянні з сумішшю тільки з сульфатними добавками та з тестом з ангідритом. При цьому у всіх складах початкова в'язкість суспензій вища (з різницею в межах 10 %) при використанні активатора сульфату натрію.

Варто відзначити зниження початкової в'язкості системи при введенні КС по порівняно з вихідним цементом. При цьому в'язкість змінюється не адитивно. При заміні 20 % цементу на КС початкова в'язкість знижується на 30 %. Введення додатково 5 % ангідриту знижує в'язкість на 62 % порівняно з чистим цементом та на 42 % за порівняно з модифікованим терпким.

Падіння в'язкості обумовлено низкою чинників. Завдяки специфіці отримання кварцової суспензії, що полягає у тривалому постадійному подрібненні твердої фази з використанням стабілізаторів системи, в результаті формується суспензія з високою концентрацією твердої фази при мінімально допустимій вологості. При цьому дисперсна фаза (подрібнені частинки піску) є, по суті, інертним по відношенню до води компонентом. Ангідрит, що вводиться в систему, не є гідратним в'язким. Все це разом призводить до

формування системи з високою часткою твердої фракції у системі. В результаті, незважаючи на постійне В/Т для всіх сумішей, в даному випадку зниження в'язкості пояснюється скороченням частки компоненту, здатного утворювати міцні просторові коагуляційні структури за рахунок хімічної взаємодії із водою, тобто «розведенням» активної твердої фази інертним компонентом.

Варто зазначити, що зниження початкової в'язкості в цементній системі з використанням комплексу модифікаторів, що складається з КС, ангідриду та активаторів, є позитивним фактором, оскільки така поризація більш рухомої суміші буде здійснюватися при менших трудовитратах.

Найважливішою характеристикою будь-якого в'язучого є його міцність, оскільки від неї залежить показники кінцевого продукту.

Згідно з отриманими даними, характер набору міцності практично ідентичний і не залежить від складу в'язучого: відбувається плавне зростання міцності протягом всього терміну твердіння з набором близько 50 % кінцевого значення в перші 3 доби.

Тим не менш, варто відзначити деякі особливості кінетики твердіння при введенні мінерального модифікатора та сульфатних активаторів: відбувається зростання міцності протягом перших трьох діб, далі відзначається формування "плато" аж до 14 діб, при якому приріст міцності незначний. Однак, у наступні 14 діб відбувається різке зростання міцності, кінцеве значення якої перевищує вихідний контрольний цемент на 10...15 % залежно від складу досліджуваного в'язучого. Ймовірним поясненням такої поведінки є процеси перекристалізації сформованої речовини у присутності активної добавки.

Ступінь впливу складу в'язучого на міцність цементного каменю конкретний період можна ранжувати в наступній послідовності по зростання: чистий цементний камінь → цементний камінь із сульфатними добавками (ангідритом та/або активаторами) → цементний камінь з кварцовою суспензією та активаторами → цементний камінь з комплексом дисперсних модифікаторів та активаторами (табл. 2.8).

Таблиця 2.8 - Кореляція міцності зразків та її приросту

Склад	Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	Приріст по відношенню до контрольного складу, %
Чистий цемент	58,3	-
Цемент з Na ₂ SO ₄	59,8	2,6
Цемент з K ₂ SO ₄	58,9	1,0
Цемент з ангідритом	61,4	5,3
Цемент з ангідритом та Na ₂ SO ₄	62,5	7,2
цемент з ангідритом та K ₂ SO ₄	61,8	6,0
Цемент з КС	66,8	14,6
Цемент з КС та Na ₂ SO ₄	68,5	17,5
Цемент з КС та K ₂ SO ₄	67,5	15,8
Цемент з КС та ангідритом	70,1	20,2
Цемент з КС, ангідритом та Na ₂ SO ₄	71,8	23,2
Цемент з КС, ангідритом та K ₂ SO ₄	70,8	21,4

При введенні сульфатних компонентів приріст міцності віком 28 діб порівняно з контрольним складом незначний (табл. 3.8), що пов'язано з малим дозуванням добавок у системі. Введення ангідриту спільно з сульфатами забезпечує зростання міцності не більше 10 %. Добавка КС та активаторів твердіння призводить до більшого приросту - на 15...17 %. Максимальним приростом міцності відрізняються склади, що містять весь комплекс мінеральних добавок: цементний камінь у цьому випадку відрізняється підвищеною приблизно на 20 % міцністю при зниженій клінкерній частці складової.

Поясненням зазначених явищ може бути висока пуццоланічна активність частинок кварцової суспензії, що забезпечує зв'язування надлишку вільного гідроксиду кальцію в системі цементу, що гідратується, а також активація процесів кристалізації ангідриту в присутності сульфатних

активаторів та СаО з цементу. Крім того, використання наповнювачів різної гранулометрії забезпечує формування високощільної упаковки твердої фази при мінімально допустимій пористості, що є фізичним фактором зміцнення цементного каменю.

Таким чином, на підставі комплексу виконаних робіт для подальших досліджень вибрано склади, що містять комплекс дисперсних мінеральних модифікаторів (кварцова суспензія та ангідрит) та сульфатні активатори зниженою часткою клінкерної складової. Таке поєднання компонентів забезпечує прискорення схоплювання суміші, деяке її розрідження та зміцнення. Все це разом забезпечить отримання максимально якісного пористого бетону з мінімально можливими усадковими деформаціями.

2.5 Розрахунок прогнозованої міцності в'язучого з дисперсними мінеральними добавками

На підставі даних по кінетиці набору міцності було здійснено розрахунок прогнозованої міцності матеріалу у віддалений період.

Через складність апаратного забезпечення та тривалість експериментів щодо визначення стійкості до атмосферних впливів, доцільно здійснювати розрахунок прогнозованої міцності в'язучих матеріалів на їхній основі.

У роботі використовувалася методика, в основі якої лежить розрахунок коефіцієнту гальмування процесів гідратації на основі даних про кінетику набору міцності. Аналіз зазначених показників для систем на основі цементу наведено в роботах, для систем на основі композиційних в'язучих – у роботі.

У зв'язку з тим, що дана система не вивчалася, доцільно провести дослідження марочної міцності в'язучого з дисперсними добавками.

В рамках даної роботи були використані відомі рівняння перенесення та виявлено раціональні галузі застосування цих рівнянь. Нижче коротко викладаються найважливіші гіпотези, покладені основою теорії перенесення.

1. Для багатоступеневого процесу швидкість визначається її самою повільною стадією;

2. Загальний опір складного процесу R дорівнює сумі приватних дифузійних опорів r . При цьому опір є величиною, зворотною характеристиці інтенсивності процесу.

Для фізико-хімічних процесів опір r являє собою величину, зворотною їх швидкості u , $r = u^{-1}$ [12]:

$$R = \sum_{i=1}^n r_i \quad (2.1)$$

3. Кінетика фізико-хімічних процесів залежить від реакційної здібності компонентів в умовах і швидкості надходження в реакційну зону, тобто від інтенсивності дифузійних процесів. Показано, що для цілого ряду процесів, що відбуваються під час виробництва та експлуатації будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, криві їх кінетики можна апроксимувати за допомогою рівнянь, що є окремими випадками.

Аналіз показує, що у більшості випадків твердіння портландцементних і модифікованих в'язучих відбувається з інтенсивним гальмуванням у часі.

В результаті встановлено, що кінетика твердіння краще описується рівнянням теорії перенесення № 2, оскільки має найбільший коефіцієнт кореляції та початкова швидкість U_0 більша за нуль. У першому ж рівнянні початкова швидкість має негативне значення, а коефіцієнти кореляції менші.

Для перевірки прогнозованої міцності модифікованого в'язучого підставимо отримані кінетичні константи до рівнянь. Згідно отриманим даним (табл. 2.10), використання КС та ангідриту для отримання в'язучого в 2 рази збільшує початкову швидкість твердіння та на 18 % знижує коефіцієнт гальмування гідратації.

Вказане обумовлено первинною активною взаємодією кальцієвих компонентів цементу та кремнеземистих активних складових кварцової суспензії, а також інтенсифікацією зазначених процесів у більш тривалі терміни. При цьому відхилення між розрахунковим та експериментальним значенням межі міцності мінімально.

Таблиця 2.9 – Міцність цементного каменю у віці 28 діб

Склад	$\sigma_{\text{розрах}}$ МПа	$\sigma_{\text{експерим}}$ МПа	Відхилення Δ , МПа	Відхилення Δ , МПа
Чистий цемент	58,12	58,333	-0,21	0,36
Цемент з КС, ангідритом та Na_2SO_4	71,03	71,8	-2,15	3,00
Цемент з КС, ангідритом та K_2SO_4	68,96	70,8	-2,63	3,71

Згідно з методикою, запропонованою в роботах, та розрахованим коефіцієнтам по рівнянню теорії перенесення можна спрогнозувати характеристики міцності на тривалий термін. Розрахунок міцності на тривалий термін провадиться за формулою.

Аналіз кінетики набору міцності в'яжучих, розрахованої по методиці Рахімбаєва Ш.М., свідчить про схожість характеру процесів незалежно від їх складу: найбільш інтенсивно зростання міцності йде у перші 50 діб.

При досягненні віку 200 діб спостерігається загасання процесів, що триває до 400 діб. Далі набору міцності практично немає. До цього віку різниця в міцності експериментальних складів з сульфатними активаторами практично відсутня і знаходиться в межах 77...77,5 МПа. При цьому різниця між показниками міцності експериментального та контрольного бездодаткового складу на 50 добу становить 23 %, на 200 добу – 24%. До 400 діб різниця у показниках міцності складає 25 %, яка зберігається аж до кінцевої розрахункової міцності в'яжучих у віці 1800 діб.

Таким чином, встановлені закономірності впливу дисперсних модифікаторів (кварцової суспензії та ангідриту) на прогнозовані показники марочної міцності в'язучого. Збільшення швидкості твердіння та зниження коефіцієнту гальмування процесів гідратації в'язучого з використанням модифікуючого компонента обумовлено його високою активністю, що призводить до інтенсифікації процесів взаємодії клінкерних мінералів та кремнеземної складової добавки. Високі показники марочної міцності модифікованого в'язучого дозволяють прогнозувати високі експлуатаційні характеристики комірчастих виробів на їх основі

2.6 Особливості структуроутворення у системі «цемент – кварцова суспензія – ангідрит – активатор»

Процеси гідратації та пов'язане з ними структуроутворення при твердінні цементних в'язучих є основними факторами, що зумовлюють формування щільної міцної матриці з потрібними показниками якості кінцевих виробів на його основі. У роботі показано, що комплексне використання модифікаторів різного складу забезпечує отримання в'язучого підвищеними рухливістю та міцністю при зниженій частці клінкерного компонента.

Завданням цього етапу досліджень було вивчення фазового складу каменю на основі композиційного в'язучого та мікроструктурних особливостей сформованої цементуючої речовини.

Для дослідження було обрано 3 склади – чистий цемент (табл. 2.4) як контрольний склад та склади з кварцовою суспензією, ангідритом та активаторами. Експеримент проводився для зразків віком 28 діб. По досягненню цього віку зразки були поміщені в спирт для запобігання гідратації.

Рентгенометрична діагностика (якісний РФА), проведена на базі даних PDF-2, показала, що основними компонентами в контрольному бездодатковому цементному каменю є вихідні негідратовані клінкерні мінерали, а також продукти їх гідратації у вигляді портландиту, гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію.

Експериментальні склади характеризуються аналогічним набором фаз, виключенням піку кварцу, пов'язаного з присутністю у системі мінерального модифікатора із піску. Істотною відмінністю експериментальних зразків від контрольного є інтенсивність кристалічних фаз, що говорить про кращу закристалізованість цементуючої речовини в результаті більш повно виконаних процесів мінералоутворення.

Окремо проводилася непряма оцінка кількісного складу цементного каменю різного складу щодо зміни інтенсивності піків основних мінеральних фаз, які впливають на властивості каменю.

Так, введення кварцової суспензії в сукупності з ангідритом та сульфатними активаторами призводить до зростання інтенсивності піків гідросилікатів кальцію, що пов'язано, в першу чергу, з пуццолановою активністю кварцової добавки та інтенсифікацією росту кристалічних фаз.

Дещо нелогічним видається на тлі введення пуццоланової добавки збільшення інтенсивності піку портландиту. Поясненням вказаного явища може бути інтенсифікація гідратації цементного каменю, що виражається скороченням термінів схоплювання експериментальних складів (табл. 2.6) та прискоренням гідролізу аліту за даними калориметрії. Це призводить до більш раннього формування портландиту у системі.

Відповідно, обсяг кристалічної речовини до 28 діб у експериментальних складах значно більше в порівнянні з чистим цементом.

Попри нестійкість і розчинність портландиту у вологому середовищі, у разі цементуючої матриці пінобетону цей факт є позитивним фактором. Пінобетон є теплоізоляційним матеріалом, які безпосередньо не контактують з навколишнім середовищем, зважаючи на експлуатацію в багатосарових

конструкціях, захищених огорожувальними матеріалами. Це означає, що прямого впливу води при випадання опадів та вимивання портландиту з формуванням додаткової пористості не відбудуватиметься. Однак, пінобетон є проникним матеріалом, отже, крізь його обсяг циркулюватимуть водяні пари та повітря, що сформує умови для поступової карбонізації портландиту з переходом у стійкі карбонати кальцію різних поліморфних модифікацій (кальцит, арагоніт, ватерит), що виступають додатково кольматантом вільного простору в міжпорових перегородках, зміцнюючи таким чином у майбутньому систему при експлуатації в природних умовах.

Висловлені припущення про склад фаз та процеси їх кристалізації при твердінні в'язучих підтверджуються при аналізі мікроструктури затверділого каменю на основі в'язучих різного складу.

Структура чистого бездодаткового цементного каменю характеризується досить щільною структурою: об'ємні пори та порожнечі практично відсутні.

У загальному обсязі сформованої матриці переважає дрібнокристалічна речовина без певних геометричних ознак. Зазначаються включення п'яти- та шестигранних плоских кристалів, близьких за морфологією портландиту, з поперечними розмірами до 5 мкм. При цьому такі кристали переважно згруповані в скупчення, а також зростки у вигляді друзів різного розміру. Варто відзначити візуальну відсутність гідросилікатів кальцію різної основності, що може бути пов'язано, з одного боку, з не до кінця минулими процесами гідратації, що підтверджено даними рентгенофазового аналізу, а з іншого – переважанням дрібнокристалічної речовини, розміри яких перевищують роздільну здатність обладнання.

Тим не менш, наявність кристалічних зростків різного розміру забезпечує формування щільної структурованої цементуючої матриці з необхідними показниками міцності.

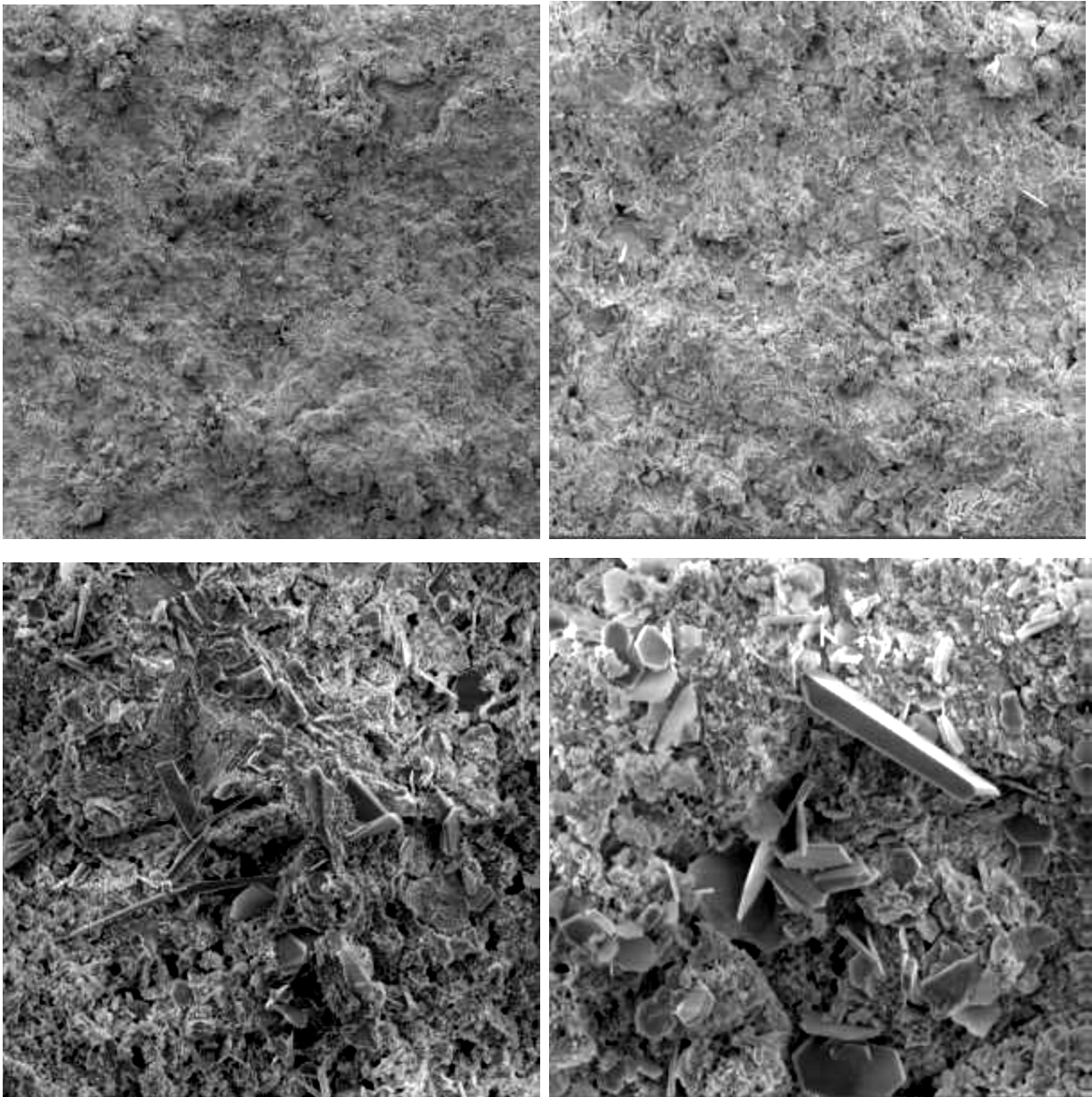


Рисунок 2.3 – Мікроструктура контрольного зразку цементного каменю без добавки модифікаторів

Структура експериментальних складів із комплексом мінеральних добавок та активаторами різного складу, дещо відрізняється від вихідного цементного каменю (рис. 2.4, 2.5). Насамперед варто відзначити більше ущільнену структуру цементуючої матриці на основі композиційних в'язучих: новостворена речовина є єдиним консолідованим масивом із полірозмірних кристалів різної морфології.

Наголошується включення кварцових частинок суспензії з кородованою поверхнею в результаті взаємодії з лужним середовищем твердого цементу та

сформованими на поверхні новоутвореннями.

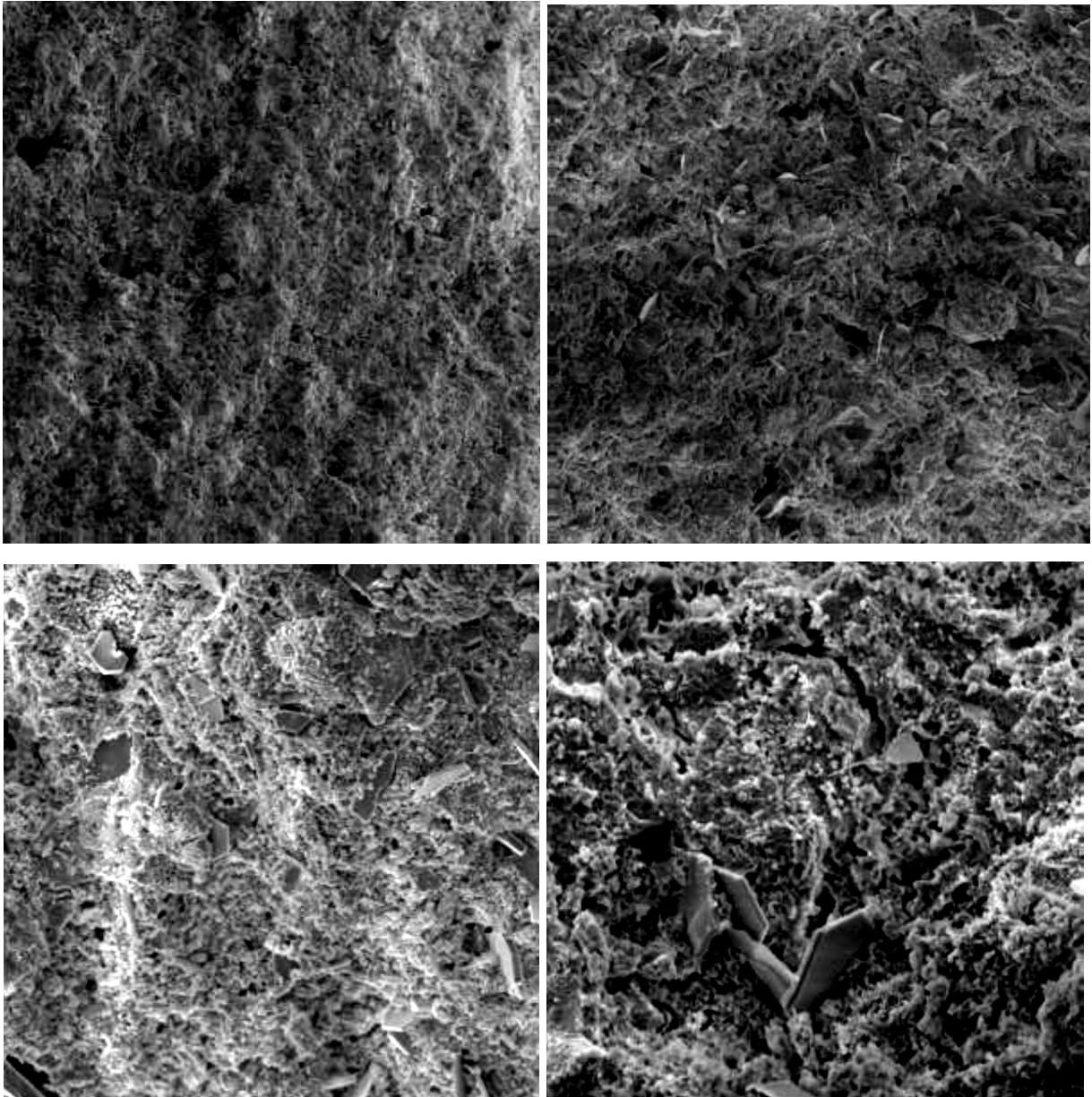


Рисунок 2.4 – Мікроструктура зразку цементного каменю складу з добавками модифікаторів КС, Na_2SO_4 , ангідриту

Ще однією важливою особливістю в'язучих з добавками є істотно більша кількість кристалічної фази портландиту у структурі обох експериментальних складів зі зниженою часткою цементу, що добре корелює з даними, отриманими при рентгенофазовому аналізі цементного каменю.

При цьому розмір новоутворень, на відміну від базового складу, знаходиться в межах 10 мкм. Крім того, на відміну від бездодаткового каменю, в якому портландит хаотично «розкиданий» за обсягом матриці або

сформований у зростки, в експериментальних складах портландит виступає підкладкою для зростання новоутвореної речовини; в окремих випадках кристали входять у зростки з дрібнокристалічної фази.

Це означає, що ці мінерали утворені значно раніше часу при гідратації цементу (так звані новоутворення першої генерації), що підтверджується гарною адгезією новоутвореної речовини на його поверхні. Вказане збігається з даними по кінетиці гідратації в'язучих різного складу методом калориметрії та термінів схоплювання.

Зазначене раніше ущільнення системи підтверджується також під час аналізу нанопористості цементного каменю різного складу (табл. 2.10). Так, згідно з отриманими даними, камінь на основі композиційних в'язучих відрізняється великим обсягом пор нанометрового діапазону з розміром пір менше 100 нм. При цьому відбувається зменшення пір.

Таблиця 2.10 - Пористість зразків пінобетону на основі в'язучих різного складу

Показники		Об'єм пір, см ³		
		Чистий цемент	Цемент з КС, ангідритом, Na ₂ SO ₄	Цемент з КС, ангідритом, K ₂ SO ₄
Розмір пір, нм	3,5	0,0012	0,0022	0,0004
	4,4	-	0,0007	0,0001
	5,8	-	-	-
	8,4	-	0,001	-
	14,9	-	0,0001	-
	79,6	-	-	0,0006
Об'єм пір розміром менше 94,6 нм, см ³ /г		0,001	0,004	0,002

Це означає, що процеси гідратації в'язучого в присутності добавок модифікаторів та формування контактів між компонентами тіста відбуваються повніше. З практичного погляду при отриманні пінобетону це буде сприяти формуванню щільної міжпорової перегородки з мінімальним ступенем дефектності.

Таким чином, результати дослідження процесів структуроутворення цементного каменю на основі в'язучих різного складу підтверджують отримані раніше емпіричні дані: введення мінеральних компонентів як модифікаторів системи інтенсифікує процеси гідратації цементу, що підтверджується збільшенням частки кристалічної речовини у структурі затверділих систем, що складається з портландиту та гідратних з'єднань різного складу та основності, а також мікроструктурою експериментальних складів у частині консолідації новоутвореної речовини на поверхні кварцу та портландиту, що виступають підкладкою для кристалізації цементуючих компонентів.

3 СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ПІНОБЕТОНУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСУ МІНЕРАЛЬНИХ МОДИФІКАТОРІВ

Відомо, що введення фібрового наповнювача до складу цементних бетонів дозволяє значно підвищити якість кінцевого композиту, зокрема, обґрунтовано ефективність використання фібри для скорочення усадкових деформацій при отриманні комірчастих композитів.

Для перевірки структуроутворюючої ролі волокна в сукупності з дисперсними компонентами у складі модифікуючої композиції у цьому розділі вивчено комплексний вплив мінеральної композиції на характеристики мінералізованої піни та властивості цементної матриці.

3.1 Властивості дисперсної фібри як компонента пористої суміші

Проектування складу матеріалу з оптимальними показниками фізико-механічних характеристик вимагає оцінки впливу кожного з компонентів на властивості інших складових та системи в цілому.

Волокно є мінеральним компонентом, володіючи хімічною спорідненістю з базовою матрицею пористого бетону, впливатиме не тільки на процеси структуроутворення, але й з більшою часткою ймовірності, братиме участь у фазових трансформаціях цементуючої речовини під час експлуатації матеріалів у реальних умовах.

В рамках роботи як дисперсна фібра запропоновано використання базальтового і скляного волокна як найбільш широко використовуються в практиці технології будівельних композитів, а також відходу виробництва мінеральної вати, що формується при обрізанні мінераловатних плит.

Для оцінки ефективності волокна та прогнозування тривалості його роботи у в'язучій матриці в роботі були вивчені його корозійна стійкість, що оцінюється за втрати маси фібри при витримці в цементному молочку [27], а також кислотно-основні центри на поверхні волокна, що впливають на ступінь взаємодії і адгезію волокна обсягом композиту [28].

Згідно з отриманими даними, максимальною лугостійкістю відрізняється базальтове волокно: втрата маси становить близько 3% (табл. 3.1). Скловолокно менш стійке до впливу цементного молочка (втрата маси становить 5%). Мінімальною стійкістю характеризується відхід виробництва мінеральної вати, втрата маси якого становить майже 10%.

Таблиця 3.1 - Показники лугостійкості волокна різного складу

Види фібри	Маса волокна, г		Втрата маси	
	Початкова	Після витримки	Абсолютна, г	Відносна, %
Скловолокно	5,00	4,75	0,25	5,0
Базальтова фібра	5,00	4,84	0,16	3,2
Відхід виробництва мінеральної вати	5,00	4,52	0,48	9,6

Згідно з даними, отриманими при аналізі мікроструктури вихідного та витриманого в лужному розчині волокна, втрата маси обумовлена розчиненням його верхніх шарів, що підтверджується деяким зменшенням діаметру волокон (рис. 3.1, 3.2, 3.3). Так, у випадку скловолокна різниця в поперечних розмірах вихідної та обробленої фібри становить близько 7%: діаметр вихідного волокна становить 17,8 мкм проти 16,4 мкм для витриманого у лугу. При цьому зовнішніх відмінностей поверхні волокна немає.

Зміни діаметру базальтового волокна після дії лужної середовища практично не відбувається (рис. 3.2, а, в), що добре корелює з даними щодо втрати маси фібри (табл.3.1). Однак, поверхня волокна зазнає змін. Вихідна фібра характеризується гладкою глянсовою рівною поверхнею (рис. 3.2, б). Тоді як після дії лужного середовища волокно покривається дрібнокристалічною фазою (рис. 3.2, г).

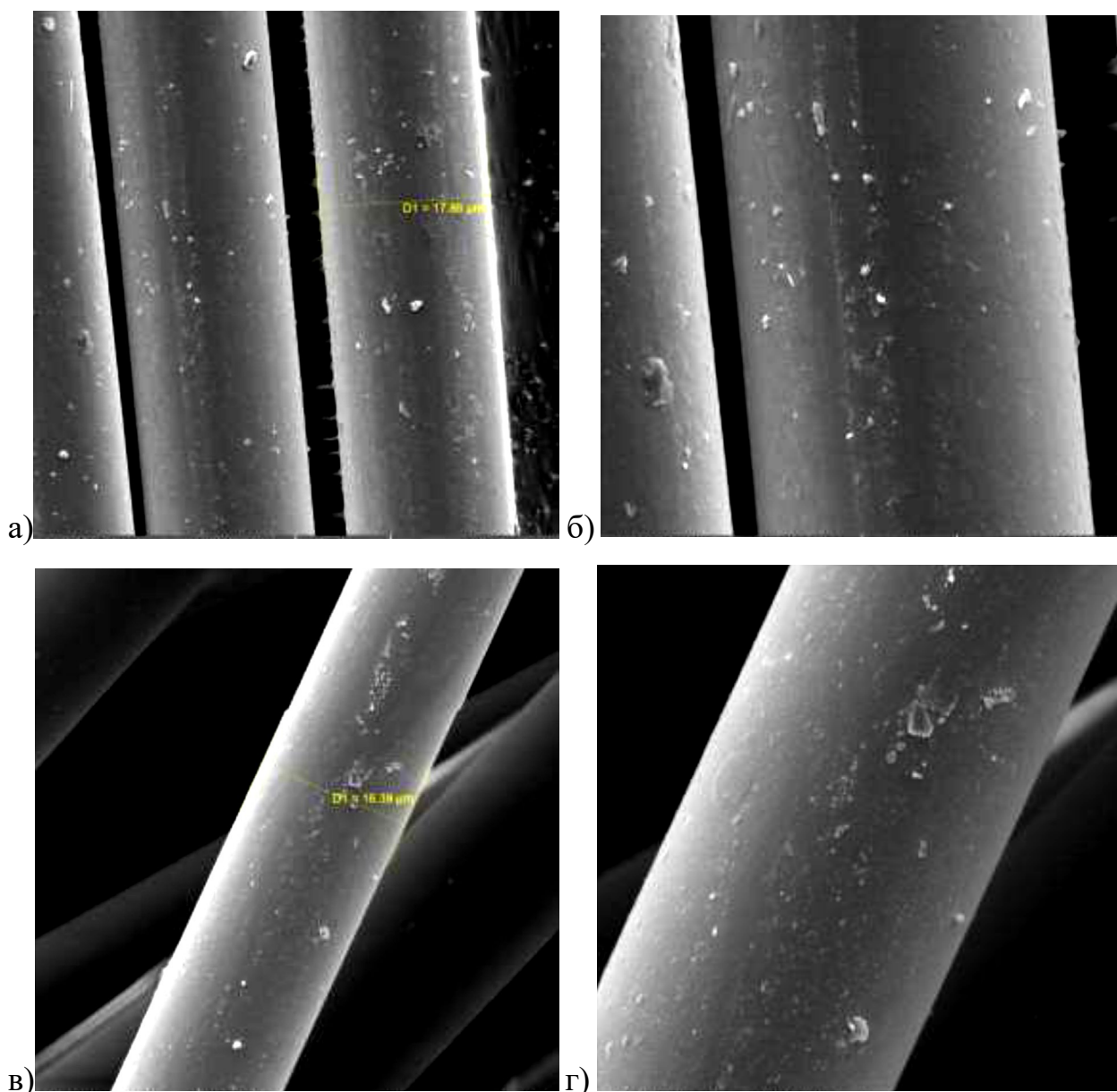


Рисунок 3.1 – Мікроструктура фібри зі скловолокна:
а, б – контрольні зразки; в, г – після обробки лужним розчином

Можливим поясненням вказаного може бути хімічна взаємодія триповерхневого шару волокна із лужними компонентами розчину з переважанням процесів кристалізації над процесами розчинення і, як наслідок, епітаксійним зростанням новоутворень другої генерації на поверхні фібри.

Ймовірно, з цієї причини фактична зміна маси волокна після лужної обробки не настільки значна: відбувається нарощування маси за рахунок формування новоутвореної речовини на поверхні фібри. В результаті можна прогнозувати, з одного боку, більше тривалу стійкість фібри в обсязі

цементної матриці, а з іншого – високу ступінь адгезії волокна до цементного каменю.

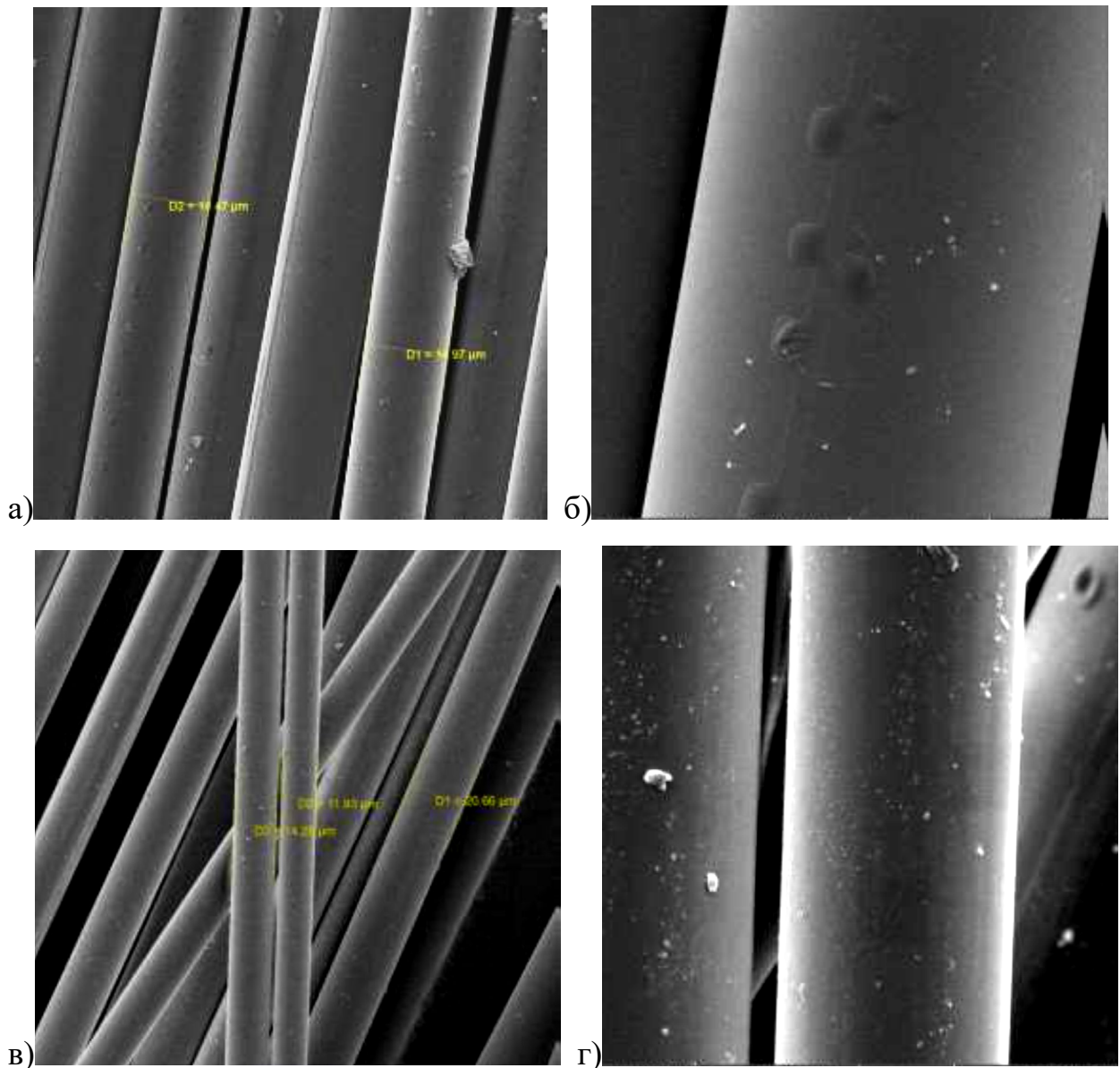


Рисунок 3.2 – Мікроструктура базальтової фібри:

а, б – контрольні зразки; в, г – після обробки лужним розчином

Структура відходу мінеральної вати істотно відрізняється від класичної фібри: переважає волокно з істотно меншим діаметром; на його поверхні відзначаються нарости та западини різного розміру. Довжина волокна дуже сильно варіюється: відзначаються як довгі тонкі волокна, так і короткі неправильної геометрії, що відрізняються потовщенням на початку фібри та зниженням діаметру до кінця. При цьому розмір (діаметр) волокна коливається в діапазоні 2...6 мкм. Однак, варто зазначити, що за довжині

волокна відзначаються місця потовщення, діаметр яких суттєво перевищує усереднений, позначений вище.

Витримка волокна в лузі призводить до деякої зміни його структури (рис. 3.3, в, г). Відбувається його своєрідне загладження: поверхня стає глянсовою практично без видимих сторонніх включень (рис. 3.3, г). Очевидно, що втрата маси в даному випадку обумовлена змиванням кристалічних наростів, сформованих у процесі видування та швидкого охолодження волокна при виробництві. З практичної точки зору, глянсова поверхня базальтового волокна після витримки в лужному розчині сприятиме зниженню ступеня зчеплення фібри з матрицею комірчастого композиту.

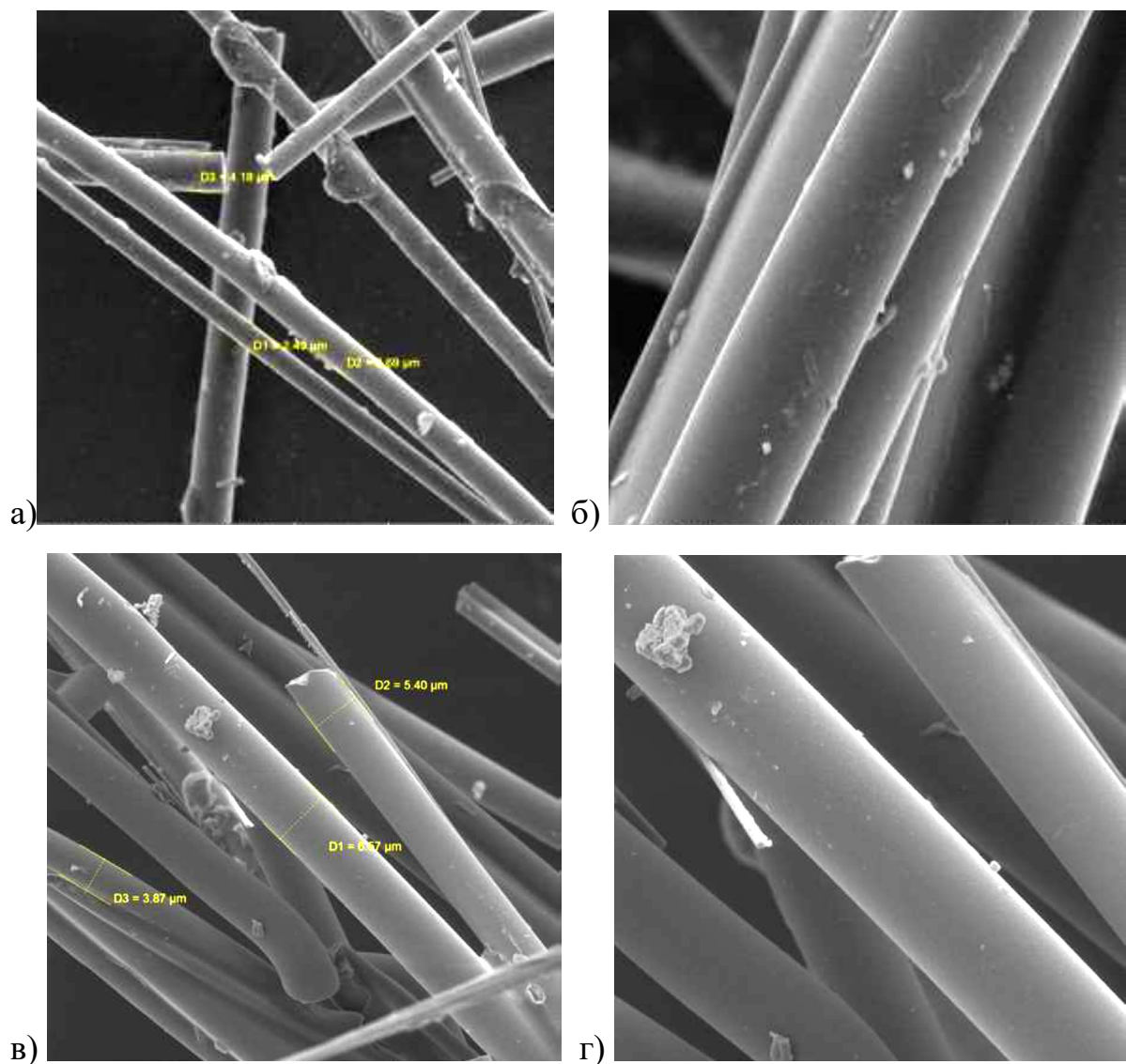


Рисунок 3.3 – Мікроструктура мінеральної вати з відходів виробництва:
а, б – контрольні зразки; в, г – після обробки лужним розчином

В процесах структуроутворення ніздрюватих бетонів важливе значення має взаємодія мінеральних волокнистих компонентів із матрицею композиту – їх зчеплення безпосередньо впливає на основні фізико-механічні характеристики.

Очевидно, що стан поверхні волокна впливатиме на формування адгезійних зв'язків між адгезивом (фіброю) та субстратом (цементною матрицею) на міжфазному кордоні. При цьому максимальна адгезія буде досягатися, коли один із компонентів характеризуватиметься кислотними властивостями, а інший – основними. В цьому зв'язку необхідна кількісна оцінка кислотно-основних властивостей контактуючих компонентів. В роботі розподіл активних центрів на поверхні волокон здійснювали індикаторним методом. При цьому вивчалася як вихідна фібра, так і фібра після витримки в лужному розчині.

Аналіз отриманих даних щодо розподілу кислотно-основних центрів на поверхні фібри (табл. 3.2) дозволяє зробити висновок збільшення активності волокна після витримки в лужному розчині. При цьому поверхня волокон характеризується біфункціональністю (формування кислотних та основних центрів) та гетеротипністю (наявність центрів Бренстеда та Льюїса), що добре узгоджується з відомими даними про композиційні матеріалах. Тим не менш, загальний розподіл активних центрів залежно від виду волокна відрізняється.

Так, вихідне скловолокно практично не відрізняється наявністю центрів на своїй поверхні: в незначній мірі фіксуються підстави та кислоти за Бренстедом. Тоді як витримка волокна в лужному розчин цементу збільшує загальну кількість кислотно-основних центрів в 4,8 рази (табл. 3.2). При цьому кількість кислотних бренстедівських центрів, відповідальних за формування стійких зв'язків на кордоні «волокно – цементна матриця», збільшується у 5,5 разів.

Базальтове волокно відрізняється початковою «зарядженістю» поверхні (табл. 3.2). Загальна кількість активних центрів перевищує аналогічне значення для скловолокна майже втричі і становить 43,65 мг×екв/г проти

15,29 мг×екв/г для скловолокна. При цьому у вихідному волокні преважають основні центри Бренстеда (в 1,4 рази порівняно з бренстедівськими кислотами), що може бути пов'язане з присутністю у складі волокна польових шпатів, зі структурно-лужними і лужноземельними, що входять до них. металами (залежно від виду польового шпату: калій, натрій чи кальцій).

Витримка волокна в цементному молочку забезпечує зростання загальної кількості активних центрів у 2,2 рази. При цьому основні бренстедівські центри скорочуються в 2,8 рази (з 25,08 до 9,27 мг×екв/г). Тоді як концентрація кислотних центрів Бренстеда різко зростає – у 4,8 рази. Це може бути пов'язано з перекристалізацією поверхні волокна в результаті процесів розчинення під дією лугу та наступною вторинною генерацією новоутворень на волокні з формуванням надлишку кислотних центрів.

На відміну від традиційного волокна, відхід виробництва мінеральної вати не зазнає значних змін у показнику активності, що виражається концентрацією центрів на поверхні фібри, після витримки в лужному розчин (табл. 3.2). Відбувається лише перерозподіл кислотних та основних центрів з переходом одних до інших.

Таблиця 3.2 - Кількість активних центрів на поверхні волокон фібри різної природи

Найменування досліджуваного зразка	Кількість центрів адсорбції ×10 ⁻³ мг×екв/г			
	Основи по Льюїсу	Кислоти по Бренстеду	Основи за Бренстедом	Загальна кількість
	(-4,4) – 0	0 – 7	7 – 14	
Скловолокно				
- вихідне	0	7,46	7,83	15,29
- витримане	9,05	40,89	23,56	73,5
Базальтова фібра				
- вихідна	0,34	18,23	25,08	43,65
- витримана	0	86,23	9,27	95,5
Відхід виробництва мінеральної вати				
- вихідний	18,82	34,98	6,98	60,78
- витримана	14,12	18,39	29,14	61,65

Так, до обробки на відході фіксується 34,98 мг×екв/г кислотних та 6,98 мг×екв/г основних центрів Бренстеда. Тоді як після експозиції в лужному середовищі кількість кислотних центрів знижується 1,9 разів, а основних збільшується у 4,2 рази. Основи Льюїса змінюються незначно. Збільшення основних центрів може бути пов'язано з одного боку з частковим розчиненням волокна при взаємодії з лужними компонентами розчину та сорбцією молекул води на їхній ювенільній активній поверхні з формуванням сольватних оболонок. В результаті відбувається закупорювання активних центрів, у зв'язку з цим кількісної зміни загальної кількості центрів не відбувається.

Таким чином, на основі отриманих даних можна зробити висновок про достатню стійкість мікрофібри різного складу в середовищі тверднучого цементу, що виражається незначною втратою маси вихідного волокна після витримки в агресивному середовищі. При цьому часткова взаємодія базальтових та скляних волокон з компонентами лужного розчину забезпечує формування активних центрів на її поверхні, що дозволяє прогнозувати високу адгезію фібрового наповнювача до цементної матриці.

В разі базальтової фібри це також підтверджується формуванням кристалічних новоутворень другої генерації, ймовірно, за механізмом епітаксії. Істотна втрата маси при використанні відходу мінеральної вати обумовлена геометричними особливостями волокнистого компоненту. Тим не менш, на цьому етапі здійснити вибір конкретного волокна для отримання фібробетону є можливим: необхідна оцінка впливу фібри на властивості пінної системи та матриця пористого бетону.

3.2 Особливості систем мінеральних пін

Піна є одним із гарантів отримання якісного кінцевого продукту у вигляді пористого бетону. Від характеристик пінної системи безпосередньо залежить характер формованого порового простору композиту і, як наслідок, теплотехнічні характеристики матеріалу.

Існуючі піноутворювачі за складом поділяються на синтетичні та протеїнові. Синтетичні відрізняються, як правило, невисокою вартістю, простотою отримання піни і при цьому низькою її стійкістю, що вимагає модифікування технології виробництва пінобетону з її використанням у частині застосування стабілізуючих компонентів.

Протеїнові піноутворювачі навпаки характеризуються високою стійкістю пінного стовпа у часі. Однак, такі піноагенти представлені в здебільшого імпортною продукцією з вагомою ціною.

Згідно з отриманими даними, Еталон відрізняється високим показником кратності піни. При цьому збільшення концентрації піноутворювача з 1 до 10% призводить до зростання кратності піни на 34 % (з 15 до 20 л/л). Максимальна кратність у випадку Еталону досягається при 7% піноутворювача у воді. Подальше збільшення концентрації недоцільно, оскільки кратність піни не змінюється. Перевищує Еталон тільки піноутворювач GreenFroth V, максимальна кратність піни для якого становить 26 л/л при концентрації 8 %, що 1,3 рази перевищує значення для Еталону.

Щільність піни від концентрації піноутворювачів пропорційна її кратності: чим вища кратність піни, тим нижча її щільність.

Еталон при оптимальній концентрації піноутворювача (7%) займає проміжне положення. При цьому при збільшенні концентрації добавки в воді щільність порівняно з мінімальним дозуванням знижується не більше, ніж на 25%. Мінімальною щільністю характеризується GreenFroth V, однак, як правило, надлегкі піни відрізняються невисокою стабільністю у часі.

Варто зазначити, що практикою виробництва пінобетону доведено, що оптимальною щільністю піни, що забезпечує отримання матеріалів з необхідними показниками з усадки, пористості та іншими характеристиками, є 0,06...0,08 г/см³. Цим значенням відповідає піна, отримана на еталону при його концентрації, що дорівнює 6...7 %, а також на основі Reniment. Однак останній є імпоротною добавкою з досить високою вартістю.

Стійкість піни у часі, отриманих на основі різних піноутворювачів, знаходиться в прямій залежності від їх концентрації: при збільшенні дозування стійкість піни збільшується.

Варто зазначити, що мінімальною стійкістю (не перевищує 20 хвилин), що практично не залежить від концентрації піноагенту, відрізняється GreenFroth V, який характеризується мінімальною щільністю піни. Максимальною стійкістю характеризуються Еталон та Reniment: 100 та 118 хвилин відповідно. При цьому при оптимальному дозуванні піноутворюючої добавки стійкість пін, отриманих на основі зазначених піноагентів, практично однакова (100 хвилин для Еталону та 102 хвилини для Reniment).

Таким чином, на основі багатокритеріальної оцінки характеристики піни на основі піноутворювачів для подальших досліджень вибрано Еталон і прийнята робоча концентрація піноагенту у воді, що дорівнює 7%.

Використання мінеральних дисперсних (кварцова суспензія (КС) та ангідрит) та протяжних (волокно) компонентів дозволить стабілізувати пінну систему для формування композиту з необхідними показниками теплотехнічних характеристик.

Піногенерація здійснювалася у присутності мінеральних компонентів. Концентрація кварцової суспензії, ангідриту та сульфатних активаторів відповідала їх дозуванням у композиційному в'язучому. Концентрація волокна становила 300 г/л, що відповідає сучасним промисловим складам фібропенбетону.

Згідно з отриманими даними (табл. 3.3), введення мінеральних дисперсних компонентів призводить до збільшення стійкості піни: введення

кварцовій суспензії сприяє збільшенню стійкості в 1,7 рази, а використання ангідриту – у 1,5 рази. При цьому відзначається деяке падіння кратності мінералізованої піни: на 25 % у разі кварцової суспензії та на 20 % у разі ангідриту. Це пов'язано зі збільшенням щільності суспензії через введення твердої фази. При цьому кварцовий модифікатор відрізняється меншим значенням істинної щільності порівняно з ангідритом (2,65 г/см³ проти 2,98 г/см³), однак, через істотно більшу концентрацію кварцового компоненту у системі ступінь піногасіння при його використанні дещо вищий.

Спільне використання дисперсних добавок (КС та ангідриту) забезпечує суттєве зростання стабільності пінної системи: стійкість зростає у 2,5 рази порівняно з вихідною чистою піною, що у 1,47 та 1,66 разів вище при використанні кварцової суспензії та ангідриту окремо відповідно.

Введення фібри незначно впливає на кратність піни, але сприяє збільшенню її стійкості у часі: на 30% при використанні базальтового волокна та на 20 % – у випадку скловолокна (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Властивості пін залежно від виду стабілізатора

№	Склад	Кратність, раз	Стійкість, хв
1	Чиста піна	20	100
2	Піна з КС	15	170
3	Піна з ангідритом	16	150
4	Піна з КС та ангідритом	15	250
5	Піна з базальтовим волокном	20	130
6	Піна зі скловолокном	19	120
7	Піна з відходом виробництва мінеральної вати	12	50
8	Піна з КС, ангідритом та базальтовим волокном	17	260
9	Піна з КС, ангідритом та скловолокном	17	260
10	Піна з КС, ангідритом та відходом виробництва мінеральної вати	18	250

Відхід мінеральної вати виступає піногасником: кратність пінного стовпа скорочується у 1,7 рази. При цьому стійкість сформованої піни нижче 10%. Поясненням зазначених даних можуть бути структурні особливості волокнистого наповнювача: як було зазначено раніше, відхід мінеральної вати являє собою скупчення різнорозмірних дрібних волокон, що змінюють геометрію за довжиною волокна (рис. 3.3 а, б). При введенні такого компонента в пінний розчин відбувається недостатнє розпушування волокна по обсягу рідкої фази з формуванням «їжаків» (скупчення волокна), що і призводить до осадження піни.

Спільне використання комплексу мінеральних дисперсних (ангідрит та кварцова суспензія) та протяжних (волокно) модифікаторів забезпечує формування стійкої пінної системи, стійкість якої перевищує аналогічний показник для чистої піни у 2,6 рази незалежно від виду фібрового компонента. Варто зазначити, що у разі відходу мінеральної вати його негативний вплив при чистому використанні нівелюється за рахунок добавки мінеральних дисперсних наповнювачів: час життя пінної системи збігається з даними для піни з комплексом дисперсних добавок

Дані по стійкості пін підтверджуються кінетикою водовідділення мінералізованих систем, що оцінюється стійкістю піни по синьорезису.

Варто зазначити, що незалежно від виду та морфології мінерального компоненту, піни з добавками відрізняються високою стійкістю: коефіцієнт стійкості по синьорезису для всіх складів вище 0,75. Характер явища синьорезису схожий: відзначається рівномірне осадження піни в часі. Винятком є лише піни з кварцовою суспензією та ангідритом: відзначається затримка початку процесу виділення води до 120...160 хвилин залежно від поєднання компонентів. Подальше закінчення рідини відбувається аналогічно до всіх складів.

Дані підтверджуються під час візуального аналізу стійкості піни в часі залежно від виду мінерального стабілізатору. Так, чиста піна вже після 90 хвилин витримки втрачає висоту стовпа з відділенням суттєвої кількості води.

При цьому до 150 хвилини відбувається повне руйнування піни та втрата її початкової структури. Введення кварцової суспензії забезпечує суттєве підвищення стійкості пінного стовпа навіть після 150 хвилин витримки: водовідділення не відзначається, структура піни змінюється незначно у частині деякого збільшення діаметру бульбашок. Ангідрит також забезпечує збільшення часу життя пінної структури, однак, після 90 хвилин відбувається суттєве водовідділення. Проте структура початкової піни зберігається навіть після 150 хвилин експозиції на повітрі.

Волокно надає непорівнянний з дисперсними компонентами вплив: вже після 30 хвилин відбувається синьорезис пін незалежно від виду волокна. Варто зазначити, що у разі базальтової фібри піна повністю зберігає початкову висоту стовпа, зміни відбуваються лише у частині злиття бульбашок з формуванням пір більшого розміру. При введенні скловолокна осадження піни відбувається вже після 90 хвилин, однак, укрупнення бульбашок немає. Найгірші результати показує відхід виробництва мінеральної вати: піна змінює свою структуру на макропористу вже після 30 хвилин витримки, до 90 хвилин піна практично «схлопується».

Спільне використання дисперсних та протяжних модифікаторів забезпечує суттєве зростання стабільності піни в часі незалежно від виду волокна: висота пінного стовпа залишається постійною, збільшення діаметру пір не відбувається.

Представлені вище дані можуть бути пояснені кількома факторами. Пінна система є представником емульсії, в якій дисперсійним середовищем є вода, а дисперсною фазою – бульбашки повітря оболонка (плівка) поверхнево-активної речовини.

Стійкість таких систем тим вища, чим вища товщина плівок на поверхні повітряної бульбашки. Збільшення товщини плівки можна досягти використанням емульгаторів різної природи. У грубодисперсних емульсіях з великим розміром дисперсної фази емульгаторами можуть бути тверді порошкоподібні речовини. Їхня дія в даному випадку заснована на

вибірковому змочуванні однієї з фаз (найчастіше дисперсійним середовищем), адсорбції на поверхні розділу фаз та обволіканні частинки емульсії.

Оскільки в пінній системі дисперсійним середовищем є вода, ефективного емульгування та бронювання пінної плівки мінеральні компоненти повинні характеризуватись гідрофільністю для формування прямих емульсій або гідрофобністю для отримання зворотних емульсій.

Згідно з результатами визначення крайового кута змочування водою, що є кількісною характеристикою процесу змочування, ангідрит та частки кварцової суспензії відносяться до гідрофільних речовин: крайовий кут менший $\theta < 90^\circ$, що характеризує гарну взаємодію води з твердою речовиною. Це означає, що їх використання сприятиме утворенню прямої емульсії, в якій дисперсійним середовищем виступає вода, а дисперсною фазою є бульбашки повітря.

У деяких роботах зазначається, що для кращого закріплення на поверхні тверді речовини повинні мати мозаїчну структуру та поверхневі активні осередки.

Позначене повною мірою стосується частинок кварцової суспензії. Так, технологія отримання даного компоненту заснована на подрібненні кварцового піску протягом тривалого часу. В результаті формується система з високою дисперсністю твердої фази. При подрібненні кварцової сировини в процесі одержання суспензії через високу інтенсивність помелу в частках виникають локальні напруження, що приводить до формування та стабільного існування в кристалі кварцу кристалітів низько- та високотемпературної модифікації, що дозволяє несуперечливо стверджувати про мозаїчну структуру частинок кварцової суспензії. Крім того, диспергування сировини призводить до формування суттєвої кількості активних центрів (функціональних груп) на поверхні твердих частинок, здатних до хімічної взаємодії та утворення водневих зв'язків з молекулами води [29].

Таким чином, при введенні дисперсних мінеральних компонентів (ангідриту та кварцової суспензії) у пінну систему відбувається осадження

частинок мінеральних компонентів на пінній плівці. При цьому завдяки хімічній спорідненості мінеральних модифікаторів з дисперсійним середовищем (їх гідрофільності), а також наявності некомпенсованих активних зв'язків на поверхні, їх частки покриваються сольватною оболонкою, що перешкоджає агломеруванню твердої фази. Все зазначене підтверджується макроструктурою мінералізованої піни, знятої за допомогою оптичного мікроскопу: відзначається скупчення твердих частинок навколо пінних бульбашок та закупорка вільного простору (каналів Плато-Гіббса). Останнє відбувається через високу концентрацію твердої фази в обсязі пінної системи та неможливості повного їх осадження на поверхні бульбашки.

Варто зазначити, що комплекс дисперсних модифікаторів характеризується суттєвою полідисперсністю: ангідрит відрізняється великим розміром частинок (в діапазоні 15...400 мкм), тоді як тверда фаза кварцової суспензії є ультрадисперсною речовиною розміром частинок до 15 мкм. Очевидно, що поєднання фракцій різного розміру сприятиме збільшення щільності упаковки твердих частинок обсягом пінної структури.

Для підтвердження цього припущення, було здійснено розрахунок щільності заповнення міжпухирцевого простору за методиками, наведеними у роботах.

Щільність заповнення φ_n , яка виходить в результаті послідовної укладання сфер радіусів $r_0=r_{\max}, r_1, \dots, r_n$ обчислюється за такою формулою:

$$\varphi_n = \frac{1}{V_{tot}} \sum_{i=0}^n V_i n_i = \varphi_0 \left(1 + \sum_{i=0}^n \frac{r_i^3 n_i}{r_0^3 n_0} \right) \quad (3.1)$$

де V_{tot} - обсяг заповнюваного простору;

n_i - кількість сфер i -го радіусу;

V_i - обсяг сфери;

φ_0 - щільність укладання сфер максимального радіусу.

Вважаючи вихідне укладання піни неупорядкованою, можемо прийняти $\varphi_0 = 0,64$.

На основі гранулометричного аналізу можна виділити такі основні фракції для мінеральних компонентів: 1,9 мкм, 13,42 мкм для кварцової суспензії та 17,12 мкм, 83,71 мкм та 320,5 мкм для ангідриту.

Це означає, що в суміші КС і ангідриту будуть присутні сумарно 5 фракцій. Визначивши процентний вміст фракцій у спроектованому складі і підставивши всі значення у формулу (3.1) отримаємо такі дані: щільність заповнення для чистого кварцового модифікатора дорівнює $\phi=0,64$, для ангідриту $\phi=0,65$, а їх суміші $\phi=0,67$. Таким чином, спільне використання двох дисперсних мінеральних компонентів забезпечує збільшення щільності упаковки їх частинок та призводить до закупорки міжпухирцевого простору, що в комплексі з адсорбцією твердої фази поверхні пінної бульбашки забезпечує суттєву стабілізацію пінної структури із збільшенням терміну її життя.

У разі волокнистих наповнювачів підвищення стабільності піни з їх використанням пов'язано із зміною геометрії формованих міжпліткових поверхонь і каналів зчленування бульбашок і, як наслідок, коригування траєкторії витікання рідини поверхнями. Це корелює з макроструктурою піни з волокном: фібра розташовується в просторі між бульбашками, забезпечуючи їх скупчення і ущільнення в обсязі.

Винятком є відхід виробництва мінеральної вати: через істотно менші геометричні розміри такого волокна (за порівняно з базальтовим і скловолокном) фібра розташовується переважно не в міжпухирцевому просторі, а на їх поверхні. При цьому чітко видно скупчення волокон в агрегаті, що не сприяє збільшенню стійкості піни з їх застосуванням.

Варто зазначити, що на відміну від дисперсних мінеральних компонентів (кварцової суспензії та ангідриту), волокна відносяться до гідрофобних матеріалів. Це означає, що при введенні протяжної волокнистої структури обсяг піни з огляду на наявність вільної води як дисперсійного середовища в результаті сольватації навколо волокна формуватимуться своєрідні канали – ламелі, які виступатимуть структурним фактором

стабільності піни за рахунок перешкоди коалесценції повітряних бульбашок.

Висловлене припущення підтверджується зйомкою макроструктури піни в динаміці. Так, чиста піна без добавок волокна характеризується повітряними бульбашками, розділеними плівками. З плином часу відбувається висихання піни через наявність природного тепла від освітлення мікроскопа і, як наслідок, схлопування бульбашок. Зрештою в результаті структура піни повністю руйнується.

Введення базальтового волокна призводить до перерозподілу рідини обсягу системи. Це забезпечує збереження початкової структури піни з окремими бульбашками, які практично не змінюють свої поперечні розміри при видаленні дисперсійного середовища у процесі сушіння.

Дія скловолокна схожа з базальтовою фіброю, однак, з часом відбувається зміна форми окремих повітряних бульбашок, а також їх злиття з формуванням повітряного простору більшого обсягу. Присутність відходу мінеральної вати не впливає на процес руйнування пінної структури: чітко простежується злиття бульбашок з подальшою повною деградацією структури внаслідок випаровування дисперсійного середовища.

Варто зазначити, що на відміну від фібрового відходу у разі базальтового та скловолокна відзначаються різнорозмірні порожнини, а також флокуляція дрібнодисперсних повітряних бульбашок у каналах Плато-Гіббса. Це означає, що введення волокна сприяє формуванню гетеропористої пінної структури, що забезпечить кращі теплоізолюючі властивості пінобетону з використанням мінералізованої фіброю піни.

На підставі всього вищевикладеного можна запропонувати механізм стабілізації пінної структури комплексом мінеральних модифікаторів різних складу та морфоструктури. Підвищення стійкості пінної системи в часі обумовлено реалізацією адсорбційно-сольватного та структурно-механічного факторів впливу. Фібра як протяжна структура при введення в пінну масу в результаті первинної адсорбції молекул води на її поверхні через її гідрофобність сприяє формуванню ламелів, що виступають бар'єрними

каналами між пінними бульбашками, забезпечуючи таким чином перешкоду їхньої коалесценції. Дисперсні частки ангідриту та мінерального кварцового модифікатору, орієнтовано беручи в облогу на межі розділу фаз, виступають твердим емульгатором, забезпечуючи ущільнення пінної плівки. Надлишок твердих частинок модифікаторів, не адсорбованих на бульбашках, за рахунок високої дисперсності та підвищеної щільності їх упаковки сприяє заповненню та звуженню каналів Плато-Гіббса з утворенням пробок в обсязі пінної системи, що уповільнює перебіг міжплівкової рідини, забезпечуючи збільшення життєздатності піни.

Таким чином, у роботі встановлено вплив мінеральних компонентів різної морфоструктури на властивості пінної системи з їх використанням. Введення дисперсних (ангідриту та кварцової суспензії) та протяжних (базальтового та скловолокна) компонентів забезпечує підвищення стабільності піни та її життєздатності в часі, надаючи комплексну стабілізуючу дію.

3.3 Вплив фібрового волокна на властивості матриці пінобетону

Фібра як протяжна структура обсягом композиту надаватиме вплив на всі його фізико-механічні показники. При цьому для покращення позначених властивостей необхідно, щоб структура композиту з мікроармуючими волокнами являла собою матричну систему з рівномірно розподіленим за її обсягом волокнистим наповнювачем з високим ступенем адгезії.

Відомо, що введення фібри до складу пінобетону сприяє скороченню усадочних деформацій пористого бетону в процесі його твердіння. Це відбувається за рахунок формування об'ємного каркасу суміші та збільшення міцності матриці (переважно на вигин). Введення фібри підвищує стійкість піни. Завданням даного розділу роботи є оцінка впливу волокна на властивості

матриці пористого композиту.

Процеси структуроутворення в пористих бетонах безпосередньо залежать від реологічних властивостей суміші. У більшості випадків мікроармуючі волокна підвищують в'язкість, що може призвести до порушення процесів поризації суміші. Оцінка впливу волокна на реологію цементного тіста виробляли на складах в'язучих (чистого цементу та в суміші з кварцовою суспензією та ангідритом) при рівному для всіх сумішей водотвердому відношенню рівному 0,4.

Згідно з отриманими даними, введення волокна незалежно від його виду знижує початкову в'язкість систем у порівнянні з чистим сполучним. Так, у разі чистого цементу введення базальтової фібри знижує в'язкість системи в 1,8 рази. Використання скляної фібри при цьому загущує систему: в'язкість зростає на 30%. Це може бути пов'язано з неякісним розподілом дисперсної фібри обсягом грубої суспензії.

У разі в'язучих з дисперсними добавками та натрієвими сульфатними активаторами введення базальтового та скловолокна практично однаково знижує рухливість тіста: падіння в'язкості не перевищує 15%. Це може бути пов'язане із збільшенням загальної дисперсності твердої фази суспензії та, як наслідок, її ущільнення в обсязі дисперсійного середовища. У зв'язку з цим вплив фібри через невелику її концентрацію в системі не настільки значний, оскільки розподіл води як дисперсійного середовища відбувається по всій поверхні введеної твердої дисперсної фази: цементу, дисперсним компонентам (частки кварцової суспензії та ангідрит) та фібри.

Варто зазначити, що для всіх складів в'язучих максимальним істотним розріджуючим ефектом має відхід виробництва мінеральної вати: падіння початкової в'язкості складає 10 разів для чистого цементу та 5 разів для композиційних в'язучих незалежно від виду сульфатного активатора.

Поясненням зазначеного факту можуть бути особливості технології отримання мінераловатних плит, відхід виробництва яких використовується в роботі. Так, згідно з технологією, після видування волокна відбувається його

осадження в камері при розпиленні органічних сполучних для формування єдиного масиву. Залишки органічних речовин на поверхні волокна можуть виступати в ролі ПАР, що розріджує цементне тісто.

Для підтвердження зазначеного припущення відхід виробництва мінеральної вати піддавався послідовно хімічній та термічній обробки з метою розчинення або випаровування органічних залишків з поверхні. Волокна відходу виробництва мінеральної вати були витримані в суміші ацетону і ксилолу, після чого висушені та обпалені в муфельній печі при температурі 300°C протягом 30 хв. Контролем виступала маса до та після обробки (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Показники зміни маси відходів мінеральної вати при термообробці

Показник	Значення
Маса до обробки, г	2
Маса після обробки, г	1,85
Втрата маси	
- абсолютна, г	0,15
- відносна, %	7,5

Обробка відходів мінеральної вати призвела до суттєвої втрати її маси, що підтверджує припущення про присутність органічного сполучного на його поверхні.

Ймовірно, і піногасячий ефект відходу в частині зниження кратності та стійкості піни з його використанням (табл. 3.3) може бути також пояснено присутністю органічних залишків.

Таким чином, на підставі комплексу досліджень та негативних впливів відходу мінеральної вати (невисока лугостійкість, низька кратність і стійкість піни, висока рухливість цементного тіста) В подальших дослідженнях дане волокно не застосовувалося. Тим не менш, дана фібра може бути розглянута як аналог класичним волокнистим наповнювачам при отриманні матеріалів будівельного призначення, в яких важлива висока рухливість сумішей

(наприклад, розчини, що самоущільнюються), однак, це вимагає додаткових досліджень, що виходять за рамки справжньої роботи.

Варто зазначити, що фібра в роботі використовується як структуруючий компонент комірчастого бетону. У зв'язку з цим при підборі раціонального дозування з позиції впливу на матрицю композиту проте керувалися рекомендаціями виробників волокон та неавтоклавних мікроармованих пористих композитів. Волокна до складу в'язучого вводяться у дозуванні 0,02, 0,06 та 0,1 % від маси твердих компонентів.

Згідно з отриманими даними (таблиця 3.5), введення волокна незалежно від його складу мало впливає на міцність на стиск зразків. Так, у разі чистого цементу введення фібри забезпечує приріст межі міцності при стисканні не більше 3%. Добавка волокна в композиційні в'язучі використанням сульфатних активаторів збільшує міцність на 1,8 та 1,4% при використанні Na_2SO_4 і K_2SO_4 відповідно.

Незважаючи на невеликі дози волокнистого наповнювача, його введення призводить до зростання міцності на вигин: у разі чистого цементу збільшення міцності складає 24...42 % та 13...42 % при використанні базальтової фібри та скловолокна відповідно залежно від їхньої концентрації. Ймовірним поясненням цього факту може бути висока активність фібри, виражається наявністю активних центрів на її поверхні після лужні дії при гідратації цементу. Більший приріст міцності під час використання базальтового волокна очевидно пов'язаний з його частковим розчиненням, формуванням додаткового об'єму кристалічних новоутворень та заповненням міжзернового простору.

В разі цементу з добавками кварцової суспензії та ангідриту приріст міцності при введенні фібри не настільки значний у порівнянні з вихідною в'язучою композицією. Максимальне значення відзначається під час використання базальтового волокна та натрієвого активатора: збільшення міцності на вигин становить 18%. При використанні аналогічного волокна та кальцієвого активатора приріст міцності становить лише 7%.

Таблиця 3.5 – Показники міцності цементного каменю в залежності від складу в'язучого та виду фібри

Склад	Контроль (без фібри)	Базальтова фібра, %			Скловолокно, %		
		0,02	0,06	0,1	0,02	0,06	0,1
Межа міцності на стиск, МПа							
Цемент	58,3	59,4	60,2	60	58,9	59,9	59,8
Цемент+кварцова суспензія+ангідрит + Na ₂ SO ₄	71,8	72,5	73,1	73	72,1	73	72,9
Цемент+кварцова суспензія+ангідрит + K ₂ SO ₄	70,8	71,1	71,8	71,7	71	71,5	71,3
Межа міцності на згин, МПа							
Цемент	3,8	4,7	5,3	5,4	4,3	5,4	5,4
Цемент+кварцова суспензія+ангідрит + Na ₂ SO ₄	4,7	4,9	5,6	5,1	4,8	5,5	5,3
Цемент+кварцова суспензія+ангідрит + K ₂ SO ₄	5,4	5,5	5,8	5,2	5,3	5,5	5,1

Ймовірно, менший вплив волокна на в'язучу композицію з мінеральними дисперсними компонентами порівняно з вихідним чистим цементом пов'язаний в більшій мірі зі складнощами системи в частині щільності упаковки окремих її елементів – частинок в'язучого, кварцової суспензії та ангідриту. Це означає, що цементний камінь на основі такого в'язучого має початкову більшу стабільність і стійкість до осідання при зовнішні впливи.

Висловлені припущення підтверджуються під час аналізу мікроструктури каменю на основі в'язучих з волокном (рис. 3.4–3.6). Чиста цементна система відрізняється великою кількістю пор і порожнеч в об'ємі (рис. 3.4). Тоді як камінь на основі композиції з модифікаторами характеризується великим обсягом пов'язаної різнорозмірної кристалічної фази (рис. 3.5, 3.6).

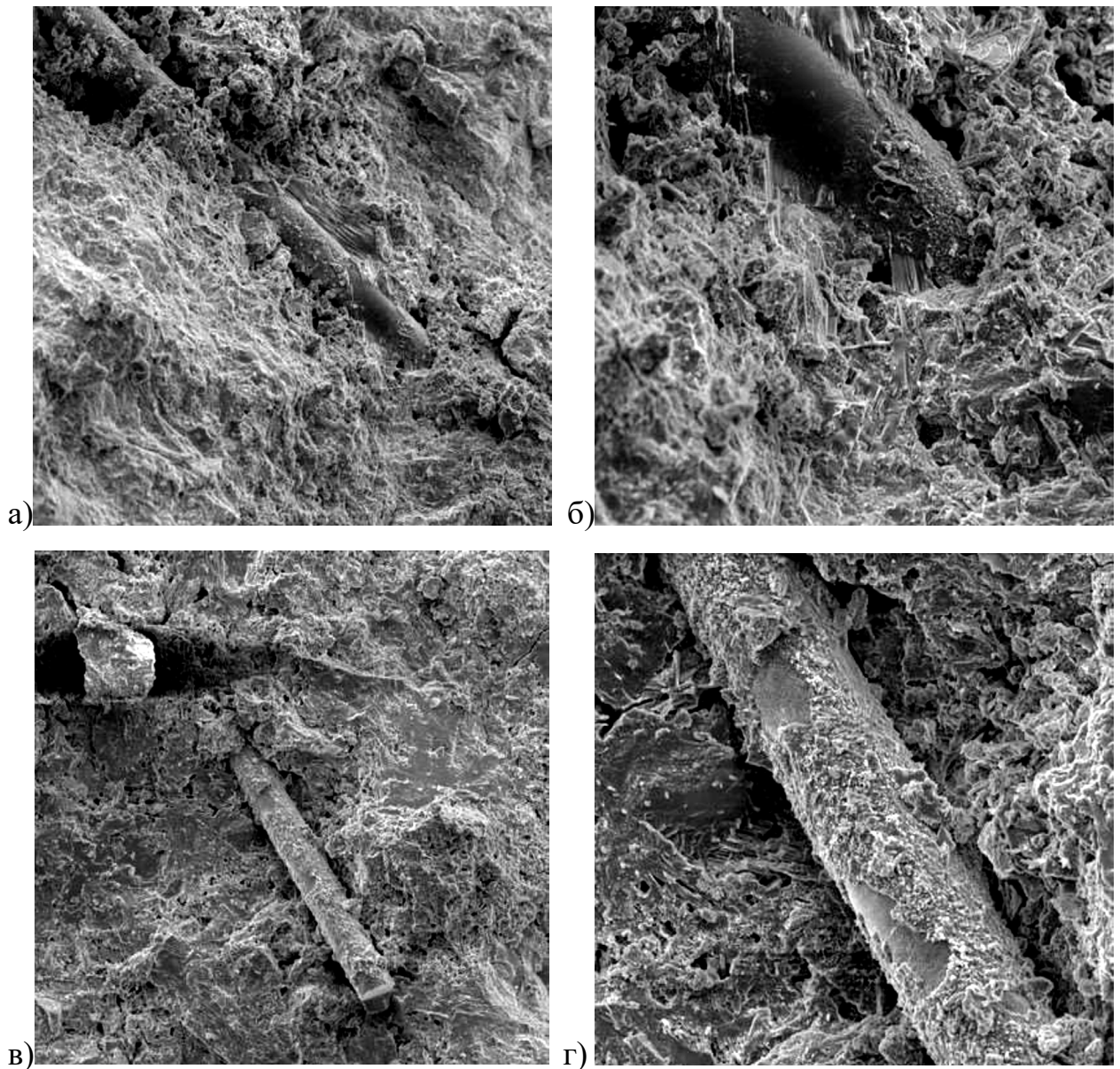


Рисунок 3.4 – Мікроструктура контрольного бездомішкового цементного зразка з базальтовим волокном (а, б) та скловолоконном (в, г)

Варто зазначити, що незалежно від виду в'язучого характер взаємодії фібри та матричної системи однаковий: базальтове волокно відрізняється кращою адгезією до цементуючої речовини; яскраво виражена межа розділу практично відсутня; вся поверхня волокна покрита не лише продуктами гідратації цементу, але і сформованими в результаті взаємодії фібри і лужних компонентів цементу новоствореними фазами (рисунок 3.4. а, б; рисунок 3.5, а, б, рисунок 3.6, а, б). При цьому характерні зростки між матрицею та фіброю, утворені в результаті часткового розчинення поверхневого шару волокна та

взаємодії з активними компонентами цементу, що твердіє (рисунок 3.4., б). Це зумовлено високою концентрацією активних центрів на поверхні волокна в результаті лужної корозії при гідратації в'язучого.

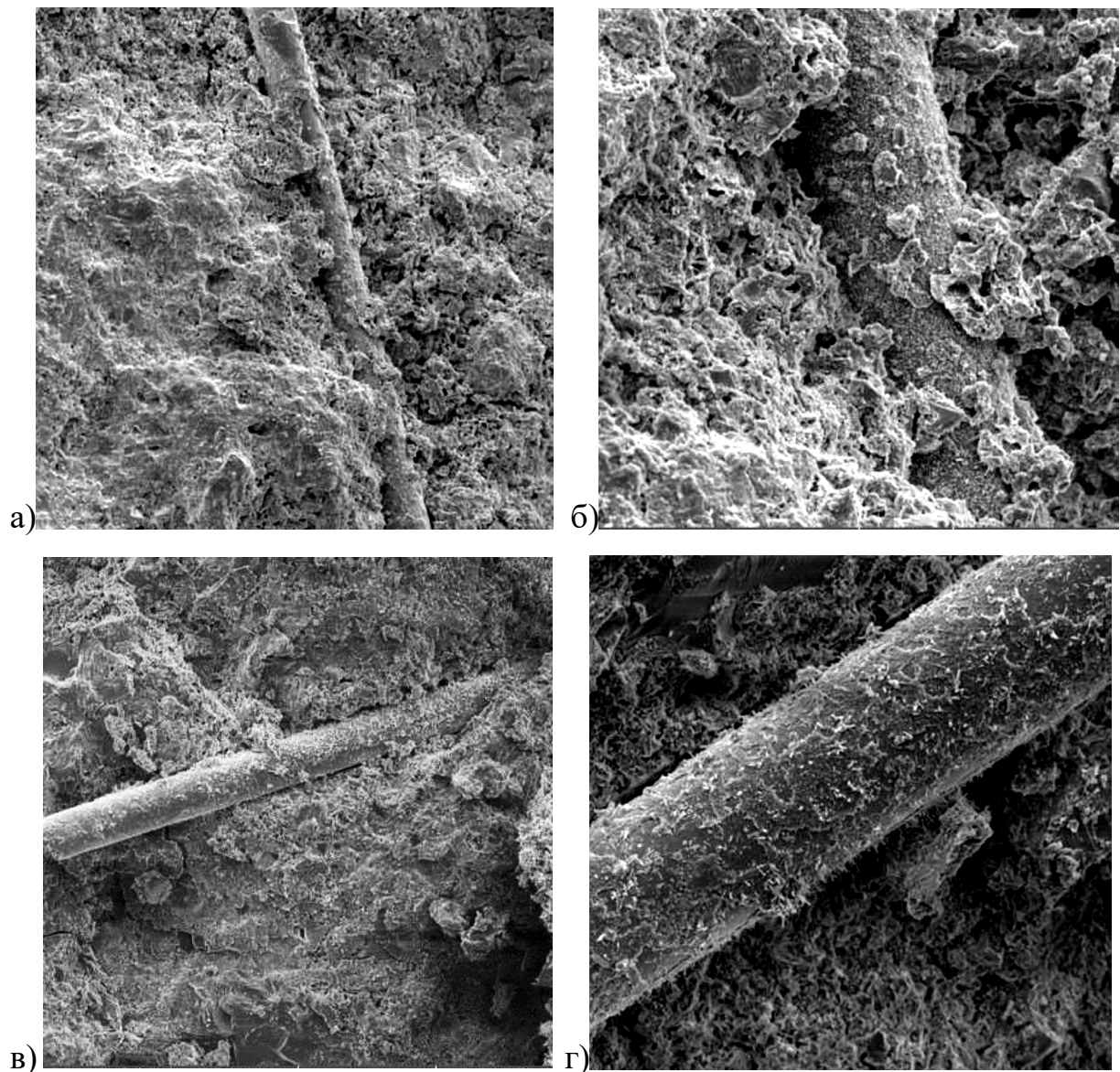


Рисунок 3.5 – Мікроструктура пінобетонного зразка у складі цемент, кварцова суспензія, ангідрит та Na_2SO_4 з добавкою базальтового волокна (а, б) та скловолокна (в, г)

Системи зі скловолокном також характеризуються значним об'ємом кристалічної речовини на поверхні фібри (рисунок 3.4., 3.5, 3.6, г). Проте, на відміну базальтового волокна монолітизації масиву немає: фібра практично як незалежний елемент розташовується в об'ємі цементуючої речовини. Це означає можливість без зусиль «виривання» волокна при зовнішніх впливах.

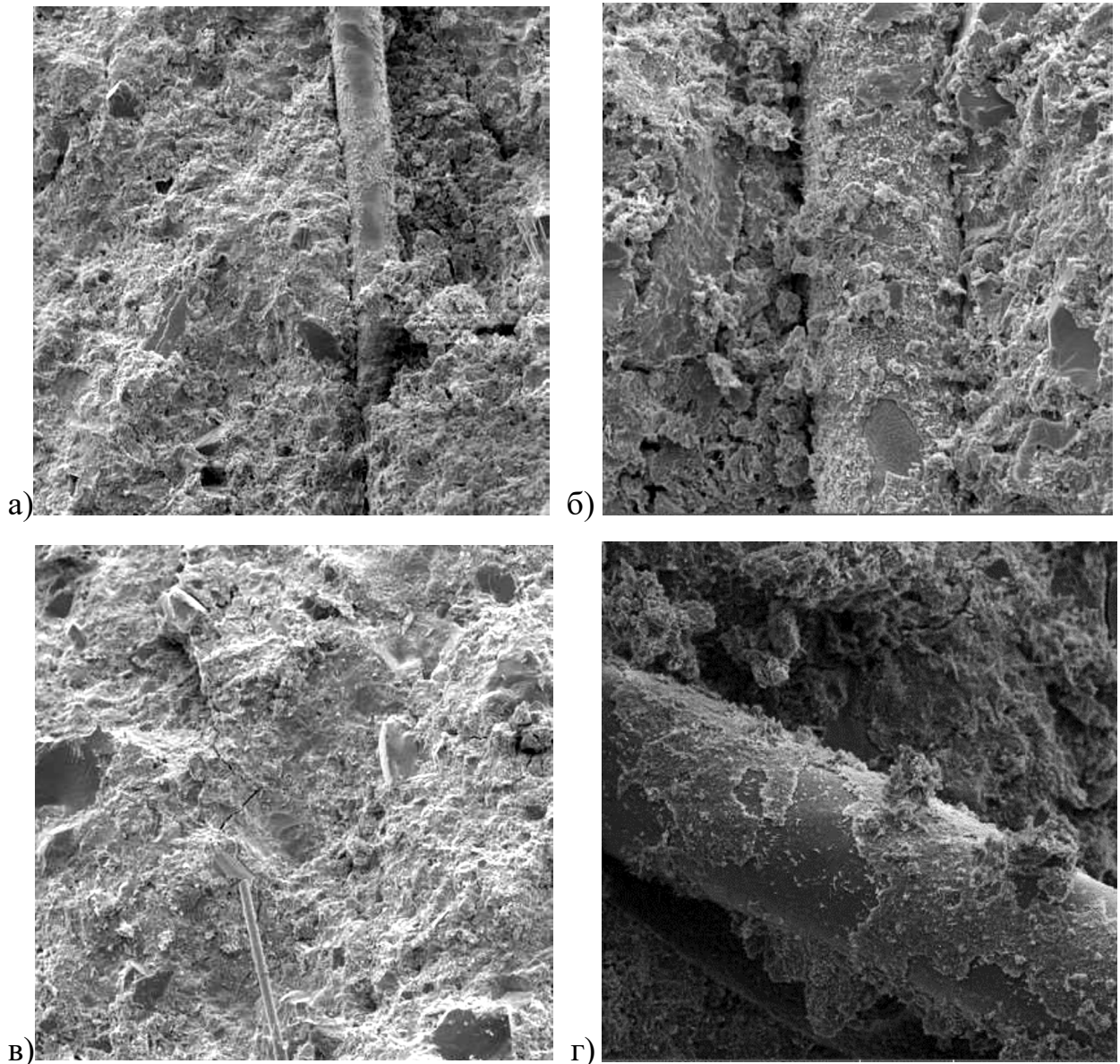


Рисунок 3.6 – Мікроструктура пінобетонного зразка у складі цемент, кварцова суспензія, ангідрит, K_2SO_4 з добавкою базальтового волокна (а, б) та скловолокна (в, г)

Варто зазначити, що ступінь взаємодії фібри незалежно від її складу і матричної системи значно вищі у разі чистого цементу (рисунок 3.4), що підтверджує дані щодо приросту міцності на вигин, значення якого вище порівняно з комплексним в'язким (таблиця 3.5). Це пов'язано з великою кількістю цементу в чистій системі, і, як наслідок, можливою більшою ступенем розчинення фібри внаслідок дії лужних компонентів при гідратації терпкого (рисунок 3.4, б, г).

Все вище зазначене вказує на незначний вплив виду сульфатного активатора, що використовується для отримання композиції: характер взаємодії фібри та в'язучої матриці зберігається незалежно від його виду.

Таким чином, введення фібри трохи розріджує цементне тісто, що зумовлене деяким перерозподілом вільної рідини як дисперсійного середовища в обсязі. Показано практично відсутність впливу волокна на міцність при стиску при суттєвому збільшенні міцності на вигин. При цьому базальтове волокно надає більш значний вплив у частині зміцнення матричної системи, що обумовлено формуванням щільної матриці з відсутністю видимих дефектів. Крім того, у разі базальтової фібри відзначається монолітизація системи та «вростання» волокна з формуванням суттєвого обсягу новоствореної кристалічної фази на його поверхні, що забезпечує найкраще адгезійне зчеплення в системі «цементний камінь – волокно». Все це разом буде забезпечувати зниження можливої (допустимої) усадки масивів ніздрюватого бетону при його твердінні та збільшенні життєздатності готового продукту при використанні фібрового наповнювача.

3.4 Особливості структури пінобетону з добавками мінеральних модифікаторів

Особливості мікроструктури пористого матеріалу безпосередньо впливають на його якість. Характеристики міжпорової перегородки, розмір і поверхня пори, ступінь взаємодії між волокнами та матрицею визначають фізико-механічні показники матеріалу, такі як міцність і теплопровідність, від яких залежить термін експлуатації та якість матеріалу.

Для оцінки ступеня структурних змін ніздрюватого бетону при введенні дисперсних та волокнистих компонентів до його складу було вивчено мікроструктуру пінобетону за допомогою електронної мікроскопії.

Для порівняння було обрано зразки пінобетону марки D500 на чистому цементному в'язучому; з використанням дисперсних компонентів (на основі композиційного в'язучого), а також розроблених складів з дисперсними компонентами та волокном. З метою отримання максимально реальних даних для аналізу було обрано по 7 фрагментів із 3 зразків кожного складу пінобетону.

На малюнках наведені мікрофотознімки, що найбільш явно ілюструють особливості мікроструктури. При порівнянні мікроструктури пінобетону на основі цементу з мікроструктурою пінобетону на основі композиційного в'язучого можна виділити наступне (рис. 3.7): обидва варіанти зразків характеризуються вираженою полідисперсною пористою структурою; пори мають сферичну форму з чіткою межею між ними (міжпорової перегородки). Проте, пінобетон на основі в'язучого з дисперсними модифікаторами відрізняється більшою пористістю з ширшим діапазоном розмірів пор від 0,5 до 2 мм (рис. 3.7, г).

На тлі зміни пір, відбувається також зміна товщини міжпорових перегородок (рис. 3.7, б): у контрольному зразку розмір міжпорових перегородок коливається в діапазоні від 130 до 250 мкм, тоді як у пінобетоні з використанням комплексу дисперсних компонентів товщина перегородки здебільшого становить 80...150 мкм.

При цьому відзначається суттєве ущільнення структури міжпорової простору (рис. 3.7, є). Це пов'язано, насамперед, зі збільшенням розміру повітряних бульбашок, що «розсувають» і ущільнюють міжпорові перегородки. Крім того, цементний пінобетон характеризується присутністю додаткових порожнеч обсягом міжпорової перегородки (рис. 3.7, в). Тоді як у випадку ніздрюватого бетону з додатковими компонентами перегородка відрізняється високою монолітизацією структури (рис. 3.7, є), що підтверджує дані щодо підвищених показників міцності готових виробів

Цементуюча матриця на основі композиційних в'язучих складається з консолідованого масиву з полірозмірних кристалів різної морфології і має більш щільну структуру. Міцність матеріалу при цьому збільшується, що також відображається на міцності пінобетону.

Введення фібри призводить до зміни пористості (рис. 3.8). У разі базальтової фібри (рис. 3.8, а) розмір пір практично не змінюється в порівнянні з пінобетоном на композиційному в'язучому без фібри – діаметр пір знаходиться в діапазоні 0,9...2,02 мм. Однак, змінюється форма порожнин: переважають овальні та багатогранні пори різного поперечного розміру. У разі скловолокна пори стають меншими (0,3...1,5 мм) переважно правильної сферичної форми (рис. 3.8, г). Полідисперсність пір зберігається в обох випадках - як при введенні базальтової фібри, так і при введення скловолокна. У пінобетоні незалежно від виду фібри краї пор рівні, добре ограновані; дно та стінки пір гладкі (рис. 3.8, б, д).

На користь припущення про вплив фібри на морфологію порового простору свідчить також характер розташування та взаємодії волокна та матриці композиту (рис. 3.8, в, є).

Базальтове волокно розташовується переважно у просторі міжпорової перегородки, розділяючи пори між собою (рис. 3.8, в). Це добре корелює з даними, отриманими при аналізі впливу фібри на чисту пінну систему. Волокно практично "вростає" в об'єм матричної основи: відзначається наявність великої кількості кристалічної речовини матриці, що говорить про високу адгезію між волокном і каменем в'язучого. При цьому помітно, що волокно деформується та витончується в процесі впливу лужного середовища. Варто відмітити що ідентифікація базальтового волокна в обсязі пінобетону є складним завданням. Усе це підтверджує раніше висунуту гіпотезу у тому, що базальтове волокно виконує роль активної добавки за рахунок розчинення у лужному середовищі.

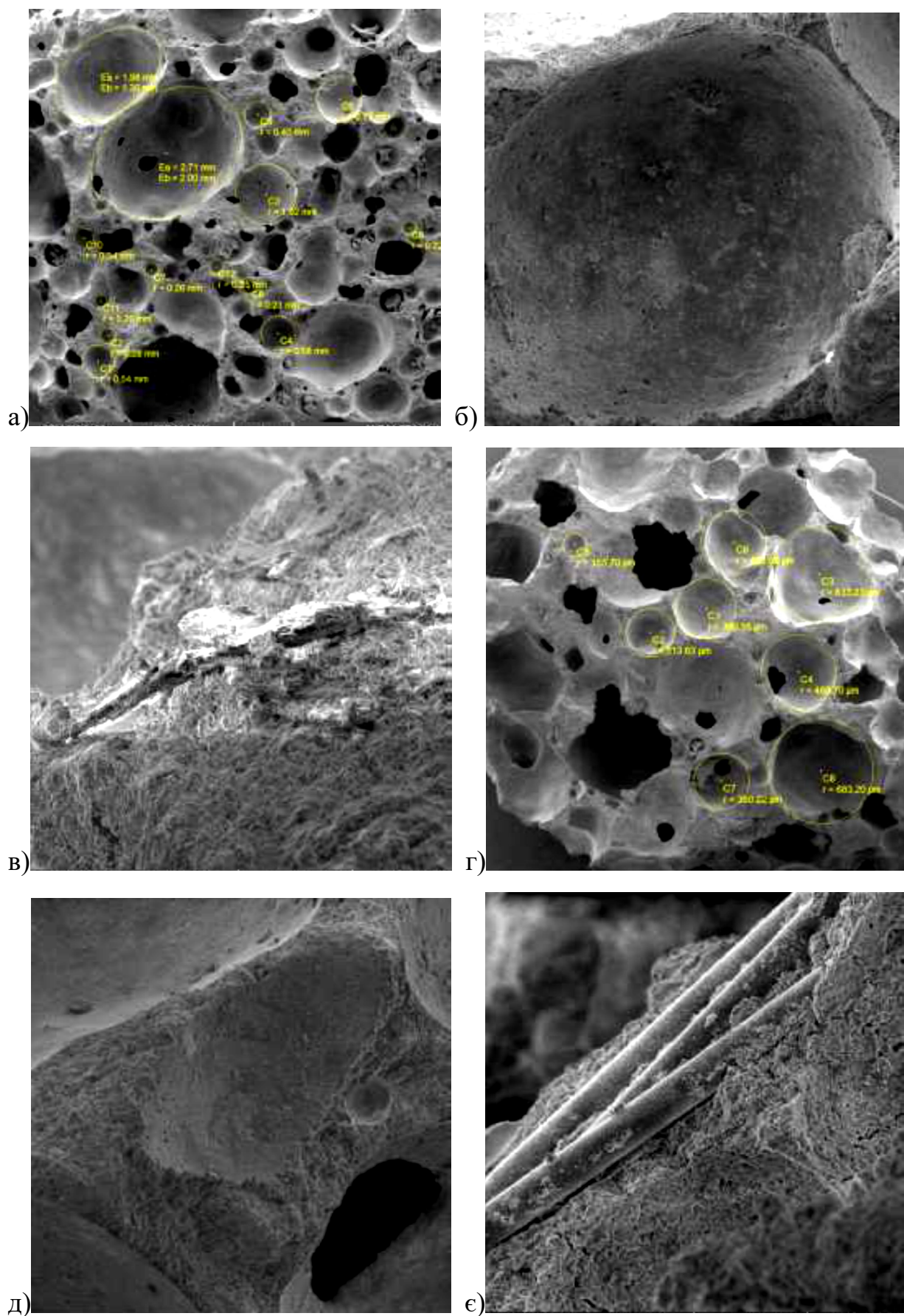


Рисунок 3.8 – Мікроструктура пінобетону з добавкою фібри:

а, б, в – базальтовою; г, д, е - скловолокниста

На відміну від базальтової фібри, скляна фібра розташовується окремими грудковими, пучкоподібними включеннями (рис. 3.8, є) добре ідентифікується вільний простір між матричним каменем і волокном, на волокнах є незначна кількість фрагментів міжпорової перегородки, що говорить про погану адгезію між волокном і матрицею.

Таким чином, встановлені особливості мікроструктури пористого бетону різного складу із використанням комплексу мінеральних модифікаторів.

Показано, що введення дисперсних компонентів забезпечує якісне ущільнення міжпорового простору за допомогою монолітизації матриці.

Встановлено суттєвий вплив виду волокна на характер порової структури композиту: використання базальтової фібри забезпечує формування полідисперсної пористості з ширшим розмірним діапазоном, а також зміна морфології пір з правильною округлою на багатогранну. Все це в сукупності сприяє підвищенню теплоізолюючих показників пористого бетону за рахунок формування гетеропористої поліморфної порової структури.

На основі комплексу досліджень теоретично обґрунтовані та експериментально підтверджено роль та ефективність комплексу мінеральних модифікаторів різного складу та морфоструктури при отриманні теплоізоляційного пінобетону неавтоклавного твердіння. Модифікатори виступають регулятором процесів структуроутворення пористої суміші та пінобетону на її основі за рахунок стабілізації масиву на мікро- та макрорівнях гетеропористої системи, що забезпечує підвищення її структурної стійкості, а також формування різнорозмірних сферичних та багатогранних замкнутих пір. При цьому полідисперсність твердої фази багатокомпонентної матриці комірчастого композиту та пуццоланова активність мінеральних компонентів забезпечують формування щільної упаковки частинок у міжпоровому просторі та зміцнення матриці композиту. Все це дозволяє отримати комірчастий масив з підвищеними фізико-механічними та техніко-експлуатаційними властивостями при зниженій витраті цементу.

ВИСНОВКИ

1. В роботі обґрунтовано можливість управління процесами структуроутворення пористої суміші та пінобетону на її основі за рахунок використання дисперсних компонентів різного складу та морфології як стабілізаторів на етапі приготування суміші та інтенсифікаторів твердіння масиву, що дозволить отримувати матеріали з підвищеними експлуатаційними властивостями за знижених витрат за виробництво. В якості модифікуючих компонентів використовували мінеральний модифікатор, що отримується постадійним подрібненням кварцової сировини за технологією висококонцентрованих в'язучих систем, ангідриту та сульфатних активаторів, а також дисперсної фібри різного складу.

2. Використовували систему «склад – структура – характеристики». Для проєктування пористого бетону з підвищеними експлуатаційними властивостями потрібна реалізація кількох етапів: розробка складу в'язучого, що забезпечує формування міцної щільної матриці пористого композиту; дослідження впливу мінеральних дискретних та протяжних добавок на структуру та властивості пінної системи з обґрунтуванням концентраційного оптимуму; розробка складів та технології отримання якісного пористого масиву неавтоклавного твердіння з урахуванням використання полідисперсних гетероморфологічних модифікаторів системи.

3. Використовували портландцемент як добавку до висококонцентрованої кварцової в'язучої суспензії з отриманням складного в'язучого, що забезпечує скорочення тривалості сушіння виробів, зниження рухливості системи та збільшення міцності затверділого каменю. Зазначене пов'язано з сорбцією води гігроскопічним цементом та його гідратацією у системі висококонцентрованої суспензії.

4. Виявлені закономірності впливу комплексу дисперсних модифікаторів, що складається з кварцової суспензії, ангідриту та сульфатного

активатора, на процеси гідратації, структуроутворення при твердінні та формування фізико-механічних властивостей цементного каменю на основі композиційного в'язучого. Додатки забезпечують скорочення термінів схоплювання в 1,5 рази; інтенсифікують раніше структуроутворення (до 72 годин) на 1,5...2 години; знижують сумарне тепловиділення при гідратації та збільшують рухливість тіста за рахунок скорочення частки цементу в сумішах; сприяють підвищенню міцності на понад 20 %.

6. Додатка модифікаторів (кварцової суспензії та ангідриду) до цементу призводить до збільшення частки кристалічної речовини у структурі затверділих систем, що складається з портландиту та гідратних з'єднань різного складу та основності, забезпечує консолідацію новоствореної речовини на поверхні кварцу та портландиту, що виступають підкладкою для кристалізації компонентів, що цементують, а також ущільнює структуру консолідованої матриці з перерозподілом пористості у бік нанометровий діаметр.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ковальчук О.Ю., Бойко О.В, Зозулинець В.В. Технологія виготовлення і застосування ніздрюватих бетонів : Методичні вказівки до проведення лабораторних робіт. Київ : КНУБА, 2021. 13 с.
2. ДСТУ Б В.2.7-45:2010. Бетони ніздрюваті. Загальні технічні вимоги. [Чинний від 2010-01-29]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. 41 с.
3. ДСТУ Б В.2.7-164:2008. Будівельні матеріали. Вироби з ніздрюватих бетонів теплоізоляційні. Технічні умови. [Чинний від 2009-07-01]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 2009. 11 с.
4. ДСТУ Б В.2.6-195:2013. Конструкції стін із блоків з ніздрюватого бетону автоклавного тверднення. Загальні технічні умови. [Чинний від 2014-07-01]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 2014. 64 с.
5. ДСТУ Б А.1.1-49-94. Система стандартизації та нормування в будівництві. Матеріали будівельні. Методи фізико-хімічних досліджень. Терміни та визначення. [Чинний від 1995-01-01]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 1994. 27 с.
6. ДСТУ Б EN ISO 12572:2011 Гігротермічні характеристики будівельних матеріалів та виробів. Визначення паропроникності (EN ISO 12572: 2001, IDT). [Чинний від 2013-01-01]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 2013. 42 с.
7. Ніздрюватий бетон - можливості та перспективи ефективного стінового матеріалу. URL: <http://www.osobnyak.com.ua/spip.php?article362> (дата звернення: 26.09.2023).
8. Пашинський В.А., Настоящий В.А., Дарієнко В.В., Товмаченко Є.О. Практичний досвід використання збірного і монолітного неавтоклавного пінобетону при зведенні енергоефективних будівель ТОВ "Будспектр". *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. Одеса, 2016.

Випуск 65. С. 132–136.

9. Пашинський В.А., Карпушин С.О. Методика вибору оптимальної марки ніздрюватого бетону для стін. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. Одеса, 2017. Вип. 66. С. 93–98.

10. Сердюк В.Р., Христин О.В., Постовий П.В. Ніздрюватий бетон полі функціонального призначення. *Сучасні технології матеріали і конструкції в будівництві. Науково-технічний збірник*. Вінниця, 2013. №2(15). С. 18-22.

11. Сердюк В.Р., Христин О.В. Ефективні заповнювачі для ніздрюватих бетонів. *Сучасні технології матеріали і конструкції в будівництві. Науково-технічний збірник*. Вінниця, 2013. №1(13). С. 28-32.

12. Луцюк, І.В., Якимечко, Я.Б., Чеканський, Б.Б. Дослідження впливу виду вапна на властивості композиційного в'язучого за різних умов тверднення. *Збірник наукових праць ПАТ "УкрНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного"*. Львів, 2017. №17. С. 116-124.

13. Чеканський Б.Б., Луцюк І.В. Оптимізація складу багатокомпонентного композиційного в'язучого. *Вісник НУ ЛП. Збірник наукових праць*. Львів, 2018. №18, С. 73-78.

14. Demchyna, B., L. Vozniuk, and M. Surmai. "Scientific foundations of solving engineering tasks and problems." 2021. Vol.19, No 1. P. 98-108.

15. Kalafat, K., L. Vakhitova, and V. Drizhd. "Technical research and development." International Science Group. Boston, 2021. 616 p.

16. Sokolovskaya, O. "Scientific foundations of modern engineering/Sokolovskaya O., Ovsianynkova L. Stetsiuk V., etc–International Science Group." Boston, 2020. 528 p.

17. Hnes, L., S. Kynytskyi, and S. Medvid. "Theoretical aspects of modern engineering." International Science Group. Boston, 2020. 356 p.

18. Іванов, О. А. Композиційний жаростійкий бетон з використанням відходів виробництва : Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2021. 328 с.