

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ СИЛИКАТНЫХ АВТОКЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нелюбова Виктория Викторовна,

аспирант секции «Наносистемы в строительном материаловедении»

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Научный руководитель: *Череватова Алла Васильевна,*

д.т.н., профессор БГТУ им. В.Г. Шухова

Аннотация. Продуктом проекта является наноструктурированный модификатор для силикатных автоклавных материалов. Использование модификатора позволит в условиях существующего производства существенно повысить эффективность производства силикатных автоклавных материалов за счет оптимизации зернового состава формовочной смеси путем регулирования в системе количества наноразмерных частиц. Данная модификация приводит к существенному росту прочности изделий (более 40%), и дает возможность снизить энергоемкость автоклавной обработки материалов, что положительно скажется на их стоимости. В основе получения модификатора лежит способ механохимического синтеза. Способ заключается в мокром измельчении природных или техногенных материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. Эти условия, с одной стороны, способствуют "наработке" в системе определенного количества частиц коллоидной фракции (золь, получаемый диспергированием), а с другой – обеспечивают механохимическую активацию частиц основной твердой фазы. Далее систему стабилизируют посредством гравитационного механического перемешивания.

Аннотация для «чайников». Все мы слышали о большом количестве всяких добавок, применение которых существенно изменяют свойства тех материалов, к которым их применяют. И не важно что это – стекло, полимеры или обычная ткань для платья или чего-то еще. Главное то, что когда такие добавки должны быть наноразмерного уровня, поскольку обычно микроуровня уже не хватает. То же самое касается и обычных материалов, из которых строится дом. Все ведь видели кирпич? А если представить, что к этому кирпичику при его получении «досыпать» немного модификатора (те самые нанодобавки), что будет? А будет то, что мы называем «улучшение эксплуатационных характеристик», а на деле является обычным повышением его, скажем, прочности. К примеру, в детском садике все делали так называемое папье-моше? Сначала мокрая, вечно рвущаяся бумага, а потом высохла и попробуй ее сломай. Так и с нашими кирпичами. «Досыпали» нанодобавку, и

прочность выросла настолько, что из нашего кирпича можно строить самые высокие дома, даже небоскребы.

Актуальность. На сегодняшний день существует потребность в качественных и долговечных строительных материалах многофункционального назначения, так называемых некомпозитах, превосходящих по своим показателям все существующие аналоги. Наиболее перспективным решением данной проблемы является разработка новых классов строительных материалов и процессов их получения, позволяющих целенаправленно регулировать свойства объектов на молекулярном уровне, определяющем их фундаментальные параметры.

В связи с возрастающими потребностями в эффективных добавках, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками и экологической безопасностью, как при производстве, так и при эксплуатации, актуальна разработка нового класса нанодисперсных модификаторов, способствующих созданию принципиально новых композиционных вяжущих, обладающих уникальными свойствами, в том числе бесцементных, и материалов на их основе.

Одним из путей решения данных проблем является разработка модифицирующих добавок, способных изменять матричную структуру системы, например наноструктурированных модификаторов (НМ), полученных по технологии ВКВС. Как известно, данные системы получают путем механохимической активации исходных материалов. Наличие оптимального количества наночастиц позволяет улучшать реотехнологические свойства полидисперсных систем на стадии подготовки и формирования структуры, что приводит к росту механической прочности на стадии структурообразования. Кроме того, оптимальное содержание наночастиц предопределяет существенный рост прочности, позволяет формировать тонкопористую микроструктуру.

Все вышеизложенное справедливо и для силикатных автоклавных материалов на основе предлагаемых модификаторов, поскольку небольшое введение НМ способствует улучшению комплекса технико-эксплуатационных свойств силикатных стеновых материалов, а именно прочности и стойкости окраски для окрашенных стеновых материалов.

Таким образом, **целью работы** является разработка методологических основ получения высококачественных наноструктурированных модификаторов и материалов с их применением на основе нанотехнологического подхода путем направленного формирования структуры.

Введение. Известно, что, несмотря на привлекательность силикатного кирпича на основе известково-кремнеземистой смеси, подвергнутой гидротермальной обработке в

автоклавах, (исходя, прежде всего, из первоначальной экономической эффективности), проблема долговечности данного конструкционного материала, особенно эксплуатирующегося в неблагоприятных погодных условиях, остается актуальной.

В настоящее время доля силикатного кирпича в общем объеме производства стеновых материалов составляет около 30%. При этом доля российских производителей в общем объеме производства стеновых материалов составляет 99,9%. На данном рынке наблюдается жесткая конкуренция, подталкивающая предприятия отрасли к постоянному повышению качества выпускаемой и освоению производства новых видов продукции. Одним из способов повышения конкурентоспособности продукции является использование добавок-модификаторов, повышающих прочность, влаго-, морозостойкость и др. показатели продукции.

Для повышения качества силикатного кирпича в разные годы было предложено вводить в сырьевую смесь молотый песок; несколько позже – эффузивные и пиропластические породы, содержащие активный кремнезем, молотый обожженный глиняный кирпич. Но из-за высокой стоимости помола эти технологии не получили широкого распространения.

В настоящее время множество работ посвящено использованию нанодисперсного сырья, полученного на основе глинистых пород. Однако применение глины несколько разупрочняет структуру материала, делая ее более рыхлой, что не способствует росту прочности [1].

Известно также использование в качестве активной добавки микрокремнезема – отхода производства кристаллического кремния и ферросилиция. Однако данный материал имеет узкую географию производства и является дорогостоящим [2].

Экспериментальная часть. Предложенный в работе способ позволяет повысить эффективность производства силикатных автоклавных материалов, избежав упомянутых выше проблем. Существенным плюсом предлагаемой технологии является также доступность сырья (верно практически для всей территории РФ), так как сырьем для производства таких добавок являются природные или техногенные кремнеземистые материалы.

Установлено, что в процессе получения НМ происходит качественное и количественное изменение фазового состава системы. Рентгенограммы образцов НМ были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Относительные интенсивности отражений и угловые положения их максимумов соответствовали низкотемпературному кварцу (β -SiO₂). Однако обнаружилась характерная особенность полученных рентгенограмм – асимметрия профилей рентгеновских отражений в их малоугловой области.

Были проведены расчеты с использованием полнопрофильного метода Ритвельда (табл. 1). В основе этого метода лежит процедура минимизации разницы между экспериментальным и

расчетным дифракционными спектрами. Причем последний рассчитывается исходя из моделей кристаллических структур веществ, составляющих поликомпонентный материал.

Таблица 1 – Результаты исследования фазовой и размерной гетерогенности

Минерал	Минимальный размер бездефектных кристаллитов		Содержание, %	
	Сырье (кв. песок)	НМ	Сырье (кв. песок)	НМ
β -SiO ₂ (низкотемпературная модификация)	63±2 нм	53,5± 2 нм	85,5±2,5 %	68,2±5 %
α -SiO ₂ (высокотемпературная модификация)	20±3 нм	17,6±2 нм	14,5±2 %	31,8±5 %

То есть, в процессе получения НМ, где кварц испытывает ударное воздействие с локальным повышением температуры, на поверхности возникает новая фаза, близкая по значению параметров к α -фазе. Кроме того, при интенсивных механических воздействиях меняются сорбционные свойства поверхности минерала, которые могут привести к стабилизации возникшей фазы.

Из литературных источников известно, что повышения прочности, плотности и долговечности силикатных материалов можно добиться путем введения в формовочную смесь определенного количества молотых кремнеземистых добавок (обычно 5–18%), например, наноструктурированных модификаторов (НМ). Поэтому НМ добавляли в количестве: 5–15 % от массы песка. При этом контрольный состав соответствовал заводскому.

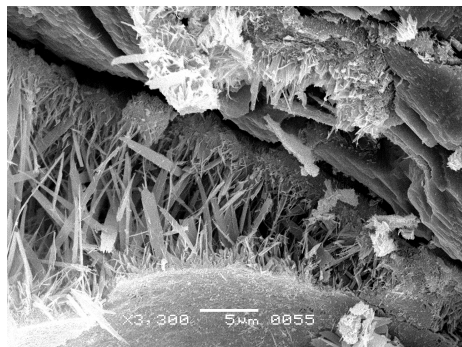
Разработка составов экспериментального материала велась по двум направлениям:

- вводили НМ в качестве активной кремнеземистой добавки в различном процентном содержании от массы песка;
- заменяли песок в известково-песчаном вяжущем на равное количество НМ.

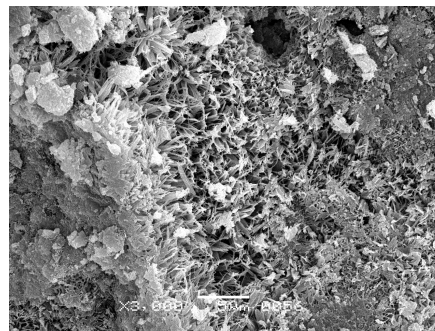
Эксперименты проводили по изучению влияния содержания модификатора на физико-механические свойства образцов. Образцы изготавливались методом полусухого прессования при давлении 20 МПа. Далее образцы проходили автоклавную обработку при давлении 10 атмосфер по режиму 2–6–2 ч.

Результаты испытаний показали, что оптимальным является введение модификатора в количестве 10 %, так как при небольшом увеличении плотности, водопоглощение снижается на 1,5 %, а прочность при этом увеличивается более, чем на 40 %.

Говоря о структуре силикатных автоклавных материалов с применением наноструктурированного модификатора, стоит подчеркнуть высокую степень кристаллизации новообразований в данной системе.



Заводской аналог



Экспериментальный состав, содержащий НМ в количестве 10%

Рис. 1 Микроструктура силикатных образцов

К основному достоинству применения НМ следует отнести то, что основная масса гидросиликатных новообразований представлена ксонотлитом – ленточным силикатом, являющимся продуктом трансформации 11\AA -тоберморита.

Результаты рентгеновского исследования подтверждаются интерпретацией снимков образцов на сканирующем электронном микроскопе (рис. 4).

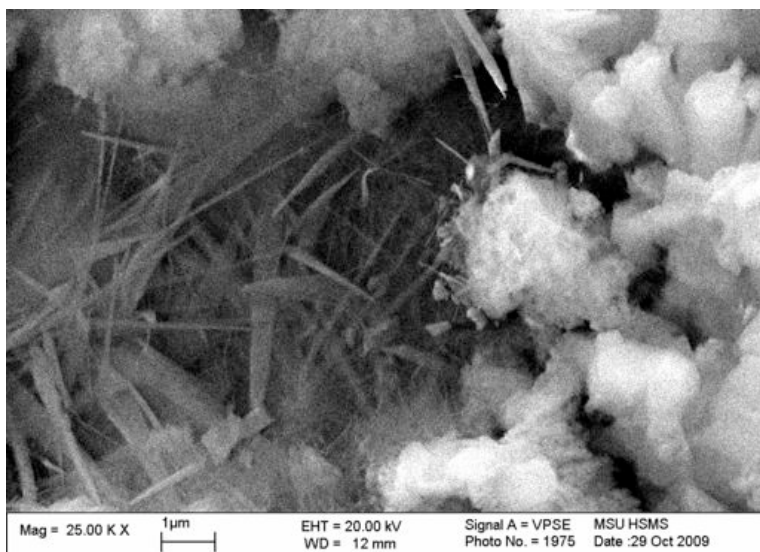


Рис. 2 Игольчатая и волокнистая морфология гидросиликатных новообразований (ксонотлит) в образце с НМ после 24 часов автоклавной обработки. СЭМ.

Образования с волокнистым и игольчатым обликом морфологически соответствуют ленточным силикатам кальция – основным носителям прочностных свойств силикатных материалов автоклавного твердения. При этом максимальная длина новообразований составляет 8 мкм, ширина – до 0,5 мкм, а толщина не превышает 100 нм.

Таким образом, разработаны принципы повышения эффективности производства автоклавных материалов с применением наноструктурированного модификатора, полученного по методу ВКВС, заключающиеся в оптимизации зернового состава формовочной смеси путем регулирования в системе определенного количества частиц нанодисперсного уровня.

Установлен характер влияния НМ на основные свойства силикатных материалов, в том числе и окрашенных. Отмеченная высокая эффективность данных добавок обусловлена ее высокой активностью.

Разработаны составы для плотных силикатных автоклавных материалов, в том числе и окрашенных, с применением нанодисперсного модификатора. Установлены оптимальные составы.

Список использованной литературы:

[1.] А.Н. Володченко Силикатные автоклавные материалы с использованием нанодисперсного сырья // Строит. Материалы. 2008. №11. С. 42–43

[2.] С.А. Антипина, В.И. Верещагин Фазовый состав и свойства известково-кремнеземистых вяжущих // Строит. Материалы. 2008. №11. С. 48–49.

По данной работе опубликовано 26 научных публикаций, в том числе 5 в журналах из списка ВАК России:

1. Нелюбова В.В. Силикатные автоклавные материалы на основе высококонцентрированной вяжущей суспензии / В.В. Строкова, А.В. Череватова, В.В. Нелюбова // Строительные материалы / Ежемесячный научно-технический и производственный журнал. – М., 2007. – № 10. – С. 16–17.

2. Нелюбова В.В. О возможности получения наноструктурированного окрашенного силикатного автоклавного материала на основе высококонцентрированной вяжущей системы / В.В. Нелюбова, Т.Ю. Гончарова, Ю.С. Шанчук // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2008. – С. 41–43

3. Нелюбова В.В. Повышение эффективности производства силикатных автоклавных материалов с применением нанодисперсного модификатора / В.В. Нелюбова // Строительные материалы. 2008. № 9./ Наука. № 11. – С. 2–5

4. Нелюбова В.В. Особенности фазообразования в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии наноструктурированного модификатора / И.В. Жерновский, В.В. Нелюбова, А.В. Череватова, В.В. Строкова // Строительные материалы. 2009. № 11./ Технология. № 11. – С. 100–103

5. Нелюбова В.В. Некоторые аспекты применения наноразмерных модификаторов с учетом их свойств / Нелюбова В.В., Бухало А.Б., Анищенко Т.А., Кривецкий В. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2009. №4. С. 47–50.

6. Патент №2376258 «Известково-кремнеземистое вяжущее, способ получения известково-кремнеземистого вяжущего и способ получения формовочной смеси для прессованных силикатных изделий». Дата подачи 24.04.2008. Срок действия 24.04.2028. Авторы: В.В. Нелюбова, А.В. Череватова, В.В. Строкова, В.С. Лесовик.

Нелюбова В.В. награждена:

- Дипломом НТТМ-2008 за проект «Наноструктурированные силикатные автоклавные материалы на основе высококонцентрированных вяжущих систем»
- Свидетельством НТТМ-2008 о творческих успехах
- Благодарственным письмом за активное участие в научно-техническом семинаре «Состояние и перспективы развития производства силикатного кирпича»
- Диплом лауреата премии фонда поддержки молодых ученых Ю.Е. Пивинского за исследовательскую работу на стыке специальностей
- Диплом лауреата Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий по секции Химия и химическая технология наноматериалов
- Почетной грамотой победителя программы УМНИК
- Дипломом участника Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий
- Грамотой участника Интернет-олимпиады «Нанотехнологии – прорыв в будущее»
- Дипломом второй степени за победу в Конкурсе дипломных проектов Всероссийского съезда производителей бетона
- Дипломом НТТМ-2009 второй степени за проект «Разработка нанодисперсных модификаторов, полученных по методу ВКВС и материалов с их применением»
- Свидетельством НТТМ-2009 о результативном участии в создании научно-технического проекта и его успешной демонстрации на выставке НТТМ-2009.
- победитель Всероссийского конкурса статей молодых ученых в номинации «Лучшая статья; посвященная технологии производства строительных материалов»
- диплом за научные достижения от межрегионального объединения ученых и специалистов в области строительного материаловедения
- победитель конкурса в составе научного коллектива на соискание премии Некоммерческой организации «Фонда поддержки здоровья, образования, физкультуры и спорта «Поколение» в номинации

«Лучший научный коллектив в области наноматериалов и нанотехнологий»