

УДК 691.53

ГРИШИНА АННА НИКОЛАЕВНА, канд. техн. наук,
GrishinaAN@mgsu.ru
КОРОЛЕВ ЕВГЕНИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
KorolevEV@mgsu.ru
Московский государственный строительный университет,
129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ ХЛОРИДОМ БАРИЯ

Установлены зависимости влияния вида и количества наполнителя, способа подготовки смесового наполнителя и ПАВ на среднюю плотность и пористость жидкостекловых композитов. Показано, что установленные зависимости имеют классический экстремальный характер. Установлены значения эмпирических коэффициентов математических экспериментально-статистических моделей указанных свойств. Предложен механизм влияния количества наполнителя на пористость жидкостекловых материалов, отвержденных хлоридом бария.

Ключевые слова: жидкое стекло; хлорид бария; наполнитель; плотность; пористость.

ANNA N. GRISHINA, PhD, A/Professor,
GrishinaAN@mgsu.ru
EVGENII V. KOROLEV, DSc, Professor,
KorolevEV@mgsu.ru
Moscow State University of Civil Engineering,
26, Yaroslavl Road, 129337, Moscow, Russia

DENSITY AND POROSITY OF SODIUM SILICATE COMPOSITES CURED BY BARIUM CHLORIDE

It was detected that the type and the amount of a filler material and its and surfactant preparation method influenced the density and porosity of sodium silicate composites. It was also shown that this dependence is of classic extreme nature. Mathematical statistical model empirical coefficients of said properties were derived in this paper. A mechanism of influence of the amount of filler material on sodium silicate porosity was identified herein.

Key words: sodium silicate; barium chloride; filler material; density; porosity.

Важнейшими характеристиками строительного материала, позволяющими прогнозировать его эксплуатационные свойства, являются параметры состояния и структурные показатели. Они позволяют прогнозировать его стойкость в различных эксплуатационных средах [1]. Известно [2], что материалы с низкой средней плотностью и высокой пористостью обладают низкими значениями механических и эксплуатационных свойств. Введение высокоплотного наполнителя позволяет увеличить среднюю плотность и снизить по-

ристорость композитов [1]. Эти показатели особенно важны для жидкостекольных дисперсно-наполненных материалов, отверждённых хлоридом бария, т. к. к изделиям и конструкциям, изготовленным на их основе, вследствие специфичности области применения – защита от ионизирующих излучений – предъявляются повышенные требования по плотности и пористости [3–6].

Известно, что увеличение количества наполнителя в материале вызывает повышение величины его средней плотности. При этом средняя плотность композита с увеличением концентрации твёрдой фазы теоретически должна стремиться к плотности вводимого наполнителя. Однако при достижении определённой степени наполнения вяжущего становится недостаточно для смачивания всей поверхности наполнителя. Это приводит к недоуплотнению смеси при выбранных технологических параметрах и образованию пустот и пор. Поэтому средняя плотность композиционных материалов, в том числе и жидкостекольных, имеет экстремальный характер (рис. 1, 3).

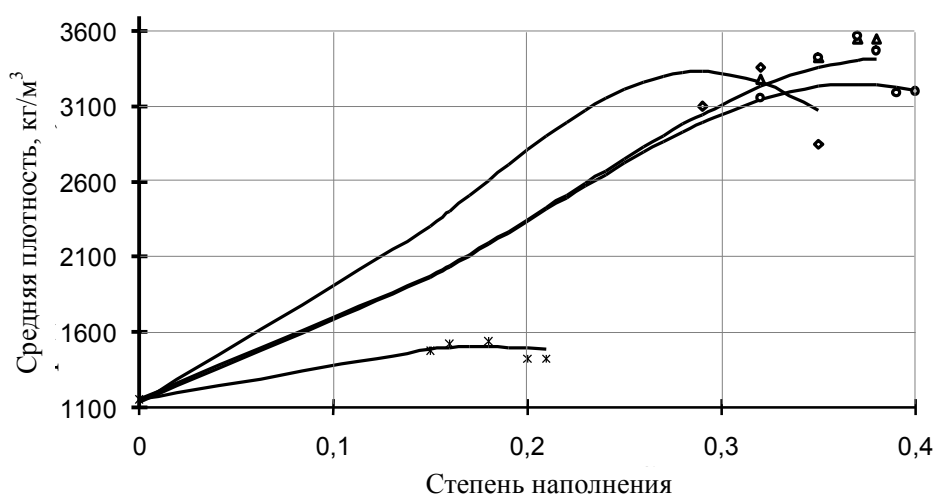


Рис. 1. Зависимость средней плотности жидкостекольных материалов, отверждённых хлоридом бария, от степени наполнения:

* – борат цинка; ◇ – свинцовый сурик; Δ – смешивание наполнителя (способ совмещения компонентов № 1); □ – смешивание наполнителя (способ совмещения компонентов № 2)

Анализ рис. 1 показывает, что изменение средней плотности жидкостекольных материалов от степени наполнения описывается математической моделью

$$\rho_m = \frac{1}{a + bv_f + cv_f^2}, \quad (1)$$

где v_f – объёмная доля наполнителя; a , b и c – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения эмпирических коэффициентов наполнителей $\rho_m = f(v_f)$

Наполнитель	Значения эмпирических коэффициентов		
	$a, 10^{-4},$ м ³ /кг	$b, 10^{-3},$ м ³ /кг	$c, 10^{-3},$ м ³ /кг
Свинцовый сурик	8,8	-4,0	6,9
Борат цинка		-2,3	6,5
Смесевой наполнитель (совмещение компонентов по способу № 1)		-3,1	3,9
Смесевой наполнитель (совмещение компонентов по способу № 2)		-3,0	4,2

Вид модели $\rho_m = f(v_f)$ свидетельствует о доминирующем влиянии структурного процесса [6], который характеризует заполнение частицами наполнителя пустот между продуктами химического взаимодействия гидросиликатов натрия (рис. 2, а) и хлорида бария (рис. 2, б) гидросиликатами бария [7–10].

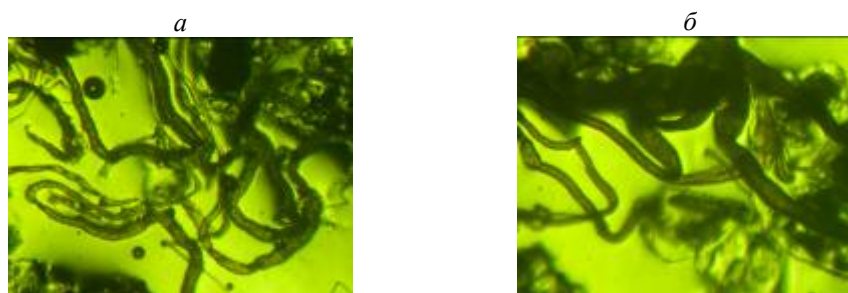


Рис. 2. Структура сетки из гидросиликатов бария

Анализ табл. 1 показывает, что значения коэффициента a не зависят от вида наполнителя и характеризуют среднюю плотность жидкостекольного вяжущего:

$$\rho_m(0) = \frac{1}{a} = \rho_w.$$

Расчётные значения $\rho_w = 1/a = 1136 \text{ кг/м}^3$, а экспериментальное – 1150 кг/м^3 , т. е. ошибка 1,2 %. Значения коэффициента b зависят от вида наполнителя: с увеличением плотности материала наполнителя величина $|b|$ возрастает (рис. 3).

Снижение плотности материала происходит из-за воздухововлечения в процессе перемешивания и оценивается коэффициентом c ; высокие значения этого коэффициента указывают на повышенное воздухововлечение и недостаточную смачиваемость поверхности наполнителя водными растворами

гидросиликатов натрия (жидким стеклом). Из табл. 1 видно, что максимальное значение коэффициента c характерно для свинцового сурика. Это объясняется плохой его смачиваемостью жидким стеклом вследствие наличия на поверхности слоя вещества группы алканов (парафин, стеарин или другие). Введение сульфанола позволяет улучшить смачиваемость поверхности сурика, поэтому значения коэффициента c снижаются на 39...43 %. При этом способ совмещения компонентов наполнителя не оказывает существенного влияния на его значения.

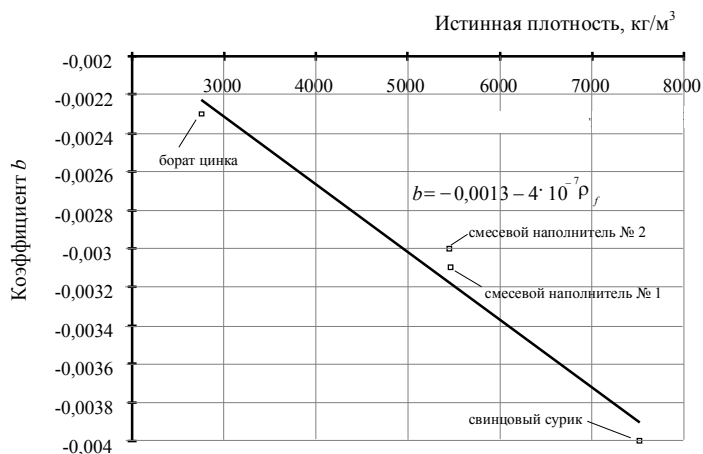


Рис. 3. Зависимость значения коэффициента b от плотности наполнителя

Пористость жидкостекольных материалов на основе различных дисперсных фаз имеет сложный характер (рис. 4).

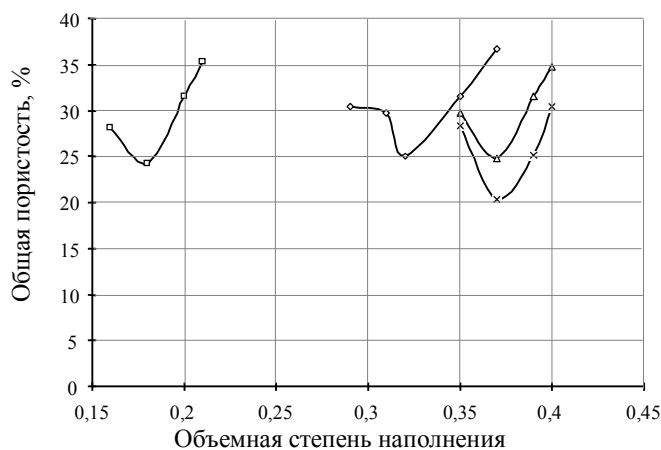


Рис. 4. Зависимость пористости дисперсно-наполненных жидкостекольных материалов от степени наполнения:

◇ – свинцовый сурик; □ – борат цинка; Δ – смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 1); × – смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 2)

При небольших степенях заполнения частицы наполнителя постепенно заполняют объём пустот между нитями сетки из гидросиликатов бария [4], поэтому общая пористость материала изменяется прямо пропорционально количеству вводимого наполнителя:

$$\Pi'_{\text{общ}} = \Pi_{\text{в}} - a v_f, \quad (2)$$

где $\Pi_{\text{в}}$ – пористость вяжущего, %; a – эмпирический коэффициент, характеризующий интенсивность влияния наполнителя на пористость материала (табл. 2); v_f – степень заполнения.

Таблица 2

Значения эмпирического коэффициента a

Наполнитель	$\Pi_{\text{в}}$, %	a
Борат цинка	52,10	152,20
Свинцовый сурик		81,14
Смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 1)		69,20
Смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 2)		77,47

При превышении степени заполнения, соответствующей заполнению объёма пустот между продуктами отверждения, дисперсная фаза начинает препятствовать формированию связной структуры матричной фазы, что приводит к образованию отдельных нитей или их групп, которые затрудняют уплотнение смеси и удаление вовлечённого воздуха. В этом случае пористость материала возрастает, причём также пропорционально количеству вводимого наполнителя:

$$\Pi'_{\text{общ}} = A + b v_f, \quad (3)$$

где A , b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	A	b
Борат цинка	-41,74	366,57
Свинцовый сурик	-49,28	231,82
Смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 1)	-158,91	498,00
Смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 2)	-165,87	503,12

Точка пересечения зависимостей $\Pi'_{\text{общ}} = f(v_f)$ и $\Pi''_{\text{общ}} = f(v_f)$ характеризует объёмную степень заполнения, при которой дисперсная фаза заполняет пустоты, образуемые продуктами отверждения жидкого стекла. Абсцисса точки пересечения равна

$$v_f^* = \frac{\Pi_B - A}{a + b},$$

а значение общей пористости

$$\Pi_{\text{общ}}^* = \Pi_B - a \frac{\Pi_B - A}{a + b}.$$

При этом изменение пористости составит

$$\Delta \Pi_{\text{общ}} = \Pi_B - \Pi_{\text{общ}}^* = a \frac{\Pi_B - A}{a + b}.$$

Значения структурных показателей материалов представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Структурные показатели дисперсно-наполненных
жидкостекольных материалов**

Наполнитель	v_f^*	$\Pi_{\text{общ}}^*$, %	$\Delta \Pi_{\text{общ}}$, %
Борат цинка	0,18	24,6	27,5
Свинцовый сурик	0,32	25,8	26,3
Смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 1)	0,37	26,4	25,7
Смесевой наполнитель (способ совмещения компонентов № 2)	0,38	23,0	29,1

Анализ табл. 4 показывает, что независимо от вида наполнителя объём пустот в сетке из гидросиликатов бария, заполняемых дисперсной фазой, существенно не изменяется. Для дисперсно-наполненных материалов на основе свинцового сурика наблюдается некоторое увеличение значения $\Delta \Pi_{\text{общ}}$ при введении сульфанола в жидкое стекло и интенсивном совмещении компонентов (способ № 2), что объясняется улучшением смачиваемости наполнителя жидким стеклом.

Выводы

Таким образом, установлены закономерности влияния вида и количества наполнителя на среднюю плотность и пористость жидкостекольных композитов, отверждённых хлоридом бария. На основе полученных закономерностей установлен механизм влияния вида и количества дисперсной фазы на среднюю плотность и пористость композитов, заключающийся в протекании последовательных процессов: при малых степенях наполнения происходит заполнение пустот между нитями гидросиликатов бария, что приводит к увеличению средней плотности и снижению общей пористости материала, которые продолжаются до заполнения пустот. При дальнейшем наполнении формируются отдельные нити или их группы из продуктов отверждения, которые затрудняют уплотнение смеси и удаление вовлечённого воздуха. Вследствие протекания этого процесса средняя плотность материала снижается, а общая пористость возрастает. При прочих равных условиях (вид и дисперсность наполнителя) управление структурообразованием жидкостекольных композитов, отверждённых хлоридом бария, осуществляется улучшением смачиваемости

мости поверхности наполнителя и применением интенсивных технологий совмещения компонентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Королев, Е.В.* Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, А.И. Альбакасов. – Пенза, Оренбург : ИПК ОГУ, 2010. – 364 с.
2. *Баженов, Ю.М.* Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М. : Изд-во АСВ, 2011. – 528 с.
3. *Королев, Е.В.* Основные принципы создания радиационно-защитного материала. Определение эффективного химического состава / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 1(11). – С. 261–265.
4. *Гришина, А.Н.* Структура и свойства радиационно-защитных жидкостекольных композиционных материалов повышенной плотности : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. – Воронеж : ВГАСУ, 2010. – 19 с.
5. *Выбор наполнителя* для радиационно-защитных строительных материалов на основе жидкого стекла / А.Н. Гришина, А.С. Иноземцев, С.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Сборник докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых и исследователей «Новые достижения по приоритетным направлениям науки и техники». – Пенза : ПГУАС, 2010. – С. 16–19.
6. *Королев, Е.В.* Параметры состояния радиационно-защитных жидкостекольных строительных материалов, отвержденных хлоридом бария / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2011. – № 1 (15). – С. 172–176.
7. *Гришина, А.Н.* Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло–хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Вестник ВГАСУ «Строительство и архитектура». – 2009. – № 4(16). – С. 70–77.
8. *Гришина, А.Н.* Структурообразование радиационно-защитных жидкостекольных строительных материалов, отвержденных хлоридом бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // XV Академические чтения РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии». – Казань, КГАСУ, 2010. – С. 114–118
9. *Гришина, А.Н.* Структурообразование радиационно-защитных дисперсно-наполненных жидкостекольных строительных материалов, отвержденных хлоридом бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Международная научная конференция: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации», Оренбург. – 2010. – Ч.7. – С. 132–135.
10. *Королев, Е.В.* Модель структуры жидкостекольных композиционных материалов специального назначения / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2 (9). – С. 14–19.

REFERENCES

1. *Korolev, E.V., Bazhenov, Yu.M., Al'bakasov, A.I.* Radiatsionno-zashchitnye i khimicheski stoikie sernye stroitel'nye materialy [Radiation safety and chemically resistant sulfurous construction materials]. Penza, Orenburg: IPK OGU, 2010. 364 p. (rus)
2. *Bazhenov, Yu.M.* Tekhnologiya betona [Concrete technology]. Moscow: ASV Publishing House, 2011. 528 p. (rus)
3. *Korolev, E.V., Grishina, A.N.* Osnovnye printsipy sozdaniya radiatsionno-zashchitnogo materiala. Opredelenie effektivnogo khimicheskogo sostava [Bases of radiation-shielding material. Determining the effective chemical composition]. *Kazan State University of Architecture and Engineering News*. 2009. No. 1 (11). Pp. 261–265. (rus)

4. Grishina, A.N. Struktura i svoystva radiatsionno-zashchitnykh zhidkostekol'nykh kompozitsionnykh materialov povyshennoi plotnosti [Structure and properties of radiation-safety sodium silicate composites of high density]. Voronezh: 2010. 19 p. (rus)
5. Grishina, A.N., Inozemtsev, A.S., Inozemtsev, S.S., Korolev, E.V. Vybora napolnitelya dlya radiatsionno-zashchitnykh stroitel'nykh materialov na osnove zhidkogo stekla [Choosing a filler for radiation protection of building materials based on water glass]. *Proc. Int. Sci. Conf. 'New advances in priority areas of science and technology'*. Penza: PGUAS, 2010. Pp. 16–19. (rus)
6. Korolev, E.V., Grishina, A.N. Parametry sostoyaniya radiatsionno-zashchitnykh zhidkostekol'nykh stroitel'nykh materialov, otverzhdennykh khloridom bariya [State parameters of radiation-safety sodium silicate materials cured by barium chloride] *Kazan State University of Architecture and Engineering News*. 2011. No. 1 (15). Pp. 172–176. (rus)
7. Grishina, A.N., Korolev, E.V. Strukturoobrazovanie i svoystva kompozitsii «zhidkoe steklo-khlorid bariya» dlya izgotovleniya radiatsionno-zashchitnykh stroitel'nykh materialov [Structure formation and properties of “water glass - barium chloride” composition for manufacturing radiation-safety building materials]. *Scientific Herald of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture*. 2009. No. 4 (16). Pp. 70–77. (rus)
8. Grishina, A.N., Korolev, E.V. Strukturoobrazovanie radiatsionno-zashchitnykh zhidkostekol'nykh stroitel'nykh materialov, otverzhdennykh khloridom bariya [Structure formation of radiation-safety sodium silicate building materials cured by barium chloride]. *15th RAASN Academic Conf. 'Achievements and Problems of Materials Science and Construction Industry Update'*. Kazan', Kazan State University of Architecture and Engineering, 2010. Pp. 114–118. (rus)
9. Grishina, A.N., Korolev, E.V. Strukturoobrazovanie radiatsionno-zashchitnykh dispersonapolnennykh zhidkostekol'nykh stroitel'nykh materialov, otverzhdennykh khloridom bariya [Structure formation of radiation-protective particulate-filled sodium silicate building materials cured by barium chloride]. *Proc. Int. Sci. Conf. 'Science and Education: Fundamentals, Technologies, Innovations'*, Orenburg, 2010. Part 7, Pp. 132–135. (rus)
10. Korolev, E.V., Grishina, A.N. Model' struktury zhidkostekol'nykh kompozitsionnykh materialov spetsial'nogo naznacheniya [The structural model sodium silicate composites for specific purposes]. *Regional Architecture and Engineering*, 2010, No. 2 (9). Pp. 14–19. (rus)