

О.В. ЕФРЕМОВА, инженер (efrolgas@mail.ru), В.С. ГРЫЗЛОВ, д-р техн. наук, Череповецкий государственный университет; Б.Д. СВИРИДОВ, д-р хим. наук, ООО НПО «ЧереповецДомСтрой» (г. Череповец, Вологодская обл.)

Особенности фазообразования древошлакового композиционного материала

Древошлаковый композиционный материал [1] (далее ДШКМ) представляет собой конструкционно-теплоизоляционный материал и предназначен для использования в наружных ограждающих конструкциях малоэтажных жилых зданий. Наряду с прочностью и долговечностью материал для подобных конструкций должен обладать высокими теплоизоляционными свойствами. Сравнительный анализ оценки теплопроводности наиболее распространенных видов конструкционно-теплоизоляционных бетонов (СП 23-101-2004 «Проектирование тепловой защиты зданий», ГОСТ 25485-89 «Бетоны ячеистые. Технические условия») и ДШКМ показал (см. рисунок) существенные преимущества последнего. Исследуемый композиционный материал имеет следующие параметры: $\lambda_{\text{сух}} = 0,12-0,27$ Вт/(м·°С); $\rho_{\text{сух,сост}} = 1000-1500$ кг/м³; $R_{\text{сж}} = 2-15$ МПа.

Для объяснения данного явления проведены исследования микроструктуры ДШКМ, а именно анализ особенности его фазообразования. Цель проводимых исследований состояла в подтверждении посредством рентгеноструктурного анализа гипотезы: ДШКМ представляет собой метастабильное тело или дисперсную систему аморфно-кристаллической структуры. Рентгендифрактометрия проводилась по методу Дебая-Шеррера на компьютеризированном дифрактометре класса ДРОН, геометрия съемки по Брэггу-Брентано, в излучении $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ (никелевый фильтр). Проба исследуемого вещества в виде порошка со связкой (вазелин) наполнялась в стандартную кварцевую кюветку. (Дифрактометрические исследования проводились профессором Н.М. Федорчуком, Череповецкий государственный университет.) Набор значений $\{2\theta; d_{\alpha}\}$ получен с очень малой неопределенностью, так как в пробах сопутствовал естественный природный эталон (парафин либо α -кварц). Анализ дифрактограмм проводился с использованием компьютерной базы эталонных стандартов PDF-2, JCPDS.

Рентгеновские исследования структурного состояния, фазоминералогического состава проведены на пробах исходных компонентов: гранулированный доменный шлак, ОАО «Северсталь» (г. Череповец); древесные опилки фракции 0-1,25 мм, взятые с лесо- и деревообрабатывающих производств Вологодской области; щелочной раствор «модифицированных опилок»; модернизированный натриевый силикат (далее «Монасил»), ЗАО «Волховский химический завод».

Дифрактометрические исследования были проведены и на образцах проб конечного продукта – строительном композиционном материале ДШКМ в возрасте трех лет.

Изучение гранулированного доменного шлака показало, что процесс его аморфизации при специальном охлаждении на ОАО «Северсталь» прошел не до конца. Наряду с аморфной фазой (два дифракционных гало в угловом интервале $2\theta = 18-21^\circ$ и $2\theta = 27-32^\circ$) на дифрактограммах присутствуют рефлексы кристаллических фаз: α -кварц ($d_{\alpha}, \text{Å} = 4,23; 3,33$), полевые шпаты (анорт-кварц $d_{\alpha}, \text{Å} = 4,12; 3,72; 3,23$), кальцит ($d_{\alpha}, \text{Å} = 3,03$) и др.

Древошлаковый композиционный материал включает композиционное вяжущее, состоящее из мо-

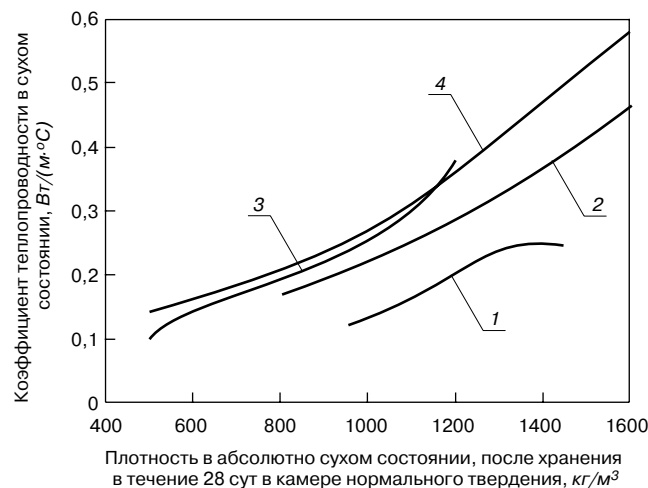
лотого гранулированного доменного шлака и цемента ПЦ 400Д20. Химический состав граншлака, %: $\text{CaO} - 38,9-40,2$; $\text{SiO}_2 - 34,4-37,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 7,7-9,6$; $\text{MgO} - 10,1-12,5$; $\text{MnO} - 0,17-0,69$; $\text{TiO}_2 - 1,2-1,3$; $\text{FeO} - 0,73-3,62$; $\text{S} - 0,74-0,83$.

Добавляемое количество цемента (3-11% от массы молотого граншлака) в составе вяжущего ускоряет сроки схватывания материала. Это происходит за счет того, что добавка цемента вследствие ее более высокой растворимости, нежели у шлакощелочного вяжущего, насыщает раствор в первую очередь реакционноспособными ионами кальция или высокоосновными минералами C_3S , C_2A и C_4AF , увеличивая тем самым содержание ионов OH^- .

Древесные опилки дают дифрактограмму, характерную для аморфного структурного состояния (дифракционное гало в угловом интервале $2\theta = 12-26^\circ$ максимум 19°). Селективные рефлексы $d_{\alpha}, \text{Å} = 4,13; 3,73$ принадлежат парафину из связующего вещества. Кристаллическость целлюлозы и ее степень в древесных опилках на дифрактограммах не обнаруживаются.

В ДШКМ могут быть использованы опилки любых пород, так как главными компонентами химического состава для его структурообразования являются целлюлоза (40-50%), гемицеллюлоза (20-30%) и лигнин (20-30%). Устранение в материале отрицательных свойств древесины (объемных влажностных деформаций, гигроскопичности, низкой биостойкости и горючести, низкой адгезии по отношению к цементному камню), свойственных большинству деревобетонов, достигается химическим модифицированием. При способе получения строительного ДШКМ применяется модифицирование, заключающееся в обработке древесных опилок при температуре 90-100°C «Монасилом» в течение 1,5-2 ч. [2].

Модифицированные опилки с определенным количеством в них щелочного раствора являются активным,



Сравнительный анализ теплопроводности ДШКМ и некоторых видов конструкционно-теплоизоляционных бетонов: 1 – ДШКМ; 2 – шлакопемзо- и шлакопемзогазобетон; 3 – керамзитопенобетон; 4 – газо- и пенобетон

насыщенным водой и щелочью заполнителем. В результате щелочного гидролиза происходят физико-химические изменения материала клеточных стенок древесины, меняется природа ее активных функциональных групп высокомолекулярных компонентов. Таким образом, в ДШКМ органический наполнитель — модифицированные опилки с определенным количеством в них щелочного раствора содержат водорастворимые феноляты лигнина, алкоголяты спиртов и полисахаридов, вышедших или частично вышедших из древесной частицы во время щелочного гидролиза.

Исследование модернизированного натриевого силиката «Монасила» показало наличие кристаллических и аморфных (дифракционное гало в интервале углов $2\theta = 21-22^\circ$) компонентов. Кристаллическая компонента силиката с очень большой вероятностью представлена неорганическим веществом — Трона ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$; $d_{\alpha}, \text{Å} = 4,898; 4,135; 3,194; 3,078; 2,648$).

По данным химического анализа, в пробе «Монасила» установлено наличие SiO_2 около 50 мас. %. На дифрактограмме исследуемого вещества рефлексов, принадлежащих какому-либо кристаллическим модификациям SiO_2 , не обнаружено. Можно допустить, что кремний в пробе представлен аморфной структурной модификацией SiO_2 .

На рентгенограмме пробы ДШКМ наблюдается наличие аморфной (два дифракционных гало $2\theta = 17,5-19,5^\circ$ и $2\theta = 30-31^\circ$) и кристаллической фаз (селективные рефлексы). Кристаллическая фаза представлена в основном карбонатом кальция в модификации ватерит (сингония орторомбическая), а также кальцитом (стабильная из известных полиморфных модификаций карбоната кальция, сингония ромбоэдрическая). Ватерит — метастабильная, полиморфная модификация CaCO_3 .

Согласно модели постадийной кристаллизации карбоната кальция [3] при отсутствии примесей на начальной стадии процесса в пересыщенном растворе образуется аморфная фаза карбоната кальция. Далее происходит перекристаллизация осадка с образованием кристаллических фаз — ватерита, арагонита и кальцита.

Можно предположить, что в ДШКМ частицы ватерита образуются в результате формирования полых сфероидов за счет того, что агломераты исходных частиц карбоната кальция зарождаются на твердых частицах поверхности газовых пузырьков, чему способствует присутствие в щелочном растворе ПАВ, образованных в результате щелочного гидролиза органического заполнителя «Монасилом». Основной причиной влияния на кристаллообразование карбоната кальция, его полиморфные формы, морфологию и размер частиц считают, как правило, их адсорбцию на макромолекулах полимеров (в случае ДШКМ это макромолекулы полисахаридов, лигнина, вышедшие из древесины при щелочном гидролизе, обладающие значительным количеством и типом функциональных групп и молекулярным весом).

Доказано [3], что с ростом pH от 7 до 9,5 и увеличением содержания карбонат-ионов в растворе интенсивность образования и скорость роста кристаллов возрастают. В таких условиях процесс кристаллизации протекает очень быстро, что приводит к формированию и сохранению в растворе ватерита. По сравнению с другими полиморфными формами карбоната кальция кристаллы ватерита обладают максимально положительным ξ -потенциалом и по мере увеличения pH степень диссоциации карбоксильных групп в молекуле ПАВ растет. Можно предположить, что в ДШКМ (где pH более 10) ПАВ адсорбируются на поверхности ватерита за счет электростатического взаимодействия ионизированных карбоксильных групп с ионами Ca^{2+} , расположенными на поверхности кристалла. Такое взаимодействие в первую очередь сопровождается компенсацией поверх-

ностного заряда, что затрудняет доступ карбонат-ионов к формирующейся поверхности кристалла, способствует замедлению его роста и изменению габитуса кристалла и, во-вторых, тормозит рекристаллизацию ватерита в более устойчивую форму — арагонит за счет снижения поверхностной энергии отдельных граней. Возможность формирования аморфных и кристаллических фаз (ватерита, арагонита и кальцита) CaCO_3 связана с его чувствительностью к содержанию органических и неорганических веществ композиционного материала.

ДШКМ содержит кремнезем SiO_2 в аморфном (стекловидном) состоянии. Из опытов известно, что при 0°C теплопроводность кристаллического кварца в десять раз больше теплопроводности плавленого кварца [4]. Растворимость α -кварца в воде $10^{-3}\%$ по массе (25°C); аморфных форм кремнезема 0,007–0,015%. Присутствие аморфного SiO_2 в ДШКМ значительно снижает его теплопроводность, что не противоречит экспериментальным данным (см. рисунок).

ДШКМ обладает способностью образовывать водостойкие структурные связи при сближении дисперсных частиц на расстояния действия поверхностных сил притяжения, находясь в метастабильном состоянии. Материал способен также повышать прочность во времени как на воздухе, так и в воде за счет возникновения контактов между слагающими его частицами органики и неорганики. Так, при изменении температурно-влажностных условий окружающего воздуха волокна гемицеллюлозы и лигнина скручиваются в пружины вокруг цепей и лент силикатных полимеров вяжущего, заполняя собой поры или формируя новые. Изменения в аморфно-кристаллической структуре ДШКМ происходят постоянно не только за счет подобного вращения вокруг частиц, но и за счет постоянного перехода воды в различные состояния (из свободной в связанную), что отражается на всех теплофизических и физико-механических свойствах.

Таким образом, проведенные исследования доказали, что ДШКМ находится в метастабильном состоянии и имеет аморфно-кристаллическую структуру. Это связано с тем, что все его компоненты в исходном виде имеют в своем составе аморфную фазу, что позитивно влияет на формирование теплоизоляционных свойств композиционного материала. С годами в ДШКМ происходит увеличение степени кристаллической структуры, однако время кристаллизации материала столь велико, что его метастабильность на прочностных свойствах очевидно не проявляется.

Ключевые слова: древошлаковый композиционный материал, рентгеноструктурный анализ, аморфная и кристаллическая фазы, метастабильная структура, теплофизические свойства.

Список литературы

1. Ефремова О.В., Грызлов В.С., Каптюшина А.Г., Свиридов Б.Д. Модифицированный древошлаковый композит // Строительные материалы. 2010. № 2. С. 66–68.
2. Пат. 2413703 РФ. Способ получения строительного древошлакового композита / Б.Д. Свиридов, О.В. Ефремова, В.В. Ефремов, А.Г. Каптюшина. Заявлено 27.02.2009. Опубл. 10.03.2011. Бюл № 7.
3. Шестак И.В., Воробьев П.Д., Чередниченко Д.В. и др. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция в присутствии ионов магния // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 213–217.
4. Комохов П.К., Грызлов В.С. Структурная механика и теплофизика легкого бетона. Вологда: Изд-во Вологодского научного центра, 1992. 132 с.