

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.И. Логанина

**ИЗВЕСТКОВЫЕ СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ
ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ И ОТДЕЛКИ
ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ**

Пенза 2015

УДК 691.3:620.197.6(035.5)

ББК 38.637

Л69

Рецензент – кандидат технических наук, доцент
С.Н. Кислицына (ПГУАС)

Логанина В.И.

Л69 Известковые сухие строительные смеси для реставрации и отделки зданий и сооружений: моногр. / В.И. Логанина. – Пенза: ПГУАС, 2015. – 320 с.

ISBN 978-5-9282-1218-6

Приведены сведения о свойствах известковых составов, предназначенных для реставрации зданий и сооружений исторической застройки, а также отделки вновь возводимых объектов. Рассмотрены вопросы получения и свойства модифицирующих добавки.

Подготовлена на кафедре «Управление качеством и технология строительного производства» и предназначена для научных и инженерно-технических работников строительных организаций, а также студентов строительных вузов.

ISBN 978-5-9282-1218-6

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2015

© Логанина В.И., 2015

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1. СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ И ОТДЕЛКИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ	10
1.1. Применение сухих строительных смесей при реставрации зданий исторической застройки и отделке зданий и сооружений	10
1.2. Классификация сухих строительных смесей	21
1.3. Требования к сухим строительным смесям для штукатурных работ.....	24
2. СУХИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ.....	32
2.1. Анализ рынка сухих теплоизоляционных строительных смесей.....	32
2.2. Повышение эффективности использования диатомита в сухих строительных смесях.....	48
2.2.1. Физико-химические основы активации диатомита	48
2.2.2. Закономерности активации диатомита золев кремниевой кислоты.....	50
2.2.3. Закономерности щелочной активации диатомита	57
2.2.4. Выбор вида активации диатомита	61
2.3. Закономерности структурообразования известково-диатомитовых композитов	62
2.3.1. Исследование закономерностей структурообразования известково-диатомитовых композиций на основе модифицированного кремнеземом диатомита.....	62
2.3.2. Реологические и технологические свойства известкового-диатомитовых смесей.....	71
2.4. Эксплуатационные свойства покрытий на основе сухих строительных смесей.....	76
2.4.1. Эксплуатационная стойкость покрытий на основе ССС.....	76
2.4.2. Оценка тепловлажностного состояния ограждающих конструкций при наличии отделочного слоя	87
3. СУХИЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ	100
3.1. Тонкодисперсные наполнители на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей.....	100
3.2. Структура и свойства тонкодисперсных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей.....	105
3.2.1. Закономерности синтеза гидросиликатов кальция	105
3.2.2. Свойства наполнителей на основе гидросиликатов кальция ...	118

3.3. Закономерности структурообразования известковых композиций в присутствии добавок гидросиликатов кальция	124
3.3.1. Закономерности формирования структуры известковых композиций	124
3.3.2 Влияние наполнителя на прочность известковых композитов	129
3.3.3. Закономерности изменения технологических и реологических свойств известковых композиций с наполнителем на основе гидросиликатов кальция.....	134
3.4. Эксплуатационные свойства композитов на основе сухих строительных смесей.....	143
3.4.1. Стойкость декоративных покрытий с применением наполнителя на основе гидросиликатов кальция.....	143
3.4.2. Свойства декоративных покрытий с применением наполнителя на основе гидросиликатов кальция по отношению к действию влаги	152
4. СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ГЛИН	156
4.1. Закономерности получения добавок на основе смешанослойных глин для сухих строительных смесей.....	156
4.1.1. Разработка органоминеральной добавки для сухих строительных смесей	156
4.1.2. Разработка минеральной добавки для сухих строительных смесей	178
4.2. Разработка рецептуры сухой строительной смеси с применением добавок на основе смешанослойных глин	186
4.2.1. Оптимизация гранулометрического состава заполнителя для сухих строительных смесей	186
4.2.2. Закономерности твердения известковых композитов с применением добавок на основе смешанослойных глин.....	194
4.2.3. Реологические и технологические свойства сухих строительных смесей с применением добавок на основе смешанослойных глин	214
4.3. Эксплуатационная стойкость отделочного слоя на основе сухой строительной смеси.....	218
4.3.1. Оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя на основе сухой строительной смеси	218
4.3.2. Трещиностойкость покрытий на основе сухих строительных смесей	223
4.3.3. Прочность сцепления покрытий с подложкой	231
4.3.4. Гидрофизические свойства покрытий на основе отделочных составов	232

4.3.5. Влияние пигментов на свойства покрытий на основе отделочного состава	238
5. ИЗВЕСТКОВЫЕ ОТДЕЛОЧНЫЕ СОСТАВЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ.....	243
5.1. Технология получения золя кремниевой кислоты как добавки для известковых составов	243
5.2. Свойства золя кремниевой кислоты	247
5.2.1. Определение размеров частиц золя кремниевой кислоты	247
5.2.2. Определение активности золя кремниевой кислоты	252
5.2.3. Стабилизация золя кремниевой кислоты	255
5.3. Закономерности структурообразования известковых композиций с зольсодержащей добавкой	263
5.3.1. Закономерности формирования структуры известковых композиций с зольсодержащей добавкой	263
5.3.2. Закономерности изменения технологических и реологических свойств известковых композиций с добавкой золя кремниевой кислоты	276
5.4. Эксплуатационные свойства модифицированных известковых отделочных композиций	281
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	299
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	300

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время при проведении реставрационных работ для отделки применяют в основном известковые составы, поставляемые зарубежными фирмами «Tikkurila», «Caparol» и др., что удорожает стоимость работ и делает их зависимыми от импортных поставок.

Для повышения срока службы известковых покрытий в рецептуру краски вводят различные модифицирующие добавки. В монографии изложены результаты исследований закономерностей формирования структуры и свойств известковых композиций с наноструктурирующими добавками, в том числе на основе местных материалов.. Рассмотрены вопросы синтеза добавок.

Для научных и инженерно-технических работников строительных организаций, а также студентов строительных вузов.

ВВЕДЕНИЕ

Сохранение архитектурного наследия прошлого, предусматривающее восстановление памятников архитектуры, а также санация зданий в районах исторической застройки нередко требуют применения специализированных отделочных материалов. Традиционными материалами, которые на протяжении многих лет использовались для окрашивания, были известковые составы. Однако с изменением состава атмосферы, особенно в крупных мегаполисах, коррозионное воздействие на материалы существенно увеличилось. Поверхностная «патина» (CaCO_3) известковых покрытий стен, деталей и форм разрушается.

В настоящее время можно выделить несколько основных направлений обеспечения сохранности памятников старины. К ним относятся:

- технические способы защиты сооружений: устройство дренажных систем, горизонтальная отсечка грунтовой влаги, тентовые конструкции и т.д.;
- теплофизические методы: теплоизоляционные устройства, препятствующие теплопереносу через стены, а также создание искусственного микроклимата путем ограниченного воздушного обогрева;
- химические методы, применение которых возрастает ежегодно в связи с прогрессом в области создания новых строительных материалов с заданными свойствами и внедрением новых технологий.

Наиболее сложной и ответственной частью реставрационных работ является структурное укрепление материала. Сложность проблемы заключается в достижении необходимой прочности: когезионной между частицами старого материала и адгезионной, обеспечивающей сцепление ремонтного материала с основным. Кроме того, ремонтные составы не должны вносить химических изменений в структуру основы, ибо это может повлечь возможную деструкцию материала. Исходя из этих основных предпосылок, целесообразным представляется использование химически родственных систем, близких по составу и свойствам природным материалам.

Необходимо также, чтобы материалы, предполагаемые к применению в реставрационном деле, были безопасны для реставрируемого объекта. Например, при реставрации Софийского собора в Вологде и церкви Спаса в Новгороде стены сооружений были покрыты цементной штукатуркой. Паронепроницаемый слой, образуемый цементной штукатуркой, не обеспечивает «комфортности» для древних сооружений. В связи с этим пришлось удалить цементный слой и затереть стены известковым раствором.

В России все каменные здания и сооружения, возведенные до конца XIX в., а также подавляющее большинство домов начала XX в. построены на известковом связующем и оштукатурены известковыми составами. Это

обусловлено тем, что промышленное производство и применение цемента в нашей стране началось только после 1880 г.

Реставрация исторических зданий, сохранивших (в большей или меньшей степени) первоначальную отделку, вызывает определенные трудности, связанные с несовместимостью известковой штукатурки с современными отделочными материалами. Как известно, интенсивная карбонизация известковых составов происходит только в поверхностном слое, контактирующем с воздухом; поэтому прочность массива известковой штукатурки сравнительно невелика. Современные краски, предназначенные для нанесения на прочные подложки, сформированные на основе цементного или известково-цементного связующего с преобладанием цемента, малопригодны для окрашивания зданий, оштукатуренных известковыми составами. Лакокрасочные пленки, образуемые органическими красками на слабых подложках, быстро растрескиваются и отслаиваются, нередко вместе с мелкими фрагментами верхнего слоя известковой штукатурки.

Как показывает практика, наилучшие результаты при восстановлении поверхностей, оштукатуренных известковыми штукатурными растворами, достигаются при использовании красок, близких по составу к историческим аналогам, т.е. известковых. Краски этого типа обладают высокой паропроницаемостью, не вызывают напряжений в материале штукатурки, не разрушают ее и не имеют склонности к отслаиванию в процессе эксплуатации.

Несмотря на то что в последнее время на российском рынке появилось множество современных материалов для отделки (например, огромное разнообразие плиток из различных материалов и т.д.), одними из наиболее популярных способов отделки до сих пор остаются покраска и оштукатуривание поверхностей. Этим методам отдают предпочтение не только при реконструкции старинных зданий, где нельзя использовать современные облицовочные материалы, но и в новом строительстве (так как окраска считается одним из самых экономичных способов отделки).

В первой главе монографии представлен материал о рынке сухих строительных смесей. Дано описание некоторых сухих смесей, применяемых для реставрации зданий.

Во второй главе представлен материал о теплоизоляционных сухих строительных смесей с применением модифицированного диатомита. Описаны закономерности активации диатомита золев кремниевой кислоты. Показано повышение активности модифицированного диатомита как гидравлической добавки.

В третьей главе описана технология синтеза добавки на основе гидросиликатов кальция. Описаны свойства наполнителей, закономерности структурообразования известковых композиций в присутствии добавок

гидросиликатов кальция. Значительное внимание уделено вопросам водостойкости известковых покрытий.

В четвертой главе рассмотрены вопросы синтеза добавок на основе смешанослойных глин. Показано, что разработанная добавка на основе смешанослойной глины с преобладанием монтмориллонита не уступает по своим свойствам зарубежным аналогам.

В пятой главе содержатся сведения о свойствах известковых составах с применением наноструктурирующей добавки – золя кремниевой кислоты.

Автор будет признателен за все замечания, высказанные по содержанию книги.

1. СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ И ОТДЕЛКИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

1.1. Применение сухих строительных смесей при реставрации зданий исторической застройки и отделке зданий и сооружений

В настоящее время отечественный рынок сухих смесей является одним из наиболее динамично развивающихся сегментов отрасли строительных материалов. Длительный срок службы покрытий на основе сухих строительных смесей (ССС) являются одними из главных факторов, которые обеспечивают низкие эксплуатационные расходы на содержание зданий.

В практике отделочных работ часто применяют известковые ССС, обеспечивающие вследствие высокой паропроницаемости покрытий оптимальный микроклимат зданий и сооружений. Однако недостаточная водостойкость и прочность известковых покрытий сдерживают более широкое применение известковых ССС при наружной отделке. Решение данной проблемы в целом будет способствовать повышению срока службы покрытий на основе известковых ССС.

Заметные количества модифицированных ССС в России стали доступны с середины 90-х годов XX века. До этого все строительные и отделочные материалы, такие как монтажно-кладочные растворы на цементных связующих, шпатлевки, клеи, известковые и меловые пасты, приготавливались на заводах готовыми к употреблению. Главным недостатком заводских смесей был малый срок годности – от нескольких часов у растворов до пары месяцев у шпатлевок и паст. Как и всякий «молодой», рынок ССС рос очень быстро. Если в 1995–1998 годах прирост потребления обеспечивался, в основном, поставками из-за рубежа, за 1999–2000 годы ситуация существенно изменилась, доля импортной продукции сократилась в несколько раз, а рост рынка получил новый импульс. К 2005 году число производителей модифицированных ССС в России выросло с 10-15 до 230. После 2005 года увеличение объемов выпуска продукции на существующих предприятиях, а также создание новых заводов, не только не утратило своей позитивной динамики, но и продолжает с каждым годом увеличиваться [66]. На рис. 1.1 показаны данные об объемах выпуска модифицированных сухих смесей в России за 2005-2013 года.

Среднегодовой темп прироста объемов выпуска модифицированных ССС в 2000 – 2004 годах составлял 45-60 %. Начиная с 2005 года, рынок постепенно замедляется (рис. 1.2).

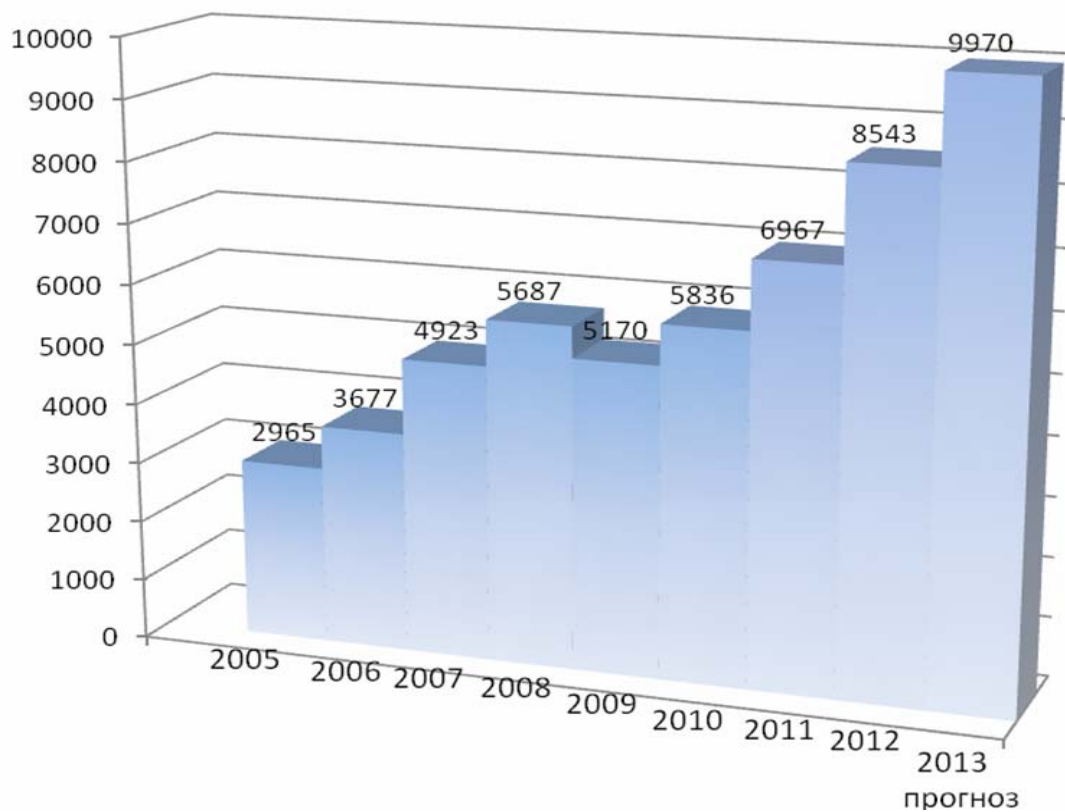


Рис. 1.1. Объемы производства модифицированных ССС в РФ, тыс. тонн

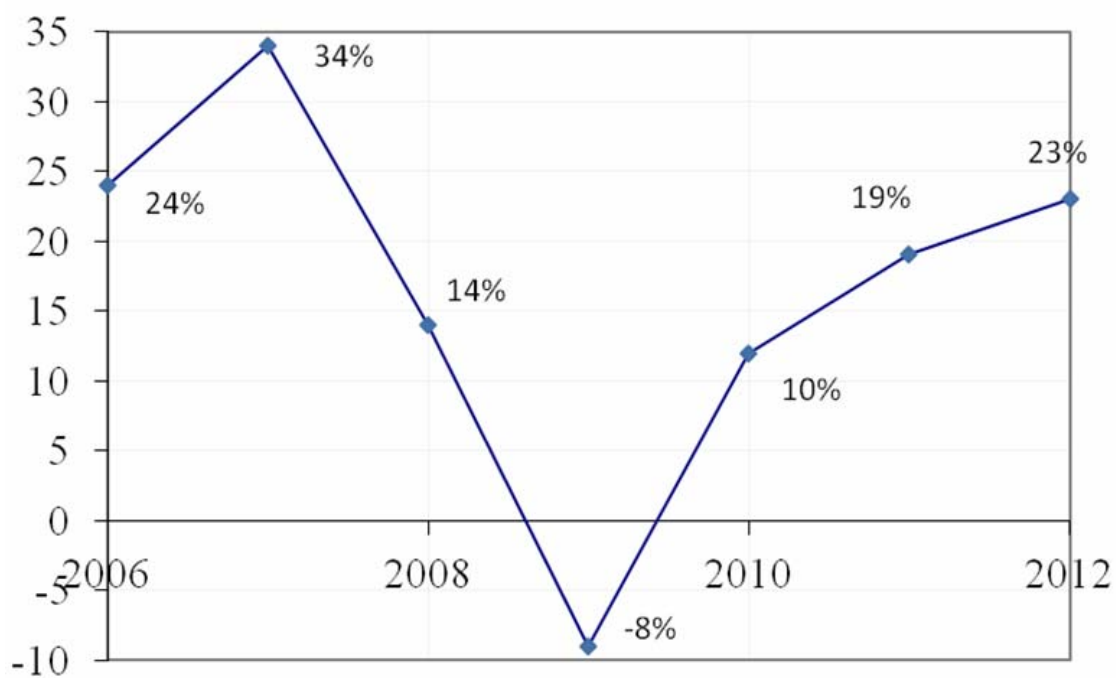


Рис. 1.2. Темпы прироста объемов производства ССС в РФ

В 2009 году объем внутреннего производства общестроительных ССС составил примерно 5,2 млн тонн, что на 9 % меньше, чем в 2008 году [87]. В 2010 году наблюдается восстановление рынка ССС, внутреннее производство выросло на 11-12 %. Если в кризисном 2009 году российские предприятия ССС выпустили немногим более 5 млн тонн продукции, то уже в 2010 году эта цифра составила около 6 млн тонн, превысив аналогичный показатель относительно благополучного 2008 года (5,7 млн тонн). По оценкам компании «Строительная информация», рост объемов выпуска смесей в РФ составил 19 %. В 2011 году суммарный объем выпуска смесей составил около 7 млн тонн. В 2012 году он приблизился к 9 млн тонн и при сохранении таких темпов роста в 2013 году подойдет к знаковому рубежу в 10 млн тонн [76].

Главная специфическая особенность рынка строительных материалов заключается в том, что их производство напрямую зависит от активности строительной отрасли. Производство смесей зависит, с одной стороны, от объемов гражданского, коммерческого и промышленного строительства. Очевидно, что чем больше вводится в строй новых зданий и сооружений, тем больше смесей требуется для их отделки. Большое значение имеют и объемы ремонтно-восстановительных и реставрационных работ на объектах жилого, коммерческого фонда, а также памятников архитектуры. Чем больше эти объемы, тем больше востребована продукция производителей ССС. Начиная с 2010 года в строительном секторе наблюдается оживление. За последние годы значительно вырос ввод жилья и нежилых зданий. В результате чего, существенно увеличился спрос на отделочные материалы, в том числе сухие смеси. В настоящее время объемы строительства в России растут. В связи с данной тенденцией в ближайшие 2-3 года прогнозируется также устойчивое развитие производства стройматериалов. Таким образом, соотношение объемов производства строительных материалов и ввода жилья находится во взаимозависимости и при увеличении объемов строительства развитие отрасли должно вестись опережающими темпами.

С каждым годом на отечественном рынке стройматериалов все более популярными становятся штукатурные смеси. Модификаторы, которые используются для их создания, придают им новые свойства. Современные составы обладают высокой прочностью, плотностью, трещиностойкостью, морозоустойчивостью и пр. Такие качества позволяют использовать эти продукты более широко. Доли отдельных видов ССС в объеме выпуска российских предприятий показаны в табл. 1.1 [34, 66].

Из табл. 1.1 видно, что объем выпуска штукатурных и шпаклевочных смесей с каждым годом увеличивается и на сегодняшний день составляет около 48 % в объеме выпуска.

Т а б л и ц а 1.1

Доли отдельных видов ССС в объеме выпуска российских предприятий

Год	Доли клеевых смесей в объеме выпуска в натуральных показателях, %	Доля штукатурных и шпаклевочных смесей в объеме выпуска в натуральных показателях, %	Доля ровнителers для пола в объеме выпуска в натуральных показателях, %	Доля прочих в объеме выпуска в натуральных показателях, %
2005	38	40	9	13
2006	44	41	9	6
2007	42	44	10	4
2009	42	44	10	4
2010	37	46	11	6
2012	38	48	11	3

В настоящее время наибольшей популярностью среди штукатурных смесей пользуются цементные и гипсовые смеси. На известковые смеси спрос немного ниже вследствие низкой прочности и водостойкости. Однако известковые штукатурные смеси имеют ряд преимуществ: они обладают хорошими теплоизоляционными и огнеупорными свойствами; экологичны; имеют хорошее сцепление с деревянными, кирпичными и шлакобетонными поверхностями; устойчивы к биоповреждениям, за счет высокой щелочности известки; эластичны и легки в работе; имеют высокую паропроницаемость, что позволяет стене дышать не скапливая конденсата, тем самым способствуя улучшению микроклимата отделанных ими помещений за счет регулирования влажности среды. Известковые покрытия гвоздимы. Штукатурные смеси на основе известки можно наносить на отделываемую поверхность при низких положительных и умеренно отрицательных температурах.

Все большее применение находят известковые сухие строительные смеси в реставрации памятников, санирования и ремонта зданий [88].

Так как в России все каменные здания и сооружения, возведенные до конца XIX в., а также подавляющее большинство домов начала XX в. построены на известковом связующем и отштукатурены известковыми составами. Это обусловлено тем, что промышленное производство и применение цемента в нашей стране началось только после 1880 г. Реставрация исторических зданий, сохранивших (в большей или меньшей степени) первоначальную отделку, вызывает определенные трудности, связанные с несовместимостью известковой штукатурки с современными отделочными материалами. Как известно, интенсивная карбонизация известковых составов происходит только в поверхностном слое, контактирующем с воздухом, поэтому прочность массива известковой штукатурки сравнительно невелика. Современные краски, предназначенные для

нанесения на прочные подложки, сформированные на основе цементного или известково-цементного связующего с преобладанием цемента, мало пригодны для окрашивания здания, оштукатуренных известковыми составами, так как замена известковых растворов на цементные при проведении реставрации объектов может нарушить процессы миграции влаги через ограждающие конструкции и вызывать негативные проявления в виде морозного разрушения, отслоения отделочных покрытий и пр. Лакокрасочные пленки, образуемые органическими красками на слабых подложках, быстро растрескиваются и отслаиваются, нередко вместе с мелкими фрагментами верхнего слоя известковой штукатурки [241].

В настоящее время при проведении реставрационных работ для отделки применяют в основном известковые составы, поставляемые зарубежными фирмами «Tikkurila», «Saraol» и др., что удорожает стоимость работ и делает их зависимыми от импортных поставок.

На сегодняшний день одной из самых популярных известковых красок является краска «Холви» производства компании «Финнколор». Особенность этой краски в том, что она выпускается уже готовая к применению, то есть не в виде сухой смеси, а в виде пасты. Уже порядка десяти лет назад этот материал использовался при реставрации гостиницы «Англетер», а совсем недавно краской «Холви» был отделан Витебский вокзал. Стоимость такой краски на сегодняшний день составляет около 3500 рублей за 25 кг.

Не уступает по популярности фасадные краски немецкой фирмы Saraol (цена около 3700 рублей за 10 л). Краски фирмы Saraol использовались при реставрации Музея истории города Санкт-Петербург, Большого дворца Петергофа, а так же корпусов Ольгина, Царицына и Марли.

Технологический процесс создания краски на основе известки достаточно сложный и не всегда удаётся достичь необходимых характеристик. Поэтому отечественных производителей известковой краски не так много. Одним из них является петербургская фирма «Топаз Плюс», выпускающая краску «Силакра-известковая» (цена около 100 рублей за кг). Краска использовалась при реставрации корпуса Бенуа в Петродворце.

На рынке известна компания «Крепс», успешно выпускающая несколько видов известковых штукатурок с гидравлической добавкой и без нее – серия «Крепс Антик» [14]. Известковые штукатурки «Антик 1» и «Антик 2» можно наносить на старые кирпичные, бетонные, оштукатуренные составами на известковом вяжущем стены. Различие в фракционном составе наполнителя позволяет использовать «Антик 1» и «Антик 2» при различных видах отделочных работ.

«Антик 1» с максимальным размером зерна наполнителя 0,63 мм обладает повышенной пластичностью и может использоваться как финишная отделочная штукатурка в труднодоступных местах. Также штукатурка

«Антик 1» применяется в качестве выравнивающего слоя толщиной до 2 см внутри и снаружи помещений. Эта штукатурная смесь прекрасно подходит именно для реставрации старых оштукатуренных поверхностей, т.к. обладает оптимальной прочностью и плотностью.

«Антик 2» обладает большей прочностью и содержит более крупный наполнитель с размером частиц до 2 мм, эта смесь предназначена для оштукатуривания стен внутри и снаружи зданий. Сейчас при реставрации зданий часто практикуется полное устранение старой штукатурки до основания стены, а затем оштукатуривание поверхности новыми материалами. Для такого вида работ можно применять более крупную по своему фракционному составу, и также более плотную штукатурку «Крепс Антик 2».

Для ремонта, реконструкции и реставрации старых зданий и историко-архитектурных памятников, различных бетонных и железобетонных сооружений предложен ассортимент продукции под торговой маркой «БИРСС» и «Баумит».

Комплексная система «БИРСС» идеальна для реставрации подверженных солеобразованию строений и сильно увлажненных поверхностей. Она была успешно применена при реконструкции стен и подвалов зданий Казанского кремля, при реставрационных работах в Казанском университете и здании мэрии. В состав системы входят сложные цементно-известковые штукатурные смеси с применением модифицированных добавок.

Компания «Баумит» – стопроцентная дочерняя компания ООО «Витерсдорфер Бауштоффе Бетайлингус» (Австрия) производит материалы для реставрации и реконструкции памятников архитектуры, утеплители для фасадов, а также штукатурка, шпатлевка и клеящие составы. На российском рынке компания присутствует с 1997 года, имеет офис и склад в Петербурге. Компания «Баумит» имеет хороший опыт именно в работе на рынке стройматериалов для реконструкции зданий, где «Баумит» считается одним из лидеров в Европе [16]. Штукатурные смеси для реставрации памятников архитектуры данной марки представлены следующие: Baunit HandPutz 1 Winter – зимняя известково-цементная штукатурка, применяющаяся для внутренних и наружных работ в зимних условиях при средней температуре окружающего воздуха около 0°C; санирующая штукатурка Baunit SanovaPutz L применяется для оштукатуривания влажных, подверженных вредному воздействию солей минеральных оснований для внутренних и наружных работ; Baunit GrundPutz Leicht – известково-цементная штукатурка заводского приготовления, с легким наполнителем, для ручного и машинного нанесения, для внутренних и наружных работ.

В настоящее время на рынке представлены также известковые сухие смеси для реставрационных и отделочных работ такими марками как Рунит, Пмах, Атлант. Технические характеристики штукатурных смесей представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Технические характеристики штукатурных смесей

Технические характеристики	Прочность на сжатие (МПа)	Адгезия (МПа)	Жизнеспособность (ч)	Расход (кг/кв. м/мм)	Паропроницаемость, г/м ч мм.рт.ст.	Максимальная величина фракции, мм	Морозостойкость	Водопоглощение, %
Наименование марки								
Рунит	3-4	0,4	1,5-2	1,4-1,6	не указ. произв-м	0,6	не указ. произв-м	не указ. произв-м
Крепс Антик 1	1	не указ. произв-м	3	1,2-1,4	0,01	0,63	35	11,7
Крепс Антик 2	1,5	не указ. произв-м	3	1,4-1,6	0,01	2,5	35	11,5
Крепс Экстра-лайт	2,5	не указ. произв-м	2	1,4	не указ. произв-м	0,63	35	не указ. произв-м
Baumit KalkPutz	5	0,5	5	0,8	не указ. произв-м	не указ. произв-м	не указ. произв-м	не указ. произв-м
Baumit HandPutz 1 Winter	3,5	не указ. произв-м	не указ. произв-м	1,5	не указ. произв-м	1	не указ. произв-м	не указ. произв-м
Baumit SanovaPutz L	1,5	не указ. произв-м	не указ. произв-м	0,4	не указ. произв-м	2	не указ. произв-м	не указ. произв-м
Baumit GrundPutz Leicht	2,5	не указ. произв-м	не указ. произв-м	1-1,2	не указ. произв-м	2	не указ. произв-м	не указ. произв-м
Plimax 6830	5	0,5	3-4	1,4-1,5	не указ. произв-м	0,63	75	не указ. произв-м
Атлант	не указ. произв-м	0,5	4	1,2	не указ. произв-м	0,5	не указ. произв-м	не указ. произв-м

Одним из значимых параметров отделочных составов является их трещиностойкость. Представленные данные Шангиной Н.Н. и Харитоновым А.М. свидетельствуют о более высокой трещиностойкости известковых растворов по сравнению с цементными в соответствии с рис. 1.3 и 1.4 [241]. Вместе с тем, применение для реставрации памятников архитектуры известковых составов вызывает определенные трудности, связанные с их низкой водостойкостью

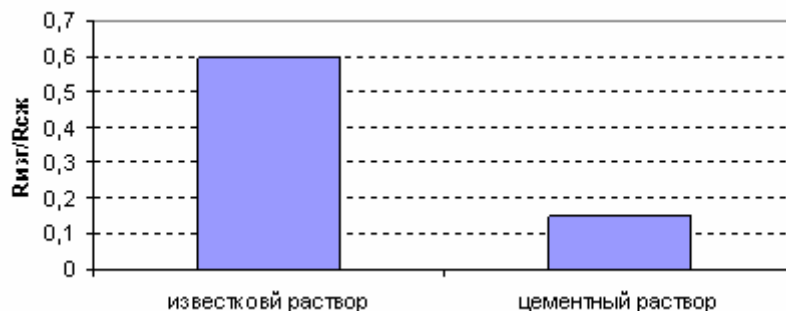


Рис. 1.3. Отношение $R_{изг}/R_{сж}$ для известковых и цементных растворов

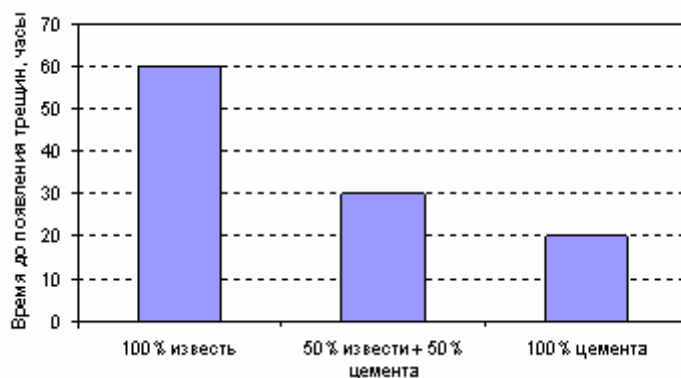


Рис. 1.4. Время до появления трещин.

Для повышения водостойкости известковых покрытий предлагается введение в рецептуру смеси гидрофобизирующих добавок. Гидрофобизирующие добавки обладают определенной воздухоовлекающей способностью (воздухововлечение 3...5 %). Образованная сетка замкнутых пор уменьшает напряжения, возникающие при замерзании воды в открытых порах, тем самым значительно увеличивая морозостойкость покрытий. Гидрофобизирующие добавки предназначены для придания затвердевшим составам водоотталкивающих свойств. Как правило, это стеараты и олеаты кальция, натрия или цинка. В настоящее время на рынке представлены такие гидрофобизирующие добавки такие, как Гидрофоб Е (Hidrofob E) и Сементол Е (Cementol E) фирмы ТКК (Словения), Церезит (Ceresit CC 92) компании «Хенкель Баутехник» (Россия, Украина) [6, 98, 117].

Стеарат кальция – смесь из кальциевых солей стеариновой кислоты и смеси стеариновой кислоты с синтетическими жирными кислотами. Олеат

кальция представляет собой смесь равномерно распределенных в насыщенном растворе извести очень мелких частиц нерастворимых в воде солей олеиновой кислоты и извести. Применяют для повышения водонепроницаемости раствора для гидроизоляционных штукатурок. Гидрофоб Е (Hidrofob E) – гидрофобный агент для строительных растворов, обладает пластифицирующим действием. Дозировка для цементных растворов – 3 % массы цемента; для известково-цементных растворов – 4...5 % массы вяжущего; для известковых растворов – 7...10 % массы вяжущего. Сементол Е (Cementol E) – гидрофобизатор для строительных растворов с пластифицирующим действием. Дозировка для цементных растворов – 3 % массы цемента; для известково-цементных растворов – 3...5 % массы вяжущего; для известковых растворов – 7...10 % массы вяжущего. Церезит (Ceresit CC 92) – гидрофобизирующая и уплотняющая добавка для изготовления водонепроницаемых бетонов и гидрофобных строительных растворов. Церезит (Ceresit CC 92) гидрофобизирует поры, снижает капиллярное водопоглощение, обладает пластифицирующим действием, придаёт водоотталкивающие свойства, повышает водонепроницаемость. Расход добавки 2 % от массы цемента. Для повышения водостойкости штукатурок в состав раствора при его затворении водой вводят кремнийорганические гидрофобизаторы (водные эмульсии полигидросилоксановых жидкостей 136-41 и 136-157М и водные растворы силиконатов натрия ГКЖ-10 и ГКЖ-11, Эмульсии фенилэтоксисилоксана ФЭС-50).

Недостатком гидрофобно-пластифицирующих добавок, с технологической точки зрения, является то, что они замедляют сроки схватывания и темп роста прочности цементного и известкового камня. Помимо того, величина удобоукладываемости смеси, прочность и ряд других физико-технических свойств бетона и раствора, достигнутые с такой добавкой могут потребовать улучшения. В таких случаях в состав гидрофобно-пластифицирующих добавок включают вещества, позволяющие не только исключить нежелательные эффекты компонентов добавки, но и получить с помощью взаимного усиления влияния ингредиентов в направлении значительного увеличения физико-технических свойств цементных и известковых систем. В качестве таких дополнительных компонентов к гидрофобизирующим добавкам наиболее распространены добавки ускорители схватывания и твердения, а также различного вида и степени эффективности пластификаторы-водопонизители и суперпластификаторы. Кроме того, такие добавки 136-41 и 136-157М и водные растворы силиконатов натрия ГКЖ-10 и ГКЖ-11, Эмульсии фенилэтоксисилоксана ФЭС-50 нельзя применять при производстве ССС.

Другим способом повышения водостойкости является применение активных минеральных добавок. Применение минеральных добавок приводит к повышению непроницаемости и химической стойкости, улучшению

сопротивления трещинообразования, увеличение предела прочности [117]. При использовании наполнителей высокой активности наблюдается повышение сцепления растворов на основе сухих строительных смесей с основанием [126].

В качестве активных минеральных добавок используют природные: кремнезем, глинезем, трепел, опока, диатомит, пеплы, туфы, пемзы, вулканические трассы и искусственные: доменные гранулированные шлаки, топливные золы и шлаки, искусственно обожженные глинистые материалы и кремнеземные отходы. Взаимодействие извести с активными минеральными добавками основано на том, что активный (аморфный, мелкодисперсный) кремнезем связывает известь в присутствии воды в гидросиликат кальция, который и обуславливает ее гидравлическое твердение, т.е. нарастание прочности под водой после предварительного затвердевания на воздухе, а также способность сопротивляться выщелачивающему действию воды. Кроме кремнезема в состав активных минеральных добавок входит глинезем, который в присутствии влаги также может взаимодействовать с известью, образуя гидроалюминат кальция, обладающий гидравлическими свойствами. Однако очень трудно подобрать оптимальное содержание минеральных добавок при введении в сухую смесь из-за их непостоянного минералогического состава.

Часто промышленные зола-унос и шлаки содержат от 10-40 % аналитически определяемого оксида кальция. Такие материалы называют активными гидравлическими добавками, так как они содержат достаточно извести, чтобы быть самоцементирующими. Очевидно, что из-за высокого содержания извести и низкого содержания кремнезема и глинезема вводить их необходимо в больших количествах для достижения определенного уровня механической прочности в нормированном возрасте [19].

На активность добавок влияет также содержание в них химически связанной воды. Это подтверждается тем, что вулканический трасс после прокаливании теряет способность придавать извести гидравлические свойства. Диатомовые земли состоят из опалового или аморфного гидратированного кремнезема, который образуется из скелетов диатомий. В чистом виде они обладают активностью, однако обычно они загрязнены глинистыми включениями. Глины не обладают активностью до тех пор пока не будут подвержены термической обработке, в результате которой происходит превращение кристаллической структуры алюмосиликатных минералов в глине в аморфную [149]. К искусственно обожженным глинистым материалам относятся глинит, цемянка, керамзит, аглопорит (температура обжига 600-800⁰С). Обожженная глина в виде измельченного в порошок битого кирпича (цемянки) применялась еще в древней Руси в качестве гидравлической добавки в смеси с воздушной известью.

Критерием выбора минеральных добавок для известковых смесей должна быть не только гидравлическая активность добавки, но и ее способность влиять на развитие ранней прочности и снижение усадочных деформаций за счет водоудержания [199].

Введение минеральных наполнителей в качестве гидравлически активного компонента приводит к экономичности вяжущего, частичному отказу от импортных модифицированных добавок, снижению стоимости готовой смеси и улучшению эксплуатационно-технологических свойств отделочных составов на основе ССС.

Введение цемента в ССС способствует повышению прочности при сжатии и водостойкости известковых смесей. Примером могут служить штукатурные смеси марки Баумит, БИРС, Пmax, Рунит, Атлант. Однако введение цемента в известковый состав, используемого для реставрационной работы, в последствие приводит к растрескиванию и отслоению отделочного слоя, а также снижению паропроницаемости и трещиностойкости.

Большинство добавок, улучшая одни характеристики смеси, иногда не изменяют, а зачастую ухудшают другие характеристики. Для преодоления побочных эффектов используют комплексные добавки, состоящие из нескольких самостоятельных компонентов (например, суперпластификатор с микрокремнеземом). Комплексные добавки многофункциональны и способны влиять сразу на несколько свойств, характерных для сухой строительной смеси. Состав комплексных добавок можно «проектировать» таким образом, чтобы их компоненты усиливали эффекты, обеспечиваемые каждым из них в отдельности. Применение комплексных добавок позволяет добиваться универсальности их действия в сухих смесях.

Так, например, французская фирма Super Cogocol в облицовочных сухих смесях применяет комплексную химическую добавку, состоящую из отходов производства целлюлозы, поливинилхлорида и других соединений – поверхностно-активных веществ. Предприятие Югославии Carbon при производстве сухих смесей для облицовочных работ использует химические добавки, которые по свойствам сходны с французскими и представляют собой смесь соединений целлюлозы, поливинилацетата и его сополимеров. Добавки фирм Super Cogocol и Carbon применяют при выпуске сухих смесей на цементных вяжущих и вводят в количестве 0,45-0,1 от массы цемента. В патенте РФ №2364576 представлена комплексная модифицирующая добавка для строительных растворов. Данная добавка содержит, мас.ч.: минеральный компонент – 100, водоудерживающий активный ингредиент – эфир целлюлозы – 0,1-1,0, вода – 8-50. Строительный раствор получают путем смешивания вяжущего с указанной добавкой в соотношении, мас.ч.: модифицирующая добавка – 100, вяжущее – 10-45. В патенте РФ №2439016 представлена комплексная добавка для моди-

фикации гипсовых вяжущих, включающая минеральный компонент на основе сульфата кальция, пластификатор, регулятор сроков схватывания и твердения, отличающаяся тем, что она в качестве указанного минерального компонента содержит сыромолотый гипс, в качестве пластификатора – Sika ViscjCrete 225 powder Vp или Melflux 5581F, в качестве регулятора сроков схватывания и твердения – глюконат кальция и дополнительно содержит гидрофобизатор-полиметилсиликонат кальция и пеногаситель – Axilat DE 770, при этом компоненты имеют следующее соотношение, мас. %: минеральный компонент 64,0-78,0, пластификатор 15,0-20,0, гидрофобизатор 4,8-8,6, пеногаситель 0,2-0,4, регулятор сроков схватывания и твердения 2,0-7,0 [182].

Однако, существующие в настоящее время технологические решения не обеспечивают заданной водостойкости на основе известковых ССС. В связи с этим актуальным является разработка технологического решения, обеспечивающего повышение водостойкости покрытий на основе известковых сухих смесей.

Кроме того, применение для реставрации памятников архитектуры известковых составов вызывает определенные трудности, связанные с их стоимостью, применением целевых добавок, поставляемых из-за рубежа, и т.д. Это вызывает необходимость поиска новых решений повышения стойкости известковых составов, предназначенных для реставрации и отделки зданий и сооружений.

1.2. Классификация сухих строительных смесей

ГОСТ 31189-2003 «Смеси сухие строительные. Классификация» приводит классификацию смесей по основному назначению, применяемому вяжущему материалу и по крупности наполнителя

По основному назначению смеси подразделяют на следующие виды:

- выравнивающие;
- облицовочные;
- напольные;
- ремонтные;
- защитные;
- кладочные;
- монтажные;
- декоративные;
- гидроизоляционные;
- теплоизоляционные;
- грунтовочные.

Выравнивающие смеси по способу нанесения подразделяют на:

- штукатурные;

– шпаклевочные.

Облицовочные смеси подразделяют на:

– клеевые;

– шовные.

Напольные смеси подразделяют на:

– выравнивающие;

– несущие.

Напольные смеси в зависимости от технологии устройства подразделяют на:

– уплотняемые;

– самоуплотняющиеся;

– затирочные.

Ремонтные смеси подразделяют на:

– поверхностные;

– инъекционные.

Защитные смеси подразделяют на:

– ингибирующие;

– saniрующие;

– биоцидные;

– огнезащитные;

– коррозионно-защитные;

– морозозащитные;

– радиационно-защитные.

Гидроизоляционные смеси подразделяют на:

– поверхностные;

– проникающие.

Проникающие смеси подразделяют на:

– инъекционные;

– капиллярные.

По применяемым вяжущим смеси подразделяют на:

– цементные;

– гипсовые;

– известковые;

– полимерные;

– сложные.

По наибольшей крупности зерен заполнителей ($D_{\text{макс}}$) смеси подразделяют на:

– бетонные;

– растворные;

– дисперсные.

В соответствии с EN 998-1:2010 «Растворы строительные для каменной кладки. Технические условия. Часть 1. Строительный раствор для нанесения обрызга и штукатурки» сухие смеси классифицируют по:

- а) концепции производства на
 - строительные растворы на основе результатов испытаний для подбора состава;
 - строительные растворы на основе рецепта;
- б) по месту или способу производства
 - заводские строительные растворы;
 - строительные растворы, изготовленные согласно указаниям завода;
 - строительные растворы, изготовленные на строительной площадке
- в) по свойствам и/или назначению
 - нормальные штукатурные растворы;
 - Легкие штукатурные растворы;
 - декоративные штукатурные растворы;
 - теплоизоляционные штукатурные растворы;
 - однослойные штукатурные растворы для наружных работ;
 - санирующие штукатурные растворы.

При этом под нормальным штукатурным раствором понимается строительный раствор без особых свойств. Легкий штукатурный раствор – это строительный раствор на основе результатов испытаний для подбора состава с плотностью затвердевшего раствора в сухом состоянии ниже определенного значения. Декоративный штукатурный раствор – это цветной штукатурный раствор. Санирующий штукатурный раствор – это строительный раствор на основе результатов испытаний для подбора состава, который подходит для оштукатуривания влажной каменной кладки, содержащей водорастворимые соли. Однослойный штукатурный раствор для наружных работ – это строительный раствор на основе результатов испытаний для подбора состава, который наносится в один слой и выполняет те же функции, которые обычно требуются от многослойной штукатурной системы для наружных строительных конструкций. Теплоизоляционный штукатурный раствор – это строительный раствор на основе результатов испытаний для подбора состава со специальными теплоизоляционными свойствами. Штукатурный раствор на основе рецепта – это строительный раствор, произведенный с определенным соотношением компонентов смеси, свойства которого могут быть выведены на основе заданных долей компонентов (концепция производства по рецепту). Штукатурный раствор на основе результатов испытаний для подбора состава – это строительный раствор, состав и способ изготовления которого выбраны производителем таким образом, чтобы достигались определенные свойства (концепция производства на основе результатов испытаний для подбора состава).

Заводской штукатурный раствор – это раствор, составленный и смешанный на заводе. При этом речь может идти о «сухой штукатурной смеси», уже смешанной и требующей только добавления воды, и «мокрой штукатурной смеси», которая поставляется готовой к применению. Штукатурный раствор, изготовленный согласно указаниям завода – это штукатурный раствор, приготовленный согласно указаниям завода. т.е. строительный раствор, состоящий из исходных веществ, фасованных на заводе, доставленный на строительную площадку и смешанный там согласно указаниям и условиям производителя. Штукатурный раствор, изготовленный на строительной площадке – это строительный раствор, который составляется и смешивается из отдельных исходных веществ на строительной площадке.

1.3. Требования к сухим строительным смесям для штукатурных работ

Основные требования, которые предъявляются к строительным растворам, содержатся в четырех нормативных документах: ГОСТ 4. 233-86 «Растворы строительные. Номенклатура показателей» ГОСТ 28013-98, «Растворы строительные. Общие технические условия», СП 82-101-98 «Свод правил по проектированию и строительству. Приготовление и применение растворов строительных» и ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний».

Свойства штукатурных смесей должны характеризоваться показателями качества смесей в сухом состоянии; смесей, готовых к применению (свежих штукатурных смесей), и затвердевшего раствора.

Основными показателями качества штукатурных смесей в сухом состоянии должны быть:

- влажность;
- наибольшая крупность зерен заполнителя;
- содержание зерен наибольшей крупности;
- насыпная плотность (при необходимости).

Основными показателями качества свежих штукатурных смесей должны быть:

- подвижность;
- водоудерживающая способность;
- сохраняемость первоначальной подвижности.
- объем вовлеченного воздуха (при необходимости).

Основными показателями качества затвердевшего раствора должны быть:

- средняя плотность;
- прочность на сжатие и растяжение при изгибе в возрасте 28 сут;
- прочность сцепления с основанием(адгезия) в возрасте 28 сут;
- капиллярное водопоглощение;
- теплопроводность;
- паропроницаемость;
- морозостойкость (кроме смесей для внутренних работ);
- деформации усадки(расширения);
- стойкость к ударным воздействиям
- водонепроницаемость (для гидроизоляционных смесей и при необходимости);
- морозостойкость контактной зоны (кроме смесей для внутренних работ).

При необходимости устанавливают другие показатели в соответствии с ГОСТ 4.212, ГОСТ 4.233, условиями контракта.

Влажность сухих смесей не должна превышать, % по массе:

0,2 – для смесей на цементных и смешанных (сложных) вяжущих, содержащих цемента 80 % массы смешанного вяжущего и более;

0,3 – для смесей на смешанных (сложных) вяжущих, содержащих цемента менее 80 % массы смешанного вяжущего.

Крупность заполнителя не должна превышать для смесей сухих строительных, мм: – кладочных – 2,5 – штукатурных, самовыравнивающих, облицовочных, плиточных, ремонтных, шпаклевочных, ремонтных, декоративных – 1,25, По DIN 18550, часть 2 «Растворы на минеральных вяжущих для внутренней и наружной штукатурки» при выполнении слоя обрызга допускается использовать заполнитель с предельным разрешением зерна 4-8 мм при наружных работах и до 4 мм для внутренних штукатурок

В зависимости от подвижности смеси сухие строительные подразделяются на марки Пк 1, Пк 2, Пк 3, Пк 4 (табл. 1.3, 1.4).

Т а б л и ц а 1.3

Марка по подвижности П _к	Норма подвижности по погружению конуса, см
П _к	От 1 до 4 включ.
П _к 2	Св. 4 » 8 »
П _к 3	» 8 » 12 »
П _к 4	» 12 » 14»

Таблица 1.4

Подвижность штукатурной растворной смеси на месте применения в зависимости от назначения раствора

Основное назначение раствора	Глубина погружения конуса, см	Марка по подвижности P_k
раствор для грунта	7-8	$P_{к2}$
раствор для набрызга:		
при ручном нанесении	8-12	$P_{к3}$
при механизированном способе нанесения	9-14	$P_{к4}$
раствор для накрывки:		
без применения гипса	7-8	$P_{к2}$
с применением гипса	9-12	$P_{к3}$

Сохраняемость первоначальной подвижности смесей, готовых к применению, определяют временем сохранения первоначальной подвижности в минутах. Сохраняемость первоначальной подвижности смесей должна быть не менее времени, в течение которого смесь вырабатывается.

Водоудерживающая способность растворов смесей сухих строительных должна быть не менее 90 %. Расслаиваемость свежеприготовленных смесей сухих строительных не должна превышать 10 %. Температура раствора смесей сухих строительных в момент применения должна соответствовать требованиям ГОСТ 28013.

Нормируемые показатели качества затвердевших растворов (бетонов) должны быть обеспечены в проектном возрасте в условиях нормально-влажностного ($t = 18...20^{\circ}\text{C}$, относительная влажность воздуха более 95 %) или естественного твердения ($t = 20...23^{\circ}\text{C}$, относительная влажность воздуха 50–60 %) в зависимости от области применения смесей конкретных видов.

Для различных вариантов использования и нагрузок требуется, чтобы штукатурный раствор имел разные свойства и удовлетворял разным требованиям к функциональным показателям. Для этого необходимо классифицировать показатели качества согласно табл. 1.5.

Т а б л и ц а 1.5

Требования к затвердевшим растворам из штукатурных смесей

№ п/п	Испытываемый параметр	Тяжелый штукатурный раствор	Легкий штукатурный раствор	Однослойный штукатурный раствор для наружных работ	Теплоизоляционный штукатурный раствор
1	Средняя плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Более 1000	Менее 1000	Любое значение	Менее 500
2	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут, МПа	0,4-7,5			0,4-5,0
3	Прочность сцепления с основанием, МПа	Не менее 0,3			Не менее 0,2
4	Морозостойкость контактной зоны, циклы	Не менее F 25 для смесей для наружных работ			
5	Капиллярное водопоглощение, кг/(м ² мин ^{0,5})	0-0,4	0-0,4	0,2-0,4	Менее 0,4
6	Коэффициент паропроницаемости, мг/(м чПа)		не менее 0,1		не менее 0,07
7	Теплопроводность, Вт/(мК)	не нормируется	Менее 0,2 в зависимости от плотности	в зависимости от плотности	Менее 0,1

Водопоглощение затвердевших растворов (бетонов) при насыщении водой в течение 48 ч и полном погружении образцов в воду не должно превышать, % по массе:

– 8,0 – для смесей на цементных и смешанных (сложных) вяжущих, содержащих цемента 80 % массы смешанного вяжущего и более;

– 15,0 – для смесей на смешанных (сложных) вяжущих, содержащих цемента менее 80 % массы смешанного вяжущего.

Водопоглощение при капиллярном подсосе в течение 24 ч не должно превышать 0,4 кг/ч^{0,5} (кроме гидроизоляционных смесей), для гидроизоляционных смесей – не более 0,2 кг/(м²·ч^{0,5}).

Морозостойкость затвердевших растворов характеризуется марками F 10, F 15, F 25, F 35, F 50, F 75, F 100, F 150, F 200. Для затвердевших растворов смесей сухих строительных марок М 4, М 10 и М 25 марки по морозостойкости не назначаются и не контролируются. Затвердевшие

растворы для наружных работ должны быть следующих марок по морозостойкости: F50, F75, F100.

Затвердевшие растворы должны иметь следующие марки по морозостойкости контактной зоны: Fкз25, Fкз35, Fкз50, Fкз75, Fкз100.

Морозостойкость контактной зоны Fкз определяют по изменению прочности сцепления (адгезии) затвердевших растворов с основанием после установленного для данной марки числа циклов переменного замораживания и оттаивания по режиму, приведенному в ГОСТ 10060.0.

Прочность сцепления затвердевших растворов с бетонным основанием (адгезия) должна быть установлена в нормативных или технических документах на сухие смеси конкретных видов и должна быть не ниже:

0,8 МПа – для ремонтных;

0,5 МПа – для клеевых;

0,4 МПа – для наружных выравнивающих;

0,25 МПа – для внутренних выравнивающих смесей.

Прочность сцепления (адгезия) затвердевших растворов с основанием из других материалов (кирпич, природный камень, плиты из минеральной ваты, керамическая плитка, пенополистирол и др.) устанавливаются в нормативных или технических документах на сухие смеси конкретных видов в зависимости от области применения.

Марка растворов (бетонов) по водонепроницаемости для гидроизоляционных смесей (кроме гидроизоляционных проникающих) должна быть не ниже W6. Для гидроизоляционных проникающих смесей, предназначенных для обработки бетонов, марка по водонепроницаемости бетонов, обработанных проникающими смесями, должна быть выше не менее чем на две ступени по сравнению с необработанными бетонами.

Прочность затвердевших растворов смесей сухих строительных в проектном возрасте (28 сут.) характеризуют марками : М4, М 10, М 25, М 50, М 75, М 100, М 150, М 200, М 250, М 300.

Средняя плотность D , затвердевших растворов смесей сухих строительных в проектном возрасте должна быть, кг/м³:

– тяжелых 1500 и более;

– легких 1400 и менее.

Деформации усадки затвердевшего раствора должны быть не более 1,0 мм/м, расширения – не более 0,5 мм/м.

В соответствии с EN 998-1:2010 «Растворы строительные для каменной кладки. Технические условия. Часть 1. Строительный раствор для нанесения обрызга и штукатурки» для различных вариантов использования и нагрузок требуется, чтобы штукатурный раствор имел разные свойства и удовлетворял разным требованиям к функциональным показателям. Для этого необходимо классифицировать прочность на сжатие, водопоглощение и теплопроводность согласно табл. 1.6

Таблица 1.6

Свойства	Категории	Значения
Прочность при сжатии в возрасте 28 суток	CSI	0,4-2,5 Н/мм ²
	CSII	1,5-5,0 Н/мм ²
	CSIII	3,5-7,5 Н/мм ²
	CSIV	>6 Н/мм ²
Капиллярное водопоглощение	W0	Не определено
	WI	<0,4 кг/(м ² мин ^{0,5})
	WII	<0,2
Теплопроводность	T1	<0,1Вт/(мК)
	T2	<0,2Вт/(мК)

Декларированные значения и/или классы должны соответствовать требованиям, установленным в табл.1.7.

Таблица 1.7

	Наименование показателей	Нормальный штукатурный раствор	Легкий штукатурный раствор	Декоративный штукатурный раствор	Однослойный штукатурный раствор для наружных работ	Санитарный штукатурный раствор	Теплоизоляционный штукатурный раствор	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Декларированный диапазон значений	Декларированный диапазон значений	Декларированный диапазон значений	Декларированный диапазон значений	Декларированный диапазон значений	Декларированный диапазон значений	
2	Прочность на сжатии (категории)	CS1 до CSIV	CS1 до CSIII	CS1 до CSIV	CS1 до CSIV	CS II	CS1 до CSII	
3	Прочность сцепления с основанием (Н/мм ²)	Не менее 0,3						
4	Прочность сцепления с основанием после атмосферного воздействия (Н/мм ²)	-	-	-	Декларированное значение и вид излома	-	-	
5	Капиллярное водопоглощение (категории)	W0доW2	W0доW2	W0доW2	W1 доW2	>0,3кг/м ² через 24 час	W1	

Окончание табл. 1.7

1	2	3	4	5	6	7	8
6	Глубина проникновения воды после испытания на водопоглощение, мм	-	-	-	-	<5мм	-
7	Водопроницаемость на определенных основания после атмосферного воздействия (мм/см ² за 48 часов)	-	-	-	<1 мл/см ² за 48час	-	-
8	Коэффициент паропроницаемости (для строительных растворов, используемых для наружных конструкций)	< декларированного значения	< декларированного значения	< декларированного значения	< декларированного значения	<15	<15
9	Теплопроводность (для строительных растворов, используемых для конструкций, к которым предъявлены требования по теплозащите)	Табличное среднее значение (P=50 %)	Табличное среднее значение (P=50 %)	Табличное среднее значение (P=50 %)	Табличное среднее значение (P=50 %)	Табличное среднее значение (P=50 %)	-

Штукатурные растворы можно без испытаний отнести классу огнестойкости А1, если содержание однородно распределенных органических веществ составляет ≤ 1 % от массы или от объема(при этом определяющим является большее значение). Штукатурные растворы, в которых содержание однородно распределенных органических веществ составляет более 1 % от массы или от объема(при этом определяющим является большее значение),

Морозостойкость однослойного штукатурного раствора необходимо оценивать посредством испытаний на прочность сцепления с основанием и испытаний на определение водопроницаемости после атмосферного воздействия(см. табл.1.7, L4 и L7).

2. СУХИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ

2.1. Анализ рынка сухих теплоизоляционных строительных смесей

Устойчивая тенденция повышения стоимости топливно-энергетических ресурсов приводит к необходимости повышения теплозащиты зданий. Задача экономии энергоносителей актуальна во всём мире и решается параллельно по различным направлениям. Одно из них – использование новых эффективных теплоизоляционных строительных материалов. Создание, производство и рациональное применение таких материалов позволяет снизить материалоемкость ограждающих конструкций зданий и сооружений, а также уменьшить тепловые потери в окружающую среду. Это снижает остроту проблем, возникших с переходом к новым нормам проектирования и строительства.

В настоящее время наблюдается отставание России по энергосбережению в коммунальном хозяйстве, где расходуется до 20 % всех энергоресурсов страны, а на единицу жилой площади расходуется в 2...3 раза больше энергии, чем в странах Европы. Так, жилые многоэтажные здания потребляют в России от 350 до 550 кВт·ч/(м²·год), индивидуальные дома коттеджного типа – от 600 до 800 кВт·ч/(м²·год). Вместе с тем за рубежом, например в Германии, дома усадебного типа потребляют в среднем по стране около 250 кВт·ч/(м²·год), в Швеции – 135 кВт·ч/(м²·год). Лучшие зарубежные образцы жилых зданий потребляют от 90 до 120 кВт·ч/(м²·год).

Известно, что 1 м³ теплоизоляции обеспечивает экономию 1,4...1,6 тонны условного топлива в год. Энергосберегающее строительство с использованием современных теплоизоляционных материалов считается в 3...4 раза эффективней, чем традиционное строительство, ведущее к энергоемкому производству строительных материалов, освоению новых месторождений топлива, его добыче, транспортировке, переработке и сжиганию.

Одним из рациональных способов повышения теплозащиты эксплуатируемых зданий относится дополнительное наружное утепление их ограждающих конструкций за счет применения теплоизоляционного отделочного слоя. В практике строительства при выполнении отделочных работ все большее применение находят сухие строительные смеси (ССС).

В настоящее время отечественный рынок сухих смесей – один из наиболее динамично развивающихся сегментов отрасли строительных материалов. Темпы прироста объемов выпуска сухих строительных смесей не опускаются ниже 40-50 % в год.

По оценкам специалистов, сегодня российский потребитель ежегодно с учетом импорта смесей использует около 2 млн т сухих смесей. Причем большую часть прироста рынка обеспечивают российские смеси. Потенциальную же емкость рынка можно оценить в 3,5 млн т – это годовой оборот всех сухих строительных смесей, как модифицированных, так и простых строительных составов.

Среди более крупных производителей теплоизоляционных сухих строительных смесей необходимо назвать следующие:

- предприятие «Боларс» (Московская область, Воскресенский район), торговая марка «БОЛАРС»;
- ООО «Вефт» (Московская область, г. Королев), торговая марка «МОНОЛИТ»;
- ЗАО «Глимс Продакшн» (г. Москва), торговая марка «ГЛИМС»;
- ЗАО «ЕК Кемикал» (г. Нижний Новгород), торговая марка «ЕК»;
- ЗАО ПП «Крепе» (г. Санкт-Петербург), торговая марка «КРЕПС»;
- ООО «Старатели» (Московская область);
- ООО «Юнистром-Трейдинг» (г. Москва);
- совместное российско-германское предприятие MC-Bauchemie Russia;
- группа предприятий «КНАУФ».
- фирма «Optiroc» (Финляндия), торговая марка «Бетонит»;
- «Atlas», «Sopro» (Польша);
- «Henkel», «Pufas» (Германия).

Теплоизоляционные штукатурки (ТИШ) впервые появились 12-13 лет назад. Применение ТИШ позволяет не только уменьшить расход энергии на отопление, но и сократить использование основных строительных материалов: бетона, древесины и кирпича, что положительно влияет на снижение себестоимости строительства. При этом применение ТИШ возможно как в строительстве, так и реконструкции зданий гражданского и промышленного назначения. Немаловажно и то, что теплоизоляционные штукатурки можно использовать даже на фасадах тех зданий, которые представляют собой историческую ценность, и внешний облик которых по нормативам нельзя видоизменять.

В соответствии со сферой применения можно выделить два типа теплоизоляционных штукатурок:

- предназначенные для подготовительного слоя под финишные декоративные штукатурки. Такие теплые штукатурки используют как вспомогательное средство утепления. По теплопроводности они близки к теплым стеновым материалам, например к керамоблокам или газобетону, а также к теплым кладочным растворам;
- предназначенные для финишной отделки. Они отличаются особенно высокими теплоизоляционными свойствами и прочностью.

Теплые штукатурки разработаны с учетом самых современных требований к качеству строительства. У этих материалов много достоинств, которые делают процесс утепления быстрым, удобным, экономичным:

- теплые штукатурки отличаются высокими теплоизоляционными свойствами. 5 см такой штукатурки идентичны 2-4 см пенополистирола или кладке в 1,5-2 кирпича;

- теплая штукатурка в 3-4 раза легче традиционной: удельная масса после затвердения – 240-360 кг/м³;

- а монолитность и однородность исключают мостики холода, расслоение и осыпание внешнего слоя. В случае механического повреждения штукатурный слой легко восстановить;

- высокая адгезия ко всем известным стеновым материалам позволяет наносить теплую штукатурку прямо на стену (грунтовка и использование сетки как исключение могут потребоваться при толщине слоя более 5 см). После затвердения теплые штукатурки монолитно соединяются с кирпичом, бетоном, натуральным камнем, гипсокартоном, а некоторые штукатурки – даже с керамической плиткой, стеклом и металлом;

- штукатурные работы выполняются быстро и не требуют специальной квалификации;

- большинство теплые штукатурки могут служить финишным слоем стены здания: они прочны, долговечны, не впитывают воду, но паропроницаемы, и их можно наносить на стены из любого материала. Красить ТШ можно любыми паропроницаемыми красками (все теплые штукатурки белого цвета, и покраска им рекомендована);

- как правило, теплые штукатурки экологичны. Их безопасно использовать и внутри помещения, а при работе с ними не требуются средства индивидуальной защиты. Однако не помешает, выбирая материал, ознакомиться с сертификатом, ведь встречаются разные рецептуры;

- Теплые штукатурки с минеральным составом пожаробезопасны, негорючи и при пожаре даже защитят от разрушения конструкции и рабочую арматуру здания. Теплые штукатурки с органическими наполнителями относят к материалам, не поддерживающим горение.

Теплоизоляционная штукатурная сухая смесь включает в свою рецептуру следующие компоненты: портландцемент, глиноземистый цемент, гидратная известь, заполнители, наполнители, пористый заполнитель, воздухововлекающая добавка, воздухоудерживающая добавка, РПП, волокна, гидрофобизатор, ускорители схватывания. Каждый компонент выполняет определенную функцию в составе и влияет как на свойства растворной смеси, так и на характеристики затвердевшего раствора. ПЦ может применяться марок 400, 500; в некоторых базовых рецептурах применяется БТЦ СЕМ 142,5R. Содержание колеблется в широких пределах в зависимости от тех свойств раствора, которые необходимо

получить. Глиноземистый цемент используется для ускорения твердения. Гидратная известь вводится в состав с целью увеличения пластичности и снижения трещинообразования, кроме того увеличивает водоудержание.

В качестве заполнителей может использоваться кварцевый или известняковый песок дисперсностью до 1,5 мм. В качестве тонкого наполнителя используется известняковая мука (<0,1 мм), причем во многих рецептурах она является единственным наполнителем. В качестве пористого заполнителя используются перлит, вермикулит, керамзит, пенополистирол (перлит марки 100 с размером частиц до 1 мм, вермикулит – марки 150, размером частиц до 1-2 мм, полистирол – 1-2 мм, керамзит – до 3 мм). Содержание заполнителя колеблется от 5 до 15 % в зависимости от величины коэффициента теплопроводности и плотности, которую необходимо получить (табл.2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Технико-экономические показатели теплых штукатурок

Название материала	«Термовер»	«Умка»	Ceresit СТ 24	Isoputz Extra
Производ.	«Термопласт»	«Экотермо-групп»	«Хенкель Баутехник»	«Кнауф»
Основной наполнитель	Гранулированный пеностеколь. шарик	Гранул. пеностеколь. шарик	Гранул. пенополист.	Гранул. пенополист.
Сфера применения	Наружное финишное и внутреннее утепл. стен	Наружное финишное и внутреннее утепл. стен	Наружные и внутренние работы по подготовке основания для декор. слоев	Наружные работы, подгот. основания для декор. штукатурок

Пенополистирол используется в качестве наполнителя при производстве штукатурок «Изолтэко» компании «Баутех», Isoputz Extra немецкой компании Knauf, а также австрийской штукатурки Tirotherm. В сухом виде ТИШ имеют плотность от 240-250 кг/куб. м до 350-400 кг/куб. м. Перлитовый песок – наиболее часто используемый теплоизоляционный наполнитель. Его применяют при производстве штукатурок ThermoPutz (компания Baumit), «Мастер Старт» (Группа «Мастер»), гипсо-перлитовой штукатурной смеси «ПЕРЛИТКА ШТ2» и цементно-перлитовой смеси «ПЕРЛИТКА ШТ4». Материалы с перлитовым наполнителем отличаются хорошие показатели теплопроводности и паропроницаемости. Например, коэффициент теплопроводности гипсовой штукатурки «ПЕРЛИТКА ШТ2» составляет 0,06 Вт/(м·К), а на цементной основе (белый цемент и портландцемент) – 0,07 Вт/(м·К), коэффициент паропроницаемости гипсовой – 0,52 мг/(м·ч·Па), цементной – 0,4 мг/(м·ч·Па). Показатели прочности

(«ПЕРЛИТКА ШТ2» и «ПЕРЛИТКА ШТ4»): адгезия – 0,3 МПа, прочность на сжатие – 1,2 МПа.

Примером использования вспученного вермикулита в качестве теплоизоляционного наполнителя является штукатурная смесь «Тепловер», которая разработана и изготавливается компанией «Укрвермикулит».

Еще одним вариантом наполнителя может быть вспученное стекло. Его в качестве теплоизоляционного материала предлагает немецкая компания Dennert. Фирма производит материал Poraver, состоящий из гранул вспененного стекла диаметром от 0,5 до 1,6 мм. Материал обладает высокой прочностью, отличными теплоизолирующими свойствами, применяется при отделке фасадов зданий, в кровельных работах, в конструкциях, соприкасающихся с водой. Добавляя в смесь 20 % материала, можно получить штукатурку плотностью 800 кг/куб. м и теплопроводностью 0,2 Вт/(м·К), а при 75 % в смеси материала Poraver – 250-280 кг/куб. м с теплопроводностью 0,07 Вт/(м·К). Используя Poraver, компания «Экотермогруп» выпускает штукатурку «Умка», которую изготавливают на заводе «МЦ Баухеми». От типа заполнителя и его количества в смеси зависят теплоизоляционные свойства штукатурок. Так, содержание гранулированного полистирола в штукатурке «Изолтэко» составляет 75 %, соответственно ее теплопроводность – 0,051 Вт/(м·К). Коэффициент теплопроводности штукатурки Isoputz Extra, по данным компании «Кнауф Маркетинг», 0,09 Вт/(м·К). У штукатурок с перлитовым наполнителем теплоизоляционные качества несколько отличаются. К примеру, теплопроводность штукатурки Tirotherm равна 0,063 Вт/(м·К), «Ceresit СТ 24» – 0,2 Вт/(м·К), а ThermoPutz – 0,13 Вт/(м·К).

Воздухововлекающая добавка – обязательный компонент любых штукатурных смесей – вводится для создания равномерной поровой структуры; используются: силипон RN6031, Hostapur OSB, Nansa 80S – в количестве 0,01-0,03.

Водоудерживающая добавка играет очень важную роль в теплоизоляционных составах. Помимо улучшения технологичности растворной смеси и увеличения водоудерживания (особенно на легковпитывающих поверхностях), эфиры целлюлозы способствуют минимизации расслаивания растворной смеси. Это особенно важно с учетом того, что применяемые пористые заполнители имеют значительно более низкую плотность, чем другие компоненты смеси. Объем водоудерживающей добавки зависит от содержания легкого заполнителя (чем его больше, тем больший объем водоудерживающей добавки необходимо ввести). Рекомендуются следующие виды эфиров целлюлозы средней степени вязкости: Валоцел 40 000, Бермоколы 411FQ. Оптимальное водоудерживание при нанесении на подложки с высоким водопоглощением обеспечивает добавка E48/X. С применением этой добавки рекомендуется использование повышенного количества более тонкого наполнителя: ССА312 – для легких штукатурок,

Тилозы с вязкостью 6000 и 10 000, а также Кульминалы марок С 8315, 8316, 8062.

Редиспергируемые порошки (РПП) присутствует во многих базовых рецептурах. Его вводят для улучшения адгезионных характеристик. Кроме того, применение гидрофобных РПП способствует повышению водоотталкивающих свойств. Применяют РПП следующих марок: Элотекс WS45, 511/44Z, Мовилит Дм 200Р, Виннапас 545Z, 551Z, Родия PAV 27, 29, 30.

Гидрофобизаторы вводятся в состав для повышения водоотталкивающих свойств. Это могут быть стеараты Ca, Zn, олеаты натрия, виннапасовский гидрофоб BS pulver A (на силиконовой основе).

Ускорители схватывания применяют в некоторых рецептурах для ускорения схватывания растворных смесей. К примеру, Zi_2CO_3 . Помимо ускорителей схватывания в некоторых рецептурах присутствует ускоритель твердения, как правило, это формиат Ca (0,1 %).

Волокна целлюлозные (ArbocelFDO и Техноцел 1000) вводят во многие рецептуры теплоизоляционных штукатурок. Такие добавки улучшают технологичность при смешивании, повышают водоудерживание, снижают трещинообразование.

Ниже приведены сведения о наиболее распространенных на рынке теплоизоляционных сухих строительных смесях.

Штукатурка «ТЕПЛОВЕР»™ – готовая к применению модифицированная сухая смесь на основе цементно-известкового вяжущего и природных теплоизоляционных заполнителей – вспученного вермикулита и перлита. Штукатурка применяется для наружного и внутреннего утепления стен или выравнивания с эффектом утепления и звукопоглощения. Раствор наносится на стены из кирпича, бетона, блоков и других видов материалов. После высыхания поверхность защищается декоративным слоем, керамической плиткой либо обрабатывается краской, в т.ч. и фасадной. Технические характеристики штукатурки приведены в табл.2.2.

Т а б л и ц а 2.2

ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Наименование показателей	Нормируемые значения
Плотность сухой штукатурки	330-360 кг/м ³
Температура применения	Выше +5 °С
Время использования	2 часа
Предел прочности при сжатии	Не менее 0,45 МПа
Коэффициент теплопроводности	0,085-0,09 Вт/(м·К)
Расход смеси	9,0 кг/м ² – при толщине слоя 25 мм
Упаковка	Мешки по 9 кг.
Толщина теплоизоляционного слоя	До 100 мм.
Адгезия	Не менее 0,5 МПа
Коэффициент паропроницаемости	Не менее 0,15 мг/(м·час·Па)

Штукатурная смесь ThermoSan – готовая сухая строительная смесь, при смешивании с водой образует очень пластичный раствор, который является не только прекрасным гидроизолятором, но одновременно служит как теплоизолирующая штукатурка. Применяется для наружной и внутренней отделке. Использование штукатурки ThermoSan обеспечивает значительную экономию тепла.

На рынке хорошо зарекомендовала теплоизоляционная штукатурная смесь «WarmMix». Теплоизоляционная штукатурная смесь «WarmMix» (ВармМикс) – это готовая к применению сухая смесь, которая после перемешивания с водой образует пластичный раствор, обладающий высокой адгезией.

Сухие строительные смеси «ВЕРМИИЗОЛ»™ являются модифицированными смесями на основе цемента и природного безопасного для здоровья человека теплоизоляционного наполнителя – вермикулита.

Звуко- и теплоизоляционная легкая штукатурка IVSIL TERMOSIL – сухая штукатурная смесь на основе цемента, комплекса полимерных добавок и прочного долговечного пористого наполнителя – пеностекла penostek. Сверхлегкая теплоизолирующая **штукатурка IVSIL TERMOSIL** предназначена для выравнивания, звукоизоляции и утепления стен домов и других сооружений, утепления коммуникаций различного назначения.

Сравнительно недавно на российском рынке появился Rhodipor (Германия) – новый материал для утепления фасадов зданий. В качестве заполнителя в рецептуре применяют расширенные гранулы пенополистирола.

Теплоизоляционная штукатурка SAY ThermoPlast представляет собой сухую строительную смесь, которая в основе своей состоит из пеностекла – наполнителя, природных вяжущих составляющих (98 %), и чистого синтетического клея (2 %).

Теплоизоляционная штукатурка «УМКА®» представляет собой смесь цемента, извести, минеральных заполнителей, полимерных добавок. Технические свойства ССС приведены в табл.2.3

Т а б л и ц а 2.3

Технические характеристики

Наименование показателей	Нормируемые значения
1	2
Внешний вид	порошок белого цвета
Плотность раствора в сухом состоянии	320 кг/м ³ ± 5 %
Предел прочности на сжатие	0,64 МПа
Прочность сцепления с бетонным основанием	0,6 МПа
Звукоизоляция при толщине слоя 2 см	43 дБ
Коэффициент теплопроводности: через 28 дней через 120 дней	0,065 Вт/(м·К)
	0,050 Вт/(м·К)
Морозостойкость	не менее 35 циклов
Паропроницаемость	0,67 мг/м·ч·Па

1	2
Пожаробезопасность	НГ
Влагоудерживающая способность раствора	99,5 %
Уровень поглощения воды за 24 часа не более	0,059 кг/м ²
Расход сухой смеси при толщине слоя 1 см	~ 3,5–4 кг/м ²
Расход воды для приготовления растворной смеси	(0,45–0,48 л/кг) 3,15–3,36 л на мешок 7 кг
Время пригодности раствора для использования	не менее 2 часов

Завод «Победит» выпускает теплую штукатурку «Победит перлит ТМ-30». Теплая штукатурка « **ПОБЕДИТ ПЕРЛИТ ТМ-30** » представляет собой многокомпонентную сухую смесь на основе цементного вяжущего, фракционированного кварцевого песка, перлитового песка, извести и комплекса модифицирующих добавок. Состав используют для оштукатуривания поверхностей из бетона, кирпича, блоков из пено-, керамзито- и полистиролбетонов снаружи и внутри помещений. Состав является аналогом других теплоизоляционных штукатурок на основе перлитового песка, но данная растворная смесь обладает более высокой пластичностью.

- Безусадочность раствора обеспечивает ему высокую трещиностойкость, что позволяет наносить состав более толстым слоем, чем позволяют аналоги.

Кроме того, предприятие выпускает облегченную теплоизоляционную штукатурку «**ПОБЕДИТ ПЕНОСТЕКЛО ТМ-30**», которая представляет собой многокомпонентную сухую смесь на основе цементного вяжущего, фракционированного кварцевого песка, гранулированного пеностекла, извести и комплекса модифицирующих добавок. Состав используют для оштукатуривания поверхностей из бетона, кирпича, блоков из пено-, керамзито- и полистиролбетонов снаружи и внутри помещений.

- Смесь обладает высокой пластичностью.

Покрyтия на основе предлагаемого состава обладают более низкой теплопроводностью, чем на основе смеси «**ПОБЕДИТ ПЕРЛИТ ТМ-30**».

В патенте № 2134666 РФ «Изоляционно-декоративная штукатурная смесь» описан состав изоляционно-декоративная штукатурная смесь, содержащей белый цемент, пористый материал – перлит, вермикулит, пемза, микросферы (отход ГРЭС), бисер полистирольный, пигмент, акриловую дисперсию, базальтовое волокно. Применение изоляционно-декоративной штукатурной смеси способствует снижению теплопроводности конструкции, при этом обеспечивается также декоративно-художественная выразительность поверхности, на которую наносят штукатурную смесь. По показателю термического сопротивления изоляционно-декоративная штукатурная смесь предложенного состава толщиной 40–50 мм

эквивалентна термосопротивлению стены из одного кирпича (250 мм), при этом она одновременно служит декоративной отделкой

В табл. 2.4 представлены примеры составов изоляционно-декоративной штукатурной смеси.

Т а б л и ц а 2.4

Свойства изоляционно-декоративной штукатурной смеси

№ п/п	Состав смеси	Соотношение компонентов	Прочность при изгибе, МПа	Коэффициент теплопроводности
1	2	3	4	5
1	Перлит Белый цемент Акриловая дисперсия Базальтовое волокно Пигмент вода	50 10 15 8 8 9	1,65	0,064
2	Вермикулит белый механоактивированный Белый цемент Акриловая дисперсия Базальтовое волокно Пигмент вода	42 23 3 5 7 20	1,7	0,063
3	Пемза Белый цемент Акриловая дисперсия Базальтовое волокно Пигмент вода	40 30 10 5 5 10	1,57	0,072
4	Микросферы (отход ГРЭС) Белый цемент Акриловая дисперсия Базальтовое волокно Пигмент вода	40 25 12 6 5 12	1,6	0,07
5	Бисер полистирольный Белый цемент Акриловая дисперсия Базальтовое волокно Пигмент вода	46 20 15 4 6 9	1,58	0,07

В патенте № 2283819 РФ «Строительный раствор» описан способ получения строительного раствора, предназначенного для штукатурных работ. Строительный раствор содержит в качестве пенообразователя смолосапониновую пенообразующую добавку. Ниже приведены основные

свойства штукатурного раствора и покрытий на его основе: плотность – 1500кг/м³.прочность при сжатии 9,2-9,5 МПа, расслаиваемость 2,4-2,7 %, водоудерживающая способность – 97,5-98,1 %, коэффициент теплопроводности 0,31-0,33Вт/м²С .

В табл.2.5 приведены сравнительные технико-экономические показатели теплых штукатурок, которые востребованы на рынке.

Т а б л и ц а 2.5

Технико-экономические показатели теплых штукатурок

Коэффициент теплопроводности, Вт/ м ² *С	0,050	0,065	Не более 0,2	0,09
Сила сцепления (адгезия), МПа	0,51	0,60	Не менее 0,35	0,36
Водопоглощение, %	Менее 3	3	-	-
Морозостойкость, циклов	40	Не менее 35	Не менее 50	-
Класс огнестойкости	НГ	НГ	В1	В1
Объемный вес после высыхания, кг/ м ³	311	320-350	1000	500
Готовность к покраске, ч	48	40	-	-
Расход, кг/м ² при толщине слоя 2-2,5 см	7	7-8	25	25
Объем упаковки, кг	7	7	25	30

В России, в том числе и на территории Поволжья имеются значительные запасы диатомита, который может быть применен при изготовлении теплоизоляционных ССС.

Диатомит представляет собой пористую кремнистую породу, состоящую из скелетов диатомей размером до 0,5 мм, с диапазоном диаметра пор 10-35 нм. Диатомовые скелеты состоят из ренгеноаморфного опала, обладающего изотропностью и интенсивной микротрещиноватостью, свидетельствующей о его коллоидной природе. Эти свойства диатомитов широко используют при производстве товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения [11, 40, 41, 136].

Россия обладает крупной сырьевой базой диатомитов (разведанные запасы их оцениваются объемами до 1 млрд тонн или порядка 20 % мировых запасов), но отстает от других стран, активно добывающих и перерабатывающих диатомит: добыча и переработка диатомита в США в 2004 году составила 635 тыс. т (32 % мировой добычи), в Китае 370 тыс. т (19 %), в странах Европы 378 тыс. т (19 %), в России 70 тыс. т (4 %). При этом 20 % американской продукции из диатомита поставляется на экспорт, в России эта величина составляет менее 10 %.

По данным компании «B2B international» мировое производство продукции из диатомита (без учета России) в среднем составляет около 2 млн тонн в год. Ведущими производителями СФМ из диатомита

являются США, Китай, Дания, Франция, Испания. Доля России в мировом производстве продукции из диатомита составляет менее 2 % (рис.2.1).

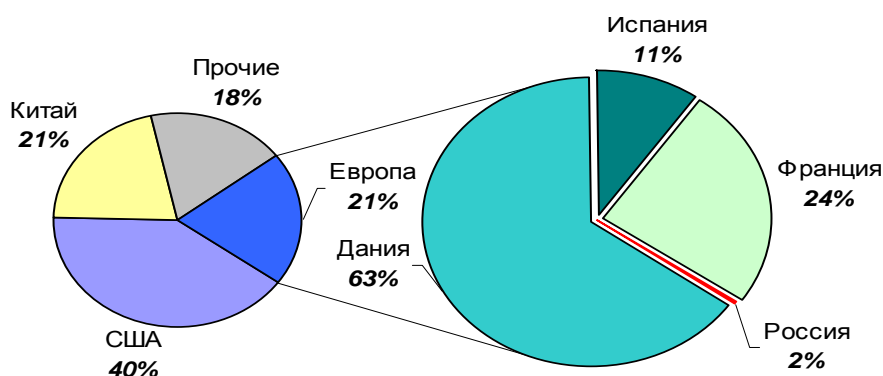


Рис. 2.1. Общее мировое производство материалов из диатомита

Источник: B2B international

На сегодняшний день Россия располагает значительными запасами общераспространенных полезных ископаемых: диатомит, опока, трепел, цеолит, мел и пр. В частности, по запасам диатомита Россия находится на втором месте в мире (табл. 2.6).

Т а б л и ц а 2.6

Мировые запасы диатомита

Страна	Разведанные запасы диатомита, тыс. тонн
США	250 000
Российская Федерация	113 000
Китай	110 000
Дания	85 000
Прочие страны	230 000
ВСЕГО:	788 000

Источник: исследования Геологического агентства США (USGS)

Крупнейшие месторождения диатомита в РФ представлены в табл. 2.7.

Т а б л и ц а 2.7

Месторождения диатомита в России

Наименование месторождения	Разведанные запасы, тыс. тонн
1	2
Потанинское (Челябинская обл.)	24 136
Инзенское (Ульяновская обл.)	16 371
Решеткинское (Ульяновская обл.)	14 522
Камышловское (Свердловская обл.)	13 255
Шарловское (Ульяновская обл.)	11 071
Забалуйка (Ульяновская обл.)	9 859
Атемарское (Мордовское)	6 864
Ирбитское (Свердловская обл.)	6 704

Окончание табл. 2.7

1	2
Сенгилеевское (Ульяновская обл.)	3 579
Барышское (Ульяновская обл.)	1 853
Китайское (Курганская обл.)	1 477
Пионерское (Приморский край)	732
Озеро Веске-Ламбин (Мурманская обл.)	643
Озеро Щучье (Мурманская обл.)	628
Озеро Травяное (Мурманская обл.)	444
Нарвское (Ленинградская обл.)	239
Озеро Окуневское (Мурманская обл.)	213
Черноярское (Хабаровский край)	172
Ахматовское (Пензенская обл.)	1600
Коржевское (Пензенская обл.)	252
Общие разведанные запасы	112 762

При этом по уровню производства продукции на основе диатомита Россия значительно уступает всем ведущим странам с сопоставимыми запасами данного сырья. Обладая значительными запасами, доля России в мировом производстве продукции из диатомита составляет менее 1 % (к примеру, данное соотношение по США и Китаю: 32 %/35 % и 13 %/27 % соответственно). Примечательно положение в рейтинге таких стран как Дания и Япония – обладая меньшими запасами, чем Россия, эти страны производят больше продукции из диатомита.

Такое положение привело к тому, что российская экономика, располагая достаточными ресурсами, ежегодно теряет потенциально возможный ВВП, импортируя данную продукцию на суммы свыше 250 млн долл.

Ценнейшим качеством диатомита как сырья является то, что его химический состав позволяет производить на его основе различные высококачественные материалы для многих отраслей народного хозяйства (рис. 2.2).

Развитые экономики уже издавна используют диатомит в самых различных отраслях. В табл. 2.8 представлена структура производства продукции из диатомита в США. В России же до недавнего времени из диатомита в основном производилась лишь высокотемпературная теплоизоляция для предприятий цветной металлургии и энергетики [11, 30, 104, 158, 165, 201].

Т а б л и ц а 2.8
Структура производства продукции из диатомита в США, %

Вид продукции	2008	2009
Абсорбенты	7	9
Заполнители для цемента	26	33
Различные наполнители	9	8
Фильтрующие материалы	51	48
Изоляционные материалы	2	2
Прочие	5	0,5

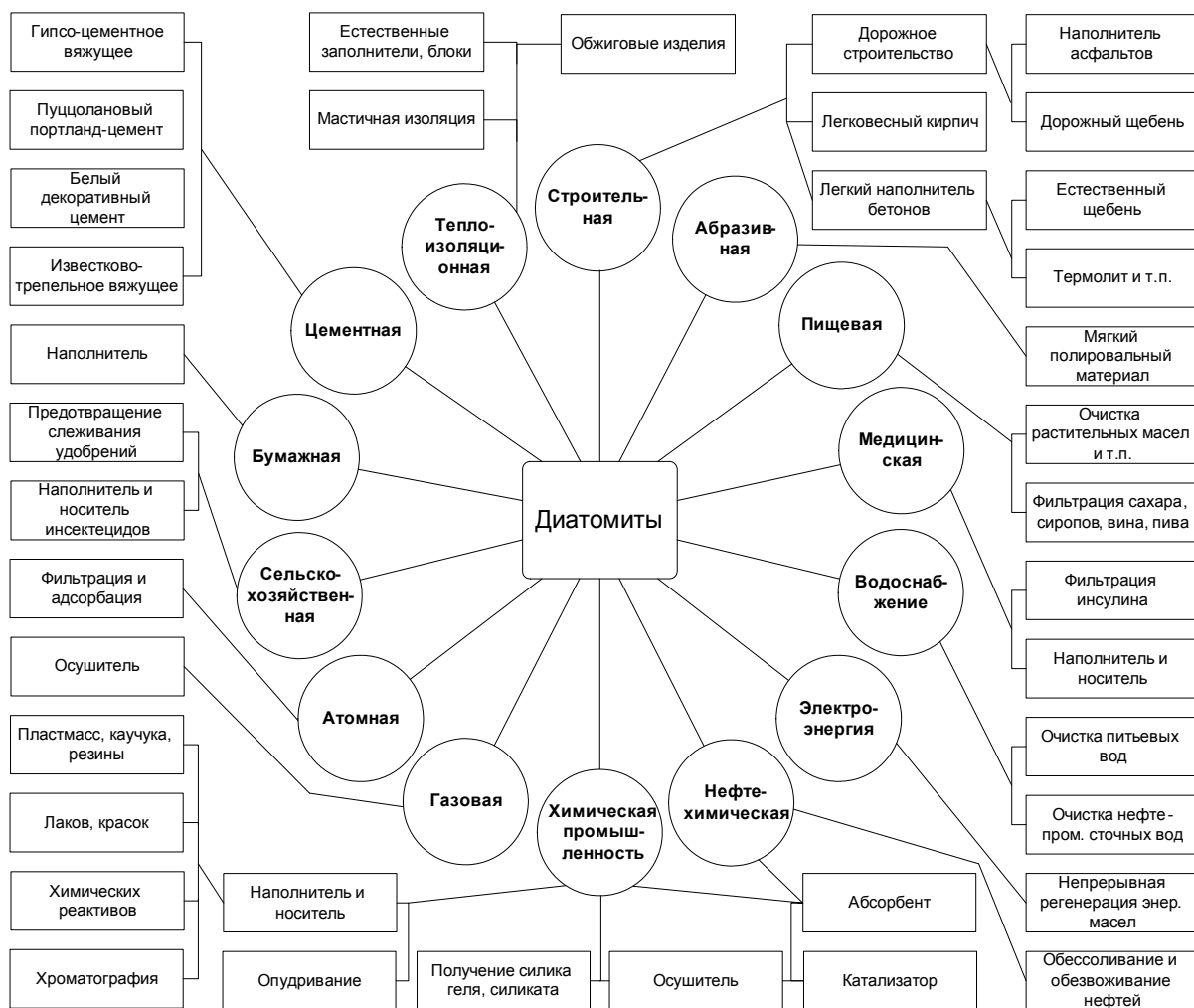


Рис. 2.2. Сферы применения диатомита

Источник: исследования Геологического агентства США (USGS)

Анализ научно-технической литературы свидетельствует, что в последнее время вырос интерес к использованию диатомита как сырью для производства теплоизоляционных строительных материалов, наполнителей для сухих строительных смесей, адсорбентов, фильтров и т.д. Был проведен патентный поиск о применении диатомита как сырья для производства теплоизоляционных материалов. Для систематизации информации о проведенном патентном поиске был составлен динамический ряд патентования в данной области техники (рис. 2.3) [186–196].

Кривая (1) на рис. 2.3 характеризует тенденцию интенсивного развития исследуемого объекта в РФ. Восходящий характер кривой (2) также свидетельствует о наличии интереса к данной проблематике в зарубежных странах. При этом следует отметить, что требования исследуемого объекта в различных странах сильно отличаются, что очевидно определяется особенностями национального менталитета и уровнем развития технологий

В настоящее время происходит некоторое снижение темпов патентования. Большинство заявленных ранее изобретений поддерживаются в силе.

Наибольшее количество заявок на изобретения подано в России, ЕС, США, Китае, Корее и Японии.

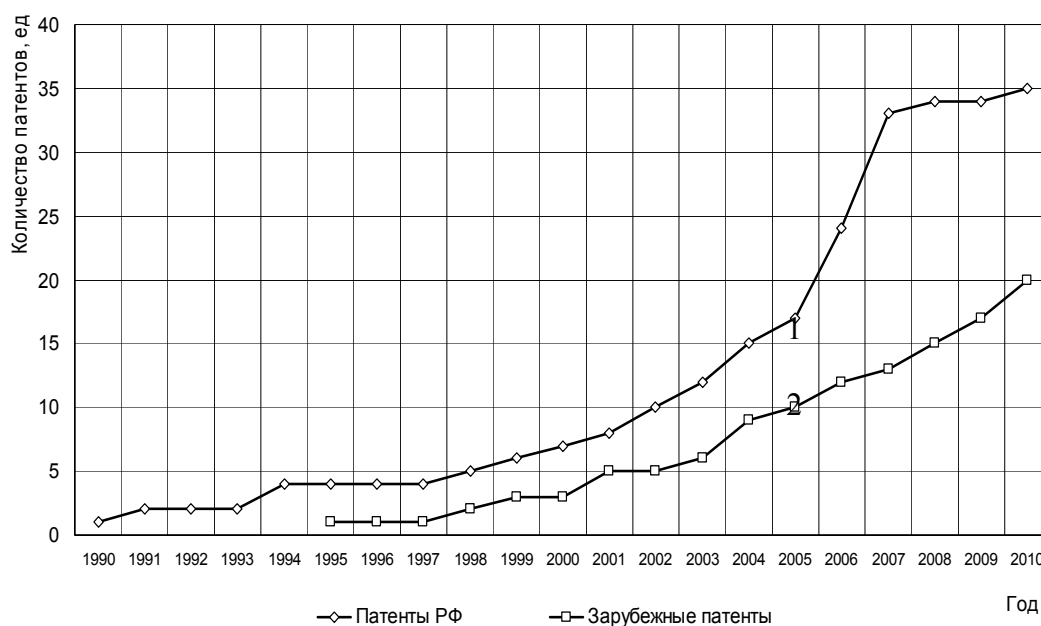


Рис. 2.3. Кумулятивный динамический ряд патентования

Наиболее выраженная изобретательская активность приходится на заявителей из России, ЕС, США. Ведущими компаниями в данной области являются «Pittsburgh Corning Europe» (среди зарубежных) и ОАО «Гомель-стекло» (среди стан СНГ). По количеству подаваемых заявок и поддерживаемых в силе патентов среди отечественных фирм-патентообладателей выделяются ООО «Пеноситал» (г. Пермь) и ООО ПИК «Диатомит-Инвест» (г. Инза, Ульяновской обл.) [187, 189, 193].

В последние годы активизировалась изобретательская деятельность в Китае и Южной Корее. При этом для патентов, подаваемых в Корее и Японии, характерен упор на создание диатомитовых материалов с новыми потребительскими качествами, обеспечивающими строительство экологически чистых, комфортных и «здоровых» зданий.

В патенте РФ 2326085 Н.Г. Чумаченко, Е.В. Мироненко для снижения высолообразования в кладочных растворов на основе портландцемента предлагают применение диатомита, термически обработанного при температуре 200°C [194].

Селяевым В.П. и другими соавторами предлагается состав ССС, используемых для кладки блоков из ячеистых бетонов и содержащий предварительно измельченный и высушенный до постоянной массы диатомит [192].

При взаимодействии диатомита с минеральными вяжущими (цемент, известь) активность минеральных добавок, каковой является диатомит,

обусловлена высоким содержанием в них водного кремнезёма и значительно возрастает с повышением тонкости их помола. По мнению ряда исследователей, частицы водного кремнезёма, содержащиеся в структуре группы Si–OH, взаимодействуют с Ca(OH)₂ с образованием соединения CSH(B), близкого по химическому составу к (0,8-1) CaO·SiO₂·H₂O [135, 200].

Одновременно за счёт разрыва связей –SiO–SiO– в тетраэдрах кремнезёма вследствие гидролиза образуются новые группы –Si–O...H, которые обеспечивают дальнейшее течение указанной реакции. Гидролизу способствует повышенная концентрация гидроксильных ионов (pH=12-12,5) в результате растворения гидрата окиси кальция в воде. Гидросиликаты кальция образуются в виде гелевидных продуктов с размером первичных полукристаллических частиц 100-250 А. Новообразования обычно имеют вид тонких волокон, пластинок и лепестков неправильной формы.

В работе [135, 200] для повышения эффективности применения диатомита в сухих строительных смесях предлагается проводить его активацию термообработкой при температуре 800-900°С. Известно, что поверхность дисперсных материалов отличается от объема повышенным энергетическим потенциалом, наличием избыточной поверхностной энергии, и многие процессы протекают самопроизвольно именно на ее активных центрах. Поэтому активные центры поверхности заполнителей и наполнителей в первую очередь будут обуславливать их реакционную способность и влияние на процессы взаимодействия в системе “вяжущее-наполнитель”. Исследование активных центров поверхности диатомита проводили индикаторным методом распределения центров адсорбции (РЦА). Исследования производились в области бренстедовских кислотных (*pKa* от 0 до 7) и основных (*pKa* от 7 до 13) центров и льюисовских кислотных (*pKa* >13) центров. Количественное определение центров адсорбции (q_{pKa}^x , мг-экв/г или мг-экв/м²) данной кислотной силы проводили фотометрическим методом.

На рис.2.4 представлены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности диатомита в естественном состоянии и диатомита, подвергнутого термической обработке при температуре $t=700^0\text{C}$, построенные в координатах $q_{pKa} = F(pKa)$, где q_{pKa} – содержание активных центров, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора определенной кислотной силы – *pKa*.

Результаты исследований свидетельствуют о значительном различии в активности поверхности обожженного и необожженного диатомита, причем отличается не только количество центров адсорбции различных типов, но и суммарное содержание центров адсорбции. Воздействие температурного фактора привело к изменению энергетического состояния поверхности материала, проявившееся в изменении распределения центров адсорбции, выраженное в сдвиге спектра РЦА. Сравнение распределения

адсорбционных центров на поверхности исследуемых материалов, имеющих практически одинаковый химический, минералогический и гранулометрический составы, свидетельствует о том, что число брэнстедовских кислотных центров на поверхности термически обработанного диатомита превышает число таких же центров на поверхности необожженного диатомита. Так, количество активных центров при pKa от 0 до 7 на поверхности обожженного диатомита составило $1,215 \cdot 10^{-5}$ моль/г, в то время как на поверхности необожженного диатомита – $0,975 \cdot 10^{-5}$ моль/г. В области основных брэнстедовских центров (pKa от 7 до 13) наблюдалось некоторое снижение числа активных центров на поверхности термически обработанного диатомита

$q_{pKa10-5}$, моль/г

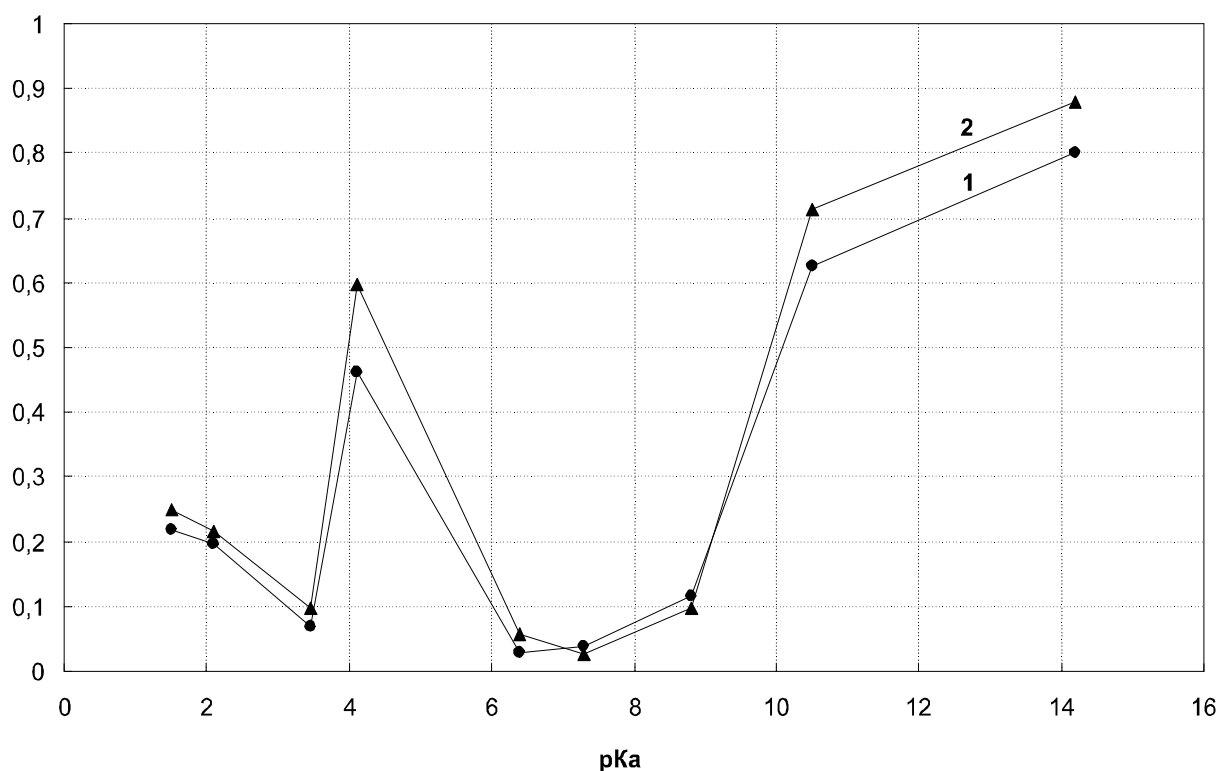


Рис. 2.4. Распределение кислотно-основных центров на поверхности диатомита: 1 – необожженный диатомит; 2 – диатомит, подвергнутый термической обработке при $t=700^\circ C$

В табл. 2.9 приведены значения прочности при сжатии известкового композита в зависимости от температуры термообработки диатомита.

Анализ данных, представленных в табл. 2.9, свидетельствует, что термообработка диатомита при невысоких температурах ($200^\circ C$ и $300^\circ C$) не вызывает существенного влияния на значение прочности при сжатии составов. Увеличение температуры до $700^\circ C$ приводит к существенному повышению прочности до $R_{сж}=4,38 MPa$. Однако наибольший эффект достигается при термообработке диатомита при температуре $900^\circ C$,

значение прочности при сжатии составляет $R_{сж}=5,1$ МПа. При температуре обжига 700–900°С диатомит приобретает ярко оранжевый оттенок, что позволяет разнообразить цветовую гамму отделочного слоя без введения пигментов. Однако с точки зрения энергозатрат более целесообразно термообработка диатомита при температуре 700°С.

Т а б л и ц а 2.9

Прочность при сжатии известкового композита
в зависимости от температуры термообработки диатомита

Температура обработки, °С	Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа
20	0,9
200	0,94
300	0,98
700	4,38
900	5,1

П р и м е ч а н и е . Соотношение известь:диатомит=1:3.

2.2. Повышение эффективности использования диатомита в сухих строительных смесях

2.2.1. Физико-химические основы активации диатомита

Известно, что активность диатомита обусловлена содержанием в диатомитах веществ в химически активной форме, поэтому характер и интенсивность взаимодействия со средой различны в зависимости от количества аморфного SiO_2 , содержание которого в диатомитах может колебаться от 40 % до 100 % к общему количеству SiO_2 . Помимо кремнезема в состав диатомита входят кристаллы солей Ca, Na, Fe, Al, органические вещества (до 9 %). Увеличения активности диатомита можно достичь, производя специальную его активацию, заключающуюся в увеличении содержания аморфного кремнезема. В связи с этим представляет интерес применение при обработке диатомита нанодисперсной кремнеземсодержащей добавки.

Диатомит – природный наноструктурированный материал, представляющий собой кремнистую породу, сложенную мельчайшими опаловыми створками древних диатомовых водорослей – диатомей двух видов: неправильной формы и ячеистой структуры, размер которых не превышает 5 мкм, причём в последних различная контрастность определяется разницей химического состава отдельных зерен (рис. 2.5). Размер створок диатомей колеблется в пределах от 0,005 до 0,2 мм. Сами створки – структуры

фрактального характера с размером отдельных частей порядка 100 нм [41, 136, 158, 159, 239].

Диатомовые скелеты состоят из рентгеноаморфного опала, обладающего изотропностью и интенсивной микротрещиноватостью, свидетельствующей о его коллоидной природе. Эти свойства диатомитов широко используют при производстве товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения. Помимо кремнезема в состав диатомита входят кристаллы солей Ca, Na, Fe, Al, органические вещества (до 9 %). Кремнеземистая составляющая диатомита представлена аморфной фазой с присутствием кристаллической фазы в виде β -кварца [11, 40, 41, 140, 158, 165].

Химический состав диатомита различных месторождений Поволжья, выполненный на спектрометре фирмы «ThermoScientific», представлен в табл. 2.10.

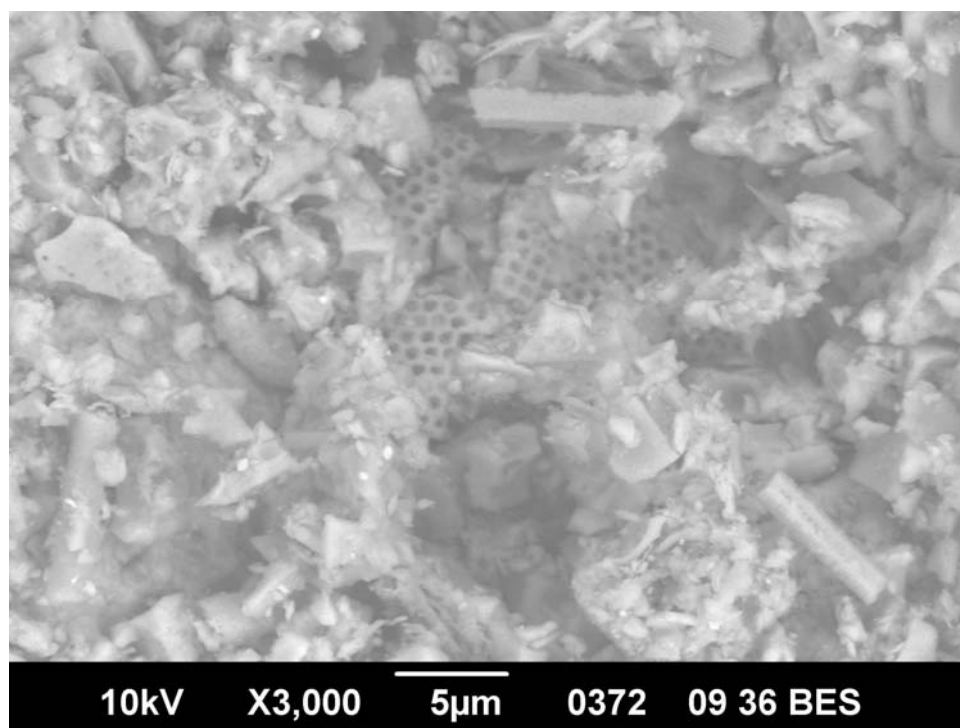


Рис. 2.5. Структура диатомита x 3000

Т а б л и ц а 2.10

Химический состав диатомита (%)

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.
Инза	83,4	2,53	1,5	1,88	0,89	9,4
Ахматовский	82,4	2,7	1,8	1,88	0,91	9,1
Коржевский	81,9	2,93	1,9	1,98	0,88	9,7

Активность минеральных добавок, каковой является диатомит, обусловлена высоким содержанием в них водного кремнезёма и значительно возрастает с повышением тонкости их помола. По мнению ряда исследователей, частицы водного кремнезёма, содержащиеся в структуре группы Si–ОН, взаимодействуют с Ca(OH)₂ с образованием соединения CSH(B), близкого по химическому составу к (0,8-1) CaO·SiO₂·H₂O [9, 46, 64, 140, 239].

Одновременно за счёт разрыва связей –SiO–SiO– в тетраэдрах кремнезёма вследствие гидролиза образуются новые группы –Si–O...H, которые обеспечивают дальнейшее течение указанной реакции. Гидролизу способствует повышенная концентрация гидроксильных ионов (рН=12-12,5) в результате растворения гидрата окиси кальция в воде. Гидросиликаты кальция образуются в виде гелевидных продуктов с размером первичных полукристаллических частиц 100-250 А. Новообразования обычно имеют вид тонких волокон, пластинок и лепестков неправильной формы.

Таким образом, увеличения активности диатомита можно также достичь, производя специальную его активацию, заключающуюся в увеличении содержания в нем аморфного кремнезема либо проводя его обработку реактивами с образованием в нем соединений, в последующем взаимодействующих с гидроксидом кальция в процессе твердения и обуславливающих дополнительный рост прочности композита.

В связи с этим в работе применяли два вида активации:

- щелочная активация гидроксидом натрия, содой;
- активация, приводящая к увеличению содержания в нем аморфного кремнезема.

В качестве добавки, увеличивающей содержание аморфного кремнезема в диатомите, в работе применяли золь кремниевой кислоты. Щелочную активацию диатомита проводили путем совместного помола в шаровых мельницах с гидроксидом натрия, содой в различных соотношениях.

2.2.2. Закономерности активации диатомита золем кремниевой кислоты

Для получения золя кремниевой кислоты применялся способ, основанный на ионообменной хроматографии. Жидкое стекло плотностью 1056 кг/м³ пропускали через ионообменную колонку с катионитом и получали золь кремниевой кислоты с рН 4,5...5,0 и плотностью 1013–1030 кг/м³. Методом турбидиметрии выявлено, что радиус частиц золя плотностью 1027 кг/м³ до 5 сут составляет 17...25 нм, а 7...19 сут – 57...140 нм. Золь кремниевой кислоты стабилен в возрасте до 15 сут, электрокинетический потенциал составляет (–) 0,03...0,103 В. В дальнейшем наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала. Величина толщины диффузного слоя в возрасте 1 сут составляет 29,5 нм, что предопределяет его стабильность.

Технология введения золя предусматривала смешение молотого диатомита с удельной поверхностью $S_{уд} = 10982,58 \text{ см}^2/\text{см}^3$ с золев кремниевой кислоты в соотношении 1:1,1-1,8. Полученная суспензия выдерживалась в течение 1 часа, после чего высушивалась до постоянной массы и измельчалась до той же величины удельной поверхности. В работе применяли диатомит Инзенского месторождения.

Химический состав диатомита, выполненный на спектрометре фирмы «ThermoScientific», определялся в научно-технологическом центре (НТЦ) ООО «Диатомовый комбинат». Установлено, что содержание SiO_2 в модифицированном диатомите, обработанном золев кремниевой кислоты при соотношении диатомит: золь кремниевой кислоты=1:1,5 увеличилось до 89,68 %, в то время как в контрольном – 85,81 %, а при соотношении 1:1,8 =89,73 % (табл. 2.11).

Т а б л и ц а 2.11

Химический состав диатомита, %

Вид активации	Содержание оксидов, %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O
-	85,81	5,03	3,01	1,27	0,832	0,125
Золев кремниевой кислоты в соотношении						
1:1,1	89,29	4,81	2,70	1,18	0,841	0,119
1:1,3	89,44	4,71	2,75	1,16	0,928	0,133
1:1,5	89,68	4,52	2,76	1,14	0,843	0,078
1:1,8	89,73	4,52	2,75	1,14	0,841	0,074

Для оценки изменения свойств поверхности диатомита в результате его обработки золев кремниевой кислоты была оценена теплота смачивания диатомита водой. Измерение температуры проводилось при помощи электронного прибора «Тен 1». Теплоту смачивания вычисляли по формуле

$$Q = cm\Delta t, \quad (2.1)$$

где c – удельная теплоёмкость смеси;

m – масса навески;

Δt – изменение температуры.

Удельная теплоёмкость смеси c (диатомит и вода) определялась в соответствии с принципом аддитивности по формуле:

$$c = \frac{c_1P_1 + c_2P_2}{P_1 + P_2}, \quad (2.2)$$

где c_1, c_2 – удельные теплоемкости соответственно диатомита и воды;

P_1, P_2 – массовые части соответственно диатомита и воды.

Для сравнения активацию диатомита проводили после его термообработки при температуре C . Полученные результаты представлены в табл. 2.12.

Т а б л и ц а 2.12

Теплота смачивания диатомита

Вид активации	Удельная теплота смачивания, кДж/г
Контрольный (без активации)	0,012669
Обработка диатомита золев кремниевой кислоты плотностью $\rho = 1,027 \text{ г/см}^3$ в соотношении	
1:1,1	0,029
1:1,125	0,032
1:1,5	0,038
1:1,8	0,038
Обработка обожженного диатомита золев кремниевой кислоты плотностью $\rho = 1,027 \text{ г/см}^3$ в соотношении 1:1,5	0,042

Приведенные в табл. 2.12 данные свидетельствуют, что обработка диатомита золев кремниевой кислоты способствует его гидрофилизации. Так, теплота смачивания контрольного состава составляет $Q = 0,012669$ кДж/г, а диатомита, модифицированного золев кремниевой кислоты в соотношении диатомит: золь кремниевой кислоты 1:1,8, – 0,038 кДж/г.

Гидрофилизация поверхности диатомита в результате его модификации способствует лучшему взаимодействию с минеральным вяжущим.

Был проведен расчет соотношения частиц диатомита и золя. Исходной предпосылкой являлось соотношение

$$S_3 \geq S_d, \quad (2.3)$$

где S_3 – площадь поверхности, покрываемая частицами золя кремниевой кислоты;

S_d – площадь поверхности диатомита.

Расчет вели для соотношении диатомит (Д):золь(З)=1:1,8 при массе диатомита $m = 1$ г. Количество частиц диатомита в 1 г определяли по формуле:

$$N_d = \frac{m_d}{\rho_d \frac{\pi}{6} d_d^3}, \quad (2.4)$$

где m_d – масса диатомита, г;

ρ_d – плотность диатомита, г/см³;

d_d – диаметр частиц диатомита, см.

Результаты расчета показали, что число частиц диатомита составляет $N_d = 76277884$. Объем одной частицы диатомита диаметром 14,63 мкм составляет

$$V_{1д} = \frac{4\pi d_d^3}{3} = 1,31 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3. \quad (2.5)$$

Масса золя, окаймляющая частицу диатомита, равна

$$m_{1з} = \frac{m_з}{N_d} = \frac{1,8}{76277884} = 2,3597 \cdot 10^{-8} \text{ г}. \quad (2.6)$$

Объем золя массой $m_{1з}$ равен

$$V_{1з} = \frac{m_{1з}}{\rho_з} = \frac{2,3597 \cdot 10^{-8}}{1,027} = 2,2977 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3. \quad (2.7)$$

Тогда объем частицы диатомита, окруженной золем кремниевой кислоты, равен

$$V_{\text{общ}} = V_{1д} + V_{1з} = 1,31 \cdot 10^{-8} + 2,2977 \cdot 10^{-8} = 3,677 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3, \quad (2.8)$$

а диаметр частицы диатомита с золем $d_{\text{общ}} = d_{1д} + d_{1з} = 0,01025 \text{ см}$.

Толщина оболочки золя вокруг частицы диатомита составляет 43,935 мкм. Однако в процессе высушивания модифицированного диатомита при температуре 105°C толщина оболочки золя уменьшается и будет составлять 26,98 мкм (исходя из того, что сухой остаток золя кремниевой кислоты составляет 4 %).

При изучении структуры диатомита при небольшом увеличении установлено, что размер пор контрольного образца составляет 0,2-1,2 мкм, после обработки диатомита золем кремниевой кислоты размер пор составляет 0,2-0,6 мкм, при этом наблюдается уменьшение количества пор (рис. 2.6).

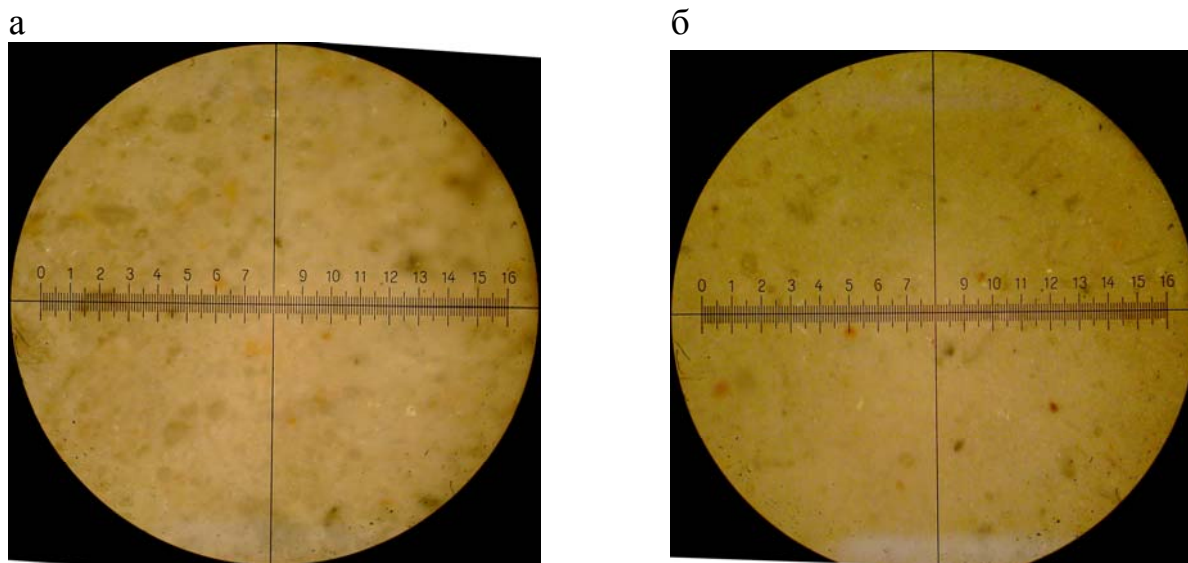


Рис. 2. 6. Структура диатомита (x200):
а – контрольный (без обработки); б – обработанный золем кремниевой кислоты
в соотношении диатомит:золь=1:1,3

Для оценки локальной структуры поверхности диатомита применяли методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в частности, использовался атомно-силовой микроскоп, работающий в режиме с использованием кремниевых кантиливеров, имеющих радиус закругления острия 15 нм [19, 140].

Характерный вид поверхности диатомита показан на АСМ-изображении на рис. 2.7, 2.8. Анализ АСМ-изображения свидетельствует об изменении высоты поверхностного рельефа, что подтверждается периодическим чередованием светлых и темных полос в изображении. Значение фрактальной размерности поверхностного фрактала для поверхности неактивированного диатомита составляет $D = 2,52$ (рис. 2.7, а).

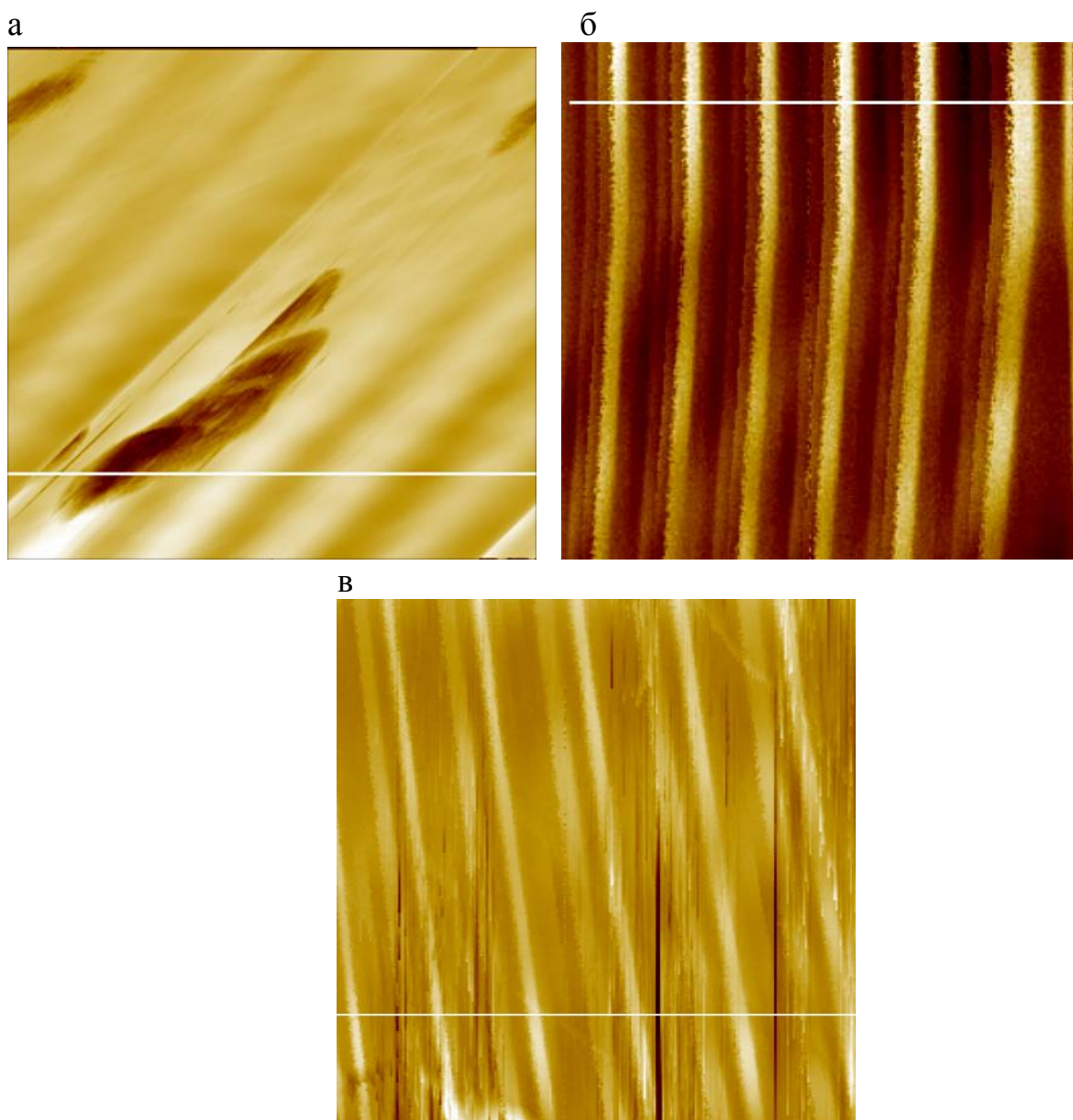
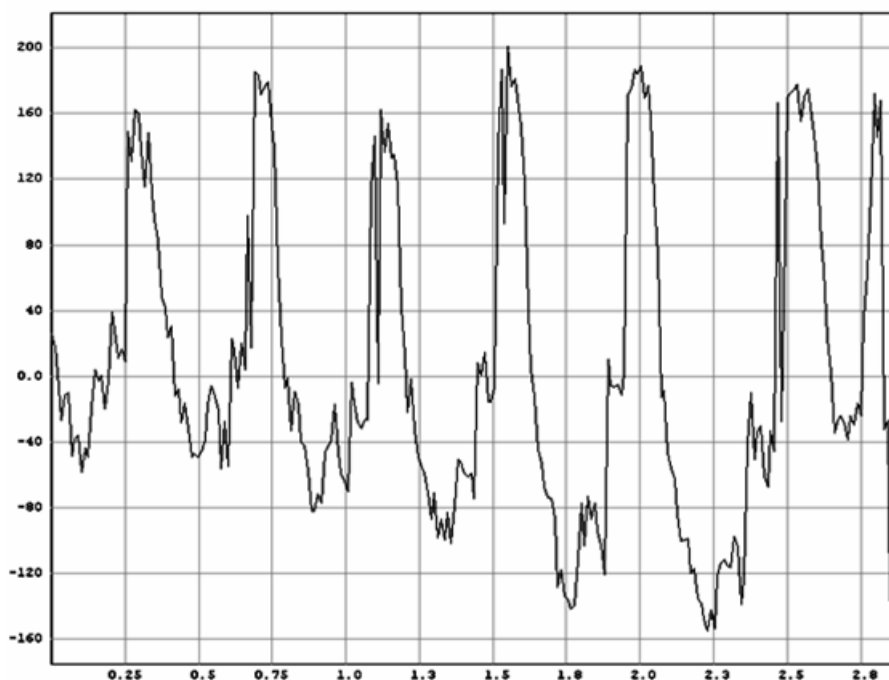


Рис. 2.7. АСМ-изображение поверхности диатомита:
а – не активированного; б – активированного золев кремниевой кислоты
в соотношении 1:1,5; в – активированного золев кремниевой кислоты
в соотношении 1:1,3

Шероховатость поверхности диатомита составляет $R_a = 989$ нм, а обработанного золев кремниевой кислоты в соотношении 1:1,5, $-R_a = 55,9$ нм. Перепад высот на гладких участках поверхности диатомита, обработанного золев кремниевой кислоты в соотношении 1:1,5, не превышает 100 нм на пути длиной 2,88 мкм, 50...95 % приходится на высоту рельефа поверхности, составляющей 80,1 нм, а 10...50 % – 128 нм. Значение фрактальной размерности поверхностного фрактала составляет $D = 2,05$ (рис. 2.8).

а



б

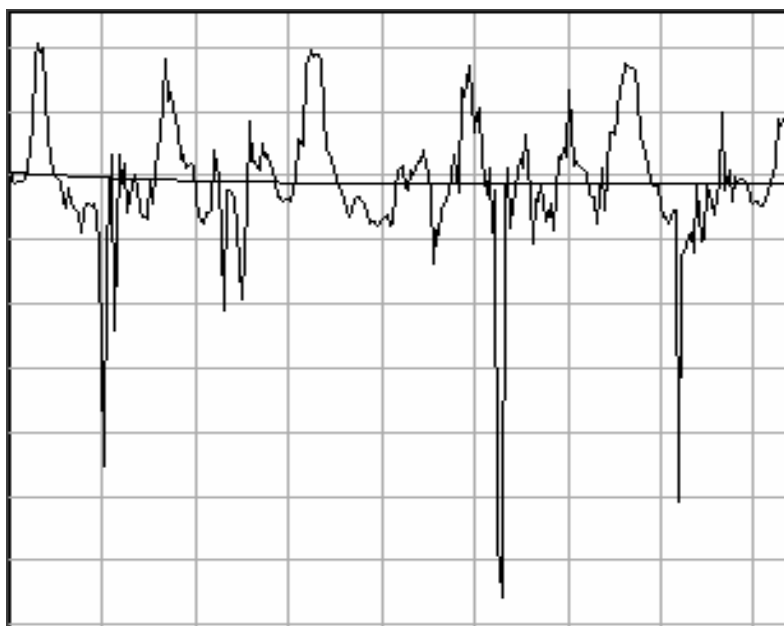


Рис. 2.8. Рельеф поверхности диатомита, активированного золев кремниевой кислоты в соотношении 1:1,5 (а), в соотношении 1:1,3 (б), построенного вдоль соответствующей линии

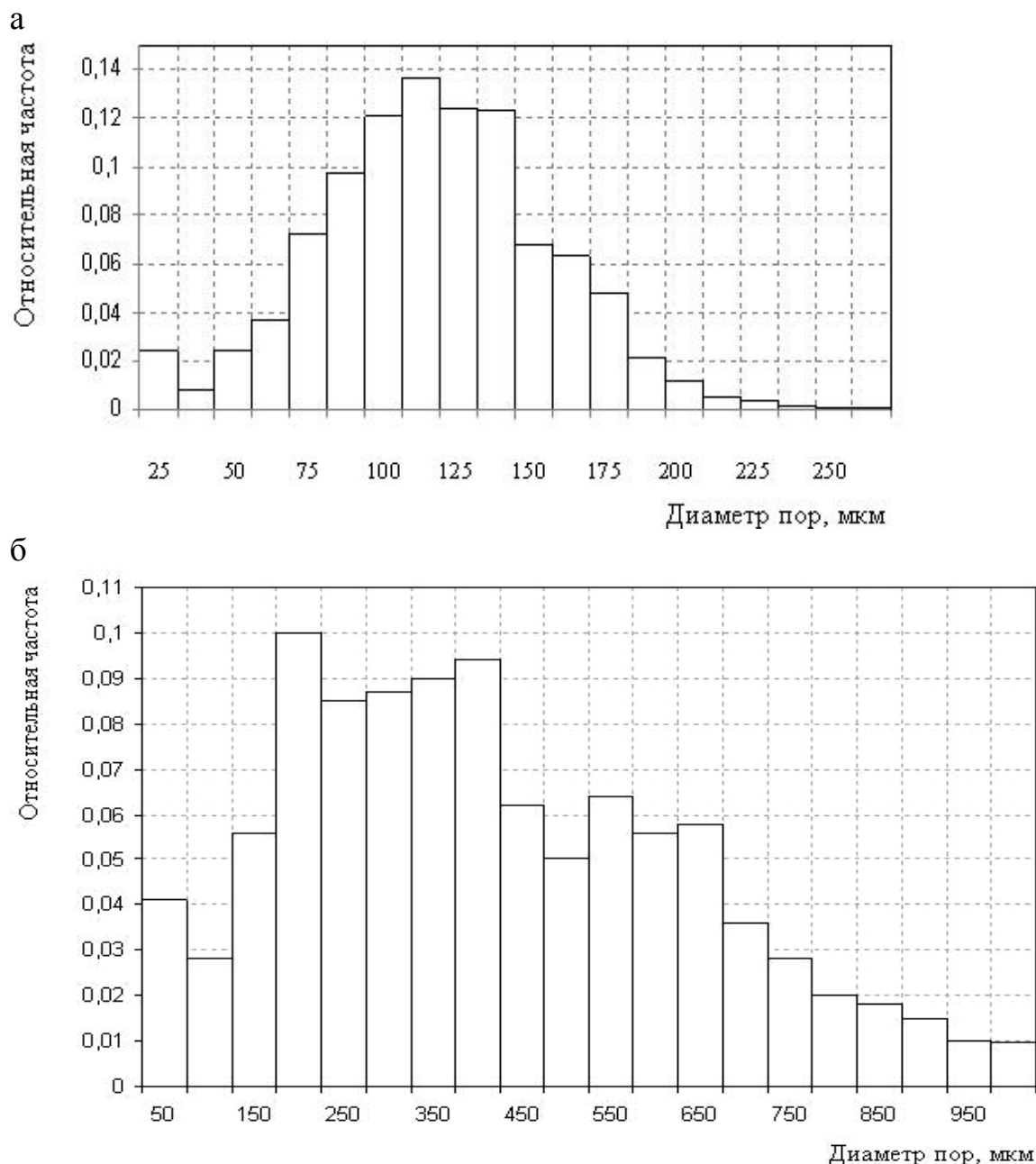


Рис. 2.9. Гистограмма распределения диаметра пор диатомита: а – активированного кремнезолом в соотношении 1:1,5; б – немодифицированного

Установлено, что поверхность содержит определенное количество пор нанометрического диапазона, отличающихся друг от друга по размерам и форме. В основном присутствуют поры с диаметром от 75 до 150 мкм (рис. 2.9, а), в то время как у неактивированного диатомита – от 150 до 650 мкм. Уменьшение количества кремнезоль, пошедшего на активацию диатомита, способствует повышению неоднородности его поверхности. Значение фрактальной размерности поверхностного фрактала при активации диатомита золом кремниевой кислоты в соотношении 1:1,3 составляет $D = 2,26$, что свидетельствует о более неоднородной шероховатой поверхности. Значение шероховатости R_a составляет $R_a = 142$ нм, 50...95 %

приходится на высоту рельефа поверхности, составляющей 208 нм, а 10...50 % – 271 нм.

Дополнительно для оценки эффективности модификации диатомита определяли его активность как минеральной добавки по величине растворимости в 20 % растворе КОН [47, 64]. Установлено, что активность немодифицированного диатомита составляет 370 мг/г, а активность модифицированного диатомита 400 мг/г.

2.2.3. Закономерности щелочной активации диатомита

Активацию диатомита проводили путем совместного помола в шаровых мельницах с гидроксидом натрия и кальцинированной содой в различных соотношениях. Помол осуществлялся до величины удельной поверхности $S_{уд}$, составляющей $S_{уд} = 11248 \text{ см}^2/\text{см}^3$.

При рентгенофазовом анализе (РФА) установлено, что на рентгенограмме образцов, полученных совместным помолом диатомита и гидроксида натрия NaOH в соотношении 1:0,2, присутствуют дифракционные линии (Å) следующих соединений:

- кремнезем: 3,349; 2,966; 2,364;
- гидросиликаты натрия: 2,555; 2,449; 2,364; 1,815;
- карбонат натрия: 1,706; 1,668; 1,404.

Анализ рентгенограмм образцов показывает, что степень закристаллизованности образцов невысокая (рис.2.10). Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что на рентгенограмме образцов базового диатомита (без активации) присутствуют дифракционные линии (Å) следующих соединений:

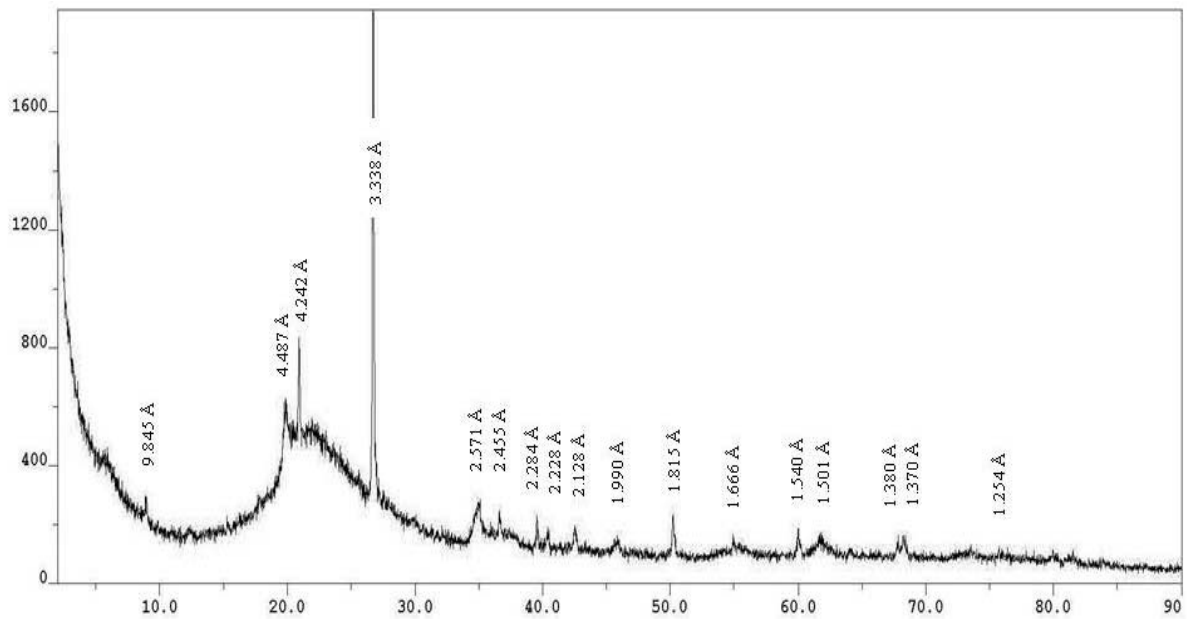
- каолинит ($d = 3,3265 \text{ Å}$; $d = 1,9803 \text{ Å}$);
- кварц: 4,242; 3,338; 2,455; 2,128.

На рис. 2.11,а показано АСМ-изображение поверхности диатомита, активированного гидроксидом натрия в соотношении 1:0,2, вместе с поперечным сечением рельефа вдоль линии, показанном на рис. 2.11,б. Хорошо видно периодическое чередование светлых и темных полос в изображении, что говорит об изменении высоты поверхностного рельефа.

Шероховатость поверхности равна $R_a=154$ нм. Максимальная высота рельефа составляет 886 нм на пути длиной 3,092 мкм. Высота рельефа, равная 257 нм, составляет 50-95 % поверхности, а 10-50 % – 293 нм. Значение фрактальной размерности поверхностного фрактала составляет $D=2,66$, что также свидетельствует о развитой поверхности.

Результаты исследований свидетельствуют, что преобладают поры диаметром от 80 до 200 нм, их удельный вес составляет 70,6 % (рис. 2.12).

а



б

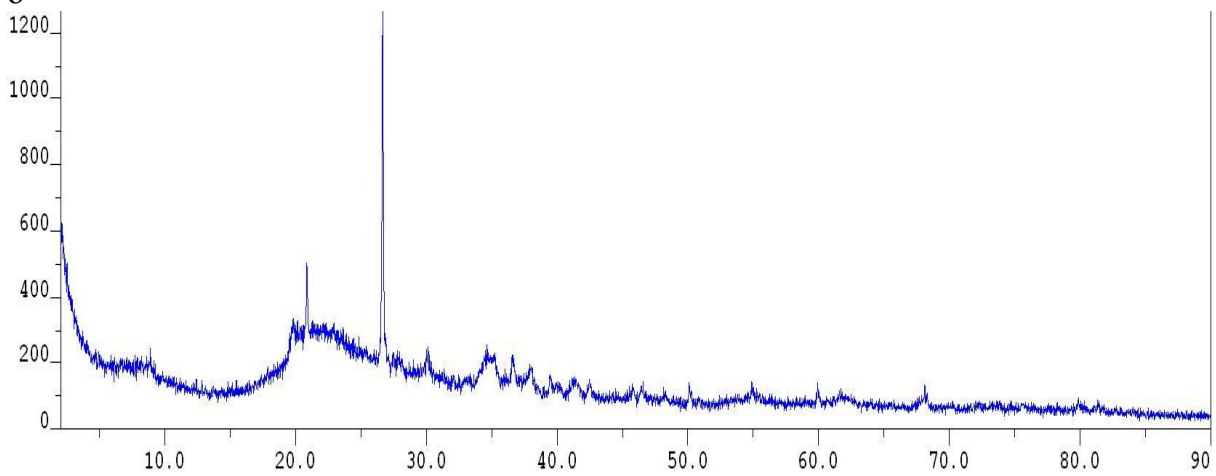


Рис. 2.10. Рентгенограмма диатомита:
а – базовый диатомит; б-активированного гидроксидом натрия

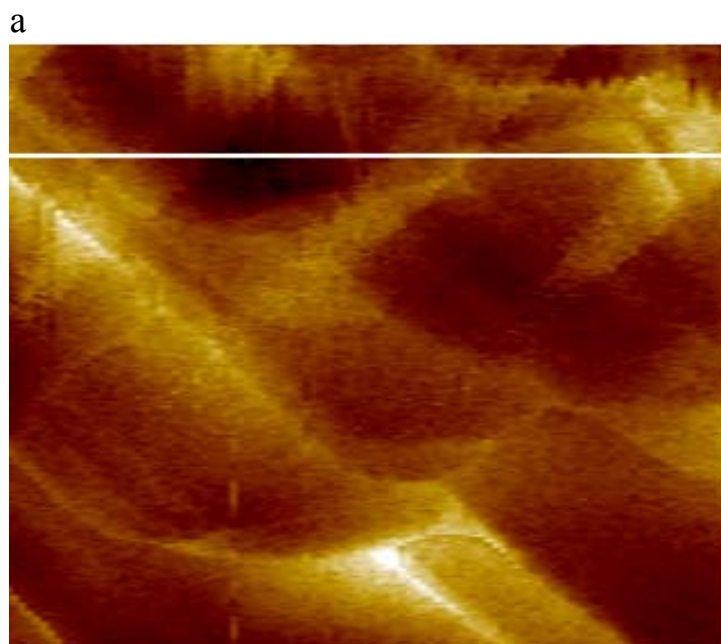


Рис. 2.11. АСМ-изображение поверхности диатомита, активированного гидроксидом натрия в соотношении 1:0,2 (а) и рельефа поверхности (б), построенного вдоль соответствующей линии

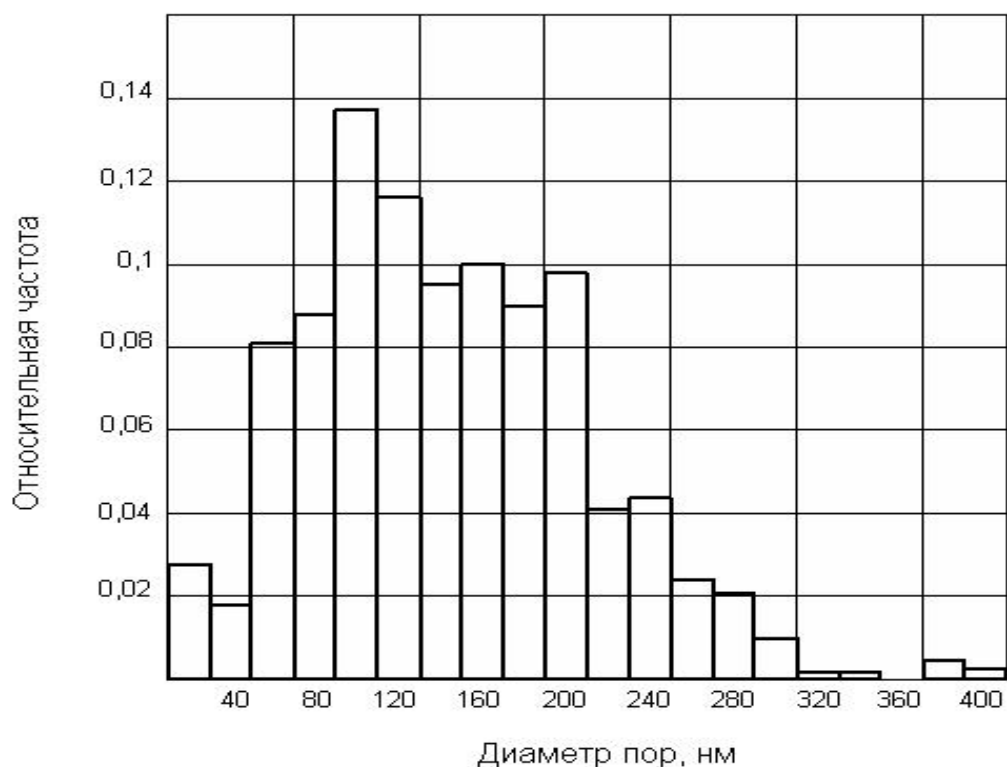


Рис. 2.12. Гистограмма распределения диаметра пор диатомита, активированного гидроксидом натрия в соотношении 1:0,2

При изучении состава диатомита, измельченного в присутствии кальцинированной соды, установлено, что фазовый состав представлен следующими соединениями (рис. 2.13):

- карбонат натрия (d , Å) – 1,500; 1,200;
- кварц (d , Å) – 4,267; 2,455; 2,281; 2,128; 1,993; 1,817; 1,671; 1,373;
- цеолит (d , Å) – 9,949; 4,473; 4,267; 2,772;
- силикат натрия (d , Å) – 2,963; 2,651; 2,593; 2,459; 2,372; 1,886.

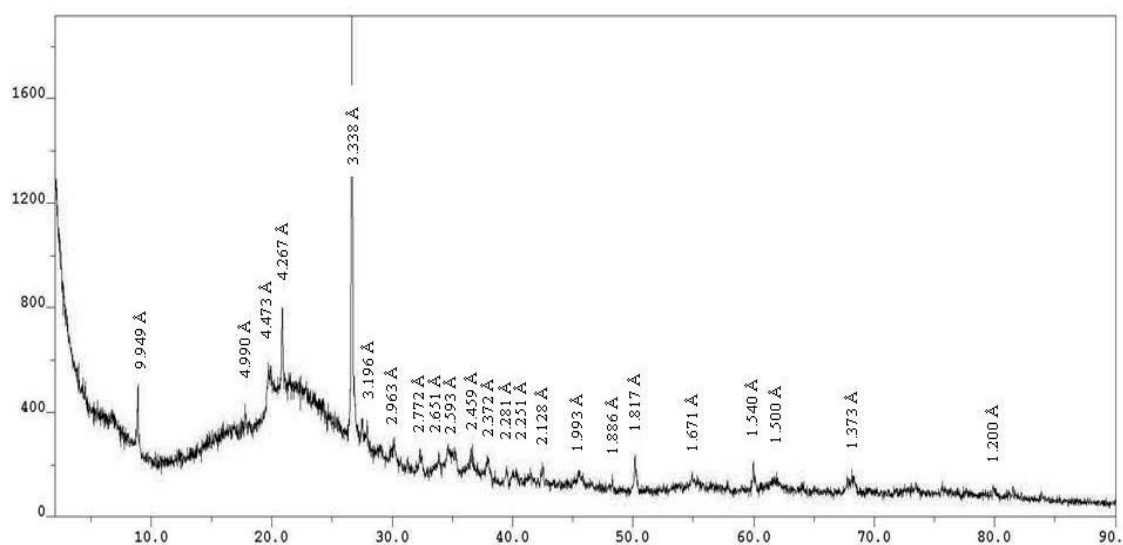


Рис. 2.13. Рентгенограмма образцов диатомита, модифицированного кальцинированной содой

Результаты РФА, сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) свидетельствуют об изменении структуры и состава диатомита в результате щелочной его активации, появлении новых дополнительных соединений, которые при взаимодействии диатомита с известью способны образовывать дополнительные химические соединения.

2.2.4. Выбор вида активации диатомита

Эффективность активации оценивали по показателям прочности известково-диатомитовых композитов. Предварительными исследованиями установлено оптимальное соотношение известь:диатомит, составляющее 1:4. В работе применяли известь 2 и 3 сортов с активностью соответственно 84 % и 72 %. Образцы формовались с водоизвестковым отношением В/И, равным В/И=6,0 и твердели в воздушно-сухих условиях при температуре окружающего воздуха 18-20°C и относительной влажности 60-70 %. Результаты исследований приведены в табл. 2.13.

Т а б л и ц а 2.13

Прочность при сжатии известково-диатомитовых композиций
в зависимости от вида активации диатомита

Состав	Прочность при сжатии, МПа		
	Время твердения, сут		
	7	14	28
Известь:диатомит =1:4,В/И=6,0	1,3	1,52	1,82
Известь:диатомит =1:4, диатомит, активированный в соотношении диатомит:NaOH=1:0,1, В/И=6,0	3,07	3,36	3,6
То же, в соотношении диатомит: NaOH =1:0,2, В/И=6,0	3	3,8	6,24
Известь:диатомит =1:4, диатомит, активированный содой Na ₂ CO ₃ в соотношении диатомит: Na ₂ CO ₃ =1:0,1, В/И=6,0	2,24	-	2,68
Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь =1:1,1, В/И=6,0	2,76	2,76	2,88
Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь =1:1,3 В/И=6,0	2,82	2,88	3,72
Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь =1:1,5 В/И=6,0	3,12	3,36	3,92

Результаты проведённых исследований свидетельствуют о том, что активацию диатомита эффективнее производить за счёт увеличения аморфного кремнезема золев кремниевой кислоты в соотношении диатомит:золь кремниевой кислоты=1:1,5.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что активация диатомита щелочью приводит к более значительному увеличению прочно-

сти по сравнению с активацией диатомита золев кремниевой кислоты, при сжатии известково-диатомитовых композитов. Так, прочность при сжатии контрольного состава (без активации диатомита) в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения составляет $R_{сж}=1,82$ МПа, а с использованием активированного гидроксидом натрия NaOH – 3,6-6,24 МПа.

Однако подобные известковые составы характеризуются наличием на поверхности образующихся покрытий высолов, особенно под действием влаги.

Активации диатомита кальцинированной содой приводит к значительному росту прочности. Прочность при сжатии образцов на основе составов с использованием диатомита, активированного кальцинированной содой в соотношении диатомит:Na₂CO₃=1:0,1, составляет $R_{сж}=2,68$ МПа, т.е. увеличение прочности составляет 47 %.

Учитывая, что щелочная активация диатомита приводит к появлению высолов на поверхности известково-диатомитовых покрытий, в дальнейшем был выбран способ активации диатомита за счёт увеличения аморфного кремнезёма золев кремниевой кислоты.

2.3. Закономерности структурообразования известково-диатомитовых композитов

2.3.1. Исследование закономерностей структурообразования известково-диатомитовых композиций на основе модифицированного кремнезолом диатомита

Твердение извести обусловлено одновременным протеканием двух процессов: кристаллизации гидроксида кальция из насыщенного водного раствора и образования карбоната кальция. При испарении воды из раствора гелевидная масса известкового теста уплотняется и упрочняется.

Кристаллы образующегося карбоната сростаются друг с другом, с частицами Ca(OH)₂ и песка, обуславливая твердение. Объем твердой фазы увеличивается, что приводит к дополнительному уплотнению и упрочнению, твердеющего раствора. Наряду с карбонатом кальция возможно также образование соединений типа CaCO₃-nCa(OH)₂-nH₂O.

Испарение влаги и карбонизация растворов протекают очень медленно. Последняя захватывает преимущественно поверхностные слои, что объясняется малой концентрацией CO₂ в воздухе (0,03 %) и большой плотностью пленки образующегося карбоната, сильно затрудняющей дальнейшее проникание углекислоты к внутренним слоям раствора.

При введении в известь активных кремнеземсодержащих добавок процесс твердения дополнительно обуславливается образованием гидросиликатов кальция [46].

В работах [47] отмечается увеличение механизма гидросиликатного твердения за счет активации диатомита как добавки к известковым композициям. Установлено, что термообработка диатомита при температуре 900°C увеличивает активность взаимодействия с минеральным вяжущим. Вследствие этого увеличивается прочность конечного продукта.

Для оценки влияния на процессы структурообразования известковых композициях модифицированного золев кремниевой кислоты диатомита были проведены следующие исследования. Определено оптимальное соотношение известь:диатомит. Образцы с использованием диатомита удельной поверхности $S_{уд} = 10982 \text{ см}^2/\text{см}^3$ формовались с водоизвестковым отношением В/И, равным 2,8 и 6,0 и твердели в воздушно-сухих условиях при температуре окружающего воздуха 18-20°C и относительной влажности 60-70 %. Результаты исследования показаны в табл. 2.14.

Т а б л и ц а 2.14

Прочность при сжатии известково-диатомитовых композиций, МПа

Состав известь:диатомит, В/И=6	Возраст твердения, сут		
	7	14	28
1:1	0,9	1,1	1,3
1:2	1,18	1,23	1,4
1:3	1,23	1,35	1,6
1:4	1,3	1,52	1,82
1:5	1,1	1,25	1,5

Установлено, что оптимальное соотношение известь:диатомит составляет 1:4. При данном соотношении достигается максимальное значение прочности в возрасте 28 суток, равное $R_{сж} = 1,82 \text{ МПа}$. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [50,80].

Математическая модель, отражающая кинетические процессы набора прочности описывается экспоненциальной зависимостью:

$$R = R_m(1 - e^{-kt}), \quad (2.9)$$

где R и R_m – значения прочности в различный период времени t ;

t – время твердения;

k – коэффициент, зависящий от состава вяжущего.

После математической обработки экспериментальных данных представленных в табл.3.1, зависимость (3.1) приняла вид:

$$R = 1,892(1 - e^{-0,01965t}) \text{ – для состава известь:диатомит 1:3.}$$

Для исследования влияния дисперсности диатомита на свойства известково-диатомитового композита были проведены испытания образцов составов на прочность при сжатии (табл. 2.15).

Т а б л и ц а 2.15

Прочность при сжатии известково-диатомитовых композиций

Значения удельной поверхности $S_{уд}$, $см^2/см^3$	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа
5500	1,5
6900	1,6
10982	1,82
12100	1,88

Установлено, что дисперсность диатомита оказывает существенное влияние на показатели прочности при сжатии известковых композиций. Увеличение дисперсности способствует возрастанию прочности при сжатии известково-диатомитовых образцов. В возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения прочность при сжатии образцов с использованием диатомита $S_{уд} = 5500 \text{ см}^2/см^3$ составила $R_{сж} = 1,5$ МПа, у состава с $S_{уд} = 10982 \text{ см}^2/см^3$ – $R_{сж} = 1,82$ МПа.

По результатам испытания образцов была подобрана оптимальная удельная поверхность частиц диатомита $S_{уд} = 10982 \text{ см}^2/см^3$, так как дальнейшее измельчение частиц диатомита связано со значительными энергозатратами, а прирост прочности незначителен.

Для исследования закономерностей влияния соотношения золь: диатомит на свойства известково-диатомитовых композитов, были проведены испытания образцов на прочность при сжатии.

Образцы с применением диатомита удельной поверхности $S_{уд} = 10982 \text{ см}^2/см^3$ формовались с водоизвестковым отношением В/И, равным 2,8; 6,0, и твердели в воздушно-сухих условиях при температуре окружающего воздуха 18-20°C и относительной влажности 60-70 % (табл. 2.16).

Т а б л и ц а 2.16

Прочность при сжатии известково-диатомитовых композиций

Сорт известности	Водоизвестковое отношение, В/И	Состав	Прочность при сжатии, МПа		
			Возраст твердения, сут		
			7	14	28
3	2,8	Контрольный	1,2	1,4	1,6
2	2,8	Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь = 1:1,125	2,3	2,8	3,1
2	6,0	Контрольный	1,3	1,52	1,82
2	6,0	Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь = 1:1,1	2,8	2,8	2,9
2	6,0	Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь = 1:1,3	2,8	2,9	3,7
2	6,0	Диатомит, активированный в соотношении диатомит: золь = 1:1,5	3,1	3,4	3,9

Выявлено, что с увеличением содержания золя кремниевой кислоты, применённого на активацию, происходит увеличение прочности изве-

стково-диатомитовых композитов на основе модифицированного диатомита. Составы на основе не модифицированного диатомита имеют прочность при сжатии в возрасте 28 суток твердения в зависимости от водоизвесткового отношения, равную 1,6-1,82 МПа, а с применением диатомита, активированного золев кремниевой кислоты, – 3,12-3,92 МПа, т.е. увеличение прочности составляет в 1,95-2,15 раз. В соответствии с DIN 18550 такие составы являются трещиностойкими.

Для создания модели прочности известково-диатомитового композита в работе применяли методы математического планирования эксперимента. Рассмотрены три основных фактора: удельная поверхность диатомита (x_1), известково-диатомитовое (x_2) и водоизвестковое отношения (x_3). Условия изменения переменных и матрица планирования приведена в табл.2.17-2.18.

Т а б л и ц а 2.17

Условия изменения переменных

Наименование	Кодированное обозначение	Переменные		
		x_1	x_2	x_3
Нижний уровень	– 1	5000	2,8	0,2
Верхний уровень	+ 1	11000	6,0	1,0
Основной уровень	0	8000	4,4	0,6
Интервал варьирования	Δ	3000	1,6	0,4

Т а б л и ц а 2.18

Матрица планирования

№ опыта	x_1	x_2	x_3
1	– 1	– 1	– 1
2	+ 1	– 1	– 1
3	– 1	+ 1	– 1
4	+ 1	+ 1	– 1
5	– 1	– 1	+ 1
6	+ 1	– 1	+ 1
7	– 1	+ 1	+ 1
8	+ 1	+ 1	+ 1

После обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии, характеризующее зависимость прочности известково-диатомитового композита от указанных факторов.

$$y = 1,39 + 0,15x_1 - 0,097x_2 - 0,13x_3 - 0,00937x_1x_2 - 0,021x_1x_3 + 0,028x_2x_3 + 0,16x_1x_2x_3.$$

Однородность дисперсий проверялась по критерию Кохрена, адекватность модели проверялась по критерию Фишера, а значимость коэффици-

ентов – по критерию Стьюдента. После исключения из уравнения регрессии незначимых коэффициентов уравнение приобрело следующий вид:

$$y = 1,39 + 0,15x_1 - 0,097x_2 - 0,13x_3.$$

Графическая интерпретация полученных данных представлена на рис. 2.14-2.16.

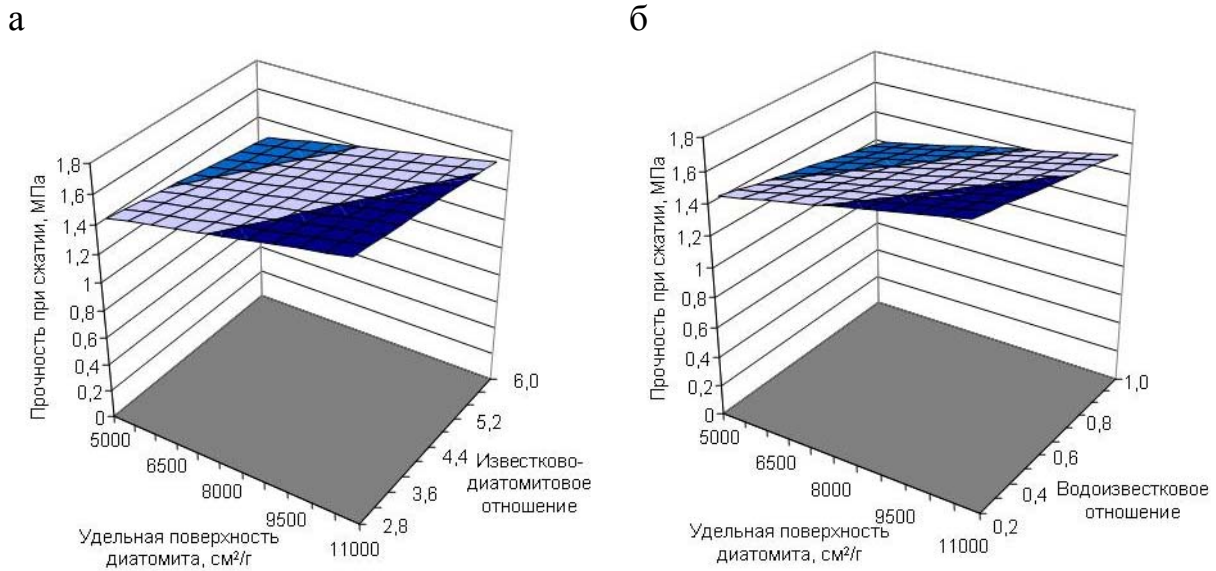


Рис.2.14. Прочность известково-диатомитового композита в зависимости от удельной поверхности диатомита $S_{уд}$ и известково-диатомитового отношения:
 а – при водоизвестковом отношении равном 0,2;
 б – при водоизвестковом отношении равном 1,0

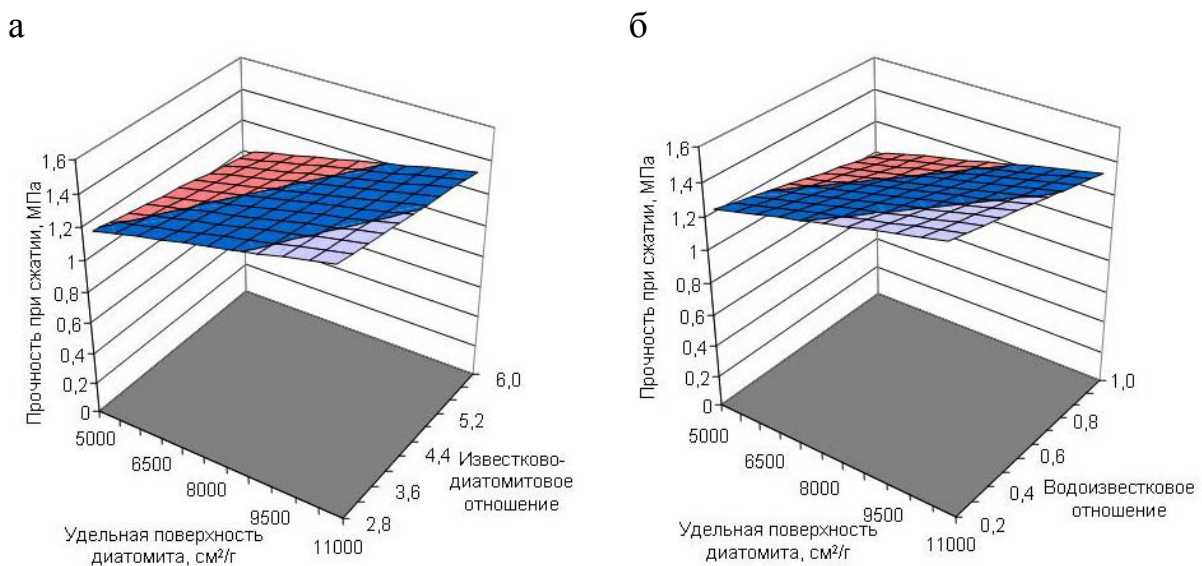
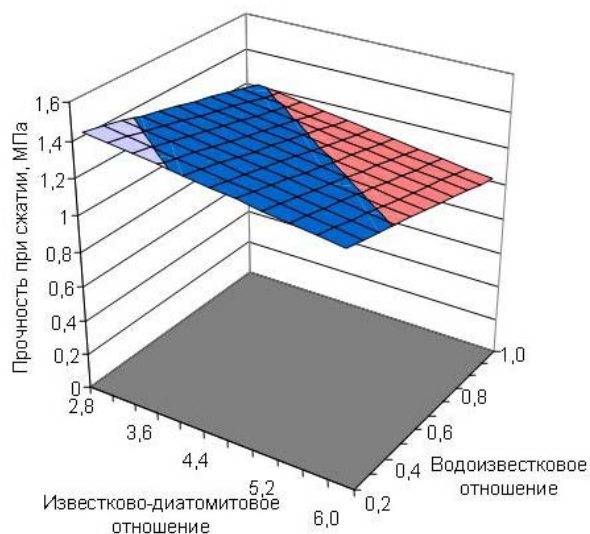


Рис.2.15. Прочность известково-диатомитового композита в зависимости от удельной поверхности диатомита $S_{уд}$ и водоизвесткового отношения:
 а – при известково-диатомитовом отношении равном 2,8;
 б – при известково-диатомитовом отношении равном 6,0

а



б

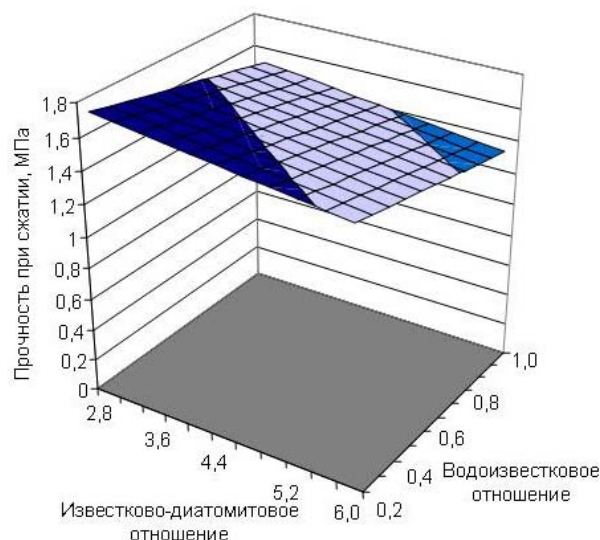


Рис.2.16. Прочность известково-диатомитового композита в зависимости от известково-диатомитового и водоизвесткового отношений:
 а – при удельной поверхности диатомита $S_{уд} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$;
 б – при удельной поверхности диатомита $S_{уд} = 11000 \text{ см}^2/\text{г}$

Полученные коэффициенты уравнения регрессии свидетельствуют о том, что повышения прочности известково-диатомитового композита можно достичь за счет увеличения удельной поверхности диатомита и одновременном уменьшении водоизвесткового отношения. Известково-диатомитовое отношение в совокупности с рассматриваемыми факторами серьезного влияния на прочность композита не оказывает.

Для оценки фазового состава известкового композита применяли методы РФА и дифференциально-термического анализа (ДТА). Установлено, что базовый состав известково-диатомитовых образцов представлен интенсивными линиями $10,059 \text{ \AA}$, $3,353 \text{ \AA}$, $3,042 \text{ \AA}$, $2,456 \text{ \AA}$, относящимися к кварцу и менее интенсивными линиями $1,797 \text{ \AA}$, $1,685 \text{ \AA}$, $1,542 \text{ \AA}$, относящимися к гидросиликатам кальция. Кроме того, идентифицируются портландит ($4,902 \text{ \AA}$, $3,11 \text{ \AA}$, $2,634 \text{ \AA}$) и кальцит ($2,283 \text{ \AA}$, $1,875 \text{ \AA}$) (рис. 2.17, а).

На рентгенограмме известково-диатомитовых образцов с применением диатомита, активированного золем кремниевой кислоты, идентифицируются линии, относящиеся к гидросиликатам ($4,256 \text{ \AA}$, $3,037 \text{ \AA}$, $1,481 \text{ \AA}$), однако по сравнению с контрольным составом (без активации диатомита) интенсивность пиков увеличена. Кроме того, уменьшается интенсивность пиков, относящихся к портландиту ($2,634 \text{ \AA}$, $1,796 \text{ \AA}$, $1,685 \text{ \AA}$) (рис. 2.17, б).

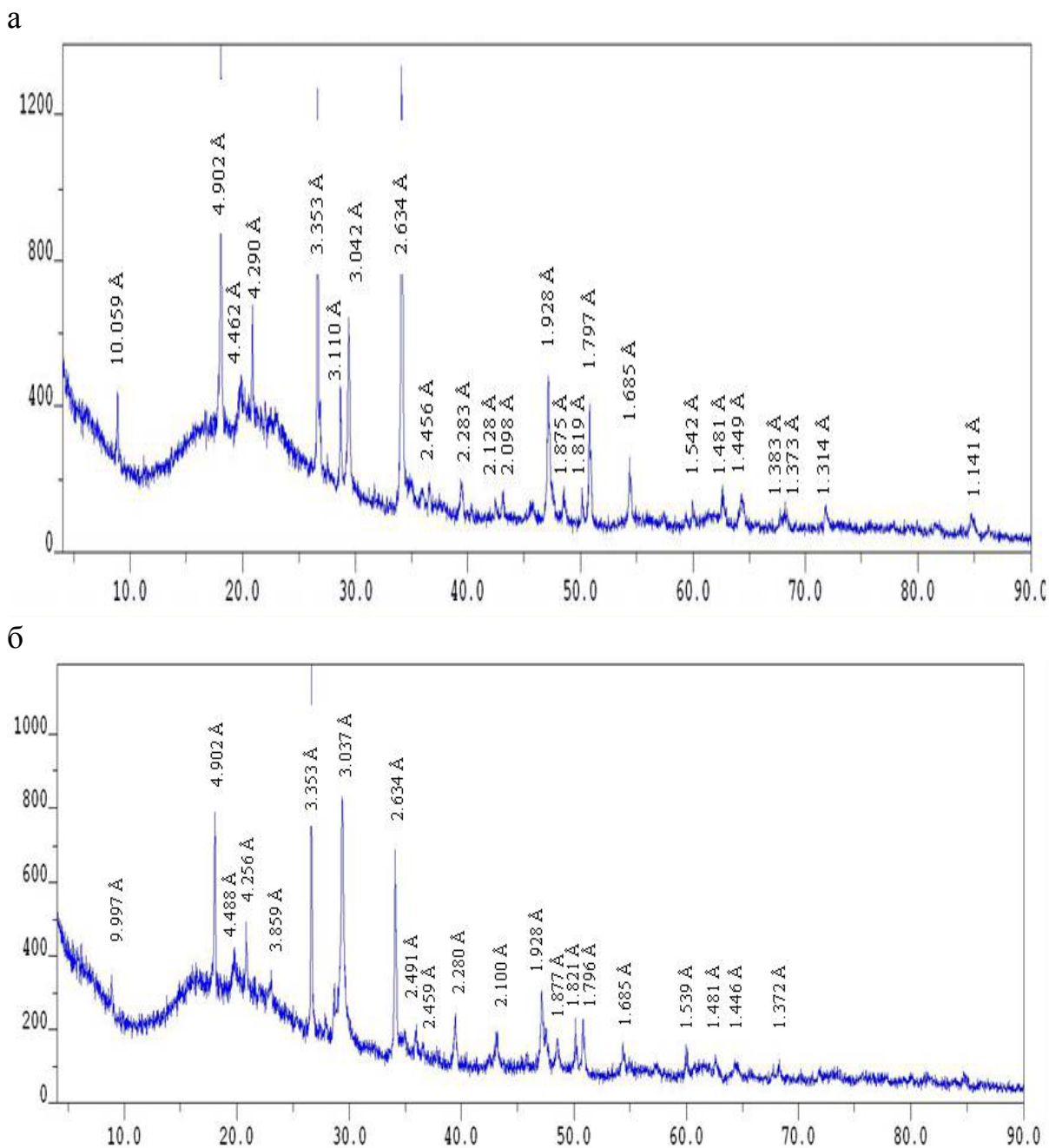


Рис. 2.17. Рентгенограмма известково-диатомитовых композитов:
 а – базовый состав; б – состав на основе диатомита,
 модифицированного кремнезолом

Полученные данные свидетельствуют о более интенсивном взаимодействии извести с модифицированным диатомитом. Было определено также количество свободной извести СаО в процессе твердения известкового композита, которое оценивали титрованием [46, 47]. На рис. 2.18 приведены данные, характеризующие изменение химически связанной извести в процессе твердения известковых композитов, изготовленных с применением извести 3-го сорта с активностью 71 %.

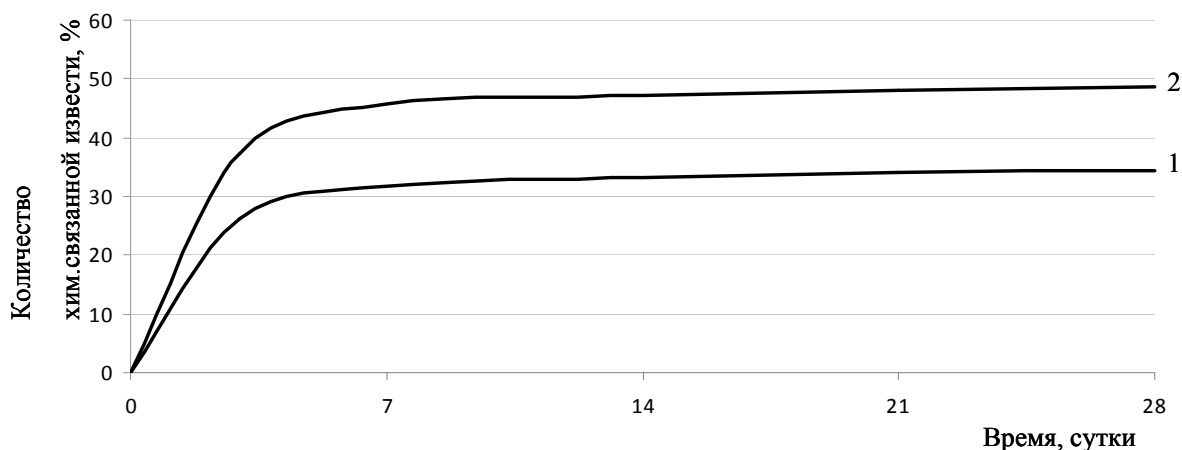


Рис. 2.18. Изменение химически связанной извести в процессе твердения известковых композитов:

- 1 – известковый композит с применением немодифицированного диатомита;
 2 – известковый композит с применением модифицированного диатомита

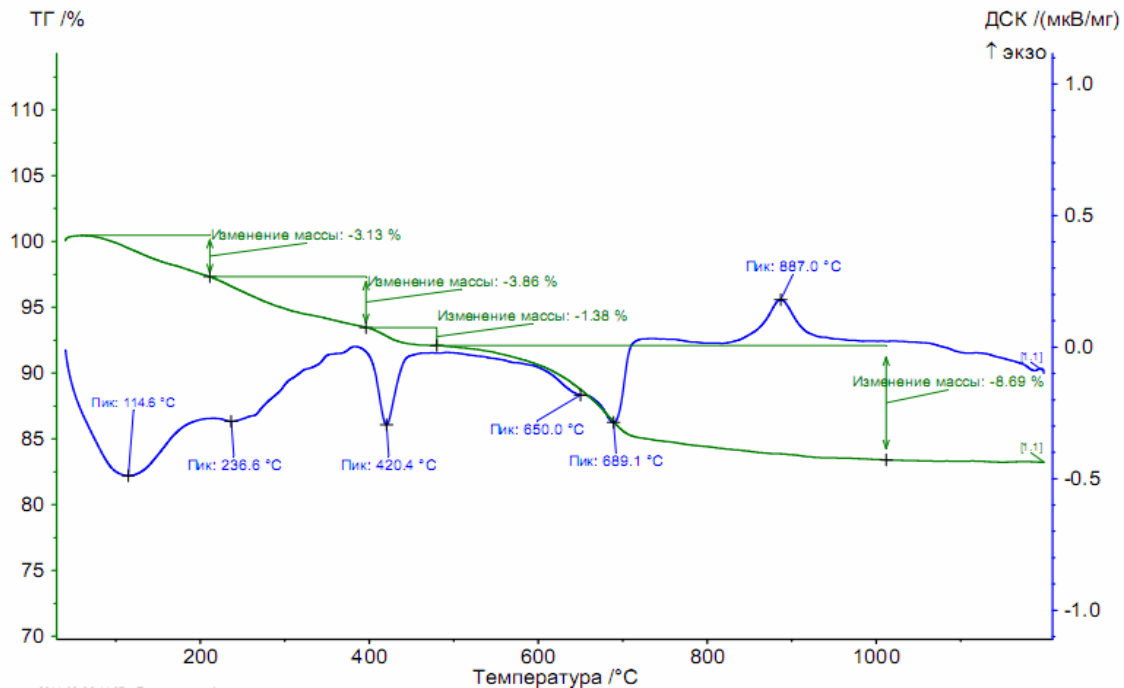
Установлено, что составы с наполнителем на основе модифицированного диатомита характеризуются большим количеством связанной извести. Уже в возрасте 7 суток твердения количество химически связанной извести составляет 45,76 %, а в контрольном составе – 31,74 %, в возрасте 28 суток соответственно 48,5 % и 34,5 %.

Полученные результаты нашли также дополнительное подтверждение при термографическом анализе композитов.

В составах известкового композита с применением диатомита, обработанного золем кремниевой кислоты, эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы до 3,13 %, происходит при нагреве до температур 114,6°С и обуславливается удалением свободной воды (рис. 2.19, а). Эндотермический эффект при температуре 420,4 – 423,1°С связан с удалением химически связанной воды. Температура дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 479,8 °С свидетельствует о более крупнокристаллических частицах портландита. В составах на основе диатомита, активизированного кремнезолом, исчезает ступенчатый эндоэффект, присутствующий в контрольных образцах. Также по полученным данным ДТА можно идентифицировать разложение CaCO_3 – небольшой эндоэффект (885–887 °С), дальнейшую дегидратацию гидросиликатов кальция С-S-H – 692,3–689,1 °С. Дополнительный эндоэффект при температуре 650°С, отсутствующий на термограмме контрольных образцах, связан с дегидратацией гидросиликатов кальция С-S-H, что свидетельствует об их большем содержании в известковом композите с применением диатомита, активированного кремнезолом. Общая потеря массы контрольных образцов составляет 20 %, а образцов с применением диатомита, активированного золем кремниевой кислоты, – 17,5 %. Значительное увеличение эндоэффекта в области до 114,6°С, характеризующегося удалением адсорбционной влаги и потерей воды гелевидной составляющей, свидетельствует о значительном увеличении фаз, находящихся в коллоидном состоянии. В составах на основе неактивированного диатомита наблюдается смещение температуры до 125°С, при этом коли-

чество свободной воды составляет 1,89 % (рис. 2.19, б). Эндозффект в интервале температур (420,4–423,1)°С соответствует разложению гидроксида кальция, при этом в контрольных образцах потеря массы составляет 4,33 %, в составах на основе активированного золев кремниевой кислоты диатомита – 1,38 %. Полученные данные свидетельствуют о меньшем содержании гидроксида кальция, что подтверждается также данными РФА.

а



б

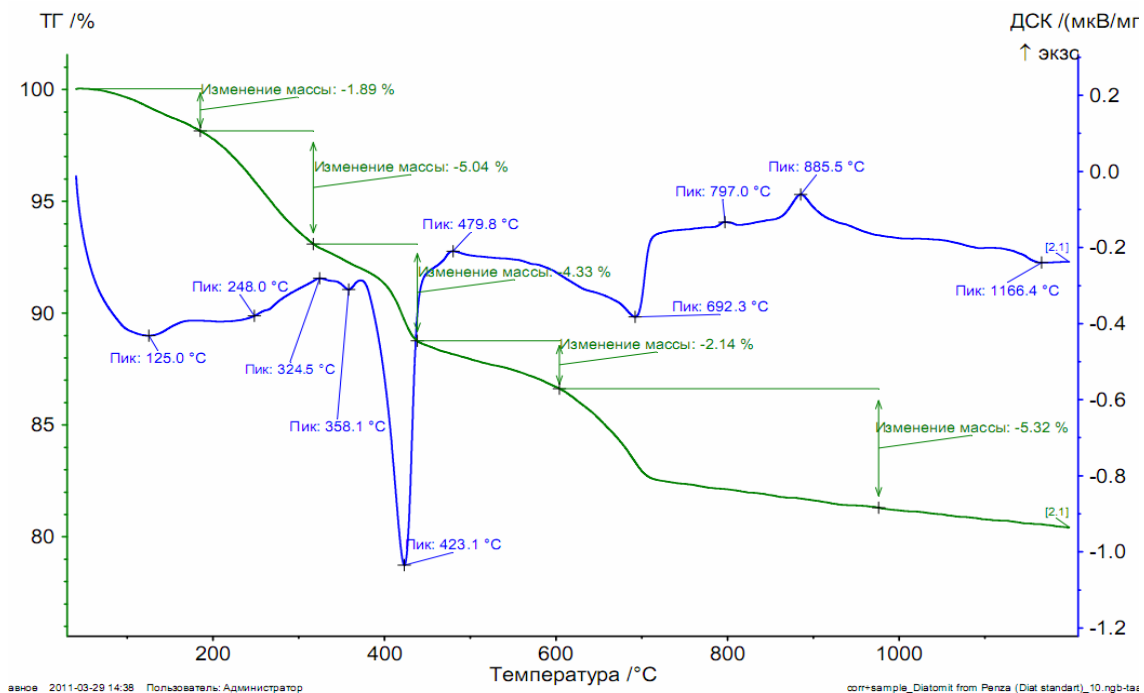


Рис. 2.19. Термограммы известково-диатомитового композита:
 а – диатомит, обработанный золев кремниевой кислоты;
 б – неактивированный диатомит

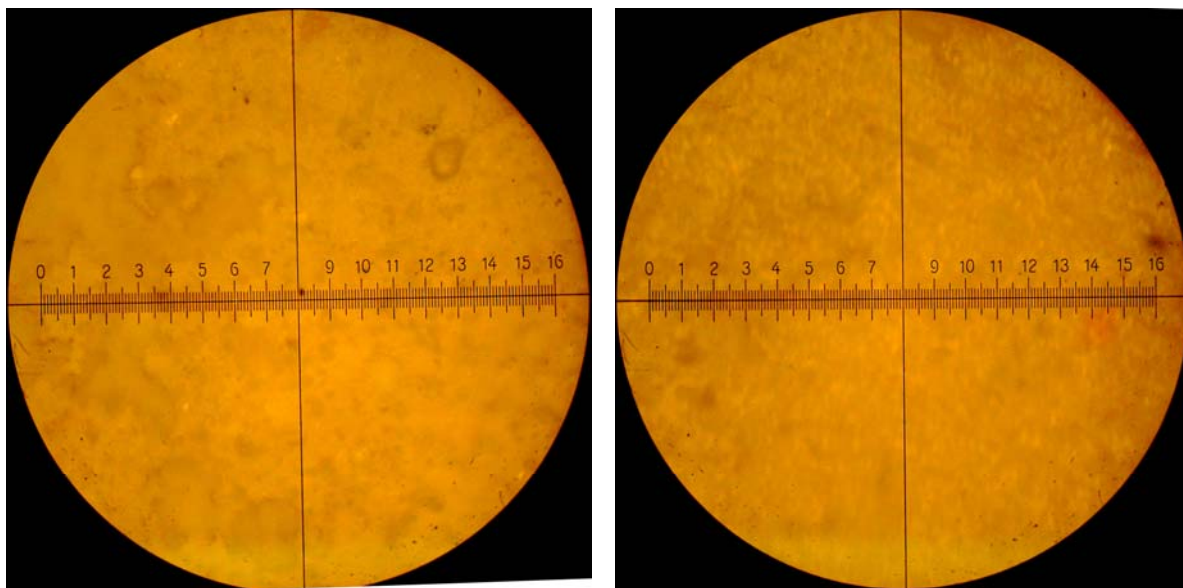


Рис. 2.20. Структура известково-диатомитового композита x200:
а – контрольный состав; б – состав на активированном золе диатомите

На рис. 2.20 приведены фотографии структуры известково-диатомитового композита. Структура известково-диатомитового образца с применением активированного диатомита является более однородной с равномерно распределенными порами (рис. 2.20, а). Кроме того, для оценки структуры композита определяли объем открытых пор. Установлено, что содержание открытых пор в известково-диатомитовом композите с использованием модифицированного диатомита составляет 49,9 %, в то время как с применением немодифицированного диатомита – 52,1 %.

2.3.2. Реологические и технологические свойства известково-диатомитовых смесей

Использование активированного диатомита в составах сухих строительных смесей способствует изменению их реологических свойств. На рис. 2.21 приведены данные кинетики пластической прочности известково-диатомитовых композитов. Составы на основе диатомита, активированного золе кремниевой кислоты, имеют более быстрый набор пластической прочности. Пластическая прочность известково-диатомитового состава с применением диатомита, активированного золе кремниевой кислоты в соотношении 1:1,5, в возрасте 10 ч с момента затворения составляет $0,5 \text{ кг/см}^2$, в то время как с применением неактивированного диатомита – $0,22 \text{ кг/см}^2$. Рост пластической прочности обусловлен увеличенным количеством в диатомите аморфного кремнезема, взаимодействующим с известковым вяжущим.

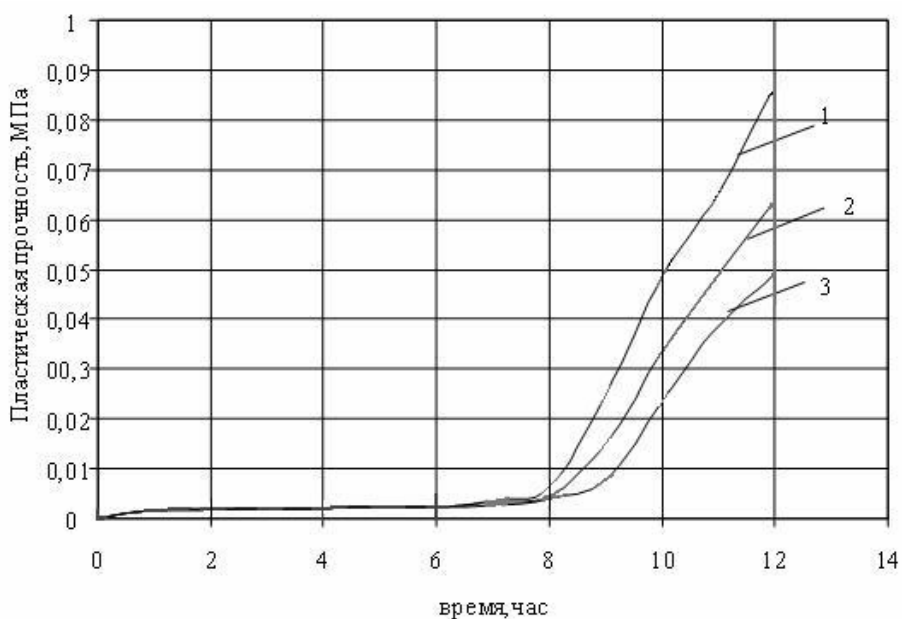


Рис. 2.21. Пластическая прочность известково-диатомитовых составов:
 1 – диатомит, активированный кремнезолом в соотношении 1:1,5;
 2 – диатомит, активированный кремнезолом в соотношении 1:1,1;
 3 – контрольный состав (без активации)

Для регулирования реологических свойств составов применяли пластификаторы: Хидетал-ГП-9, Melflux 1641F, С-3, Melment F15Ci, Кратосол ПЛ, СП-3, Кратосол, Кратосол ПФМ.

Реологические свойства определяли с показателю расплыва цилиндра. В табл. 2.19 приведены значения диаметра расплыва цилиндра известково-диатомитовых составов при введении в рецептуру различных добавок.

Т а б л и ц а 2.19

Реологические свойства известково-диатомитовых композиций

№ п/п	Состав	Вид добавки	Содержание добавки, %, от массы вяжущего	Водоиз-вестковое отношение, В/И	Расплыв цилиндра, мм	Водореду-цирующий эффект В _д
1	2	3	4	5	6	7
1	И:Д=1:4	-	-	6,66	25	-
2	И:Д=1:4	С-3	0,7	6,66/4,96**	30/25*	1,34
3	И:Д=1:4	Melment F 15Ci	1,0	6,66/4,43	32/25	1,5
4	И:Д=1:4	Кратосол ПФМ	0,8	6,66/5,13	28/25	1,3
5	И:Д=1:4	Melflux 1641 F	1,0	6,66/3,93	35/25	1,7
6	И:МД=1:4	-	-	6,66/6,33	26/25	1,05
7	И:МД=1:4	С-3	0,7	6,66/4,87	32/25	1,37
8	И:МД=1:4	Melment F 15Ci	1,0	6,66/4,33	34/25	1,54

Окончание табл. 2.19

1	2	3	4	5	6	7
9	И:МД=1:4	Кратосол ПФМ	0,8	6,66/5,033	30/25	1,32
10	И:МД=1:4	Melflux 1641 F	1,0	6,66/3,83	37/25	1,74

Примечание. * Над чертой приведены значения диаметра расплыва цилиндра (мм) при водоизвестковом отношении, равном В/И=6,66, под чертой – значения диаметра расплыва цилиндра 25мм с учетом водоредуцирующего коэффициента.

** Под чертой приведены значения водоизвесткового отношения при диаметре расплыва цилиндра 25 мм.

Установлено, что известково-диатомитовые составы на модифицированном диатомите обладают несколько большим пластифицирующим эффектом по сравнению с контрольным составом (без модификации диатомита). Так, при постоянном диаметре расплыве цилиндра, равном 25 мм, водоизвестковое отношение контрольных составов составляет В/И= 6,66, а с применением модифицированного диатомита – В/И=6,33. Значение водоредуцирующего эффекта при введении добавки Melflux 1641 F в составы на основе модифицирующего диатомита составляет 1,74, а в составы с применением немодифицированного диатомита – 1,7. Очевидно, более высокие пластичные свойства составов связано с гидрофилизацией поверхности модифицированного диатомита.

Анализ данных, приведенных в табл. 2.19, свидетельствует, что наибольший пластифицирующий эффект характерен при введении добавки Melflux1641 F, диаметр расплыва цилиндра при применении добавки Melflux1641 F составляет 35 -37мм. Значение водоредуцирующего эффекта при применении добавок Melflux 1641 F, Кратосол ПФМ, С-3, Melment F 15Si., составляет соответственно 1,7-1,74;1,3-1,32;1,34-1,37;1,5-1,54.

Учитывая незначительную прочность известково-диатомитовых композиций, составляющую $R_{сж} = 1,06-1,8$ МПа, в дальнейшем при разработке рецептуры в состав вводили также цемент в количестве 10 % от массы извести. В работе применяли белый цемент марки 400 Щуровского завода. Добавка цемента вводилась в количестве 10 % от массы извести.

Установлено, что в возрасте 14 ч твердения пластическая прочность состава с добавлением 10 % цемента от массы извести составляет $\tau=0,075$ МПа (рис. 2.22, кривая 1), в то время как известково-диатомитовых составов - $\tau=0,054$ МПа (рис. 2.22, кривая 3). Введение в известковые составы пластифицирующих добавок замедляет процесс твердения. В возрасте 14 ч твердения пластическая прочность состава с добавлением 10 % цемента от массы извести и добавки С-3, составляет 0,05 МПа. Наибольшим пластифицирующим эффектом для известково-диатомитовых составов с добавкой цемента обладают добавки Melflux 1641 F и Melment F

15Si, пластическая прочность составляет соответственно – 0,029МПа (рис. 2.22, кривая 5) и 0,04МПа (рис. 2.22, кривая 4).

Модификация диатомита золев кремниевой кислоты ускоряет твердение известковых составов, пластическая прочность в возрасте 14 ч составляет $\tau=0,06$ МПа (рис. 2.23, кривая 1).

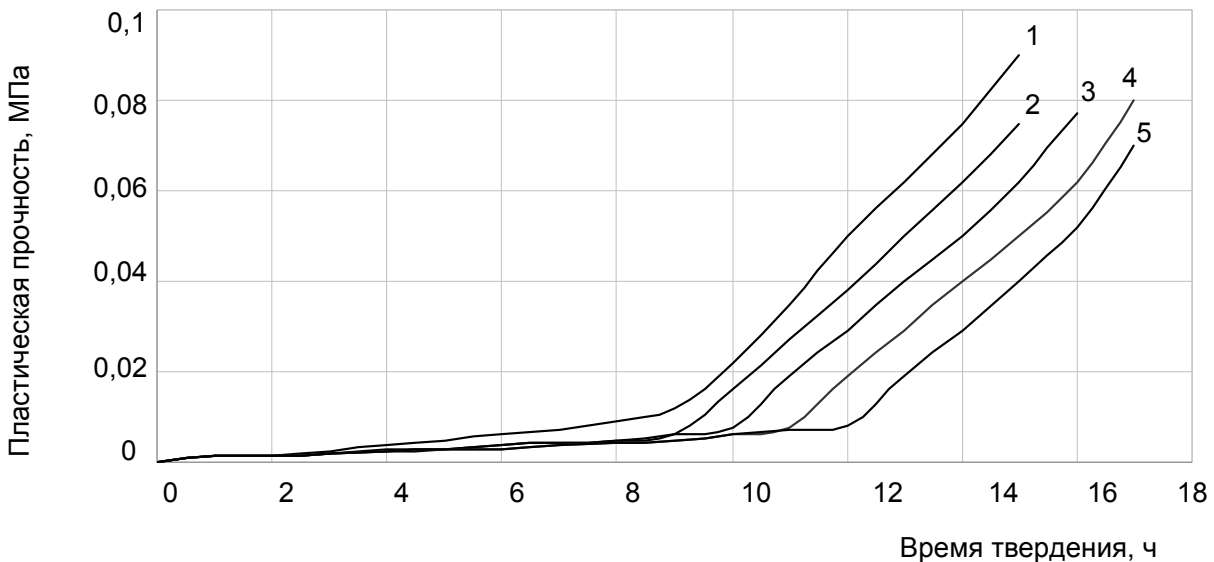


Рис. 2.22. Пластическая прочность известково-диатомитовых составов:
 1 – состав содержит И:Ц:Д=1:0,1:4, диатомит не модифицирован; 2 – состав содержит И:Ц:Д=1:0,1:4, добавку Кратасол ПФМ, диатомит не модифицирован;
 3 – состав содержит И:Ц:Д=1:0,1:4, добавку С-3, диатомит не модифицирован;
 4 – состав содержит И:Ц:Д=1:0,1:4, добавку Melment F 15Si, диатомит не модифицирован;
 5 – состав содержит И:Ц:Д=1:0,1:4, добавку Melflux 1641 F, диатомит не модифицирован

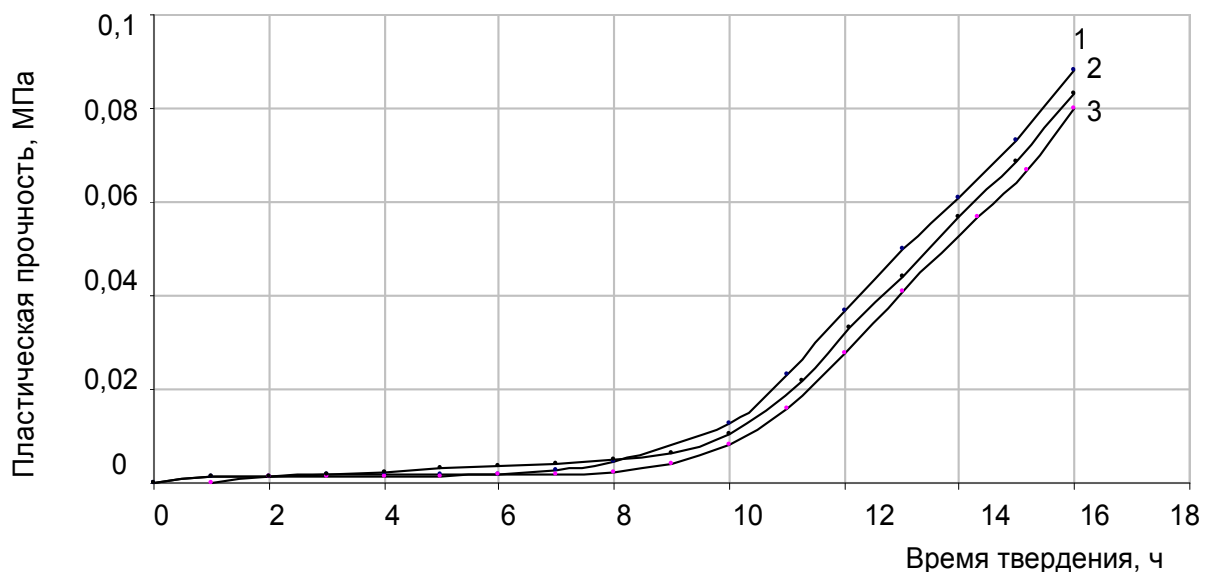


Рис. 2.23. Пластическая прочность известково-диатомитовых составов:
 1 – состав содержит И:Д=1:4, диатомит модифицирован; 2 – состав содержит И:Ц:Д=1:0,1:4, добавку С-3 (диатомит модифицирован); 3 – состав содержит И:Д=1:4, диатомит не модифицирован

Одним из регламентированных нормативными документами свойств сухих строительных смесей, готовых к применению, является водоудерживающая способность, которая должна составлять не менее 95 % [4]. В связи с этим в работе оценивалась водоудерживающая способность известковых композиций. При разработке рецептуры в состав вводились модифицирующие добавки Mecellose FMC 2094 и КМЦ марки 75/400.

В табл. 2.20 приведены значения водоудерживающей способности известково-диатомитовых композиций.

Т а б л и ц а 2.20

Водоудерживающая способность известковых растворных смесей

Состав	Вид добавки	Количество добавки, %, от массы извести	Водоудерживающая способность, %
И:Д=1:4,В/И=6,0	-	-	89,7
И:Д:Ц=1:4:0,1,В/И=6,0	-	-	91
И:Д:Ц=1:4:0,1,В/И=6,0	Mecellose FMC 2094	0,1	97
И:Д:Ц=1:4:0,1,В/И=6,0	КМЦ 75/400	0,1	97
И:МД:Ц=1:4:0,1,В/И=6,0	-	-	92
И:МД:Ц=1:4:0,1,В/И=6,0	С-3	0,7	96

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что известковые составы с добавкой цемента и С-3 в количестве 0,7 % от массы извести обладают достаточной водоудерживающей способностью, составляющей 96 %. В связи с этим отсутствует необходимость введения в рецептуру добавок Mecellose или КМЦ, что приводит к снижению стоимости составов.

Введение добавок в рецептуру смеси позволило регулировать процесс высыхания отделочного слоя. Время высыхания определяли в соответствии с ГОСТ 19007-73*. Метод заключается в определении времени, в течение которого выравнивающий слой превращается в слой с требуемой степенью высыхания. Оценка степени высыхания производилась по семибальной шкале. Метод основан на способности покрытий, в зависимости от степени отверждения, удерживать на своей поверхности стеклянные шарики или бумагу при заданной нагрузке, и заключается в определении времени, в течение которого отделочный слой превращается в слой с требуемой степенью высыхания .

Исследования проводились на поверхности цементно-песчаного раствора. С целью регулирования времени высыхания отделочного слоя в рецептуру смеси вводили добавки С-3, и RHOXIMAT PAV 29. Исследования проводились при водотвердом отношении, равном В/Т=1,1. Экспериментальные данные приведены в табл.2.21.

Установлено, что введение в рецептуру смеси суперпластификатора С-3 в количестве 1,5 % от массы сухих компонентов продлевает время высыхания отделочного слоя до 43 минут. Модификация смеси редиспергируемым сополимерным порошком RHOXIMAT PAV 29 способствовала значительному увеличению пластичности смеси, и как следствие замедлению высыхания отделочного слоя. Так, при содержании редиспергируемой добавки в количестве 0,5 % от массы сухой смеси время высыхания до степени 5 составило 30 минут, а при содержании 3 % – 39 минут.

Т а б л и ц а 2.21

Влияние добавок на степень высыхания
известково-диатомитовых композиций

Вид добавки	Содержание добавки, %	Предельное напряжение сдвига, МПа	Степень высыхания, мин			
			2	3	4	5
-	-	0,0092	14	22	23	28
С-3	0,5	0,0048	15	28	28	36
	1	0,0040	15	29	29	38
	1,5	0,0033	15	30	30	43
RHOXIMAT PAV29	0,5	-	15	23	25	30
	3	-	18	31	33	39

Время высыхания контрольного состава до степени 5 составило 28 минут.

2.4. Эксплуатационные свойства покрытий на основе сухих строительных смесей

2.4.1. Эксплуатационная стойкость покрытий на основе ССС

Проведенные исследования показали, что покрытия на основе диатомита характеризуются склонностью к трещинообразованию. Для оценки трещинообразования исследовали напряженное состояние отделочного покрытия с помощью автоматического измерителя деформаций АИД-4 по следующей методике. На диск из алюминиевой фольги диаметром 120 мм и толщиной 0,015 мм наносили отделочные составы толщиной 2 мм. На свободной стороне диска наклеивался тензодатчик с базой 20 мм, показания которого фиксировались автоматическим измерителем деформаций АИД-4. Величина напряжений определялась по формуле:

$$\sigma_0 = 2 \cdot \frac{(1 - \mu_1) \cdot h_2}{h_1} \cdot E \cdot \varepsilon, \quad (2.10)$$

где μ_1 – коэффициент Пуассона;

h_1 – толщина отделочного слоя, м;

h_2 – толщина подложки, м;
 E – модуль упругости подложки, МПа;
 ε – относительная деформация подложки.

На рис.2.24 приведены кривые изменения внутренних напряжений в процессе отверждения отделочного слоя.

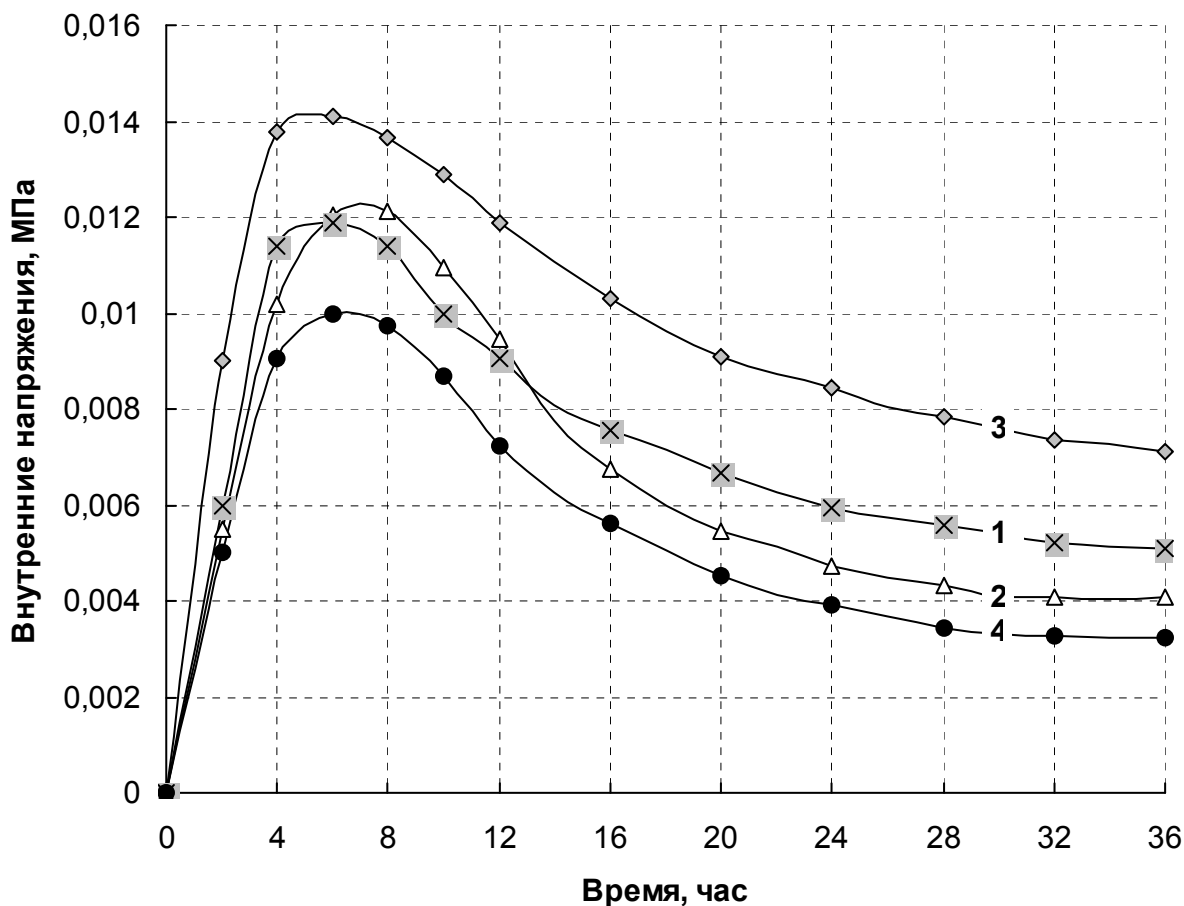


Рис.2.24. Изменение внутренних напряжений в процессе твердения отделочного слоя:
 1 – контрольный состав (известь:диатомит 1:3); 2 – то же, с добавкой С-3;
 3 – то же, диатомит, термически обработанный при температуре $t=700^{\circ}\text{C}$;
 4 – то же + Phoximat PAV 29 в количестве 0,5 % от массы сухой смеси

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что в покрытии на основе термически обработанного диатомита зафиксированы наибольшие значения внутренних напряжений, максимальная величина которых составила 0,014 МПа, в то время как на основе контрольного состава – 0,0118 МПа. Это, очевидно, объясняется тем, что термическая активация диатомита ускоряет процесс раннего структурообразования покрытия и способствует значительному увеличению прочностных характеристик отделочного состава в начальный период твердения и, как следствие, повышению адгезии к основанию.

Установлено, что максимальные значения внутренних напряжений отмечались в промежутке времени 3-4 часа после нанесения составов на

поверхность с последующей релаксацией внутренних напряжений, которые стабилизировались к 28-36 часам.

Использование в составе сухой смеси добавки С-3, способствовало замедлению процесса нарастания внутренних напряжений, наибольшая величина которых зафиксирована в период 6 часов с момента нанесения состава на поверхность и составила 0,012 МПа, что несколько превышает значения контрольного состава. Релаксация внутренних напряжений в таком составе наступила спустя 7 часов отверждения, и остаточные внутренние напряжения равны 0,0042 МПа. Остаточные напряжения контрольного состава – 0,0031 МПа.

В композиции, рецептура которой содержала редиспергируемую добавку (кривая 5) зафиксированы наименьшие внутренние напряжения, максимальные значения которых составили $\sigma_{\max} = 0,095$ МПа. Повышение пластичности состава, содержащего Phoximat PAV 29, способствовало наибольшему развитию релаксационных процессов. Стабилизация внутренних напряжений наступила через 28 часов твердения, остаточные напряжения составили 0,0032 МПа.

Трещиностойкость материала определяли отношением предела прочности на растяжение при изгибе к пределу прочности при сжатии. Для повышения когезионной и адгезионной прочности покрытий на основе ССС в рецептуру вводились добавки Neolith 4400, Neolith 7200, Pulver DM1142P. В табл. 2.22. приведены значения прочности при сжатии известково-диатомитовых композитов при различном содержании добавки Neolith 4400, Neolith 7200, Pulver DM1142P.

Т а б л и ц а 2.22

Прочность при сжатии с применением модифицирующих добавок

Вид добавки *	Содержание добавки, %, от массы сухой смеси	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
		7	14	28
1	2	3	4	5
Neolith 4400	0,025	0,96	1,32	1,76
Neolith 4400	0,05	0,96	1,44	1,8
Neolith 4400	0,15	1,2	1,5	2
Neolith 4400	0,35	1,44	1,68	2,24
Neolith 4400	0,5	1,68	1,92	2,48
Neolith 4400	0,75	1,92	2,04	2,78
Neolith 4400	1	1,9	2,16	2,8
Neolith 7200	0,025	1,68	1,75	2,42
Neolith 7200	0,05	1,7	1,8	2,5
Neolith 7200	0,15	1,8	1,9	2,6
Neolith 7200	0,35	2,04	2,16	2,84
Neolith 7200	0,5	2,16	2,26	2,98
Neolith 7200	0,75	2,28	2,38	3,1

Окончание табл. 2.22

1	2	3	4	5
Neolith 7200	1	2,3	2,4	3,12
Pulver DM1142P	0,05	0,96	1,4	1,78
Pulver DM1142P	0,5	1,32	1,6	2,12
*	-	1,3	1,5	1,8
**	-	3,12	3,36	3,92
**, Neolith 7200	0,75	3,4	3,7	4,1

Примечания:

- * Состав ССС (диатомит:известь:цемент= 4:1:0,1,В/И=6).
- ** Состав ССС (модифицированный диатомит:известь:цемент= 4:1:0,1,В/И=6).

Анализ данных свидетельствует, что наибольшее влияние на показатели прочности при сжатии оказывает добавка Neolith 7200. При содержании добавки 0,75 % от массы сухой смеси прочность при сжатии в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения составляет $R_{сж} = 3,1$ МПа. При увеличении содержания добавки до 1 % увеличение прочности составляет всего лишь 1 %. В связи с этим в дальнейшем содержание добавки составляло 0,75 %. По отношению к контрольному составу применение добавки Neolith 7200 в рецептурах ССС в количестве 0,75 % от сухой смеси увеличивает прочность композита в 1,5 раза.

Для оценки трещиностойкости дополнительно исследовали усадочные деформации в процессе твердения отделочных составов. Измерение усадочных деформаций проводилось на образцах-балочках размерами 4×4×16 см при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $W_{отн} = 50-55\%$. Деформации усадки измеряли с помощью оптического компаратора ИЗВ-2.

Для уменьшения усадочных деформаций покрытий в рецептуру ССС дополнительно вводились добавка Denka SC1 в количестве 1 % от массы вяжущего и в качестве мелкого заполнителя использовали сурский кварцевый песок фракций 0,63-0,315мм и 0,315-0,14мм в соотношении 80:20. Плотность песка составляла $\rho_{нас} = 1527$ кг/м³. Результаты измерения усадочных деформаций приведены в табл. 2.23.

Таблица 2.23

Значения усадочных деформаций

Вид и содержание добавки	Водоизвестковое отношение, В/И	Усадочные деформации, мм/м
- (контрольный состав)*	6	2,30
С-3,(2 %)	5	1,10
Denka SC1 (1 %)	6	0,63
С-3(2 %)+Denka SC1 (1 %)	5	0,42
Neolith 7200 (0,75 %)	6	1,90
Neolith 4400 (0,75 %)	6	2,00
С-3+Neolith 7200(0,75 %)	5	1,00
С-3(2 %)+Denka SC1 (1 %)+ Neolith 7200 (0,75 %)	5	0,35

Примечание.*Состав ССС (модифицированный диатомит:известь:цемент :песок.= 4:1:0,1: 2,5:В/И=6).

Анализ данных, приведенных в табл. 2.23, показал, что образцы с добавкой С-3 показали меньшую усадку по сравнению с контрольными образцами как в начальный период твердения, так и при стабилизации усадочных деформаций. Усадочные деформации контрольного состава в возрасте 28 суток составили $\varepsilon=2,3$ мм/м, в то время как состав, содержащий 2 % С-3, имел усадку $\varepsilon=1,1$ мм/м. Совместное использование добавок С-3, Denka SC1 и Neolith 7200 приводит к значительному снижению усадочных деформаций, составляющих $\varepsilon=0,35$ мм/м.

Дополнительно трещиностойкость покрытий оценивалось по показателю коэффициента трещиностойкости $K_{трещ}$, который определялся как отношение прочности при изгибе к прочности при сжатии $K_{трещ} = \frac{R_{изг}}{R_{сж}}$.

В табл. 2.24 приведены значения коэффициента трещиностойкости $K_{трещ}$.

Т а б л и ц а 2.24

Значения коэффициента трещиностойкости

Вид и содержание добавки(% от массы вяжущего)	Водоизвестковое отношение, В/И	Коэффициент трещиностойкости $K_{трещ}$
-(контрольный состав)*	6	0,16
С-3,(2 %)	5	0,24
Denka(1 %)	6	0,27
С-3(2 %)+Denka SC1 (1 %)	5	0,34
Neolith 7200 (0,75 %)	6	0,25
Neolith 4400 (0,75 %)	6	0,25
С-3+Neolith 7200(0,75 %)	5	0,32
С3(2 %)+Denka SC1 (1 %)+ Neolith 7200(0,75 %)	5	0,44

П р и м е ч а н и е . *Состав ССС (модифицированный диатомит:известь:цемент :песок.= 4:1:0,1: 2,5:В/И=6).

Выявлено, что контрольный состав на основе диатомита характеризуется низким значением коэффициента трещиностойкости, составляющим $K_{трещ} = 0,16$. При введении в рецептуру добавок Denka SC1, Neolith 7200 и С-3 коэффициент трещиностойкости повышается и составляет $K_{трещ} = 0,44$

Одним из важнейших свойств, определяющих эксплуатационную стойкость, является морозостойкость. Оценка морозостойкости отделочного слоя проводилась в соответствии с ГОСТ 10060.1-95. В процессе испытания оценивали визуально качество внешнего вида покрытий в соответствии с ГОСТ 6992-68 «Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости покрытия в атмосферных условиях». За «отказ» принималось состояние покрытия, оцененное III.4 баллами. Такое состояние характеризуется значительным изменением цвета, потерей блеска до 50 %,

значительной белесоватостью, растрескиванием до 25 % поверхности, наличием пузырей до 5 % поверхности, сыпи до 50 %, мелением. В табл. 2.25 приведена оценка качества защитно-декоративного покрытия в процессе испытания на морозостойкость.

Т а б л и ц а 2.25

Оценка качества внешнего вида покрытия в процессе испытаний

Вид и содержание добавки	Количество циклов	Баллы
1	2	3
- (контрольный состав*)	до испытания	V. 8
	1	V. 8
	8	V. 7
	12	V. 6
	14	V. 5
	16	IV. 5
	20	III.4
С-3 (2 %)	до испытания	V. 8
	1	V. 8
	9	V. 7
	14	V. 6
	17	IV. 5
	20	IV. 4
	23	III.4
Denka SC1 (1 %)	до испытания	V. 8
	1	V. 8
	11	V. 7
	17	V. 6
	20	IV. 5
	22	IV. 4
	25	III.4
С-3(2 %)+Denka SC1 (1 %)	до испытания	V. 8
	1	V. 8
	14	V. 7
	20	V. 6
	23	IV. 5
	27	IV. 4
	30	III.4
Neolith 7200 (0,75 %)	до испытания	V. 8
	1	V. 8
	8	V. 7
	12	V. 6
	14	V. 5

Окончание табл. 2.25

1	2	3
	17	IV. 5
	22	III,4
Neolith 4400 (0,75 %)	до испытания	V. 8
	1	V. 8
	8	V. 7
	12	V. 6
	14	V. 5
	17	IV. 5
	22	III.4
	С-3+Neolith 7200 (0,75 %)	до испытания
1		V. 8
11		V.7
17		V. 6
20		IV. 5
22		IV. 4
25		III.4
С3(2 %)+Denka SC1 (1 %)+ Neolith 7200 (0,75 %)		до испытания
	1	V. 8
	14	V. 7
	23	V. 6
	27	IV. 5
	31	IV. 4
	35	III.4

Примечание.*Состав ССС (модифицированный диатомит:известь:цемент песок.= 4:1:0,1: 2,5:В/И=6).

Выявлено, что «отказ» отделочного слоя на основе контрольного состава ССС наступает спустя 20 циклов. Состояние отказа отделочного слоя на основе модифицированного диатомита с добавками С3, Denka, Neolith наступает после 35 циклов испытания.

Известково-диатомитовые композиции являются гидрофильными материалами, поэтому особенности взаимодействия с влагой при пребывании их в воздушно-влажной среде или непосредственном контакте с водой изменяются физико-механические свойства материала.

Для определения сорбции водяного пара фиксировалось увеличение массы образцов известково-диатомитовых составов, предварительно высушенных в сушильном шкафу при температуре $t=105-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, хранящихся в эксикаторах при относительной влажности воздуха 25-96 % и постоянной температуре $t = 20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что при постоянной температуре с увеличением относительной влажности воздуха закономерно возросла сорбционная влажность составов, при этом процесс насыщения образцов влагой описан S-образными изотермами сорбции, характерными для капиллярно-пористых материалов, хорошо смачиваемых водой. Так, например, при относительной влажности воздуха 75 % сорбционное увлажнение контрольных образцов составило 5,4 %. Наибольшее влагосодержание зафиксировано при относительной влажности воздуха 96 % и составило: для контрольного состава $W=7,87$ %; для состава с добавкой С – 3–6,84 %.

В табл. 2.26 приведены значения водопоглощения известково-диатомитового композита с добавкой цемента и модифицирующих добавок.

Т а б л и ц а 2.26

Значения водопоглощения известково-диатомитового композита

Вид и содержание добавки	Водоизвестковое отношение, В/И	Водопоглощение, %
- (контрольный состав)*	6	30
С-3,(2 %)	5	20
Denka SC1 (1 %)	6	22
С-3(2 %)+Denka SC1 (1 %)	5	14
Neolith 7200 (0,75 %)	6	25
Neolith 4400 (0,75 %)	6	27
С-3+Neolith 7200	5	19
С3(2 %)+Denka SC1 (1 %)+ Neolith 7200 (0,75 %)	5	13,8

Примечание.*Состав ССС (диатомит:известь:цемент песок.= 4:1:0,1:2,5:В/И=6).

Анализ данных, приведенных в табл. 2.26, свидетельствует, что совместное применение добавок Neolith 7200, Denka SC1 и С-3 в рецептуре с применением модифицированного диатомита приводит к значительному снижению водопоглощения отделочного слоя до 13,8 %.

В табл. 2.27 приведены значения коэффициента капиллярного водопоглощения, определенного в соответствии с DIN 52617.

Т а б л и ц а 2.27

Значения водопоглощения при капиллярном всасывании (DIN 52617)

Состав	Коэффициент капиллярного водопоглощения, кг/(м ² ч ^{0,5})
1	2
Диатомит: Известь (Д:И=4:1)	0,998
Модифицированный Диатомит: Известь(МД:И=4:1)	0,97
Диатомит: Известь: Цемент (Д:И:Ц=4:1:0,1)	0,96
Модифицированный Диатомит : Известь: Цемент (МД:И:Ц=4:1:0,1)	0,94

Окончание табл. 2.27

1	2
Диатомит : Известь: Цемент: Песок (Д:И:Ц=4:1:0,1:2,5)	0,95
Модифицированный Диатомит: Известь: Цемент: Песок (МД:И:Ц=4:1:0,1:2,5)	0,93
Диатомит: Известь (Д:И=4:1), Neolith 7200 (0,75 %)	0,93
Модифицированный Диатомит: Известь (Д:И=4:1), Neolith 7200 (0,75 %)	0,91

Результаты испытания свидетельствуют, коэффициент капиллярного водопоглощения известково-диатомитовых составов на основе модифицированного диатомита ниже, чем у составов с использованием немодифицированного диатомита. Применение в составах модифицирующих добавок способствует уменьшению коэффициента водопоглощения до 0,91-0,93 кг/(м² ч^{0,5}). В соответствии с DIN 52617 составы на основе модифицированного диатомита являются водоудерживающими.

С целью повышения декоративных свойств и расширения цветовой гаммы отделочных покрытий в рецептуру сухой смеси вводили пигменты. Присутствие в составе пигментов влияет на насыпную плотность, сыпучесть, склонность к агломерации сухих смесей, а так же сказывается на механических характеристиках отделочных составов. В связи с этим нами изучено влияние органических и минеральных пигментов на прочностные характеристики известково-диатомитовых композиций. Общее содержание пигментов в порошкообразных красках колеблется в широких пределах в зависимости от цвета и назначения краски, поэтому количество вводимых пигментов варьировалось в пределах от 0,5 до 10 % от массы сухих компонентов смеси. В табл. 2.28 представлены экспериментальные значения прочности при сжатии в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения известково-диатомитовых образцов, наполненных различными пигментами.

Согласно экспериментальным данным, с увеличением содержания в сухой смеси органических пигментов наблюдалось снижение прочностных характеристик отделочных составов. Так, например, прочность при сжатии образцов, наполненных пигментом голубым фталоцианиновым, составила при содержании пигмента в количестве 0,5 % от массы сухих компонентов – 1,89 МПа, при содержании 2 % пигмента – 1,8 МПа, при содержании 5 % пигмента – 1,6 МПа. Увеличение содержания пигмента в смеси до 10 % от массы сухих компонентов привело к наиболее значительному снижению прочности при сжатии – до 1,4 МПа. Прочность при сжатии контрольного состава – $R_{сж}=1,9$ МПа. Наибольшее снижение прочности при сжатии наблюдалось при введении в рецептуру смеси пигмента красного Ж.

Т а б л и ц а 2.28

Влияние пигментов на прочностные характеристики
известково-диатомитовых композиций

Органические пигменты		Прочность при сжатии, МПа	Минеральные пигменты		Прочность при сжатии, МПа
Вид пигмента	Содержание пигмента, %		Вид пигмента	Содержание пигмента	
–	–	1,9	–	–	1,9
Голубой фталоцианиновый	0,5	1,89	Желтый железокислый	2	2,07
	2	1,8		5	2,23
	5	1,6		10	2,31
	10	1,4	Красный железокислый	2	2,06
Желтый светопрочный МБ	0,5	1,97		5	1,96
	2	1,8	10	1,8	
	5	1,66	Оранжевый железокислый	2	2,19
	10	1,5		5	2,35
Крон оранжевый	0,5	2,05	10	2,7	
	2	1,81	Керновый голубой	2	1,99
	5	1,68		5	2,13
	10	1,3		10	2,5
Зеленый О	0,5	1,87	Керновый зеленый	2	1,97
	2	1,76		5	2,29
	5	1,65		10	2,7
	10	1,56			
Красный Ж	0,5	1,4			
	2	1,21			
	5	1,12			
	10	1,03			

При содержании, данного пигмента в количестве 0,5 % прочность при сжатии образцов составила – 1,4 МПа, а при содержании пигментов в количестве соответственно 2 %, 5 % и 10 % соответственно 1,21, 1,12, и 1,03 МПа. Введение в рецептуру смеси пигментов желтого светопрочного МБ и крона оранжевого при небольшом содержании (до 0,5 %) способствовало возрастанию прочности при сжатии. Однако дальнейшее увеличение количества пигмента в смеси привело к снижению прочностных характеристик исследуемых образцов.

Введение в известково-диатомитовые сухие смеси минеральных пигментов вызывает увеличение прочности при сжатии, за исключением красного железокислого пигмента. Первоначально при введении данного пигмента в количестве 2 % наблюдался рост прочности составов ($R_{сж.} = 2,06$ МПа). Последующее увеличение процентного содержания пигмента в смеси вызвало снижение прочности при сжатии до 1,8 МПа.

В табл. 2.29-2.31 представлены значения свойств известково-диатомитовых покрытий с применением различных органических пигментов.

Т а б л и ц а 2.29

Свойства покрытий на основе ССС с применением пигмента Yellow 1

Содержание пигмента, %, от массы сухих компонентов	Прочность $R_{сж}$, МПа	Морозостойкость, циклы	Водостойкость (коэффициент размягчения)	Водопоглощение, %
1	2,7	35	0,58	14
2	2,6	35	0,58	14
5	2,5	35	0,55	14,5

Т а б л и ц а 2.30

Свойства покрытий на основе ССС с применением пигмента Blue 15:3

Содержание пигмента, %, от массы сухих компонентов	Прочность $R_{сж}$, МПа	Морозостойкость, циклы	Водостойкость (коэффициент размягчения)	Водопоглощение, %
1	2,7	35	0,58	14
2	2,6	35	0,58	14
5	2,5	35	0,55	14,5

Т а б л и ц а 2.31

Свойства покрытий на основе ССС с применением пигмента Brown3 (коричневый)

Содержание пигмента, %, от массы сухих компонентов	Прочность $R_{сж}$, МПа	Морозостойкость, циклы	Водостойкость (коэффициент размягчения)	Водопоглощение, %
1	2,6	35	0,58	14
2	2,5	35	0,58	14
5	2,4	35	0,56	14

Согласно экспериментальным данным, с увеличением содержания в сухой смеси органических пигментов наблюдалось снижение прочностных характеристик отделочных составов. Так, например, прочность при сжатии образцов с использованием пигмента Blue 15:3 составила при содержании пигмента в количестве 1 % от массы сухих компонентов – 2,7 МПа, при содержании в количестве 2 % – 2,6 МПа, при содержании в количестве 5 % – 2,5 МПа. Наибольшее снижение прочности при сжатии наблюдалось при введении в рецептуру смеси пигмента Brown 3 коричневого. При содержании данного пигмента в количестве 1 % прочность при сжатии образцов

составила – 2,6МПа, а при содержании пигментов в количестве соответственно 2 %, 5 % соответственно 2,5 МПа, 2,4 МПа. Исходя из экспериментальных данных ,добавка пигмента в разработанную рецептуру ССС составляет 1 %.

В соответствии с нормативными требованиями адгезия отделочных составов должна составлять не менее 0,4 МПа. Для оценки адгезионной прочности разработанных отделочных составов применяли метод отрыва штампа (нормальный отрыв) по ГОСТ 15140-78*.

Анализ экспериментальных данных (табл. 2.32) показал, что контрольный состав(модифицированный диатомит:известь:цемент: песок= 4:1:0,1: 2,5:В/И=6) характеризовался низкими значениями адгезионной прочности, равными $R_{сц}=0,2$ МПа.

Т а б л и ц а 2.32

Вид добавки	Водоизвестковое отношение, В/И	Адгезия, МПа
- (контрольный состав*)	6	0,2
С-3,(2 %)	5	0,3
Denka(1 %)	6	0,35
С-3(2 %)+Denka SC1 (1 %)	5	0,6
Neolith 7200 (0,75 %)	6	0,25
Neolith 4400 (0,75 %)	6	0,25
С-3+Neolith 7200(0,75 %)	5	0,45
С3(2 %)+Denka SC1 (1 %)+ Neolith 7200(0,75 %)	5	0,8

П р и м е ч а н и е . *Состав ССС (модифицированный диатомит:известь:цемент :песок= 4:1:0,1: 2,5:В/И=6)

Присутствие полимерных добавок в составе сухих смесей позволяет значительно повысить клеящую способность и улучшить когезионно-адгезионное взаимодействие состава с основанием. Наибольшая прочность сцепления, составляющая 0,8 МПа, наблюдалась при введении в рецептуру добавок С3, Denka SC1, Neolith 7200. Прочность сцепления отделочного состава с добавкой С-3+Neolith 7200 несколько меньше и составляет 0,45 МПа.

2.4.2. Оценка тепловлажностного состояния ограждающих конструкций при наличии отделочного слоя

Для оценки влияния штукатурного слоя на основе разработанной ССС на изменение теплового и влажностного режима ограждающих конструкций зданий был выполнен теплотехнический расчет стены, конструктивное решение которой приведено на рис. 2.25. В качестве наружных климатических параметров для расчетов были выбраны по карте климатического

районирования (СНиП 23-01) города, находящиеся в различных климатических условиях и зонах влажности [89,91]: г.г. Москва, Якутск, Пенза.

В качестве теплоизоляционного слоя в работе приняты:

– плиты из пеностекла плотностью 260кг/м^3 и коэффициентом теплопроводности $0,098\text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$;

– плиты из пенополистирола плотностью $\rho=100\text{кг/м}^3$ и коэффициентом теплопроводности $0,041\text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$;

– плиты из стеклянного штапельного волокна на синтетическом связующем плотностью $\rho=60\text{кг/м}^3$ и коэффициентом теплопроводности $0,06\text{Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$.

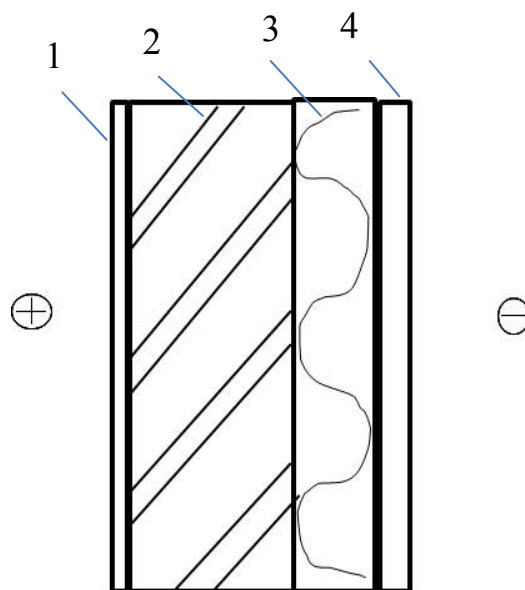


Рис. 2.25. Конструктивное решение стены:

1 – штукатурка; 2 – кирпичная кладка из сплошного кирпича силикатного (ГОСТ 379) на цементно-песчаном растворе, $\rho=1800\text{кг/м}^3$; 3 – утеплитель; 4 – многослойная штукатурка;

При расчетах рассматривалось три варианта отделки:

1 – внутренняя и наружная поверхности конструкции стены отделаны цементно-песчаным раствором плотностью $\rho=1800\text{кг/м}^3$;

2 – внутренняя поверхность конструкции отделана цементно-песчаным раствором плотностью $\rho=1800\text{ кг/м}^3$, наружная поверхность конструкции стены отделана штукатуркой на основе известково-диатомитового состава плотностью 840 кг/м^3

3 – внутренняя и наружная поверхности конструкции отделаны штукатуркой на основе известково-диатомитового состава плотностью 840 кг/м^3 .

СП 23-101 и СНиП 23-02 [221,223] рекомендует использовать в расчетах приведенное сопротивление теплопередаче R_o^r , $\text{м}^2\cdot^{\circ}\text{C/Вт}$, для наружных стен фасада здания либо для одного промежуточного этажа с учетом откосов проемов. Для этого вводится коэффициент теплотехнической

однородности γ , величина которого для стен жилых зданий из кирпича должна быть не менее 0,74 при толщине стены 510 мм.

При расчете параметры воздуха внутри помещений были выбраны из условий комфортности внутри здания в зависимости от его назначения. Оптимальная температура воздуха внутри помещений жилых и общественных зданий для холодного периода года составляла $t_{\text{int}} = (20 + 2)^\circ\text{C}$, а относительная влажность воздуха – $\phi_{\text{int}} = (55 + 5) \%$ [221].

Задача состояла в нахождении $R_o^r = R_o \cdot r$ и сравнении полученной величины с R_{reg} для принятых городов, при этом должно выполняться условие

$$R_o r \geq R_{\text{reg}}, \quad (2.11)$$

где R_{reg} – нормируемое сопротивление теплопередачи $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$;

R_o – сопротивление теплопередаче R_o^r , $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$;

r – коэффициент теплотехнической однородности,

а также условие

$$\Delta t_o = \frac{n(t_{\text{int}} - t_{\text{ext}})}{R_o \lambda_{\text{int}}} < 4^\circ\text{C} = \Delta t_n, \quad (2.12)$$

где t_{ext} – средняя температура наружного воздуха, $^\circ\text{C}$, (СНиП 23-01);

t_{int} – расчетная средняя температура внутреннего воздуха здания, равная 20°C .

Выполнение условий (2.11) и (2.12) обеспечивает ограничение температуры и недопущение конденсации влаги на внутренней поверхности ограждающей конструкции.

Нормируемое значение R_{reg} , определяли по [223], используя формулу

$$R_{\text{reg}} = aD_d + b, \quad (2.13)$$

где a, b – коэффициенты;

D_d – градусо-сутки отопительного периода, определяемые по формуле

$$D_d = (t_{\text{int}} - t_{\text{ext}})z_{ht}; \quad (2.14)$$

здесь t_{int} – расчетная средняя температура внутреннего воздуха здания, равная 20°C ;

t_{ext} – средняя температура наружного воздуха, $^\circ\text{C}$, (СНиП 23-01);

Z_{ht} – продолжительность отопительного периода, сут, (СНиП 23-01).

Сопротивление теплопередачи многослойной ограждающей конструкции с последовательно расположенными однородными слоями R_o определяли по формуле

$$R_o = \frac{1}{\alpha_{\text{int}}} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_{\text{ext}}}, \quad (2.15)$$

где α_{int} – коэффициент теплоотдачи внутренней поверхности ограждающих конструкций, принимаемый по СНиП 23-02 и равный $8,7 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$;

δ_i – толщина i -того слоя, м;

λ_i – расчетный коэффициент теплопроводности материала i -го слоя, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$, принимаемый в зависимости от условий эксплуатации А или Б;

α_{ext} – коэффициент теплоотдачи наружной поверхности ограждающей конструкции для условий холодного периода года, принимаемый по СНиП 23-02 и равный $23 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$.

Требуемая толщина плит утеплителя определялась с учетом коэффициента теплотехнической однородности по формуле

$$\delta_{\text{ут}} = \left(\frac{R_{\text{рег}}}{r} - \left(\frac{1}{\alpha_{\text{int}}} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_{\text{ext}}} \right) \right) \lambda_{\text{ут}}, \quad (2.16)$$

где δ_i, λ_i – толщина и коэффициент теплопроводности слоев ограждающей конструкции соответственно, исключая слой утеплителя, м;

$\delta_{\text{ут}}, \lambda_{\text{ут}}$ – толщина и коэффициент теплопроводности утеплителя, м.

Расчетами установлено, что толщины плит утеплителей применительно к условиям г. Пензы составляют:

– на основе пенополистирола – $0,09 \text{ м}$;

– на основе стеклянного штапельного волокна на синтетическом связующем – $0,132 \text{ м}$;

– на основе пеностекла – $0,215 \text{ м}$.

Для проверки наличия зоны конденсации внутри стены различного конструктивного решения было определено ее сопротивление паропрооницанию R_{vp} по формуле

$$R_{\text{vp}} = R_{\text{в.п}} + \sum \frac{\delta_i}{\mu_i} + R_{\text{н.п}}, \quad (2.17)$$

где $R_{\text{в.п}}$ – сопротивление влагообмену у внутренней поверхности ограждения, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}/\text{мг}$;

δ_i – толщина i -го слоя ограждающей конструкции, м;

μ_i – расчетный коэффициент паропрооницаемости материала слоя

ограждающей конструкции, $\text{м}^2/(\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{Па})$, принимаемый по [220, 235];

$R_{\text{н.п}}$ – сопротивление влагообмену у наружной поверхности ограждения, $\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}/\text{мг}$.

Поскольку величина сопротивления влагообмену у внутренней поверхности ограждения $R_{\text{в.п}}$, $\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}/\text{мг}$, значительно меньше сопротивления паропрооницанию отдельных слоев ограждения, для практических расчетов принимали следующие значения этих сопротивлений [4]:

– у внутренней поверхности ограждения $R_{\text{в.п}} = 0,027 \text{ м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}/\text{мг}$;

– у наружной поверхности ограждения $R_{\text{н.п}} = 0,013 \text{ м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}/\text{мг}$.

Были определены парциальное давление водяного пара внутри и снаружи стены по формуле и данным, приведенным в [223, 235].

$$\tau_i = t_{\text{в}} - \frac{t_{\text{в}} - t_{\text{н}}}{R_0} (R_{\text{в}} + \sum_{n-1} R), \quad (2.18)$$

$$e_i = e_{\text{в}} - \frac{e_{\text{в}} - e_{\text{н}}}{R_{\text{о.п}}} \sum_{n-1} R_{\text{п}} \quad (2.19)$$

При расчетах влажностного режима стеновой конструкции за наружную температуру воздуха принимали среднемесячную температуру января, а также температуру наиболее холодной пятидневки с обеспеченностью 0,92.

Для определения температуры τ_i , максимальное парциальное давление водяного пара E_i и действительные парциальные давления e_i водяного пара на границах слоев конструкции стены была разработана компьютерная программа. Результаты расчета сведены в табл. 2.33.

При сравнении величин максимального парциального давления E_i водяного пара и величин действительного парциального давления e_i водяного пара на соответствующих границах слоев для всех вариантов отделки конструкции кирпичной стены с применением разработанных составов на основе модифицированного диатомита для г. Пензы видно, что все величины e_i ниже величин E_i , что указывает на отсутствие возможной конденсации.

Таблица 2.33
Распределение температуры и упругости водяного пара в конструкции для условий г. Пензы

Тип конструкции	Вариант отделки	Вид утеплителя	Номера границ слоев	Температура на границе слоев, °С	Упругость водяного пара на границе слоев	Максимальная упругость водяного пара на границе слоев	
1 Рис.2.25	2	3 Плиты из стеклянного штапельного волокна на синтетическом связующем	4	5	6	7	
	1		0-1	18,7	1402	2156	
			1-2	18,6	1366	2142	
			2-3	11,2	345	1331	
			3-4	-11,4	231	229	
		5	-11,7	170	223		
	2	0-1	18,8	1402	2169		
		1-2	18,6	1366	2142		
		2-3	11,5	333	1355		
		3-4	-10,3	217	251		
		5	-11,7	170	223		
	3	0-1	18,8	1402	2169		
		1-2	18,1	1381	2077		
		2-3	11,1	289	1321		
		3-4	-10,3	204	251		
		5	-11,8	170	221		
	1	1	Плиты из пенополистирола	0-1	18,4	1402	2115
				1-2	18,2	1364	2089
				2-3	9,0	282	1148
				3-4	-11,3	235	229
				5	-11,6	170	225
		2		0-1	18,5	1402	2129
				1-2	18,3	1363	2102
				2-3	9,5	268	1188
				3-4	-9,8	220	264
5				-11,6	170	225	

Окончание табл. 2.33

1	2	3	4	5	6	7	
	3		0-1	18,9	1402	2182	
			1-2	18,2	1380	2089	
			2-3	11,5	240	1355	
			3-4	-10,4	206	251	
			5	-11,8	170	221	
	1		Плиты из пеностекла	0-1	19,2	1402	2225
				1-2	19,1	1392	2210
				2-3	14,1	976	1609
				3-4	-11,7	187	223
				5	-11,9	170	217
	2			0-1	19,2	1402	2225
				1-2	19,1	1392	2210
				2-3	14,3	975	1629
				3-4	-10,9	183	237
				5	-11,9	170	217
3			0-1	18,8	1402	2169	
			1-2	18,0	1394	2064	
			2-3	10,8	976	1295	
			3-4	-10,2	183	255	
			5	-11,7	170	223	

Таблица 2.34

Распределение температуры и упругости водяного пара в конструкции для условий г. Москва

Тип конструкции	Вариант отделки	Вид утеплителя	Номера границ слоев	Температура на границе слоев, °С	Упругость водяного пара на границе слоев	Максимальная упругость водяного пара на границе слоев
1	2	3	4	5	6	7
Рис.2.25	1	Плиты из стеклянного штапельного волокна на синтетическом связующем	0-1	18,9	1402	2182
			1-2	18,8	1377	2169
			2-3	12,4	333	1440
			3-4	-9,5	247	268
			5	-9,8	204	264
	2	0-1	18,9	1402	2182	
		1-2	18,8	1376	2169	
		2-3	12,7	323	1468	
		3-4	-8,5	237	296	
		5	-9,8	204	264	
	3	0-1	18,9	1402	2182	
		1-2	18,3	1382	2102	
		2-3	12,1	326	1412	
		3-4	-8,5	238	296	
		5	-9,8	204	264	
1	0-1	Плиты из пенополистирола	0-1	19,0	1402	2197
	1-2	18,9	1382	2182		
	2-3	13,2	556	1517		
	3-4	-9,6	238	268		
	5	-9,8	204	264		

Окончание табл. 2.34

1	2	3	4	5	6	7	
	2		0-1	19,0	1402	2197	
	2		1-2	18,9	1382	2182	
			2-3	13,4	550	1537	
			3-4	-8,7	230	293	
	3		5	-9,8	204	264	
			0-1	19,1	1402	2210	
			1-2	18,5	1381	2129	
			2-3	13,1	280	1508	
			3-4	-8,7	239	293	
			5	-9,9	204	260	
	1		0-1	18,9	1402	2182	
		Плиты из пеностекла	1-2	18,8	1393	2169	
			2-3	12,3	1025	1431	
			3-4	-9,5	219	268	
			5	-9,8	204	264	
	2			0-1	18,9	1402	2182
				1-2	18,8	1393	2169
				2-3	12,5	1024	1449
				3-4	-8,5	216	296
				5	-9,8	204	264
	3			0-1	19,0	1402	2197
			1-2	18,3	1395	2102	
			2-3	12,3	1031	1431	
			3-4	-8,6	216	293	
			5	-9,8	204	264	

Т а б л и ц а 2.35
Распределение температуры и упругости водяного пара в конструкции для условий г. Якутска

Тип конструкции	Вариант отделки	Вид утеплителя	Номера границ слоев	Температура на границе слоев	Упругость водяного пара на границе слоев	Максимальная упругость водяного пара на границе слоев
Рис.2.25	1	3 Плиты из стеклянного штапельного волокна на синтетическом связующем	4	5	6	7
	2		0-1	18,5	1402	2129
			1-2	18,3	1374	2102
			2-3	9,3	220	1172
			3-4	-41,7	55	9,1
		5	-42,0	7	9	
	3	0-1	18,5	1402	2129	
		1-2	18,3	1374	2102	
		2-3	9,5	211	1188	
		3-4	-40,2	44	11,8	
		5	-42,0	7	9	
	1	Плиты из пенополистирола	0-1	18,5	1402	2129
			1-2	17,6	1379	2012
			2-3	8,9	211	1140
			3-4	-40,2	45	11,8
5			-42,0	7	9	
		0-1	18,5	1402	2129	
		1-2	18,4	1381	2115	
		2-3	9,8	537	1212	
		3-4	-41,7	42	9,1	
		5	-42,1	7	9,1	

Окончание табл. 2.35

1	2	3	4	5	6	7
	2		0-1	18,4	1402	2115
	2		1-2	18,3	1395	2102
			2-3	9,1	1089	1156
			3-4	-40,1	17	11,9
			5	-42,0	7	9
	3		0-1	18,6	1402	2142
			1-2	17,7	1385	2025
			2-3	9,5	533	119
			3-4	-40,4	34	11,6
			5	-42,1	7	9,1
	1		0-1	18,4	1402	2115
			1-2	18,2	1395	2089
			2-3	8,9	1090	1140
			3-4	-41,6	20	9,2
			5	-42,0	7	9
	2		0-1	18,4	1402	2115
			1-2	18,3	1395	2102
			2-3	9,1	1089	1156
			3-4	-40,1	17	11,9
			5	-42,0	7	9
	3		0-1	18,5	1402	2129
			1-2	17,5	1396	2000
			2-3	8,5	1090	1109
			3-4	-40,2	17	11,8
			5	-42,0	7	9
		Плиты из пеностекла				

Результаты выполненных расчетов показывают, что для условий г. Пензы для всех видов утеплителей и при оштукатуривании внешней и внутренней поверхности стены цементно-песчаным раствором плотностью $\rho=1800\text{кг/м}^3$ возможна конденсация влаги в толще утеплителя. При применении предлагаемой известково-диатомитовой штукатурки конденсация влаги отсутствует. Для условий г. Якутска конденсация влаги наблюдается для всех рассматриваемых случаев.

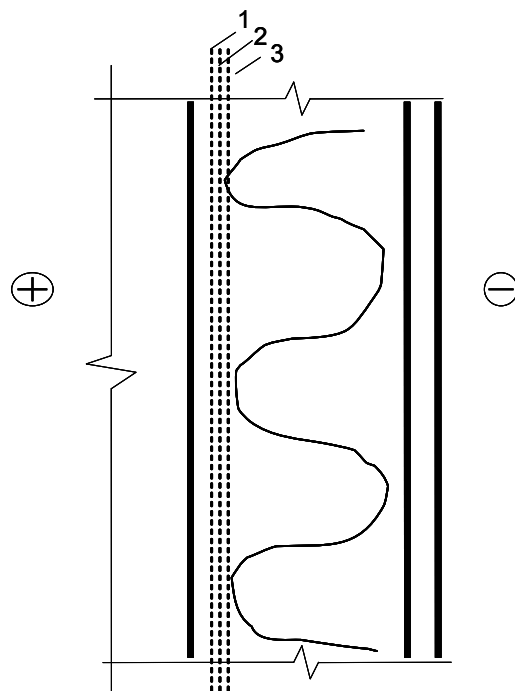


Рис.2.26. Распределение нулевой изотермы по сечению конструкции:
 1 – конструкция отделана с двух сторон цементно-песчаной штукатуркой;
 2 – конструкция отделана с внутренней стороны цементно-песчаной штукатуркой, с наружной стороны известково-диатомитовой;
 3 – конструкция отделана с двух сторон известково-диатомитовой штукатуркой

Установлено, что при применении в качестве штукатурки разработанного известково-диатомитового состава наблюдается смещение нулевой изотермы в сторону пониженных температур (рис.2.26). В табл. 2.36 приведены значения границы нулевой изотермы в теплоизоляционном слое для условий г. Пензы по данным наиболее холодной пятидневки и среднемесячной температуры января.

Установлено, что при отделке конструкции с внешней и внутренней стороны штукатуркой на основе разработанного известково-диатомитового состава наблюдается смещение нулевой изотермы на 4-7 мм (утеплитель – плиты из пенополистирола) и 5-9 мм (утеплитель – плиты из пеностекла) в сторону пониженных температур по сравнению с применением штукатурки на основе цементно-песчаного раствора.

Т а б л и ц а 2.36

Положение нулевой изотермы в сечении конструкции для условий г. Пензы

Варианты отделки	Расстояние от границы утеплителя до нулевой изотермы, м	
	По данным наиболее холодной пятидневки	По данным среднемесячной температуры в январе
Утеплитель – плиты из пенополистирола		
1	0,012	0,042
2	0,015	0,045
3	0,016	0,049
Утеплитель – плиты из пеностеклокерамики		
1	0,060	0,118
2	0,061	0,125
3	0,065	0,127

Смещение нулевой изотермы при применении предлагаемого известково-диатомитового состава свидетельствует о том, что высыхание конструкции будет идти интенсивнее. Результаты расчета показывают, что при отделке конструкции с двух сторон штукатуркой на основе известково-диатомитового состава линия пересечения E и e наблюдается в толще теплоизоляционного слоя на расстоянии 0,088 м, а при применении цементно-песчаного раствора – на расстоянии 0,085 м.

В табл.2.37 приведены свойства покрытий на основе предлагаемой ССС.

Т а б л и ц а 2.37

Технологические и эксплуатационные свойства отделочного состава

Наименование показателя	Величина показателя отделочного состава
Адгезионная прочность R_a , МПа	0,4...0,8
Жизнеспособность, час	
– при хранении в открытых ёмкостях	8...10
– при хранении в закрытых ёмкостях	40...48
Время высыхания при 20 ⁰ С до степени «5», мин	не более 60
Водоудерживающая способность, %	95-96
Рекомендуемая толщина одного слоя, мм	до 5
Расход отделочного состава при нанесении в 1 слой, кг/м ²	0,4...0,6
Удобоукладываемость	хорошая
Наличие трещин вследствие усадки	нет
Морозостойкость, циклы	35
Водостойкость, коэффициент размягчения	0,6
Усадочные деформации, мм/м	0,35

3. СУХИЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

3.1. Тонкодисперсные наполнители на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей

Повышение водостойкости известковых композиций можно путем применения тонкомолотых наполнителей на основе силикатов кальция. За последние годы вырос интерес исследователей и практиков к применению волластонита как наполнителю композитов различного назначения [57], в том числе ССС.

Область применения и потребность в России волластонита отображена на рис. 3.1.

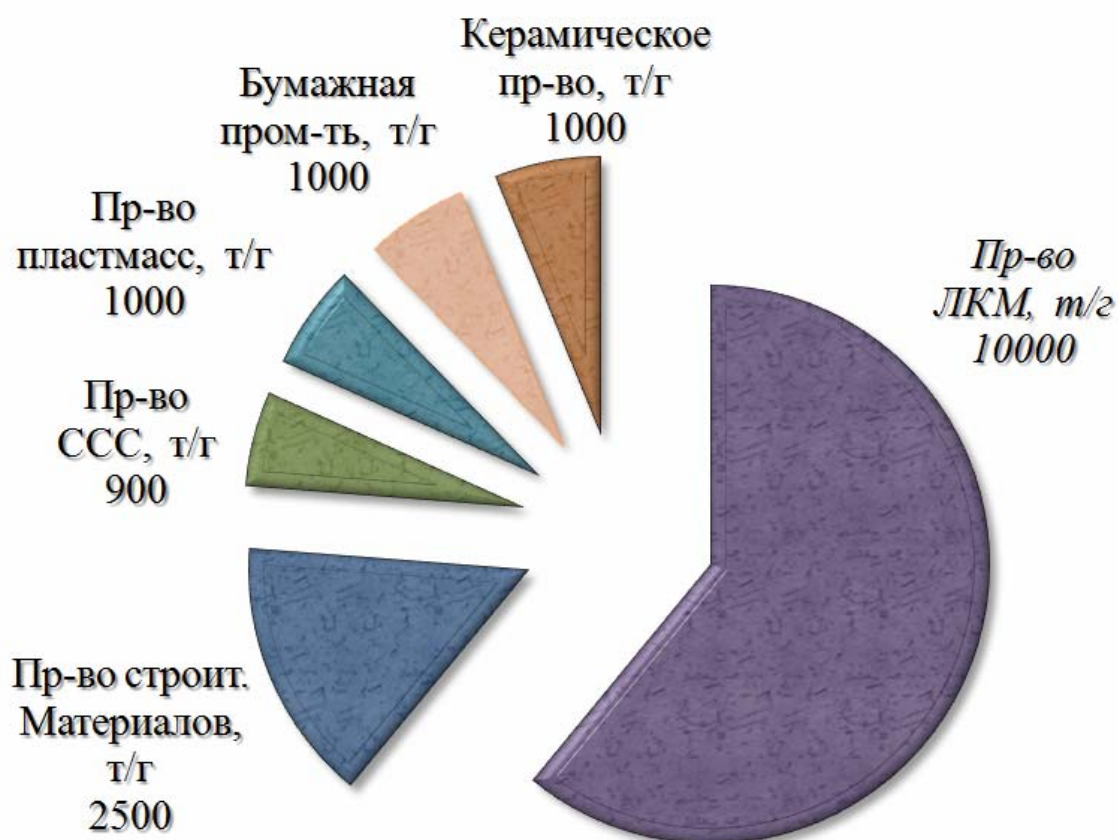


Рис. 3.1. Область применения и потребность в России

Потребность в волластоните составляет 16400 тонн в год. На производство сухих строительных смесей приходится 900 т/Г.

Микроармирующие свойства волластонита в сочетании с комплексом других уникальных особенностей этого материала, обеспечивающие безупрочность изготавливаемых с его применением композитов, могут

оказаться особенно востребованными при производстве ССС различного назначения, при твердении которых проблема деформации стоит особенно остро. Кристаллы волластонита, имеющие игольчатую форму с плоскостями, образуют вокруг себя ассоциаты, составляющие матрицу основного состава ССС. Степень подвижности их друг относительно друга снижается, поэтому резко уменьшаются процессы усадки, например, при сушке и эксплуатации этих материалов [155, 227]. В настоящее время с применением волластонита разработан ряд рецептур сухих смесей, предназначенных для ремонта и отделки любых помещений. В среднем содержание добавки волластонита в рецептурах ССС составляет около 5-10 % от их веса, варьируясь в некоторых пределах в зависимости от назначения и вида материала. В затворенном виде они весьма пластичны, легко наносятся и имеют хорошую адгезию к различным поверхностям. Волластонит повышает водоудерживающую способность затворенных смесей, усиливает их структурообразование и уменьшает, а в ряде случаев полностью ликвидирует усадку при твердении. Волластонитсодержащие сухие смеси рекомендуются для ремонтных и отделочных работ по любым основаниям: бетону, кирпичу, штукатурке, гипсокартону, асбестоцементу и т.д.

Орлова Н.А., Белоусов А.М. [178] отмечают, что применение воксил 100 в качестве добавки модифицированного ровнителя для пола приводит к снижению усадки и незначительному увеличению прочности при изгибе.

Однако, месторождения минерального сырья, содержащего силикаты кальция (волластонита) в России ограничены, т.е. не могут обеспечить поставку на рынок достаточного количества волластонита удовлетворительного качества. Применение волластонита в ССС хоть и приводит к снижению усадки и повышению водоудерживающей способности, но прочность композитов повышает незначительно и не обеспечивает достаточной водостойкости известковых смесей.

В настоящее время наполнители – синтетический силикат кальция (волластонит), аморфный и кристаллический гидросиликат кальция (ксонотлит) можно промышленно производить из фосфогипса (крупнотоннажного отхода химических предприятий) с использованием технологии низкотемпературного гидротермального синтеза, который осуществляется при температуре менее 100°C и атмосферном давлении. Сушка и кристаллизация полученного продукта осуществляется при температуре 1150°C [227].

По результатам предварительного поиска и отбора информации по вопросам, касающихся разработки и создания строительных композитов с использованием высокодисперсных наноразмерных наполнителей, проводимого в период с 1992 года по 2011 год, всего было отобрано 73 патента на изобретения, содержащих сведения о наполнителях и композициях на их основе.

Как видно из рис. 3.2, особый интерес к использованию высокодисперсных (наноразмерных) наполнителей при получении строительных композитов проявился в начале 90-х годов XX века. Основную часть этих публикаций составляли патенты на вяжущие, сухие строительные смеси и смеси бетонные, изготовленные с использованием высокодисперсных наполнителей, в том числе и нанометрового диапазона. Интерес к таким исследованиям вызван необходимостью повышения качества строительных композитов различного назначения с учетом передового опыта в области строительного материаловедения. В конце 90-х годов наблюдается снижение интереса исследователей к указанной проблематике, что может иметь как очевидные объективные и субъективные причины, в том числе исторические. В период с 2001 по 2011 год были опубликовано 45 патентов, что свидетельствует о возобновлении исследований в области создания эффективных сухих строительных смесей с высокодисперсными наполнителями.

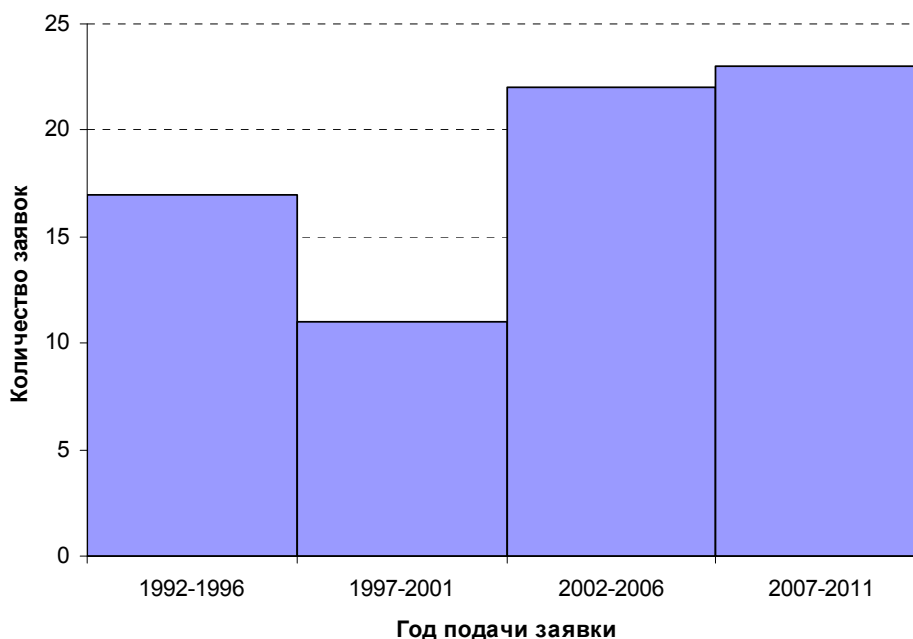


Рис. 3.2. Динамика подачи заявок по высокодисперсным наполнителям и композитам на их основе

Анализ репрезентативной выборки патентов свидетельствует о том, что количество действующих патентов составляет 56,16 % (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Статус авторских свидетельств и патентов, посвященным высокодисперсным наполнителям и композитам на их основе

В работах [1, 2, 4, 5, 53] описаны способы и составы шихт для синтеза волластонита. Недостатками способов получения волластонита являются высокие энергозатраты, многоступенчатость при производстве, небольшой выход целевого продукта, использование токсичных минерализаторов.

Представляет интерес применение в ССС гидросиликатов кальция, активно взаимодействующих с известью. В патенте РФ № 2134246 описан способ приготовления вяжущих материалов на основе силикатов для строительства, нефтедобычи, в качестве сырья для получения коллоидного кремнезема и в других областях. Способ предусматривает: измельчение силикат-глыбы в присутствии воды или водяного пара; сушка и измельчение – при температуре 60-95°C; измельчение в присутствии воды или водяного пара в количестве 20-30 %; измельчение в присутствии оксиэтилированного продукта в количестве 0,01-0,35 % от массы силикат-глыбы. Недостаток указанного способа – длительность производственного цикла и значительные энергетические затраты.

Известен способ получения порошков гидратированных щелочных силикатов, растворимых при обычных условиях путем гидратации гранулята силикат глыбы в автоклаве до молярного соотношения $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0,7 : 2,0$ и последующего обезвоживания раствора в сушилке теплоносителем при температурах 40-100°C с остаточным содержанием гидратной воды в порошке 15-25 мас. % [6]. Недостатком указанного способа является необходимость дополнительных затрат на очистку теплоносителя и удаление избыточной влаги.

В большинстве случаев синтетические силикаты получают осаждением из водных растворов силикатов натрия ионным обменом с катионами, образующими нерастворимые силикаты, такими как кальций.

В патенте РФ № 2133218 описан способ получения высокодисперсных гидросиликатов кальция, предназначенных для лакокрасочной, бумажной,

резинотехнической и других отраслей промышленности и может быть использовано при получении наполнителей для строительных материалов, пигментов, красителей, средств защиты растений, полимерных материалов, электроизоляционных изделий, пластмасс. Технология получения заключается в следующем: жидкое стекло (силикатный модуль 2,4-4,2) разбавляют водой в соотношении 1(0,5-1). Добавляют 15-20 %-й раствор CaCl_2 при перемешивании в 1,1-1,5 избытке от стехиометрически необходимого. Осажденный осадок отделяют, промывают, сушат при 80-90°C. Получают высокодисперсный неокрашенный кремнеземсодержащий порошок. При получении окрашенных порошков в раствор жидкого стекла вводят CuSO_4 , NiSO_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т.д. в количестве 1-95 % от требуемого CaCl_2 . Остаток CaCl_2 добавляют при перемешивании. Интенсивность окраски возрастает с количеством вводимой добавки и не ослабляется или становится более интенсивной после прокаливании при 800°C [184].

Известна также технология получения искусственного неорганического материала [42], базирующаяся на технологии осаждения из жидкого стекла гидросиликатов кальция минеральной кислотой в комплексе с растворимой солью, например HCl и MgCl_2 с последующей гидротермальной обработкой при температуре 350°C.

В патенте Великобритании № 1221060 [257] описан способ получения изоляционного материала на основе осажденного силиката кальция, согласно которому синтез осуществляется осаждением силиката щелочного металла (например, силиката натрия) раствором кальциевой соли (например, CaCl_2 с концентрацией 50-150 г/л) Для удаления NaCl полученный продукт тщательно промывают, а затем вновь распускают в воде.

Известен способ получения кремнеземсодержащего наполнителя для диазинона, применяемого в качестве средства защиты растений [7]. В водный раствор силиката натрия, содержащий 8-10 мас. % SiO_2 , при температуре в реакторе 50-80°C, снабженным мешалкой, непрерывно подают раствор, содержащий 4-8 % хлорида кальция, частично осаждавая силикат кальция. Раствор солей подают в количестве, обеспечивающем недостаток 75-95 % хлорида кальция по отношению к стехиометрически необходимому для полного осаждения силиката кальция из раствора Na_2SiO_3 . Затем в другом реакторе реакцию смесь обрабатывают соляной кислотой до рН 7.2-8.0, частично осаждавая диоксид кремния. Полученную суспензию многократно фильтруют и отмывают от минеральных солей, отделяют осадок наполнителя и сушат в распылительной сушилке. Для осаждения используется излишне разбавленный водный раствор силиката натрия, с низким содержанием SiO_2 (8-10 мас. %). Такая низкая концентрация раствора силиката натрия снижает выход готового продукта. Обработка реакционной смеси соляной кислотой до рН 7.2-8.0 для осаждения диоксида

кремния приводят к частичному растворению образовавшихся в системе гидросиликатов кальция по реакции $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Вновь образующийся вследствие разложения гидросиликатов хлорид кальция остается в растворе и вымывается при промывке осадка, снижая тем самым общий выход осажденных продуктов реакции.

Недостатками приведенных выше способов получения гидросиликатов кальция ионным обменом является: многоступенчатость процесса синтеза, удаление аморфного кремнезема, который участвует в твердении вяжущих с образованием дополнительных гидросиликатов, что ведет в свою очередь к повышению прочности отделочных составов. Кроме того, образующаяся соль NaCl является ускорителем твердения минеральных вяжущих, что также способствует упрочнению известкового композита.

Таким образом, технология синтеза гидросиликатов кальция, используемых в последующем для производства известковых ССС, требует корректировки, так как применение такого наполнителя в композициях с минеральными вяжущими диктует необходимость более полного использования его потенциала, а именно, реакционную способность наполнителя.

Анализ отечественной и зарубежной научно-технической, патентной литературы свидетельствует, что проблема повышения водостойкости известковых композитов остается на сегодняшний день актуальной. На сегодняшний день не разработана технология синтеза наполнителей на основе ГСК для применения их в ССС на основе минеральных вяжущих.

3.2. Структура и свойства тонкодисперсных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей

3.2.1. Закономерности синтеза гидросиликатов кальция

Среди всего многообразия силикатов наибольший практический интерес представляют силикаты $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$ и гидросиликаты $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ кальция. Силикаты кальция различного состава и структуры нашли широкое применение при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод. В ряде случаев они являются высококачественными заменителями талька, каолина, мела, диоксида титана. В последние годы особое внимание уделяется разработке оптимальных способов синтеза и изучению возможностей практического применения таких силикатов кальция, как волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, который является промежуточным продуктом гидротермального синтеза волластонита. Это обусловлено ценными физико-химическими, физико-механическими, термическими свойствами ксонотлита

и волластонита и разнообразием минерального сырья, являющегося потенциальным источником для их получения [246].

В настоящее время существует большое количество способов получения силикатов кальция из различных кальций- и кремнийсодержащих соединений: расплавные методы получения волластонита, гидротермальный (автоклавный) синтез гидросиликатов кальция, синтез путём прямых твердофазных реакций при повышенных температурах [108, 214, 246]. Наиболее перспективным способом получения силикатов кальция является синтез, основанный на взаимодействии исходных компонентов в водной среде при обычных условиях (температуре 20°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па). Следует отметить, что процессы формирования, фазовый и элементный состав, физико-химические свойства силикатов кальция, синтезируемых в различных системах при обычных условиях, остаются малоизученными. Поэтому проблема разработки и оптимизации процессов синтеза гидросиликатов кальция из доступного сырья является актуальной [246].

При изучении закономерностей синтеза ГСК применяли натриевое жидкое стекло различной плотности и модуля. В качестве добавки-осадителя применяли хлористый кальций.

При разработке технологии производства наполнителей учитывались следующие факторы: плотность и модуль жидкого стекла, количество, вид и концентрация раствора добавки-осадителя, режим высушивания осадка, время его хранения.

В ходе исследований было выявлено оптимальное содержание добавки-осадителя при синтезе наполнителя, которое составляет 30-50 % от массы жидкого стекла в виде 7,5-15 %-го раствора в зависимости от плотности и модуля жидкого стекла. Из табл. 3.1 видно, что с увеличением содержания добавки-осадителя при синтезе наполнителя возрастает прочность при сжатии известковых составов с наполнителями. Так, прочность при сжатии известкового камня с наполнителем, синтезированным из жидкого стекла плотностью $\rho=1335$ кг/м³ и модулем $M=2,9$ в присутствии 15 %-го раствора добавки CaCl₂ в количестве 15-90 % от массы жидкого стекла на сухой остаток, варьируется в диапазоне значений 2,34-4,98 МПа соответственно, а с наполнителем, синтезированным из жидкого стекла в присутствии 7,5 %-го раствора добавки CaCl₂ прочность при сжатии находится в интервале 2,42-5,07 МПа. Выход наполнителей, синтезированных из жидкого стекла в присутствии CaCl₂ в виде 15 %-го раствора в количестве 30 % и 50 % от массы жидкого стекла, составил 85 %, а у наполнителей, синтезированных из жидкого стекла в присутствии CaCl₂ в виде 7,5 %-го раствора в количестве 30 % и 50 %-100 %. Прочность при сжатии известкового камня с наполнителем, синтезированным из жидкого стекла плотностью $\rho=1663$ кг/м³ и модулем $M=1,53$ в присутствии 15 %-го раствора добавки CaCl₂ в количестве 15-90 % от массы жидкого стекла,

находится в интервале 1,78-3,86 МПа. Выход наполнителя, синтезированного из жидкого стекла плотностью $\rho=1663 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=1,53$ в зависимости от концентрации добавки CaCl_2 составляет 36-95 %. Увеличение содержания добавки-осадителя при синтезе ГСК приводит к увеличению прочности при сжатии известкового камня. Однако, выход ГСК снижается.

Т а б л и ц а 3.1

Прочность при сжатии известковых композитов

Модуль жидкого стекла	Плотность жидкого стекла, кг/м^3	Количество добавки-осадителя CaCl_2 от массы жидкого стекла, %	Концентрация раствора добавки-осадителя, %	Прочность при сжатии известковых композиций в присутствии ГСК, МПа	Выход ГСК, %
2,9	1335	15	7,5	$2,42 \pm 0,127$	54
			15	$2,34 \pm 0,124$	55
		30	7,5	$4,72 \pm 0,256$	100
			15	$4,60 \pm 0,245$	85
		50	7,5	$4,84 \pm 0,272$	100
			15	$4,76 \pm 0,268$	85
		90	7,5	$5,07 \pm 0,298$	90
			15	$4,98 \pm 0,296$	67
1,53	1664	15	7,5	$1,71 \pm 0,106$	38
			15	$1,78 \pm 0,107$	36
		30	7,5	$3,24 \pm 0,208$	55
			15	$3,28 \pm 0,208$	53
		50	7,5	$3,64 \pm 0,234$	95
			15	$3,72 \pm 0,237$	88
		90	7,5	$4,28 \pm 0,264$	85
			15	$3,86 \pm 0,243$	70

Примечание. Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

В ходе работы исследовалось влияние скорости введения, концентрации раствора добавки CaCl_2 , температуры жидкого стекла, на гранулометрию наполнителя. Применение разбавленных растворов приводит к замедлению выпадения осадка и появлению более крупных кристаллов. Так, при введении добавки-осадителя CaCl_2 в форме 7,5 %-го раствора содержание частиц размером 0,05-5 мкм составляет 5,58 %, а частиц размером 10-45 мкм – 53,46 %. Менее 5 % составляют частицы диаметром

6,677 мкм. Содержание частиц размером 45-100 мкм составляет 32,62 %, появляются кристаллы с размерами частиц 100-200 мкм, их содержание составляет 0,04 %. Значение удельной поверхности составляет $S_{уд}=4309 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (табл. 3.2). Оценка гранулометрического состава полученных наполнителей проводилась с помощью автоматического лазерного дифрактометра Fritsch Particle Sizer Analysette 22.

Т а б л и ц а 3.2

Гранулометрический состав наполнителей

Размер фракций, мкм	Содержание, %*
0,05-1,000	0,59/0,94*
1,000-2,000	0,85/1,71
2,000-3,000	1,02/2,46
3,000-4,000	1,41/2,70
4,000-5,000	1,71/2,80
5,000-10,000	8,31/12,88
10,000-20,000	18,91/18,46
20,000-45,000	34,55/34,05
45,000-100,000	32,62/23,48
100,000-200,000	0,04/0,00

П р и м е ч а н и е . * Над чертой приведены значения содержания фракций при введении 7,5 %-го раствора добавки-осадителя, под чертой – введение 15 %-го раствора добавки-осадителя.

В соответствии с рис. 3.4 и 3.5 при увеличении времени созревания осадка наблюдается рост кристаллов.

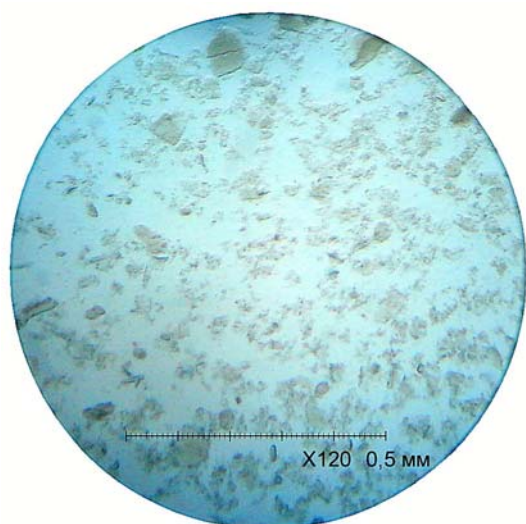


Рис. 3.4. Изображение кристаллов (созревание в течение 2 суток в фильтрате)

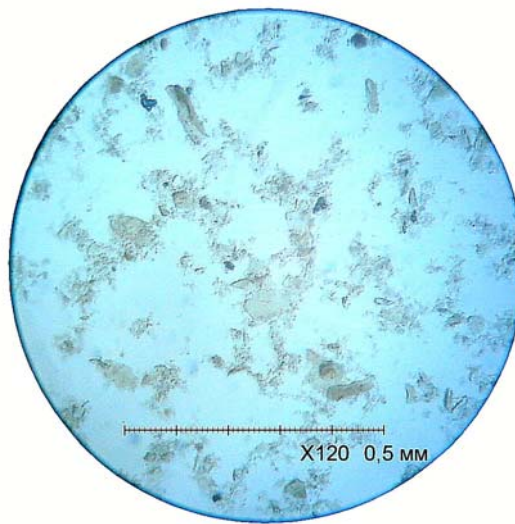


Рис. 3.5. Изображение кристаллов (созревание в течение 4 суток в фильтрате)

Повышение температуры в процессе осаждения ускоряет формирование кристаллической решетки и тормозит образование зародышевых центров кристаллизации, в результате формируются более крупные кристаллы (рис. 3.6).

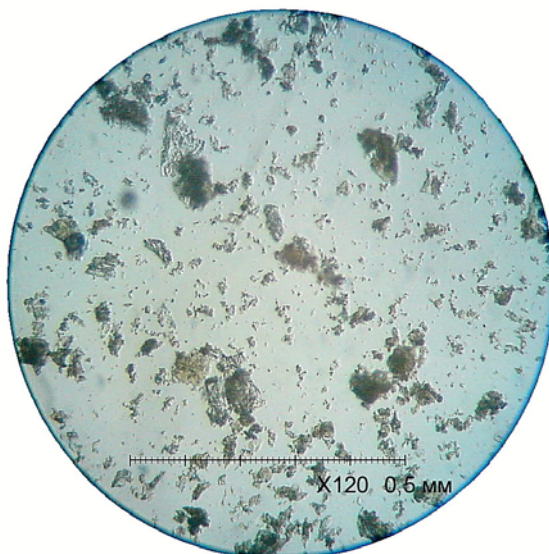


Рис. 3.6. Изображение кристаллов ГСК в результате синтеза из подогретого жидкого стекла при введении 15 % CaCl_2

Установлено, что при медленном введении добавки-осадителя CaCl_2 (по каплям) в виде 15 %-го раствора образуется небольшое число мелких частиц в осадке. Данные гранулометрического состава, свидетельствует, что содержание частиц размером 0,05-10 мкм составляет 18,35 %, преобладают частицы размером 20-45 мкм, содержание которых составляет 38,52 %. Среднеарифметическое значение размера частиц наполнителя, синтезированным при медленном введении добавки-осадителя, CaCl_2 составляет 29,35 мкм в соответствии с табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.3

Гранулометрический состав наполнителей

Размер фракций, мкм	Содержание, %
0,05-1,000	0,51/0,94*
1,000-2,000	0,78/1,71
2,000-3,000	1,46/2,46
3,000-4,000	1,73/2,70
4,000-5,000	1,95/2,80
5,000-10,000	11,92/12,88
10,000-20,000	20,75/18,46
20,000-45,000	38,52/34,05
45,000-100,000	26,37/23,48
100,000-200,000	0,00/0,00

П р и м е ч а н и е *. Над чертой приведены значения содержания фракций при медленном введении 15 %-го раствора добавки-осадителя, под чертой – при быстром введении 15 %-го раствора добавки-осадителя.

При быстром введении добавки-осадителя скорость образования зародышей кристаллов большая и образуется мелкодисперсный осадок, состоящий из большого числа мелких частиц. Выявлено, что среднearифметическое значение размера частиц наполнителя составляет 28, 41 мкм, при этом 35 % составляют частицы размером 15,579 мкм. Менее 5 % составляют частицы диаметром 2,954 мкм, а при медленном введении – диаметром 4,279 мкм.

В ходе исследований определялся pH растворов. pH 7,5-15 %-го раствора добавки CaCl_2 равен соответственно 7,12-7,3; 50 %-й раствор жидкого стекла плотностью $\rho=1335 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=2,9$ имеет $\text{pH}=11,8$, а у 50 %-го раствора жидкого стекла плотностью $\rho = 1663 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=1,5$ $\text{pH}=13,6$ pH осадка, полученного в результате синтеза растворов жидкого стекла и добавки-осадителя в зависимости от ее содержания, а также модуля и плотности жидкого стекла, приведен в табл. 3.4.

Т а б л и ц а 3.4

PH наполнителя в зависимости от условий синтеза

Количество добавки-осадителя CaCl_2	Модуль жидкого стекла	Плотность жидкого стекла, кг/м^3	pH
30 % от массы жидкого стекла	2,9	1335	11
50 % от массы жидкого стекла			10,2
90 % от массы жидкого стекла			9,6
30 % от массы жидкого стекла	1,53	1663	12,6
50 % от массы жидкого стекла			12,4
90 % от массы жидкого стекла			12,2

При разработке синтеза наполнителя исследовалось влияние вида добавки-осадителя на его активность. При введении сульфата алюминия при синтезе наполнителя приводит к повышению прочности при сжатии известкового камня с наполнителем, синтезированным из жидкого стекла в присутствии добавок-осадителей CaCl_2 в количестве 45 % от массы жидкого стекла и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве 11 % от массы жидкого стекла. Так, прочность при сжатии известкового камня с наполнителем, синтезированным в присутствии добавок-осадителей CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, составляет 5,0 МПа, прочность контрольного образца известкового камня с наполнителем, синтезированным в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 равна 4,6 МПа. На рис. 3.7 приведена рентгенограмма наполнителя, синтезированного в присутствии добавок-осадителей CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В образцах наполнителя, синтезированного при совместном ведении CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, присутствуют дифракционные линии (Å) следующих соединений: гидросиликаты кальция C-S-H(I) и (II): 10,1337; 7.6742; 3,5796; 2.8290; 2,4662; 2,2261; 2,2061; 1.2625; гипс: 4.3105; 4.3114; 2.2261; цеолиты: 3.2658;

1.9981; 1.7130; кальцит: 3,8583; 3,0395; 1.4115 арагонит: 1,8782; 1,2976; ватерит: 1,2625 [49,50,51,52]. Наличие дополнительных соединений (цеолитов, гипса) и дополнительного количества гидросиликатов типа C-S-H, взаимодействующих с известью, способствует упрочнению структуры известкового камня.

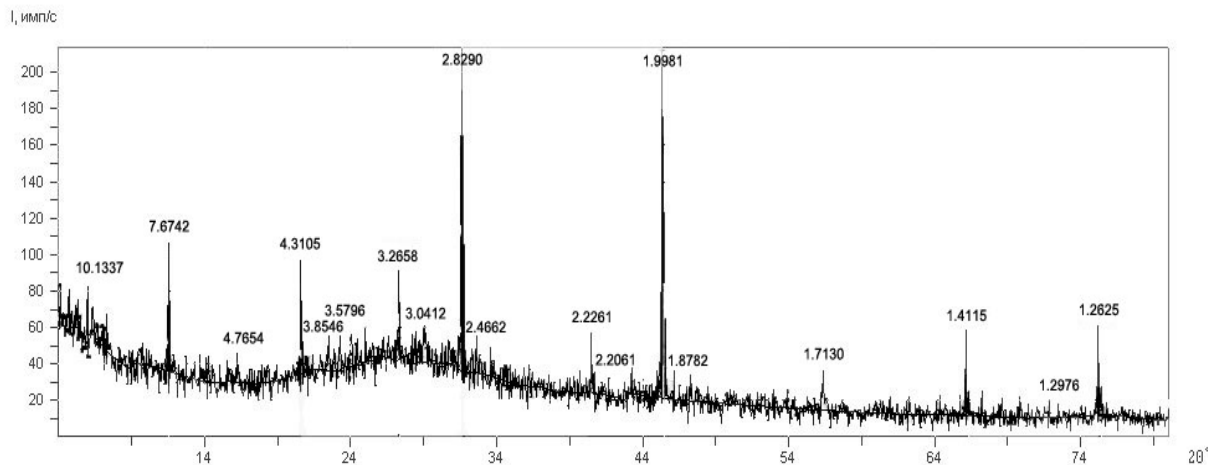


Рис.3.7. Рентгенограмма образцов наполнителя, синтезированного при введении добавки CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Для получения окрашенных наполнителей вводили добавку-хромофора FeCl_3 как совместно с добавкой CaCl_2 , так и отдельно.

Эксплуатационные свойства композиционных материалов, какими являются ССС, определяются в числе других факторов гранулометрическим составом наполнителя. Оценку гранулометрического состава полученных наполнителей проводили с помощью автоматического лазерного дифрактометра Fritsch Particle Sizer Analysette 22.

Установлено, что кривые распределения частиц по размерам силикатсодержащего наполнителя имеют схожий полифракционный характер (рис. 3.8-3.10).

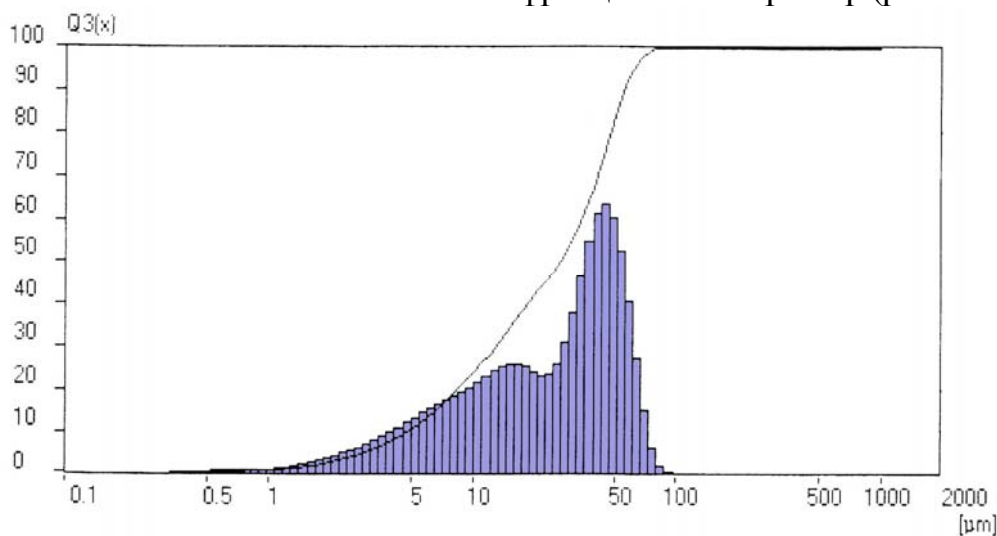


Рис. 3.8. Гранулометрический состав наполнителя, полученного синтезом в присутствии CaCl_2 (удельная поверхность $S_{\text{уд}}=5876 \text{ см}^2/\text{см}^3$)

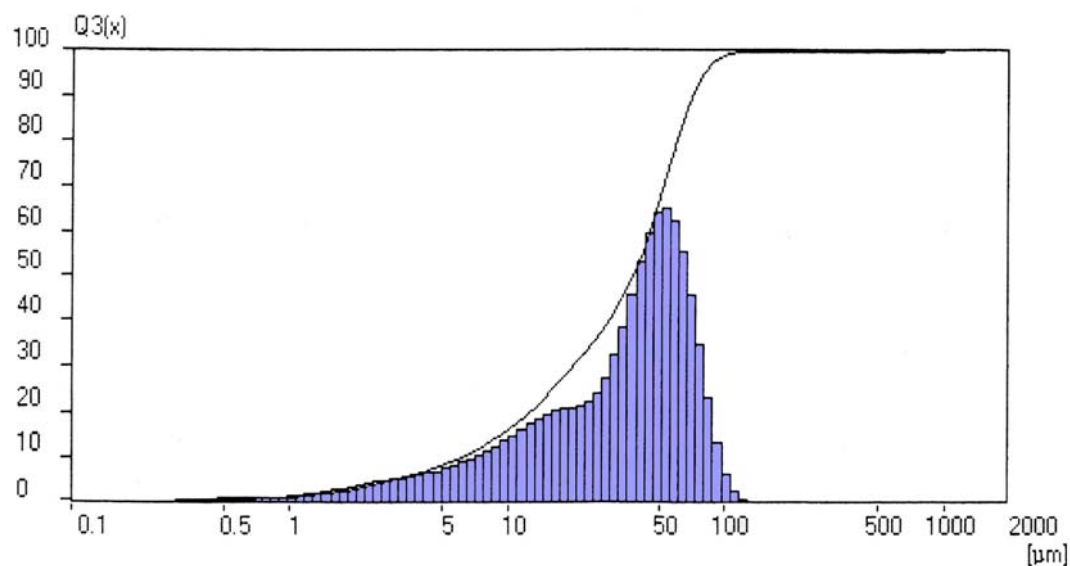


Рис. 3.9. Гранулометрический состав наполнителя, полученного синтезом при совместном введении добавок CaCl_2 и FeCl_3 (удельная поверхность $S_{\text{уд}}=5031 \text{ см}^2/\text{см}^3$)

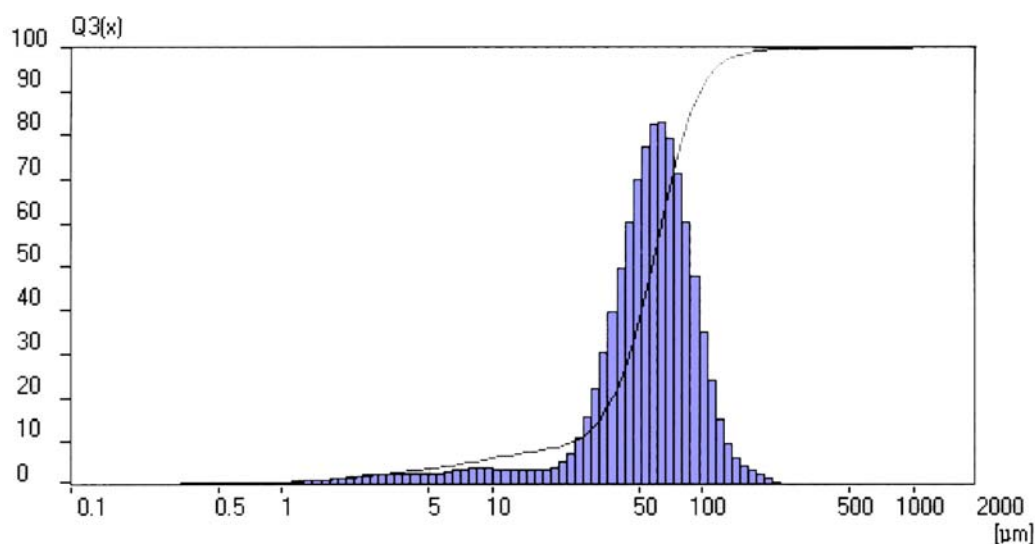


Рис. 3.10. Гранулометрический состав наполнителя, полученного синтезом в присутствии добавки FeCl_3 (удельная поверхность $S_{\text{уд}}= 6070 \text{ см}^2/\text{г}$)

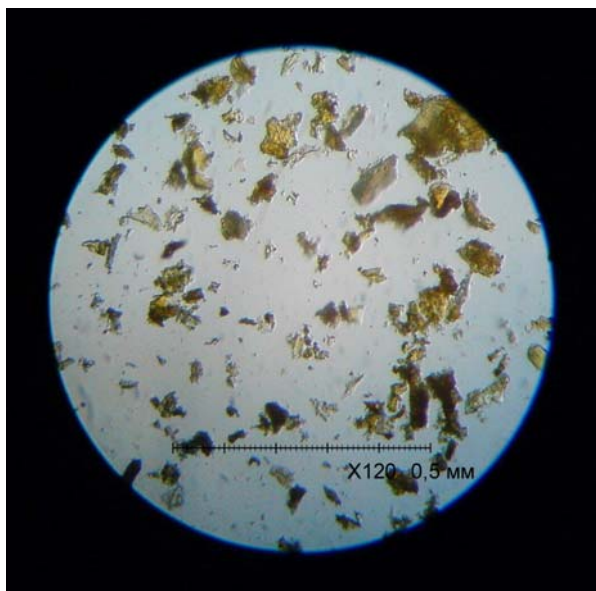
Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 3.8, свидетельствует, что распределение размеров частиц наполнителя, полученного синтезом в присутствии CaCl_2 , является двухмодальным, средний диаметр частиц составляет 28 мкм, преобладает размер частиц в диапазоне 20-45 мкм – 35 %, 45-100 мкм – 23 % и 10-20 мкм – 18 %, при этом более 99 % составляют частицы с размером менее или равные 73 мкм. Содержанием частиц в диапазоне 0,05-1 мкм составляет 1 %. Значение удельной поверхности составляет $S_{\text{уд}}=5876 \text{ см}^2/\text{см}^3$.

У наполнителя, полученного синтезом при совместном введении добавок CaCl_2 и FeCl_3 , распределение размеров частиц является четырехмодальным (см. рис. 3.9). Средний размер частиц составляет 38 мкм. Значение удельной поверхности составляет $S_{\text{уд}}=5031 \text{ см}^2/\text{см}^3$. Содержание частиц размером 0,05-1,0 мкм составляет 1,1 %, а в диапазоне 45-100 мкм – 39 % и 20-45 мкм – 30 %.

Распределение размеров частиц наполнителя, полученного синтезом в присутствии только добавки FeCl_3 является одномодальным (см. рис. 3.10). Средний размер частиц составляет 61 мкм. Преобладает размер частиц в диапазоне 45-100 мкм – 61 %, в диапазоне 20-45 мкм содержится всего 21 % и более 99 % составляют частицы с размером менее или равные 160 мкм. Значение удельной поверхности составляет $S_{\text{уд}}=6070 \text{ см}^2/\text{г}$. Содержание частиц размером 0,05-1,0 мкм составляет 0,69 %.

На рис. 3.11 представлены фотографии, полученные с помощью оптического микроскопа с увеличением $\times 120$. Анализ экспериментальных данных показал, что прочность при сжатии известковых композиций с наполнителем, синтезированным из жидкого стекла в присутствии совместного введения добавок CaCl_2 и FeCl_3 , выше на 28 % по сравнению с составами на наполнителях, синтезируемых в присутствии только CaCl_2 (табл. 3.5).

1



2

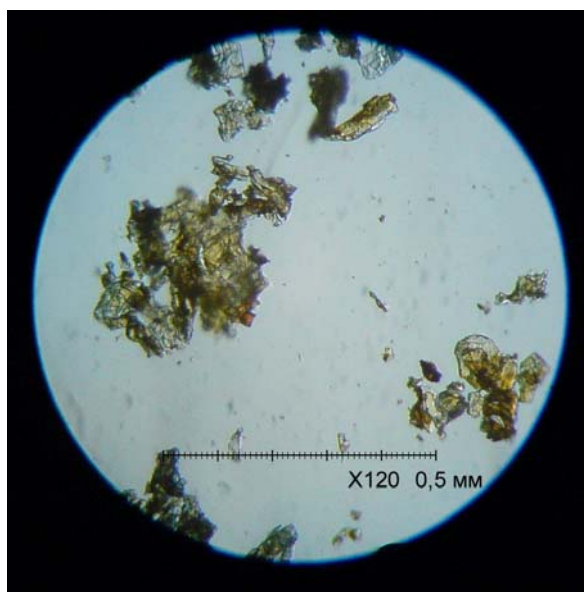


Рис. 3.11. Снимки наполнителя:
1 – наполнитель, синтезируемый в присутствии добавки-хромофора FeCl_3 ;
2 – наполнитель, синтезируемый в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 и добавки-хромофора FeCl_3

Таблица 3.5

Прочность при сжатии известкового композита

Условия синтеза наполнителя	Прочность при сжатии, МПа
Осаждение в присутствии добавки хромофора FeCl_3 в виде 15 %-го раствора в количестве 30 % от массы жидкого стекла	2,86±0,158
Осаждение в присутствии добавки хромофора CaCl_2 в виде 15 %-го раствора в количестве 30 % от массы жидкого стекла	3,62±0,199
Осаждение в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 (1/7 часть массы жидкого стекла) и добавки-хромофора FeCl_3 (1/3 часть массы жидкого стекла) в виде 15 %-го раствора	4,63±0,256
Осаждение в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 (1/2 часть массы жидкого стекла) и добавки-хромофора FeCl_3 (1/2 часть массы жидкого стекла) в виде 15 % раствора	4,32±0,254
Осаждение в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 (1/3 часть от массы жидкого стекла) и добавки-хромофора FeCl_3 (1/7 часть массы жидкого стекла) в виде 15 % раствора	3,96±0,223

Примечание. Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

Прочность известковых композиций состава 1:0,3 при В/И=0,9 с применением окрашенных наполнителей на основе FeCl_3 варьируется в диапазоне значений 2,86-4,63 МПа, в то время как при применении неокрашенных наполнителей (контрольного образца) составляет – 3,62 МПа.

Очевидно, такое влияние на изменение прочности известковых композитов с наполнителями, полученными при различном содержании добавки хромофора, обусловлено различным их фазовым составом. Анализ ионизационных рентгенограмм образцов наполнителя, синтезированного в присутствии CaCl_2 и хромофора FeCl_3 , показал, что в образцах присутствуют следующие соединения: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ - α -гидрат двухкальциевого силиката, с дифракционными характеристиками (d , Å)-1,52; 1,63; 1,92; 3,92; $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с дифракционными характеристиками (d , Å)-2,07; 1,60; $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с дифракционными характеристиками (d , Å)-2,737; 2,60; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ - β - гидрат двухкальциевого силиката-1,52; 1,82; 2,29; 2,50 (рис. 3.12).

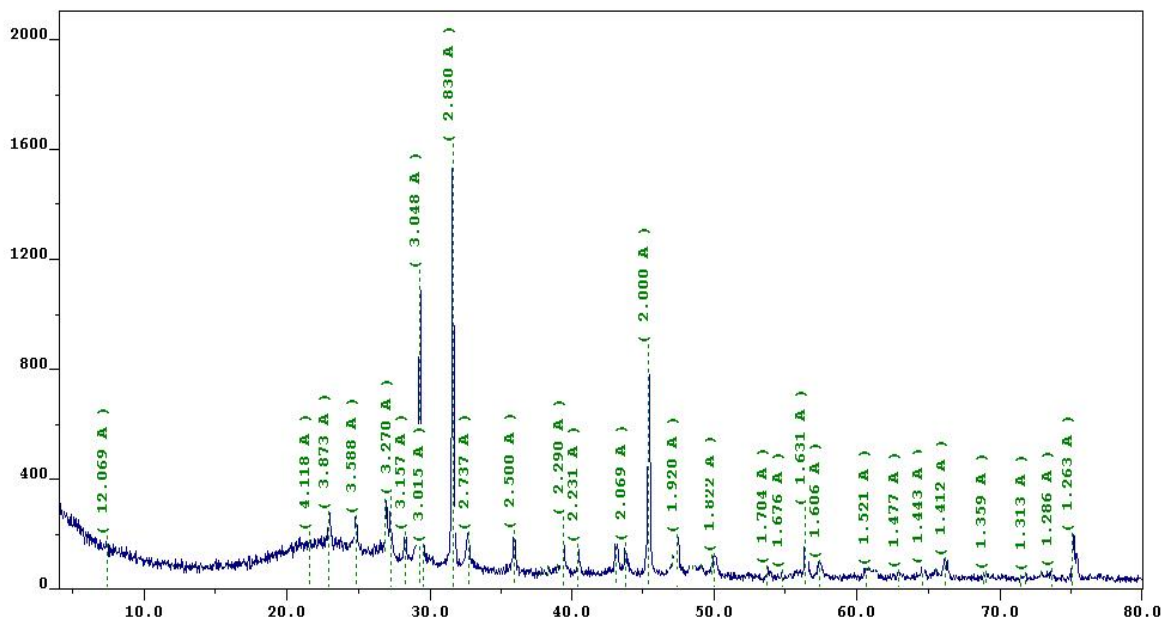


Рис. 3.12. Рентгенограмма образцов наполнителя, синтезированного при введении добавки CaCl_2 и хромофора FeCl_3

Наличие в составе наполнителя соединений $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ способствует ускорению отверждения известковых композиций. Об этом также дополнительно свидетельствуют данные времени высыхания известковых составов. Так, время высыхания известкового состава на растворной подложке до степени 3 составляет 10-15 мин, до степени 5–20-25 мин, в то время как аналогичные составы с применением, например, тонкомолотой опоки соответственно 30 мин и 50 мин.

Для определения оптимальной плотности и модуля жидкого стекла, был спланирован полный факторный эксперимент. Основные уровни факторов и интервалы варьирования приведены в табл. 3.6. В качестве параметра оптимизации была выбрана прочность при сжатии известкового композита y . Однородность дисперсий оценивалась по критерию Кохрена, адекватность моделей проверялась по критерию Фишера, значимость коэффициентов – по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05 [13, 31, 48].

Т а б л и ц а 3.6

Условия изменения переменных

Уровни факторов	Факторы	
	Плотность жидкого стекла (x_1), кг/м^3	Модуль жидкого стекла (x_2)
Верхний уровень	1663	2,9
Нижний уровень	1130	1,53
Интервал варьирования	266,5	0,69

В результате обработки полученных экспериментальных данных была получена линейная модель для состава Известь+ГСК

$$R_{сж} = 3,57 + 0,95x_1 + 1,18x_2. \quad (3.1)$$

Полученная модель (3.1) адекватно описывает влияние исследуемых факторов на прочность при сжатии известкового композита. Значимость коэффициентов уравнения регрессии свидетельствует о существенном влиянии плотности и модуля на параметр оптимизации. Интерпретация абсолютных значений коэффициентов уравнения регрессии и их знаков указывает на преобладающее влияние модуля жидкого стекла на формирование прочности. Графическая интерпретация полученной модели представлена на рис. 3.13.

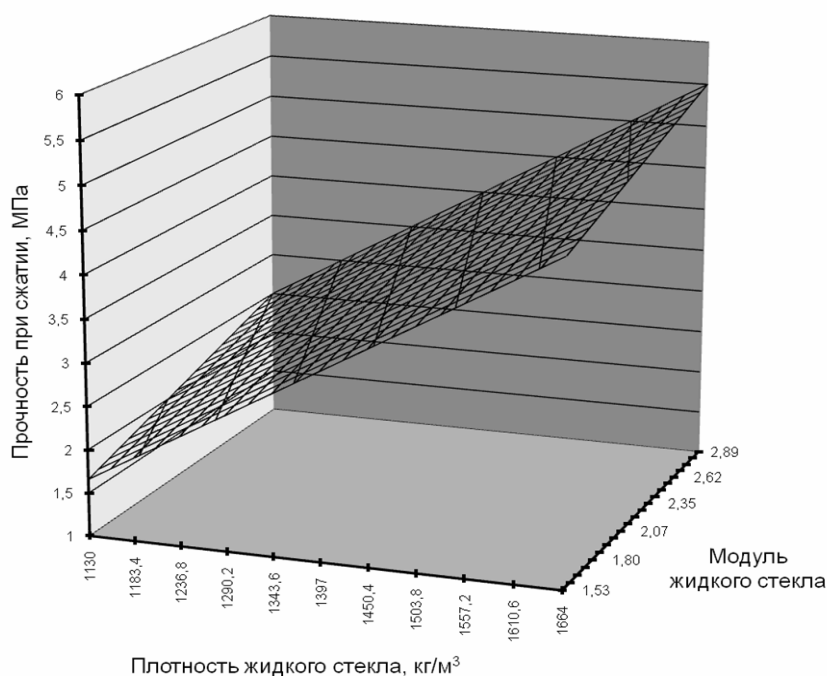


Рис. 3.13. Зависимость прочности при сжатии от плотности и модуля жидкого стекла в системе «известь-гидросиликаты кальция»

Используя полученную модель, была рассчитана прочность при сжатии известкового композита в зависимости от плотности и модуля жидкого стекла (табл. 3.7). Установлено, что оптимальная плотность жидкого стекла находится в диапазоне значений 1130-1663 кг/м³ при модуле M=1,53-2,9.

Таким образом, в зависимости от условий синтеза, можно получить наполнитель, характеризующийся различными свойствами (размерами, наличием аморфной составляющей и т.д.) [137–139, 141, 215].

Таблица 3.7

	1130,00	1156,70	1183,40	1210,10	1236,80	1263,50	1290,20	1316,90	1343,60	1370,30	1397,00	1423,70	1450,40	1477,10	1503,80	1530,50	1557,20	1583,90	1610,60	1637,30	1664,00
1,53	1,44	1,54	1,63	1,73	1,82	1,92	2,01	2,11	2,20	2,30	2,39	2,49	2,58	2,68	2,77	2,87	2,96	3,06	3,15	3,25	3,34
1,60	1,56	1,65	1,75	1,84	1,94	2,03	2,13	2,22	2,32	2,41	2,51	2,60	2,70	2,79	2,89	2,98	3,08	3,17	3,27	3,36	3,46
1,67	1,68	1,77	1,87	1,96	2,06	2,15	2,25	2,34	2,44	2,53	2,63	2,72	2,82	2,91	3,01	3,10	3,20	3,29	3,39	3,48	3,58
1,73	1,79	1,89	1,98	2,08	2,17	2,27	2,36	2,46	2,55	2,65	2,74	2,84	2,93	3,03	3,12	3,22	3,31	3,41	3,50	3,60	3,69
1,80	1,91	2,01	2,10	2,20	2,29	2,39	2,48	2,58	2,67	2,77	2,86	2,96	3,05	3,15	3,24	3,34	3,43	3,53	3,62	3,72	3,81
1,87	2,03	2,13	2,22	2,32	2,41	2,51	2,60	2,70	2,79	2,89	2,98	3,08	3,17	3,27	3,36	3,46	3,55	3,65	3,74	3,84	3,93
1,94	2,15	2,24	2,34	2,43	2,53	2,62	2,72	2,81	2,91	3,00	3,10	3,19	3,29	3,38	3,48	3,57	3,67	3,76	3,86	3,95	4,05
2,01	2,27	2,36	2,46	2,55	2,65	2,74	2,84	2,93	3,03	3,12	3,22	3,31	3,41	3,50	3,60	3,69	3,79	3,88	3,98	4,07	4,17
2,07	2,38	2,48	2,57	2,67	2,76	2,86	2,95	3,05	3,14	3,24	3,33	3,43	3,52	3,62	3,71	3,81	3,90	4,00	4,09	4,19	4,28
2,14	2,50	2,60	2,69	2,79	2,88	2,98	3,07	3,17	3,26	3,36	3,45	3,55	3,64	3,74	3,83	3,93	4,02	4,12	4,21	4,31	4,40
2,21	2,62	2,72	2,81	2,91	3,00	3,10	3,19	3,29	3,38	3,48	3,57	3,67	3,76	3,86	3,95	4,05	4,14	4,24	4,33	4,43	4,52
2,28	2,74	2,83	2,93	3,02	3,12	3,21	3,31	3,40	3,50	3,59	3,69	3,78	3,88	3,97	4,07	4,16	4,26	4,35	4,45	4,54	4,64
2,35	2,86	2,95	3,05	3,14	3,24	3,33	3,43	3,52	3,62	3,71	3,81	3,90	4,00	4,09	4,19	4,28	4,38	4,47	4,57	4,66	4,76
2,41	2,97	3,07	3,16	3,26	3,35	3,45	3,54	3,64	3,73	3,83	3,92	4,02	4,11	4,21	4,30	4,40	4,49	4,59	4,68	4,78	4,87
2,48	3,09	3,19	3,28	3,38	3,47	3,57	3,66	3,76	3,85	3,95	4,04	4,14	4,23	4,33	4,42	4,52	4,61	4,71	4,80	4,90	4,99
2,55	3,21	3,31	3,40	3,50	3,59	3,69	3,78	3,88	3,97	4,07	4,16	4,26	4,35	4,45	4,54	4,64	4,73	4,83	4,92	5,02	5,11
2,62	3,33	3,42	3,52	3,61	3,71	3,80	3,90	3,99	4,09	4,18	4,28	4,37	4,47	4,56	4,66	4,75	4,85	4,94	5,04	5,13	5,23
2,69	3,45	3,54	3,64	3,73	3,83	3,92	4,02	4,11	4,21	4,30	4,40	4,49	4,59	4,68	4,78	4,87	4,97	5,06	5,16	5,25	5,35
2,75	3,56	3,66	3,75	3,85	3,94	4,04	4,13	4,23	4,32	4,42	4,51	4,61	4,70	4,80	4,89	4,99	5,08	5,18	5,27	5,37	5,46
2,82	3,68	3,78	3,87	3,97	4,06	4,16	4,25	4,35	4,44	4,54	4,63	4,73	4,82	4,92	5,01	5,11	5,20	5,30	5,39	5,49	5,58
2,89	3,80	3,90	3,99	4,09	4,18	4,28	4,37	4,47	4,56	4,66	4,75	4,85	4,94	5,04	5,13	5,23	5,32	5,42	5,51	5,61	5,70

Обобщенный анализ результатов экспериментальных данных позволил установить оптимальное соотношение компонентов, выбрать вид, количество и концентрацию раствора добавки-осадителя, участвующей в синтезе наполнителя, а также установить оптимальную плотность и модуль жидкого стекла. Наибольшими преимуществами с точки зрения прочностных характеристик обладают составы с наполнителем, полученным синтезом из жидкого стекла плотностью 1335-1663 кг/м³ и модулем $M=1,53-2,9$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 30-50 % от массы жидкого стекла в виде 7,5-15 %-го раствора, и высушенного при температуре 105 °С.

3.2.2. Свойства наполнителей на основе гидросиликатов кальция

Эксплуатационные свойства композиционных материалов, какими являются ССС, определяются в числе других факторов тонкостью помола наполнителя, его гранулометрическим составом. В связи с этим в работе было определено влияние условий синтеза наполнителя на его гранулометрический состав. Установлено, что кривые распределения частиц по размерам силикатсодержащего наполнителя имеют полифракционный характер (рис. 3.14, 3.15).

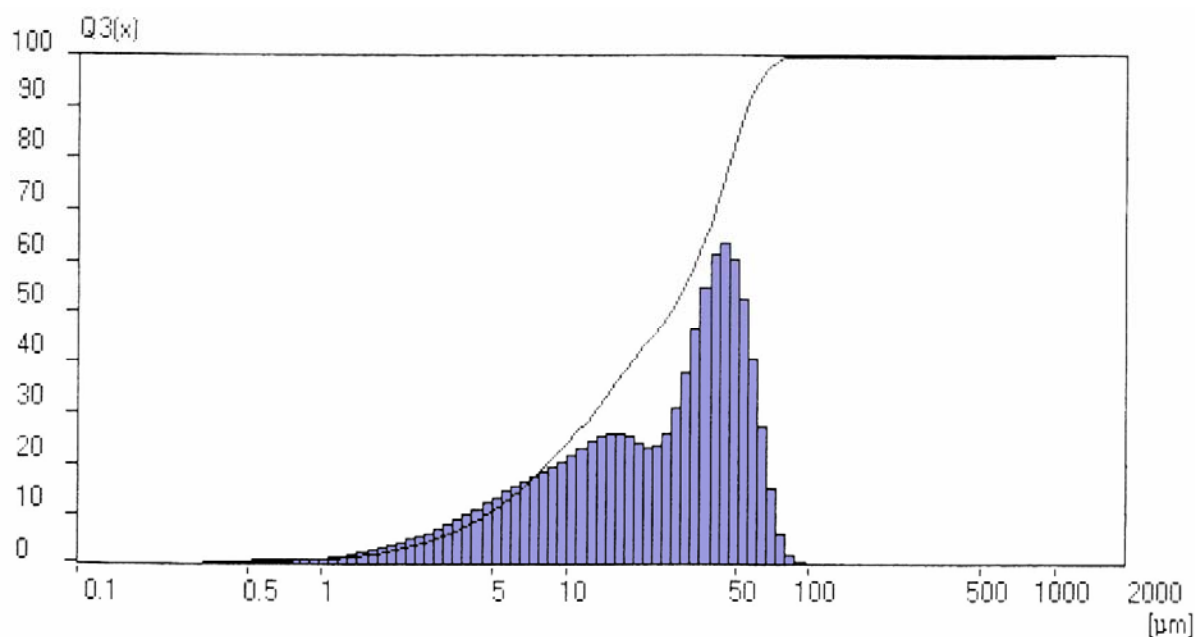


Рис. 3.14. Гранулометрический состав наполнителя, полученного синтезом в присутствии CaCl_2 в виде 15 %-го раствора, (удельная поверхность $S_{\text{уд}}=5876 \text{ см}^2/\text{см}^3$)

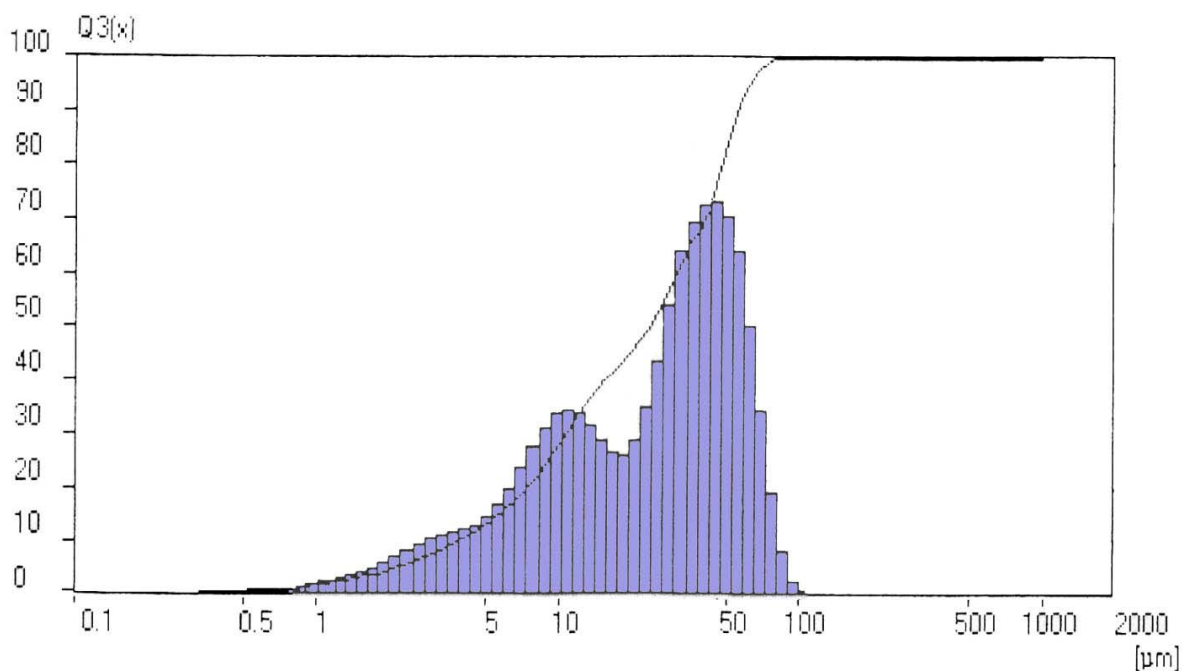


Рис. 3.15. Гранулометрический состав наполнителя, полученного синтезом в присутствии CaCl_2 в виде 7,5 %-го раствора, (удельная поверхность $S_{\text{уд}}=4310 \text{ см}^2/\text{см}^3$)

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 3.14 и 3.15, свидетельствует, что распределение размеров частиц наполнителя, полученного синтезом в присутствии CaCl_2 в виде 7,5-15 %-го раствора, является двухмодальным, средний диаметр частиц составляет 28,64 мкм и 34,19 мкм преобладает размер частиц в диапазоне 20-45 мкм – 34-35 % и 45-100 мкм – 23-32 %, при этом более 99 % составляют частицы с размером менее или равные 73,23 мкм. Содержанием частиц в диапазоне 0,05-1 мкм составляет 0,7-1 %. Значение удельной поверхности составляет $S_{\text{уд}}=4310-5876 \text{ см}^2/\text{см}^3$.

При изучении качественного состава новообразований синтезированного наполнителя методами РФА, ЭМС и ИКС установлено, что степень закристаллизованности образцов невысокая. Образуются гидросиликаты кальция различной основности.

На рентгенограмме (рис. 3.16) образцов наполнителя, синтезированного из жидкого натриевого стекла с силикатным модулем $M=2,9$, плотностью $\rho=1335 \text{ кг/м}^3$, в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 , сразу после сушке, присутствуют дифракционные линии (Å) гидросиликатов кальция C–S–H (I) и C–S–H (II): 10,13; 3,582; 3,2936; 2,820; 2,719; 2,4662; 2,2827; 2,220; 2,875; 2,82; 2,22; 2,062; 1,823; 1,629; 1,41; карбонатов кальция: 3,858; 3,039; 1,869; 1,660; 1,297; 1,262; галитов: 3,145; 1.99449; 1.62748 [49–52].

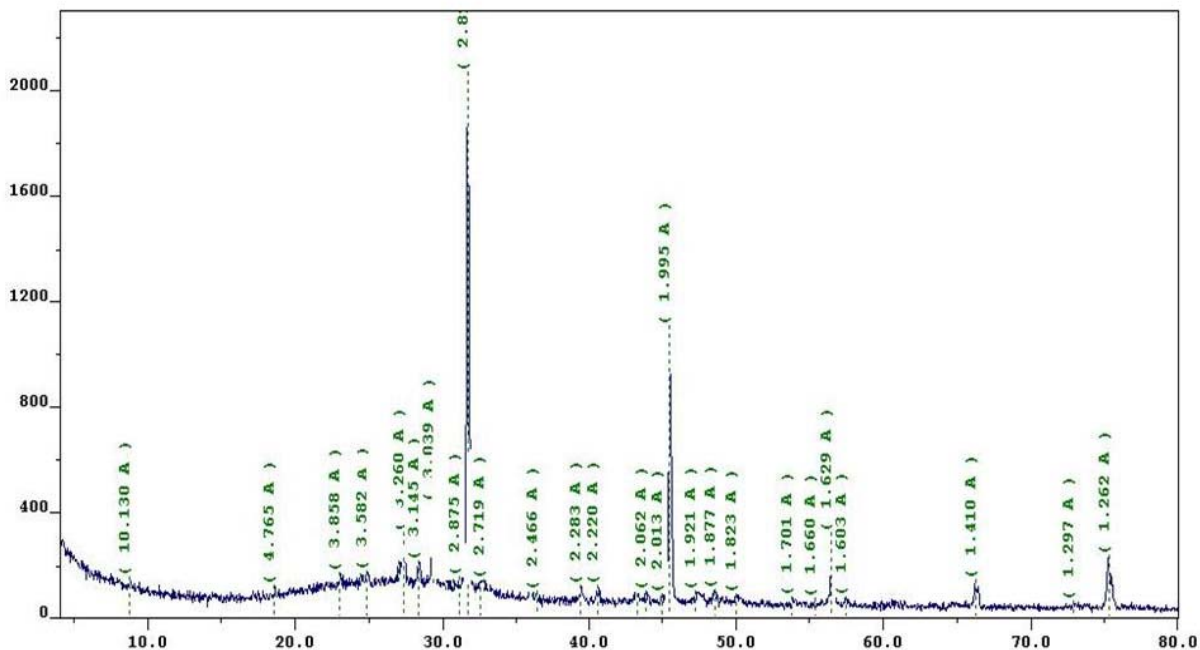


Рис. 3.16. Рентгенограмма образцов наполнителя, синтезированного при введении добавки CaCl_2 в количестве 30 % от массы жидкого стекла (жидкое стекло с модулем $M=2,9$ и плотностью $\rho=1335 \text{ кг/м}^3$)

Аналогичные данные по структуре порошка получены на электронном сканирующем микроскопе PhenomTM G2 pro (рис. 3.17). Анализ снимков показывает, что структура представлена образованиями разной формы пластинчатой и игольчатой, соответствующей гидросиликатам кальция. Благодаря игольчатой форме структуры, наполнитель выступает также и в роли микроармирующего элемента. Для дополнительной оценки был проведен анализ ИК-спектра образца полученного наполнителя. На рис. 3.18 видно чётко выделяющиеся полосы поглощения в областях $850\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, $550\text{--}750 \text{ см}^{-1}$, $400\text{--}550 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие наличие в синтезируемом материале гидросиликатов кальция. Группа полос в области $550\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si в $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдрах. Полосы поглощения в области 1600 и 3400 см^{-1} обусловлены деформационными и валентными колебаниями кристаллизационной воды [142].

Проведенные исследования показывают, что наполнитель на основе ГСК обладает гидравлической активностью. Активность наполнителя, определенная в соответствии с методикой [46], составляет в зависимости от режима синтеза 178-289 мг/г. Данные об активности приведены в табл. 3.8.

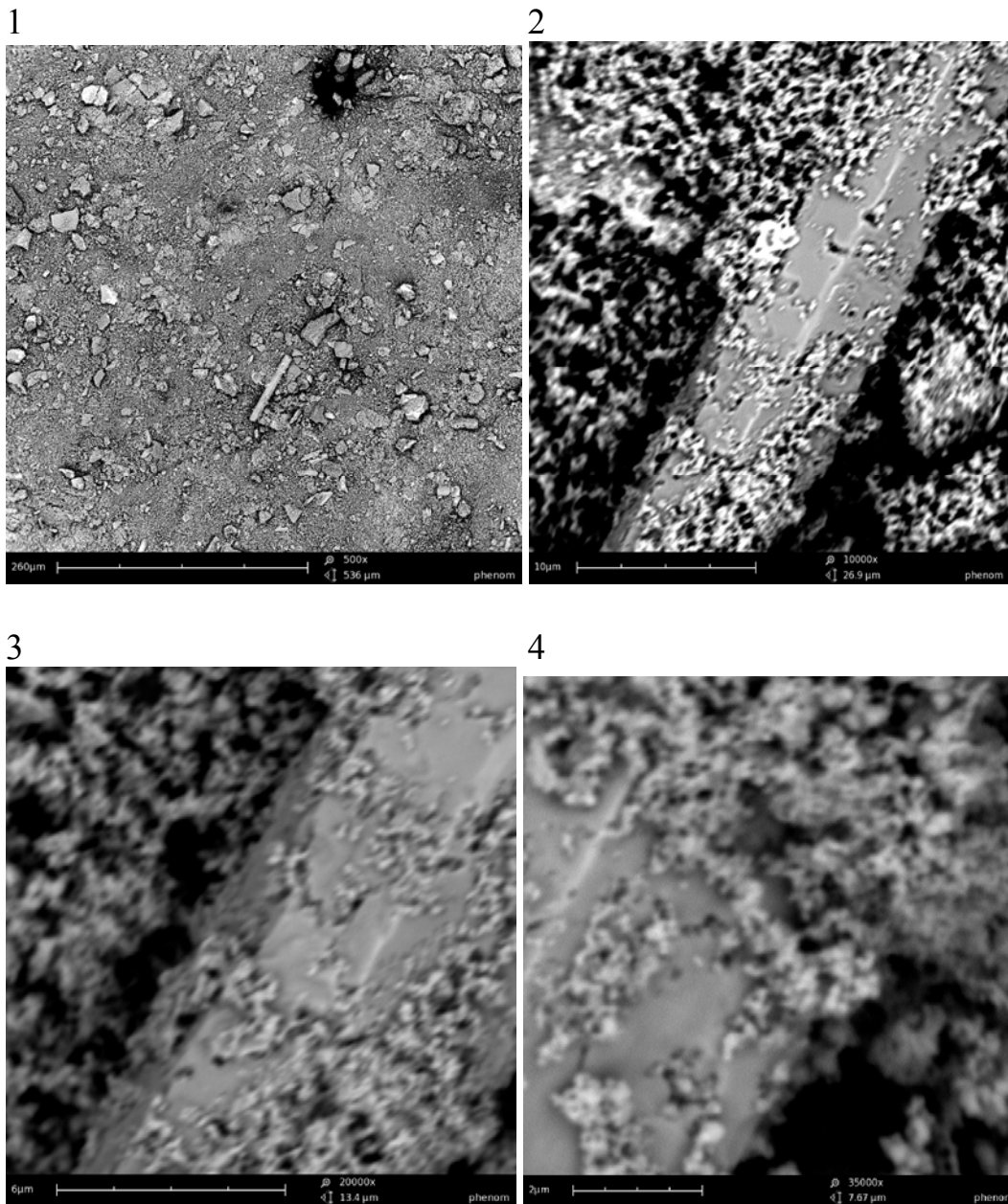


Рис.3.17. Электронно-микроскопический снимок наполнителя на основе ГСК:
1 – (500×); 2 – (10000×); 3 – (20000×); 4 – (35000×)

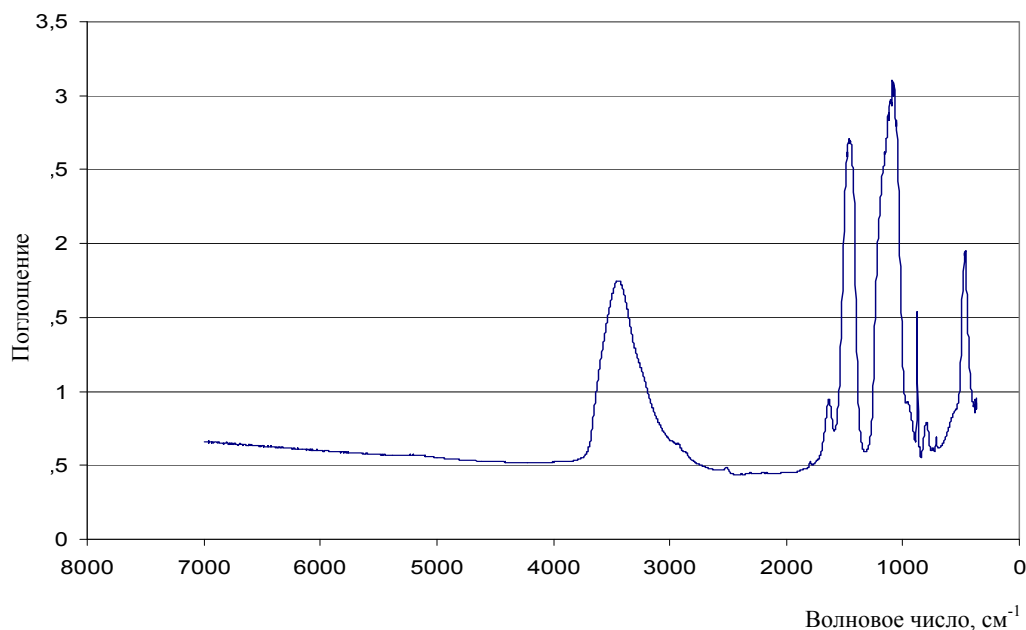


Рис. 3.18. ИК-спектр образца синтезированного наполнителя

Т а б л и ц а 3.8

Активность наполнителя

Условия синтеза наполнителя	Активность наполнителя, мг/г
Наполнитель, синтезируемый из жидкого натриевого стекла плотностью $\rho=1335 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=2,9$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 30 % от его массы	289
Наполнитель, синтезируемый из жидкого натриевого стекла плотностью $\rho=1130 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=2,9$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 30 % от его массы	215
Наполнитель, синтезируемый из жидкого натриевого стекла плотностью $\rho=1335 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=2,9$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 50 % от его массы	243
Наполнитель, синтезируемый из жидкого натриевого стекла плотностью $\rho=1130 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=2,9$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 50 % от его массы	225
Наполнитель, синтезируемый из жидкого натриевого стекла плотностью $\rho=1663 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=1,53$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 30 % от его массы	178
Наполнитель, синтезируемый из жидкого натриевого стекла плотностью $\rho=1663 \text{ кг/м}^3$ и модулем $M=1,53$ в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 в количестве 50 % от его массы	285

Активность наполнителей зависит от температуры высушивания. Наибольшей активностью обладает наполнитель, высушенный после фильтрации при температуре 300°C . Прочность при сжатии $R_{\text{сж}}$ образцов в возрасте 28 суток твердения в воздушно-сухих условиях состава 1:0,3

(известь: наполнитель) по массе при водоизвестковом отношении В/И, равном В/И=0,7, при использовании наполнителя, высушенного при температуре 300°С, составляет $R_{сж}=6,79$ МПа, а состава с применением наполнителя, высушенного при температуре 105°С, – 4,56 МПа, т.е. прирост прочности при сжатии составляет 50 % (табл. 3.9).

Т а б л и ц а 3.9

Прочность известковых композиций

Температура сушки наполнителя, °С	Водоизвестковое отношение, В/И	Прочность, МПа	
		при сжатии	при изгибе
105	0,7	4,56±0,248	1,73±0,109
105	0,9	3,62±0,204	1,59±0,091
200	0,7	6,15±0,378	1,84±0,111
200	0,9	4,88±0,273	1,73±0,102
300	0,7	6,79±0,424	2,12±0,119
300	0,9	5,69±0,312	1,98±0,121

П р и м е ч а н и е . Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии и прочности на растяжение при изгибе указаны с надежностью 0,95.

Исследование гигроскопических свойств наполнителей показало, что они обладают высокой сорбционной ёмкостью. Так, при сорбционном увлажнении при относительной влажности воздуха 72 %, сорбционное увлажнении спустя 10 суток составляет 20 %, а при относительной влажности 100 %–95 %.

Исследовались влияние сроков и условий хранения наполнителя на его активность. С этой целью часть наполнителя хранилась в условиях, исключающих доступ влаги, а часть – на открытом воздухе при относительной влажности 70-75 % и температуре 18-20°С. После хранения наполнителя в течение 10...40 суток были заформованы образцы состава известь:наполнитель=1:0,3 при водоизвестковом отношении В/И=0,7 и 0,9. Образцы твердели при относительной влажности воздуха 70 % и температуре 18-20°С. В табл. 3.10 приведены значения прочности при сжатии и изгибе образцов в возрасте 28 суток твердения. В качестве контрольного приняты образцы, заформованные сразу же после высушивания наполнителя.

Т а б л и ц а 3.10

Влияние условий хранения на активность наполнителя

Водоизвестковое отношение, В/И	Прочность при сжатии, МПа				
	Время хранения наполнителя, сут.				
	0	10	20	30	40
0,7	4,56	4,56/4,32	4,50/3,82	4,18/3,40	3,66/2,84
0,9	3,62	3,62/1,82	3,62/1,82	3,24/1,76	2,73/1,37

Примечание. Над чертой приведены значения прочности при сжатии при хранении наполнителя в условиях, исключающих доступ влаги, под чертой – при хранении на воздухе.

Результаты исследований, приведенные в табл. 3.10, свидетельствуют, что при хранении наполнителя в условиях, исключающих доступ влаги, активность наполнителя практически не изменяется. Так, значение прочности при сжатии образцов, заформованных при В/И=0,65 на наполнителе сразу же после его высушивания, составляет $R_{сж}=4,56$ МПа, а заформованных на наполнителе после его хранения в течение 10...20 суток – 4,56-4,50 МПа. Некоторые колебания значений прочности при сжатии связаны со статистической изменчивостью. Спустя 20 суток хранения в условиях, исключающих доступ влаги, активность его несколько снижается. Снижение прочности при сжатии образцов, заформованных при В/И=0,7 на наполнителе после хранения в течение 30...40 суток, составляет 8,3-19,7 %, а при В/И=0,9 – 10,5-24,6 %.

Хранение наполнителей в воздушно-сухих условиях резко изменяет его активность. Так, снижение прочности при сжатии известковых композиций, заформованных при В/И=0,9 на наполнителе после хранения в течение 30...40 суток, составляет 57,9-68,6 %.

3.3. Закономерности структурообразования известковых композиций в присутствии добавок гидросиликатов кальция

3.3.1. Закономерности формирования структуры известковых композиций

Твердение растворов на гашёной извести обусловлено протеканием двух процессов: кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при высушивании растворов и карбонизации гидроксида кальция. Этот процесс протекает в первую очередь в поверхностных слоях. Карбонизация глубинных слоёв длительна, поскольку, во-первых, количество CO_2 в атмосфере составляет лишь 0,04 %, а, во-вторых, образующаяся плёнка CaCO_3 обладает низкой проницаемостью. Поэтому в центральной части хорошо уплотнённых растворов

долгое время сохраняется значительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Испарение воды из раствора также способствует увеличению прочности. Образование CaCO_3 обуславливает повышение прочности и водостойкости изделий. Если в качестве наполнителя использовать активные добавки, наряду с образованием карбонатов возможно появление и гидросиликатов кальция, повышающих прочность растворов. Образованием значительного количества гидросиликатов, улучшающих сцепление вяжущего с заполнителем, и объясняется высокая прочность известковых растворов. Карбонизация наиболее интенсивно протекает при влажности изделий 5-8 %. При полном высыхании изделий, как и при чрезмерном их увлажнении, процесс прекращается [46, 122, 133, 225].

Введение в известковую композицию наполнителя на основе ГСК изменяет характер структурообразования. Для оценки процессов структурообразования был проведён термодинамический анализ возможных реакций при взаимодействии компонентов смеси (известки, наполнителя на основе гидросиликатов кальция и воды затворения) в соответствии со вторым законом термодинамики, который устанавливает связь между тепловым эффектом химически необратимого процесса и работой соответствующего необратимого процесса и определяется уравнением Гиббса-Гельмгольца [21]:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (3.2)$$

где ΔG – энергия Гиббса;

ΔH_p – энтальпия процесса;

T – температура, К.

Учитывая, что структурообразование исследуемой системы протекает при температуре (293 К), близкой к стандартной (298 К), тепловой эффект реакции и изменение энергии Гиббса определяли только при стандартном состоянии и рассчитывали как разность сумм соответствующих показателей продуктов реакции и исходных веществ. Результаты расчетов термодинамических параметров представлены в табл. 3.11.

Т а б л и ц а 3.11

Термодинамические параметры реакций при взаимодействии компонентов растворной смеси

№ реакции	Формула соединения	Теплота образования ΔH^0_{298} , кДж/моль	Энергия Гиббса ΔG^0_{298} , кДж/моль	Реакции
1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-63,3	-55,7	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$
2	CaCO_3	-114,7	-74,6	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-2757	-2439,4	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ $= 3(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$

Результаты расчётов свидетельствуют о вероятности протекания всех рассмотренных реакций в прямом направлении (отрицательные значения ΔH^0_{298} . Большое числовое значение ΔG^0_{298} найдено для реакции образования $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ позволяет с достаточной вероятностью говорить о возможности протекания реакции не только при стандартной температуре (25 °С), но и при других температурах.

Для исследования твердофазовых реакций, происходящих в процессе структурообразования известковых отделочных композиций, были применены качественный рентгеноструктурный анализ на дифрактометре марки Thermo Scientific модели ARL X'TRA были сняты рентгенограммы в интервале брегговских углов $2\theta = 4 \dots 80^\circ$, представленные на рис. 3.19–3.20.

Анализ ионизационных рентгенограмм показал, что в образцах известкового композита с синтезированным наполнителем на основе ГСК присутствуют дифракционные линии (Å) гидросиликатов кальция CSH(I) и CSH(II): 20,312; 12,363; 10,983; 7,628; 6,511; 5,69; 5,320; 4,611; 3,867; 3,746; 3,048; 3,192; 3,302; 3,048; 2,827; 2,72; 2,633; 2,501; 2,42; 2,292; 2,101; 1,92; 1,879; 1,723; портландтитов: 4,928; 2,633; 1,967; 1,799; 1,689; кальцитов: 3,867; 3,048; 3,501; 2,912; 2,42; 2,141; 1,998 [49,50,51,52] (рис. 3.19).

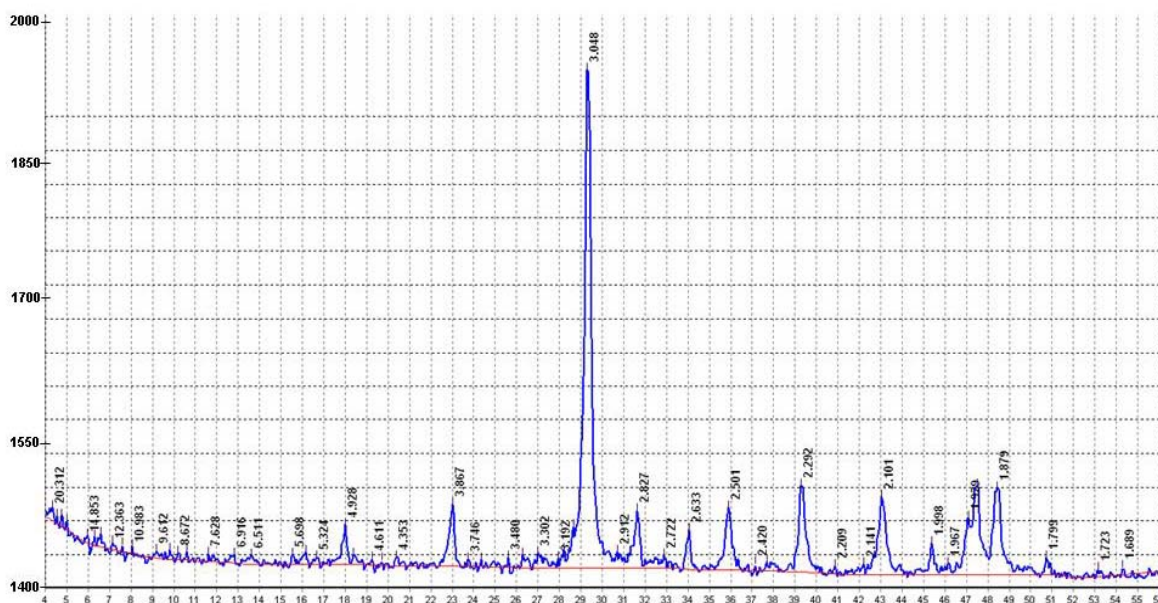


Рис. 3.19. Рентгенограмма образцов известкового камня с наполнителем, синтезированным при введении добавки CaCl_2

Увеличение количества пиков на рентгенограмме образцов известкового композита с наполнителем на основе ГСК позволяет утверждать, что данный наполнитель обладает высокой активностью и свидетельствует о химическом взаимодействии с известью.

Установлено, что количество свободной извести в контрольных образцах после 28 суток воздушно-сухого твердения составило 60 %, а в образцах с наполнителем ГСК состава И:ГСК=1:0,3, В/И=0,9 – 27 %, что свидетельствует о химическом взаимодействии гидросиликатов кальция с известью. Количество свободной извести при применении в качестве наполнителя волластонита составляет 49 % (рис. 3.20).

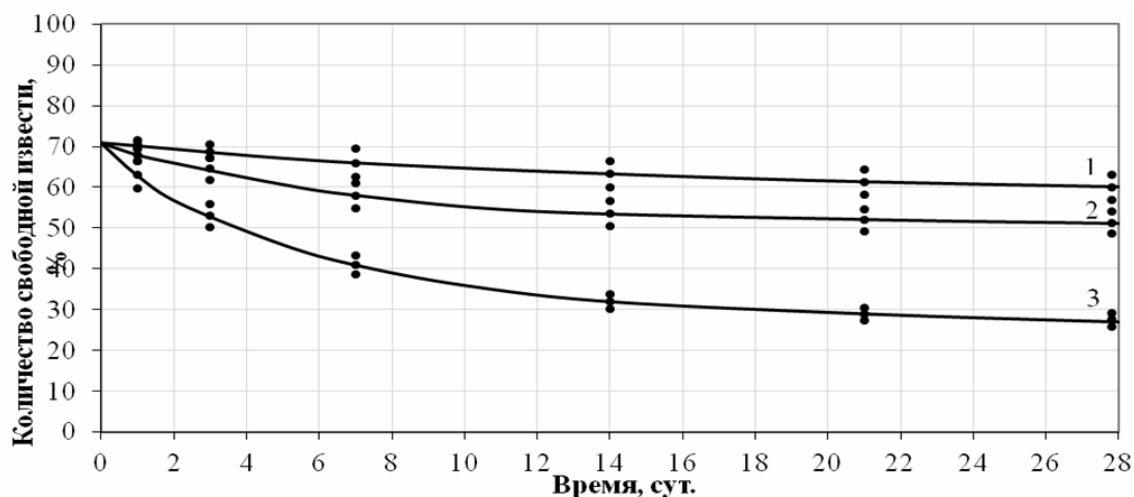


Рис. 3.20. Изменение содержания свободной извести в процессе твердения: 1 – контрольный состав; 2 – состав И:волластонит=1:0,3, В/И=0,9; 3 – состав И:наполнитель на основе ГСК=1:0,3, В/И=0,9

Полученные данные нашли дополнительное подтверждение при проведении дифференциально-термического анализа. Выявлено, что эндотермический эффект при нагреве до 400°С обуславливается удалением свободной воды в составах известкового композита с применением наполнителя на основе гидросиликатов кальция, сопровождающийся потерей массы до 16 % (рис. 3.21), а в контрольном до 33 % (рис. 3.22).

Свыше 400°С происходит удаление химической связанной воды. Установлено, что в образцах известкового композита с наполнителем на основе ГСК наряду с разложением гидроксида кальция и диссоциацией карбоната кальция наблюдается дегидратация гидросиликатов кальция С-S-H(I) и С-S-H(II) при температуре 454,2°С, 471,2°С, 541,2 °С, 645,7°С, продуктами которых являются силикаты кальция β и γ модификации, волластонит и кристобалит (см. рис. 3.21).

Общая потеря массы в образцах известкового камня с наполнителем в интервале температур 400-700°С составляет 26 % (см. рис. 3.21), а в контрольном всего 5 % (см. рис. 3.22). Значительная потеря воды по массе в образцах известкового композита с наполнителем позволяют утверждать, что в результате химической реакции наполнителя и извести образуется большое число высокоосновных гидросиликатов кальция [28, 215].

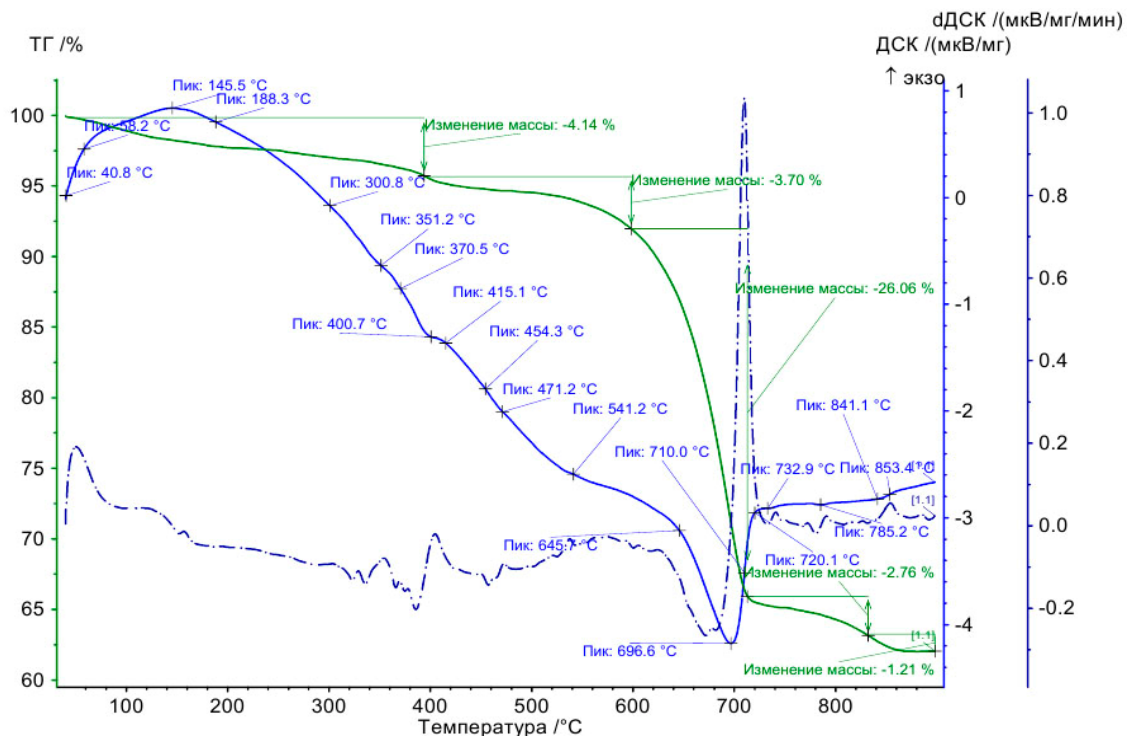


Рис. 3.21. Термограмма известкового композита с наполнителем на основе гидросиликатов кальция

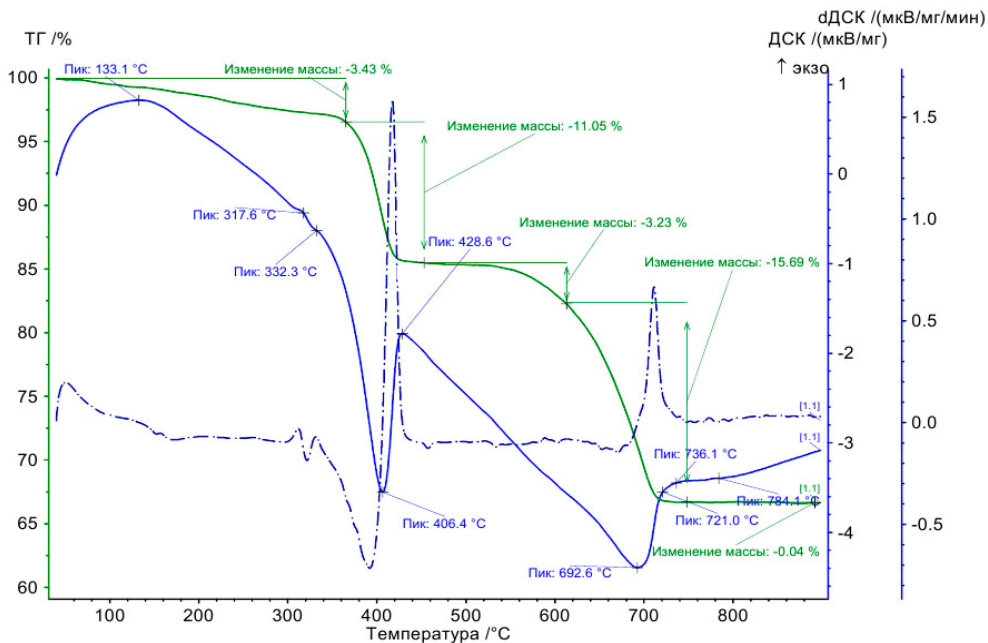


Рис. 3.22. Термограмма контрольного известкового камня

Полученные данные РФА и ДТА свидетельствуют о формировании более прочной структуры известкового камня с наполнителем на основе ГСК.

3.3.2 Влияние наполнителя на прочность известковых композитов

Современный технологический прогресс тесно связан с созданием новых строительных материалов, обладающими высокими эксплуатационными характеристиками. В связи с этим конечной целью разработанной технологии получения гидросиликатов кальция является не просто синтез, а создание на его основе материала с определенным комплексом свойств.

Для изучения закономерностей формирования структуры и свойств отделочных составов и покрытий на их основе были исследованы образцы с различным соотношением известь:ГСК. Для сравнения были исследованы также составы с волластонитом М 200, диатомитом и микрокремнеземом.

Синтез наполнителя на основе ГСК осуществлялся из жидкого стекла с модулем $M = 2,9$ плотностью $\rho = 1335 \text{ кг/м}^3$ в присутствии CaCl_2 в количестве 30 % от массы от массы жидкого стекла в виде 15 %-го раствора. Применялась известь третьего сорта с активностью 71 %. Образцы твердели в воздушно-сухих условиях при температуре 18-20°C и относительной влажности воздуха 60-70 %. В возрасте 28 суток твердения воздушно-сухих условиях определялась прочность при сжатии. Результаты исследований приведены в табл. 3.12.

Т а б л и ц а 3.12

Прочность известкового камня в зависимости от содержания и вида наполнителя

Состав	В/И	Предел прочности, МПа, в возрасте 28 суток	
		при сжатии	при изгибе
Контрольный	0,7	1,62±0,105	0,42±0,027
	0,9	1,56±0,098	0,40±0,023
И:ГСК=1:0,05	0,7	3,96±0,237	1,38±0,086
	0,9	3,24±0,181	1,26±0,068
И:ГСК=1:0,15	0,7	4,56±0,248	1,73±0,109
	0,9	3,82±0,237	1,63±0,089
И:ГСК=1:0,3	0,7	4,56±0,254	1,73±0,110
	0,9	3,62±0,223	1,59±0,085
И:ГСК=1:0,5	0,9	4,31±0,289	1,80±0,110
	1,0	3,82±0,228	1,80±0,112
И:Д=1:0,3	0,9	2,06±0,127	0,72±0,044
И:ГСК:Д=1:0,1:0,2	0,9	3,46±0,197	1,06±0,068
И:ГСК=1:0,2:0,1	0,9	3,12±0,179	0,96±0,061
И:В=1:0,3	0,7	2,06±0,129	1,06±0,068
	0,9	1,86±0,121	0,96±0,061
И:В=1:0,15	0,7	1,93±0,122	0,72±0,044
	0,9	1,74±0,104	0,71±0,042
И:МК=1:0,3	0,7	2,12±0,135	1,34±0,074
	0,9	2,09±0,123	1,18±0,067
И:МК=1:0,15	0,7	2,24±0,118	1,14±0,073
	0,9	2,06±0,112	1,05±0,064

П р и м е ч а н и е : МК – микрокремнезем, В – волластонит, Д – диатомит. Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии и прочности на растяжение при изгибе указаны с надежностью 0,95.

Применение наполнителя на основе ГСК приводит к повышению прочности известкового камня в 2-3 раза в зависимости от количества наполнителя ГСК и водоизвесткового отношения. Наибольшие значения показателей прочности характерны для образцов с применением гидросиликатов кальция И:ГСК=1:0,3 и И:ГСК=1:0,15 при водоизвестковом отношении В/И=0,7 и при И:ГСК=1:0,5 при В/И=0,9. Значения прочности составляют соответственно $R_{сж}=4,56$ МПа и $R_{сж}=4,31$ МПа. Применение микрокремнезема в количестве 15 % и 30 % от массы извести приводит к повышению прочности на 30-35 %. Введение в рецептуру волластонита приводит к повышению прочности при сжатии на 15-20 %. Введение диатомита в известковый состав в количестве 30 % от массы извести приводит к повышению прочности на 32 %. Совместное же введение диатомита с ГСК приводит к повышению прочности известкового камня на 100-122 %.

Увеличение дисперсности наполнителя приводит к росту его химической активности. В табл. 3.13 представлены значения прочности при сжатии известкового композита в зависимости от величины удельной поверхности наполнителя на основе ГСК.

Т а б л и ц а 3.13

Прочность при сжатии известкового композита

Состав	В/И	$S_{уд}=5896$ см/г	$S_{уд}=7876$ см/г	$S_{уд}=14223$ см/г
И:ГСК=1 : 0,3	0,7	$3,64 \pm 0,221^{**}$	$4,56 \pm 0,254^{**}$	$6,28 \pm 0,362^{**}$

** Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

С увеличением тонкости помола наполнителя на основе ГСК наблюдается возрастание числовых значений прочности при сжатии известкового камня. Наибольшей прочностью обладают образцы на основе составов с применением наполнителя удельной поверхности $S_{уд}=14223$ см²/г. Прочность при сжатии в возрасте 28 суток твердения составляет $R_{сж}=6,2$ МПа. Учитывая значительные энергозатраты при измельчении, в дальнейшем в работе применялся наполнитель на основе ГСК с удельной поверхностью $S_{уд}=7876$ см/г.

Для создания модели прочности был применен регрессионный анализ [68]. Отбор факторов для включения в модель осуществлялся на основе качественного анализа, исходя из целей и задач исследования. В качестве факторов были приняты температура сушки при синтезе наполнителя (x_1), водоизвестковое отношение (x_2), содержание наполнителя (x_3), удельная поверхность наполнителя (x_4).

Решая проблему спецификации модели, во многих случаях отдают предпочтение линейным моделям

$$\tilde{y} = a + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k . \quad (3.3)$$

Это оправдано по следующим причинам:

- методы оценки параметров линейных моделей, степени их надежности, достоверности прогноза являются в целом теоретически лучше обоснованными по сравнению с нелинейными случаями;
- возможность четкой экономической интерпретации параметров линейной модели.

В результате проведенных исследований и расчетов получена модель прочности известкового камня с применением наполнителя, полученного синтезом из натриевого жидкого стекла плотностью $\rho = 1130 \text{ кг/м}^3$

$$\tilde{y} = 0,0145x_1 - 7,2458x_2 + 31,6485x_3. \quad (3.4)$$

Полученное уравнение линейной множественной регрессии является статистически значимым. Расчетное значение статистики Фишера составляет $F_{\text{расч}} = 197,89626$, при этом вероятность того, что в уравнении регрессии описаны несущественные связи, равна 0,00001 (значимость F). Статистическая значимость параметров регрессионной модели была оценена с помощью t -критерия. Установлено, что все факторы имеют статистически значимые коэффициенты регрессии, и построенное уравнение может использоваться для прогнозирования.

Множественный регрессионный анализ позволяет разграничить влияние факторных переменных. Коэффициенты регрессии b_j показывают, на сколько единиц изменится y при изменении фактора x_j на одну единицу своего измерения. Так, например, при увеличении только температуры сушки x_1 на 10°C при неизменном водоизвестковом соотношении и содержании наполнителя прочность Y увеличивается на 0,145 МПа. Для сравнительного анализа влияния факторов использовали стандартизированные коэффициенты регрессии β_j , не зависящие от единиц измерения факторных переменных. Сравнивая стандартизированные коэффициенты друг с другом, можно ранжировать факторы по силе их воздействия на результат. Коэффициенты «чистой» регрессии связаны с β -коэффициентами следующим образом:

$$\beta_j = b_j \frac{\sigma_{x_j}}{\sigma_y}, \quad (3.5)$$

где σ_y – среднее квадратическое отклонение результирующего фактора;

σ_{x_j} – среднее квадратическое отклонение факторной переменной.

В результате расчетов получено $\beta_1 = 0,55$, $\beta_2 = -0,78$, $\beta_3 = 0,21$. Из трех факторов, вошедших в модель, большее влияние на прочность камня оказывает изменение факторов x_2 и x_1 . При увеличении значения фактора x_2 на одно среднее отклонение $\sigma_{x_2} = 0,24$ при неизменных значениях других

факторов прочность уменьшится на $0,78 \cdot \sigma_y = 0,78 \cdot 2,22 \approx 1,73$ МПа. При увеличении значения фактора x_1 на одно среднее отклонение $\sigma_{x_1} = 84,44$ при неизменных значениях других факторов прочность увеличится на $0,55 \cdot \sigma_y = 0,55 \cdot 2,22 \approx 1,22$ МПа.

Модель прочности с применением наполнителя различной удельной поверхности, полученного синтезом из натриевого жидкого стекла плотностью $\rho = 1074$ кг/м³, имеет вид

$$y = -4,55x_2 + 16,15x_3 + 0,00006x_4. \quad (3.5)$$

Анализируя β -коэффициенты для этой модели регрессии, делаем вывод о том, что наибольшее влияние на прочность оказывают факторы x_2 и x_4 , $\beta_2 = 0,73$, $\beta_4 = 0,62$.

Полученные модели (3.3), (3.5) позволяют подобрать условия синтеза наполнителей и содержание наполнителей в рецептуре сухих смесей для получения определенных значений прочности.

На рис. 3.23 приведены значения прочности известкового камня в процессе твердения. Так уже за 2 суток прочность при сжатии известкового камня с добавкой ГСК составляет 1,22 МПа, а у контрольного состава 0,36 МПа.

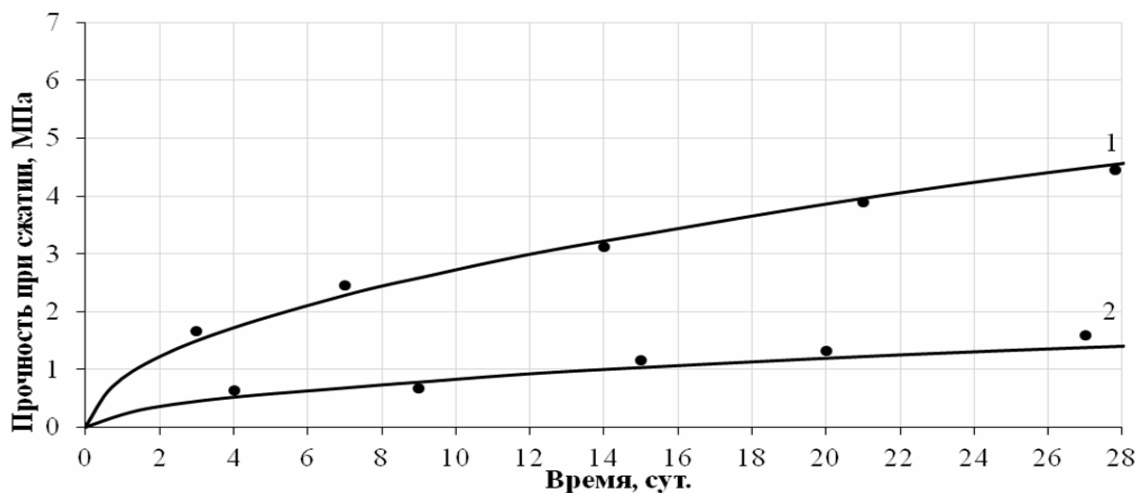


Рис. 3.23. Кинетика набора прочности известкового камня:
1 – с наполнителем на основе ГСК; 2 – контрольного

Для описания кинетики твердения предложены степенные модели зависимости прочности при сжатии от времени:

$$R_{сж} = 0,86 \cdot t^{0,5}, \quad (3.6)$$

$$R_{сж} = 0,26 \cdot t^{0,5} \quad (3.7)$$

где $R_{сж}$ – предел прочности известкового камня;
 t – продолжительность твердения.

Уравнение (3.6) описывает кинетику набора прочности известкового камня с наполнителем на основе ГСК, а уравнение (3.7) – контрольного образца.

Данные модели адекватно описывают процесс кинетики твердения. Адекватность модели оценивали по критерию Фишера, значение критерия равно 1,18 и 1,21. Из таблицы распределения при 5 % уровне значимости и степеней свободы, равных 3 и 7, значение критерия Фишера $F=4,35$.

У состава с наполнителем на основе ГСК скорость набора прочности выше, чем у контрольного состава. Уже за сутки скорость твердения состава И:Н=1:0,3, В/И=0,9 составила 0,86 МПа/сут, у контрольного образца 0,22 МПа/сут. В табл. 3.14 приведены значения скорости набора прочности в процессе твердения.

Ускорение отверждения известкового состава, очевидно, связано с тем, что наряду с карбонатным твердением известковых образцов идет и гидросиликатное твердение.

При оценке структуры установлено, что известковые составы образуют покрытия, характеризующиеся высокой пористостью и значительным объемом открытых пор (табл.3.15).

Введение в рецептуру известкового состава наполнителя на основе ГСК приводит к уменьшению пористости и увеличению объема закрытых пор, вследствие чего уменьшается водопоглощение известкового камня.

Т а б л и ц а 3.14

Скорость набора прочности известкового камня

Состав	Интервал времени, сут.	Скорость твердения, Па/сут
И:Н=1:0,3, В/И=0,9	0-1	0,86
	1-2	0,36
	2-3	0,26
	3-4	0,26
	4-5	0,20
	5-6	0,18
	6-7	0,18
	7-14	0,13
	14-21	0,10
	21-28	0,09
Контрольный образец	0-1	0,26
	1-2	0,10
	2-3	0,08
	3-4	0,08
	4-5	0,06
	5-6	0,06
	6-7	0,04
	7-14	0,05
	14-21	0,03
	21-28	0,03

Т а б л и ц а 3.15

Характеристика пористой структуры известкового камня

Состав	Пористость, %	Объем открытых пор, %	Объем закрытых пор, %	Водопоглощение по массе, %
Контрольный	60	50	10	44
И:Н=1:0,3, В/И=0,9	56	43	13	38

3.3.3. Закономерности изменения технологических и реологических свойств известковых композиций с наполнителем на основе гидросиликатов кальция

Реологические свойства составов оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3. В процессе проведения эксперимента исследовали влияние рецептуры смеси на изменение реологических свойств составов. Варьируемыми факторами были соотношение компонентов известь: наполнитель, условия синтеза наполнителя, вид и концентрация добавок-пластификаторов. В качестве вяжущего применяли известь-пушонку с активностью 71 %. На рис. 3.6 приведены значения пластической прочности известкового состава И:Н=1:0,3 с В/И=0,9 в зависимости от условий синтеза наполнителя.

Установлено, что применение в известковых составов наполнителей, полученных при быстром введении добавки CaCl_2 в жидкое стекло при синтезе наполнителя, способствует ускорению набора пластической прочности известковых составов с данным наполнителем (рис. 3.24, кривая 1). Так, пластическая прочность известкового состава при применении наполнителя, полученного при быстром введении добавки CaCl_2 в виде раствора 15 %-й концентрации, в возрасте 4,5 ч составляет $\tau=0,025$ МПа, а наполнителя, синтезированного при медленном введении добавки-осадителя – $\tau=0,017$ МПа (рис. 3.24, кривая 2). Наполнитель, полученный при выдержке фильтрата в течение 3 суток, способствует замедлению набора пластической прочности (рис. 3.24, кривая 3). В возрасте 4,5 ч пластическая прочность составляет $\tau=0,012$ МПа.

Исследовалось также изменение пластической прочности известковых составов от количества добавки-осадителя CaCl_2 , которая вводилась при синтезе наполнителя. На рис. 3.25 (кривая 2) приведены значения пластической прочности известковых составов с наполнителем, полученном при введении CaCl_2 в количестве 30 и 90 % от массы жидкого стекла. Известковые составы с наполнителем, полученном при введении CaCl_2 в количестве 30 % от массы жидкого стекла, обладают более низким значением предельного напряжения сдвига в начальный момент времени (до 2 ч), однако характеризуются в последующем интенсивным набором пластической прочности. Вероятно, это объясняется влиянием в наполнителе непрореагировавшего при синтезе жидкого стекла, который в последующем дополнительно реагирует с известью с образованием гидросиликатов кальция.

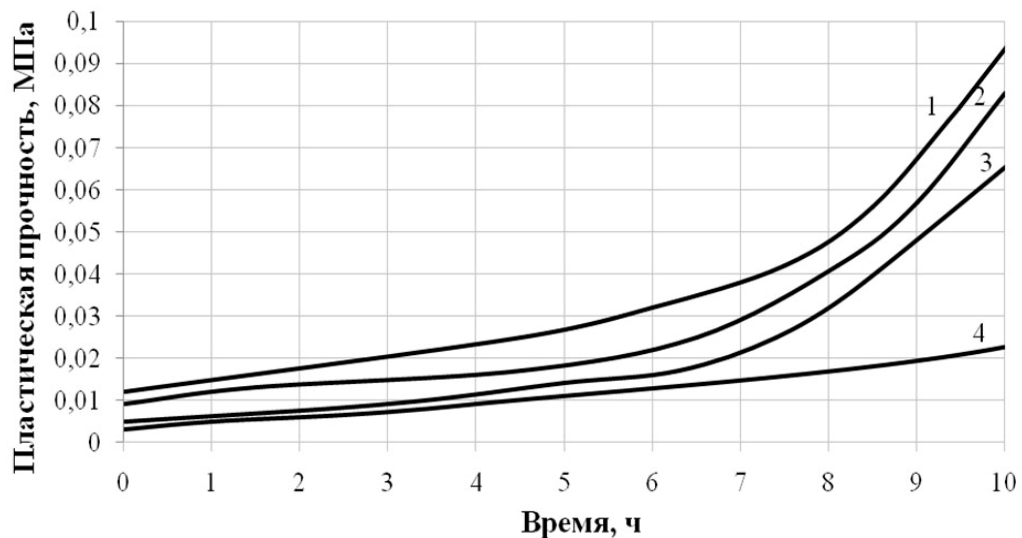


Рис. 3.24. Изменение пластической прочности известкового состава И:Н=1:0,3 с В/И=0,9 в зависимости от условий синтеза наполнителя:

- 1 – наполнитель синтезирован при быстром введении добавки CaCl_2 в количестве 90 % от массы жидкого стекла, удельная поверхность наполнителя $S_{\text{уд}}=5876 \text{ см}^2/\text{г}$; 2 – наполнитель синтезирован при медленном введении добавки CaCl_2 в количестве 90 % от массы жидкого стекла, удельная поверхность наполнителя $S_{\text{уд}}=4669 \text{ см}^2/\text{г}$; 3 – наполнитель синтезирован при быстром введении добавки CaCl_2 в количестве 90 % от массы жидкого стекла, и выдержан в течение 3-х суток, удельная поверхность наполнителя $S_{\text{уд}}=4439 \text{ см}^2/\text{г}$; 4 – известковое тесто

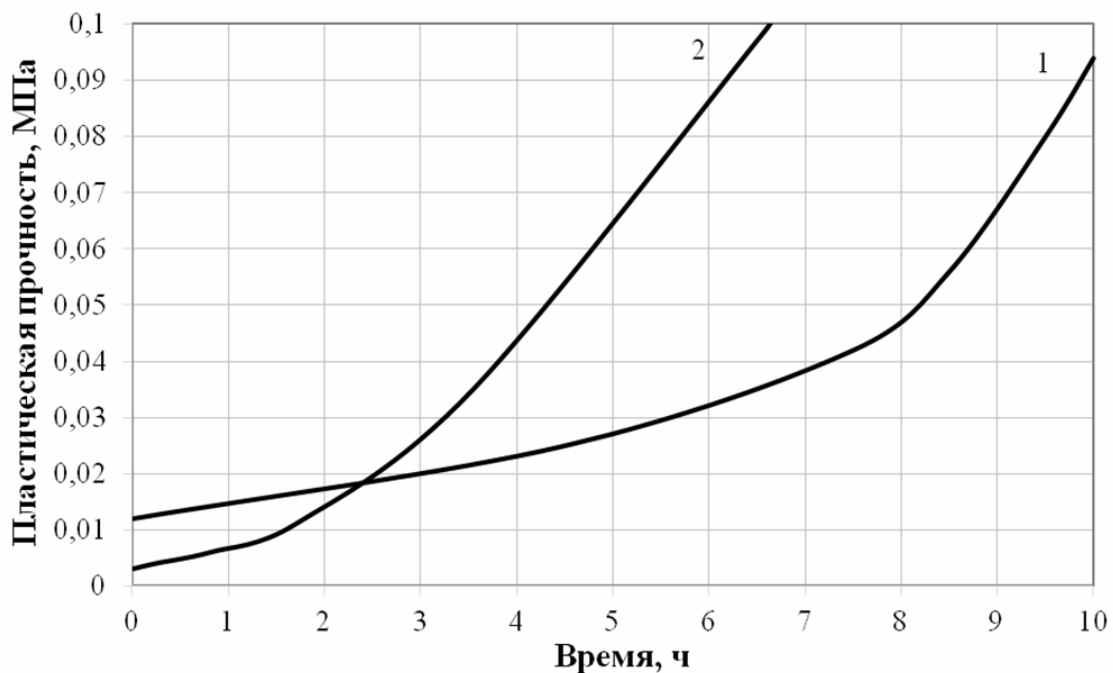


Рис. 3.25. Изменение пластической прочности известкового состава И:Н=1:0,3 с В/И=0,9 в зависимости от условия синтеза наполнителя:

- 1 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 %-го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 90 % от массы жидкого стекла; 2 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 %-го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 30 % от массы жидкого стекла

На рис. 3.26 приведены значения пластической прочности известкового состава с наполнителем, синтезированным при различной концентрации раствора добавки-осадителя. Выявлено, что применение наполнителя, синтезированного из жидкого стекла в присутствии более разбавленного раствора CaCl_2 , способствует более быстрому набору пластической прочности в известковом составе. В возрасте 3 часов твердения предельное напряжение сдвига известкового состава с наполнителем, синтезированным при введении 7,5 %-го раствора CaCl_2 в количестве 90 % от массы жидкого стекла, составляет $\tau=0,038\text{МПа}$ (рис. 3.26, кривая 1), а у состава с наполнителем, синтезированным при введении 15 %-го раствора CaCl_2 в количестве 90 % от массы жидкого стекла – $\tau=0,027\text{МПа}$ (рис. 3.26, кривая 2).

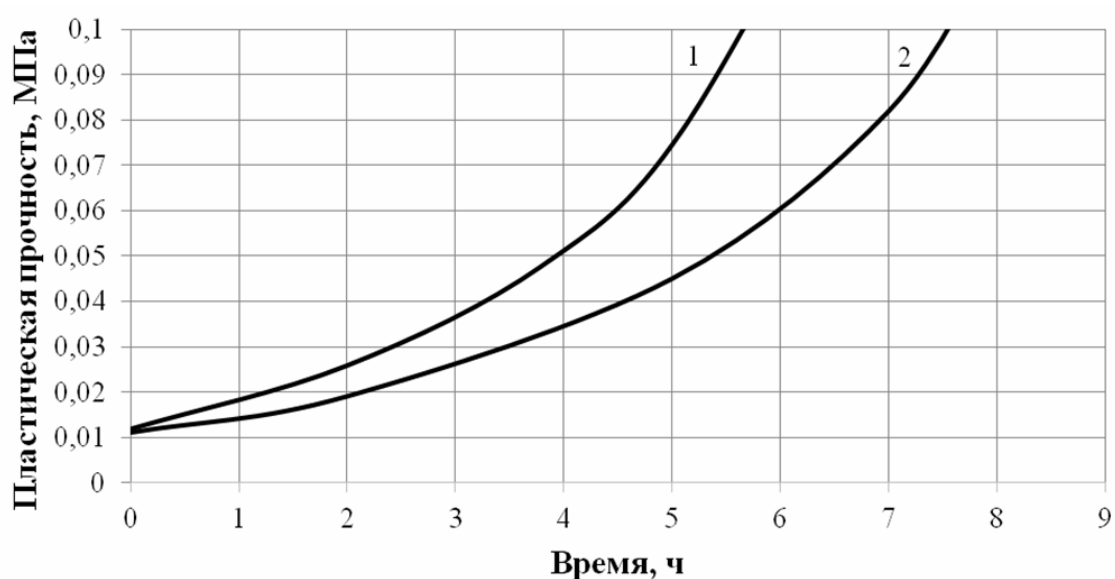


Рис. 3.26. Изменение пластической прочности известкового состава И:Н=1:0,3 с В/И=0,7 в зависимости от условий синтеза наполнителя:

- 1 – наполнитель синтезирован при введении добавки 7,5 %-го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 90 % от массы жидкого стекла;
- 2 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 %-го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 90 % от массы жидкого стекла

Применение в качестве наполнителя волластонита приводит к снижению предельного напряжения сдвига (рис. 3.28). В возрасте 3 часов с момента затворения предельное напряжение сдвига известкового состава с наполнителем на основе ГСК составляет $\tau=0,043\text{МПа}$ (рис. 3.28, кривая 1), а состава с применением волластонита – $\tau=0,013\text{МПа}$ (рис. 3.28, кривая 2).

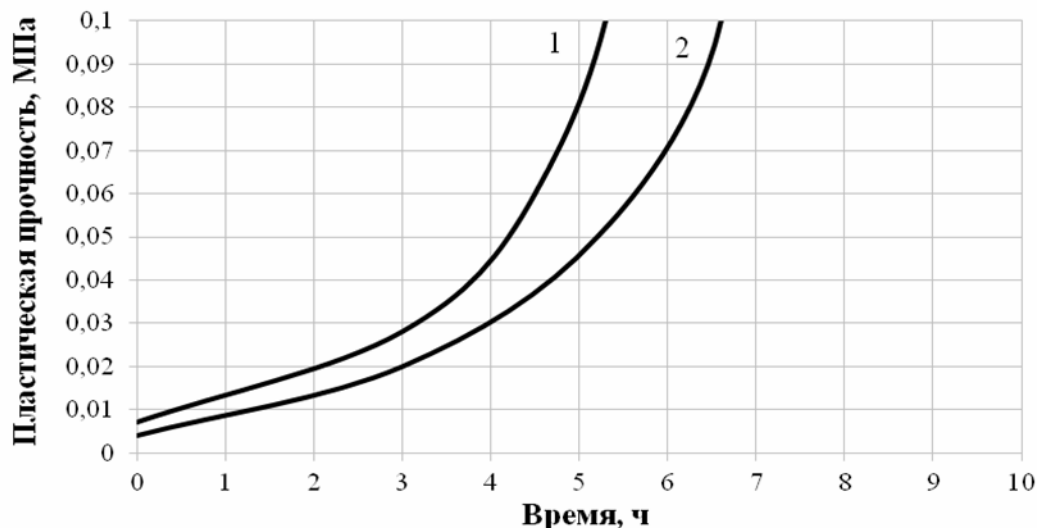


Рис. 3.27. Изменение пластической прочности известкового состава с $V/I=0,9$ в зависимости от содержания наполнителя:
1 – состав И:Н=1:0,5; 2 – состав И:Н=1:0,3

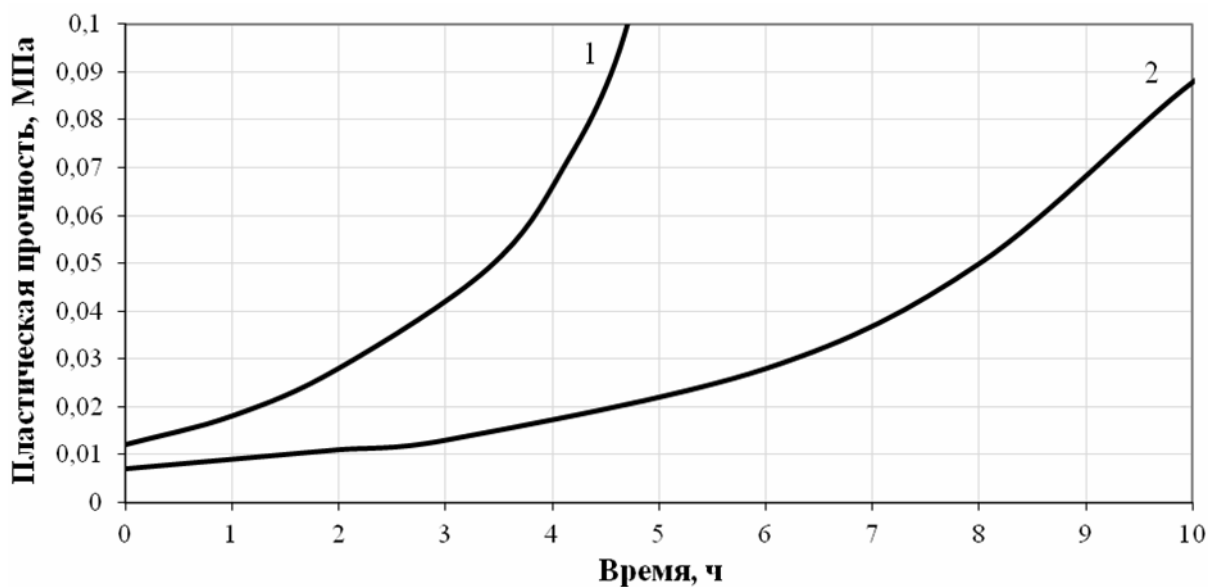


Рис. 3.28. Изменение пластической прочности известкового состава И:Н=1:0,3 с $V/I=0,7$ в зависимости от вида наполнителя:
1 – наполнитель на основе гидросиликатов кальция, удельная поверхность наполнителя $S=11037 \text{ см}^2/\text{г}$; 2 – волластонит, удельная поверхность волластонита $S=10997 \text{ см}^2/\text{г}$

На рис. 3.29-3.30 приведены значения пластической прочности известкового состава с наполнителями, синтезированными из жидкого стекла в присутствии различных добавок-осадителей.

Анализ экспериментальных данных показывает, что пластическая прочность известкового состава на наполнителе, синтезируемом в присутствии FeCl_3 , значительно выше по сравнению с составом на наполнителе, синтезируемом только в присутствии CaCl_2 . Так, в возрасте 8 часов

с момента затворения предельное напряжение сдвига состава известь: наполнитель (И:Н)=1:0,3, В/И=0,9 на наполнителе, синтезируемом в присутствии только CaCl_2 , составляет $\tau=0,048\text{МПа}$ (рис. 3.29, кривая 1), а состава на наполнителе, синтезируемым в присутствии CaCl_2 и хромофора FeCl_3 , массовая доля которого составляет 15 % от массы жидкого стекла $\tau = 0,056\text{МПа}$ (рис. 3.29, кривая 3). При увеличении процентного содержания добавки хромофора FeCl_3 наблюдается увеличение скорости набора пластической прочности. Применение наполнителя, синтезируемого в присутствии CaCl_2 в количестве, составляющем 1/3 часть и FeCl_3 в количестве, составляющем 1/7 часть от массы жидкого стекла, приводит к увеличению предельного напряжения сдвига состава, составляющему в возрасте 8 ч $\tau=0,16\text{ МПа}$ и $\tau = 0,2\text{ МПа}$ (рис. 3.29, кривая 2 и 4).

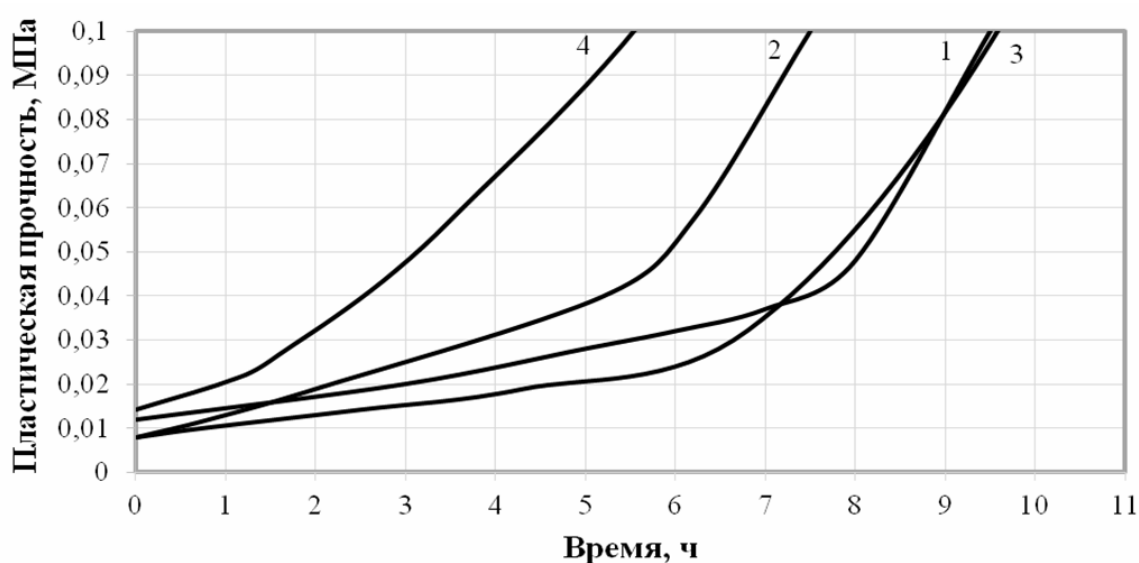


Рис. 3.29. Изменение пластической прочности известкового состава с В/И=0,9, И:Н=1:0,3, в зависимости от условий синтеза наполнителя:

- 1 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 % -го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 90 % от массы жидкого стекла;
- 2 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 % -го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 1/2 часть от массы жидкого стекла и FeCl_3 в количестве, составляющем 1/2 часть от массы жидкого стекла;
- 3 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 % -го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 1/7 часть от массы жидкого стекла и FeCl_3 в количестве, составляющем 1/3 часть от массы жидкого стекла;
- 4 – наполнитель синтезирован при введении добавки 15 %-го раствора CaCl_2 в количестве, составляющем 1/3 часть от массы жидкого стекла и FeCl_3 в количестве, составляющем 1/7 часть от массы жидкого стекла

Значение пластической прочности известкового теста с применением наполнителя, синтезируемого при совместном введении хлорида кальция CaCl_2 и сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, на начальной стадии твердения несколько выше, однако в последующем (после 2,5 ч твердения) наблюдается ускорение отверждения известкового теста на наполнителе, синтезируемым в присутствии только в присутствии CaCl_2 . Так, в возрасте

4 часов с момента затворения пластическая прочность известкового теста на наполнителе, синтезируемом только в присутствии добавки-осадителя CaCl_2 , составляет $\tau=0,031$ МПа (рис. 3.30, кривая 1), а состава с наполнителем, полученным при совместном введении хлорида кальция CaCl_2 и сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, – $\tau=0,022$ МПа (рис. 3.30, кривая 2). Спустя 4 ч твердения разница в скорости набора пластической прочности увеличивается.

В связи с высокой водопотребностью известковых составов с целью регулирования реологических, технологических и функциональных свойств отделочных составов в рецептуру смеси вводили следующие добавки-пластификаторы: Кратасол, Хидетал П-4, С-3, СП-3. Добавки серии «Кратасол» представляют собой соли нафталинсульфокислот с высоким содержанием высокомолекулярных фракций, добавка Хидетал П-4 – гиперпластификатор на основе поликарбоксилатов. Для сравнения применяли добавки, поставляемые фирмой «ЕвроХим» – Melment^R F15G и Melflux^R 1641F. Применяли добавки-пластификаторы с целью снижения водопотребности смеси, обеспечения длительной сохранности отделочной смеси, высокой подвижности. Количество пластификатора составляло 0,7-2 % от массы вяжущего. В качестве вяжущего применяли известь-пушонку 2 сорта с активностью 84 %. Содержание добавки ГСК составляло 30 % от массы извести. Оценивался пластифицирующий эффект добавок в чисто известковой системе и наполненном ГСК вяжущем. Анализ данных, приведенных в табл. 3.16, показывает, что максимальный пластифицирующий эффект наблюдается при применении пластификаторов С-3 и СП-3, водоредуцирующий эффект равен соответственно 1,6. Введение в известь наполнителя на основе гидросиликатов кальция способствует повышению пластифицирующего эффекта, водоредуцирующий эффект увеличивается до 1,8.

Полученные значения пластической прочности и кинетика ее набора свидетельствуют, что условия синтеза наполнителя оказывают существенное влияние на формирование структуры и свойств известковых композиций.

Результаты исследований показали, что пластифицирующий эффект сохраняется 1-2 ч. При применении добавки С-3 время сохранения пластифицирующего эффекта составляет 1,5-2 ч, добавки СП-3 – 1-1,5 ч, добавки Кратасол ПФМ – 1-1,5 ч.

Установлено, что при невысоких дозировках добавок Melment^R F15G (0,2-0,4 %) и Melflux^R 1641F (0,2 %) пластифицирующий эффект не наблюдается. При максимальной дозировке, рекомендуемой производителями добавок, водоредуцирующий коэффициент в составах, наполненных ГСК, составляет 1,7-1,8.

Учитывая высокую стоимость добавок зарубежного производства и то, что добавки Melment^R и Melflux^R показали невысокий пластифицирующий

эффект, в последующем в работе применяли добавки отечественного производства.

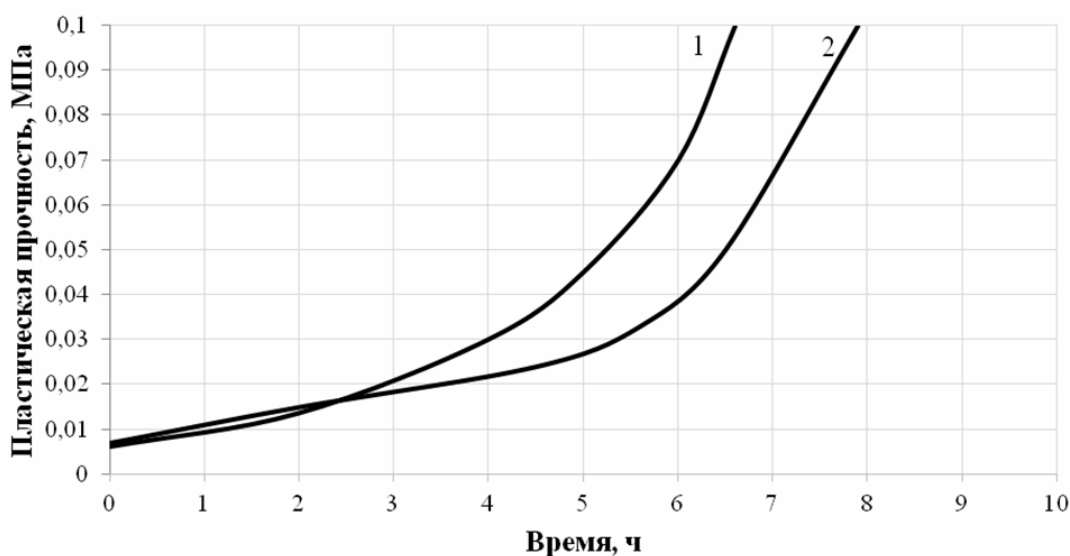


Рис. 3.30. Изменение пластической прочности известкового состава в зависимости от условий синтеза наполнителя:
 1 – известковый состав 1:0,3, В/И = 0,9 с наполнителем, синтезированным при введении только CaCl_2 ; 2 – известковый состав 1:0,3, В/И = 0,9 с наполнителем, синтезированным при совместном введении CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Т а б л и ц а 3.16

Значения водоредуцирующего эффекта

Наименование пластификатора	Содержание добавки, % от массы вяжущего	Состав вяжущего	
		Известь-пушонка	Известь-пушонка: ГСК=1:0,3
Кратасол (ТУ 5745-333-05800142)	0,4	1,3	1,6
Кратасол ПЛ (ТУ 5745-333-05800142)	0,7	1,4	1,7
Кратасол ПФМ (ТУ 5745-333-05800142)	0,8	1,5	1,7
Хидетал П-4 (ТУ 5745-005-57330160-05)	0,9	1,4	1,7
С-3 (ТУ 6-36-0204229-625)	0,7	1,6	1,8
СП-3 (ТУ 5730-004-97474489-2007)	0,7	1,6	1,8
Melment ^R F15G	0,4	-	-
Melflux ^R 1641F	0,2	-	-
Melment ^R F15G	2	1,5	1,7
Melflux ^R 1641F	1,5	1,5	1,8

При твердении на воздухе известковые растворы, изготовленные на гашёной извести, дают значительную усадку. В связи с этим в известковый раствор вводили в качестве мелкого заполнителя сурский кварцевый песок фракции 0,63-0,315мм и 0,315-0,14мм в соотношении 80:20, насыпной плотностью $\rho_{\text{нас}}=1527 \text{ кг/м}^3$, соотношением вяжущее: песок В:П=1:3 и В:П=1:4. На рис. 3.31 приведена кинетика набора пластической прочности известково-песчанного состава.

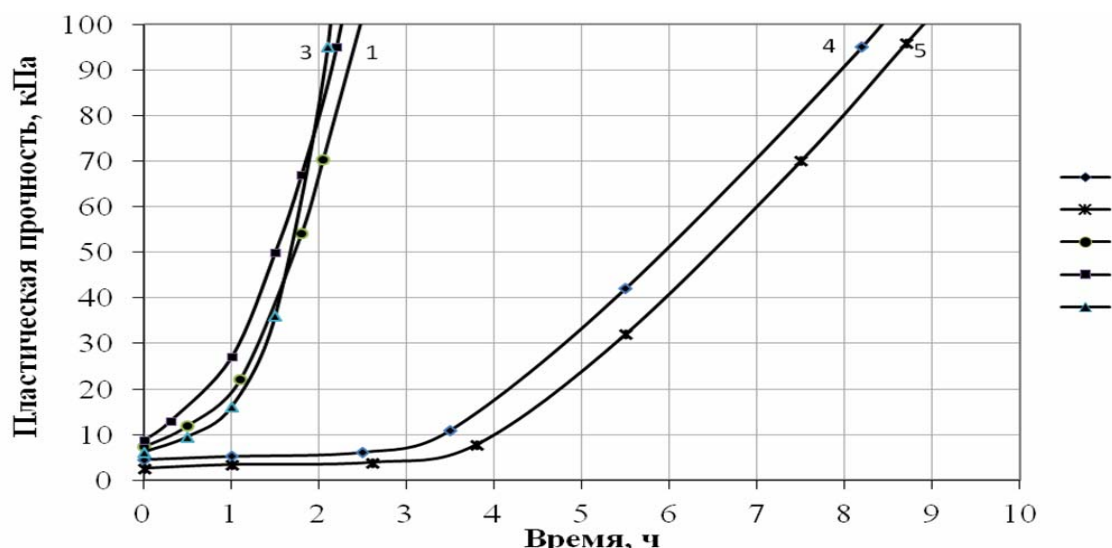


Рис. 3.31. Изменение пластической прочности известкового состава:
 1 – В/В=1, пластификатор С-3; 2 – В/В=1, пластификатор СП-3;
 3 – В/В=1,1, пластификатор Кратасол ПФМ;
 4 – В/В=1,8, (контрольный); 5 – В/В=1,8, пластификатор С-3

Установлено, что введение пластификатора С-3 приводит к замедлению набора пластической прочности (рис. 3.31, кривая 5). Уменьшение количества воды затворения с учетом водоредуцирующего коэффициента ($V/V=1,0-1,1$) закономерно способствует более быстрому набору пластической прочности у составов с пластификаторами (рис. 3.31, кривая 1,2,3). Так, пластическая прочность состава с добавкой С-3 в возрасте 1 ч твердения составляет $\tau=21,7 \text{ кПа}$, у контрольного состава – $\tau=5,2 \text{ кПа}$. При введении в рецептуру добавки Кратасол ПФМ на первой стадии твердения (до 1 ч 20 мин) наблюдается некоторое замедление набора пластической прочности по сравнению с составами, содержащими добавку С-3 и СП-3, однако в последующем пластическая прочность состава с добавкой Кратасол ПФМ выше.

Введение наполнителя на основе ГСК в известковый состав способствует увеличению водоудерживающей способности до 96 %, водоудерживающая способность известкового теста составляла 88 % (табл. 3.17).

Т а б л и ц а 3.17

Водоудерживающая способность известковых составов
с наполнителем на основе ГСК

Состав	Водоудерживающая способность, %
И:Н=1:0,3, В/И=0,9	94 %
И:Н=1:0,5, В/И=0,9	96 %
И:Н=1:0,3, В/И=0,9, С-3	95 %
И:Н=1:0,3, В/И=0,5, С-3	99 %

При введении пластификатора в известковый состав с наполнителем на основе ГСК водоудерживающая способность увеличивается до 99 %.

Для повышения водоудерживающей способности в рецептуру известково-песчаного состава также вводили добавку Mecellose FMC 2094 в количестве 0,1 % от массы сухой смеси.

Установлено, что водоудерживающая способность смеси с соотношением наполненное ГСК известковое вяжущее:песок = 1:4 и В/В=1,8 составляет 93,6 %, а с добавкой Mecellose FMC 2094 – 97,9 % (табл.3.8).

Т а б л и ц а 3.8

Водоудерживающая способность известковых смесей

Состав	Водоудерживающая способность, %
Водовязущее отношение В/В=1,8, В:П=1:4	93,6
Водовязущее отношение В/В=1,8, В:П=1:4, Mecellose FMC 2094	97,9
Водовязущее отношение В/В=1,8, В:П=1:3	95,8
Водовязущее отношение В/В=1,8, В:П=1:4, С-3	94,5
Водовязущее отношение В/В=1,8, В:П=1:3, С-3	98,6
Водовязущее отношение В/В=1,0, В:П=1:4, С-3	98
Водовязущее отношение В/В=1,0, В:П=1:3, С-3	98,3
Водовязущее отношение В/В=1,0, В:П=1:4, С-3, Pulver DM 1142	98,4
Водовязущее отношение В/В=1,0, В:П=1:4, С-3, Neolith 7200	98,6
Водовязущее отношение В/В=1,0, В:П=1:3, С-3, Neolith 7200	98,7

При введение добавки С-3 наблюдается некоторое повышение водоудерживающей способности до 94,5 %. Совместное введение добавок Mecellose FMC 2094 и суперпластификатора С-3 приводит к повышению водоудерживающей способности, составляющей 98,6 %. Водоудерживающая способность смеси в присутствии только суперпластификатора С-3

и с учетом водоредуцирующего коэффициента составляет 98 %. Водоудерживающая способность смеси с соотношением наполненное вяжущее:песок = 1:3 и В/В=1,8 равна 95,8 %. При введении пластификатора и релаксанта наблюдается повышение водоудерживающей способности до 98,4-98,7 %.

3.4. Эксплуатационные свойства композитов на основе сухих строительных смесей

3.4.1. Стойкость декоративных покрытий

с применением наполнителя на основе гидросиликатов кальция

В немецком стандарте DIN 18550 (часть 2) отмечается, что долговечность и сопротивление внешним воздействиям, а также высокая трещиностойкость обеспечиваются, когда штукатурный раствор имеет прочность при сжатии в диапазоне значений от 2 до 5 МПа. Растворы с такими прочностными характеристиками способны приспособляться к малым деформациям и противостоять трещинообразованию.

Для повышения прочностных характеристик покрытий на основе ССС в рецептуру вводились релаксантаемые порошки: Pulver DM 1142P и Neolith 7200 в количестве 1 % и 0,8 % соответственно от массы сухих веществ в соответствии с рекомендациями производителя FAR SPA (Италия), поставляемых компанией «ЕвроХим-1». Значения адгезионной прочности и прочности при сжатии известковых композитов приведены в табл. 3.18.

Т а б л и ц а 3.18

Прочностные характеристики известковых композитов

Состав композита	Адгезия, МПа	Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа
1	2	3
Известь:песок И:П=1:4, водовязущее отношение В/В=1,8	0,14±0,009	0,75±0,042
Известь:песок И:П=1:3, водовязущее отношение В/В=1,8	0,16±0,011	0,96±0,054
Вязущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовязущее отношение В/В=1,8	0,22±0,012	1,43±0,082
Вязущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, В/В=1,8	0,25±0,013	1,86±0,106
Вязущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовязущее отношение В/В=1,0, С-3	0,29±0,017	2,02±0,112
Вязущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовязущее отношение В/В=1,0, С-3	0,38±0,019	2,64±0,153
Вязущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовязущее отношение В/В=1,0, СП-3	0,25±0,014	1,76±0,113

Окончание табл. 3.18

1	2	3
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,1, Кратасол ПФМ	0,28±0,017	1,92±0,119
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В В(И:Н=1:0,3):П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,1, Хидетал П-4	0,26±0,015	1,88±0,117
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Pulver DM 1142P	0,36±0,018	2,86±0,164
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200	0,45±0,025	3,12±0,172
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200	0,91±0,049	3,56±0,189
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,15):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200	0,86±0,048	3,62±0,218
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,05):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200	0,72±0,044	3,05±0,174

Примечание. Значение доверительного интервала для значений адгезионной прочности и прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

Введение наполнителя на основе ГСК в ССС приводит к увеличению прочности при сжатии и адгезии. Прочность при сжатии и адгезия образцов состава В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,8, испытанных в возрасте 28 суток твердения в воздушно-сухих условиях при температуре 18-20°C и относительной влажности воздуха 60-70 %, равны 1,86 МПа и 0,25 МПа, а образцов состава И:П=1:3, В/В=1,8 – 0,96 МПа и 0,16 МПа соответственно. Уменьшение количества воды затворения вследствие введения в рецептуру добавки пластификатора С-3 вызывает закономерное повышение прочности известкового композита (табл. 3.18).

Для оценки трещиностойкости известковых композитов проводились замеры усадочных деформаций с помощью оптического компаратора ИЗА-2. Результаты оценки усадочных деформаций отделочных составов представлены на рис. 3.32.

Усадочные деформации образцов состава И:П=1:3, В/В=1,8 спустя 3 месяца составили 2,12 мм/м (рис. 3.32, кривая 1). При введении в известковый состав наполнителя на основе гидросиликатов кальция наблюдается снижение усадки, составляющей у состава В(И:ГСК=1:0,3):П=1:3, В/В=1,8 спустя 3 месяца 1,16 мм/м (рис. 3.32, кривая 2). Увеличение количества песка в смеси способствует снижению усадки. Усадочные деформации образцов состава В(И:ГСК=1:0,3):П=1:4, В/В=1,8 составили 0,76 мм/м (рис. 3.32, кривая 3). Введение пластификатора С-3 и редиспергируемых порошков таких, как Neolith 7200 и Pulver DM 1142P в состав ССС приводит также к уменьшению усадочных деформаций. Значение усадки спустя 3 месяца твердения для составов В(И:ГСК=1:0,3):П=1:3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200 и В(И:ГСК=1:0,3):П=1:4, В/В=1,0, С-3, Pulver DM 1142P составила 0,34 мм/м и 0,26 мм/м соответственно (рис. 3.32, кривые 4 и 5).

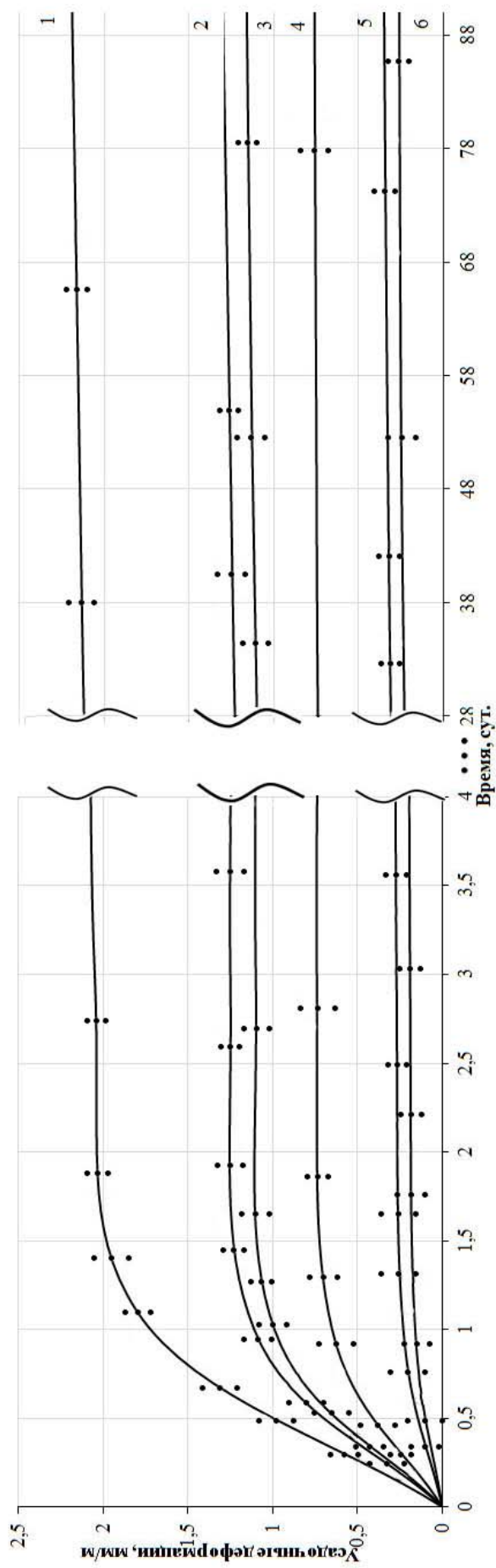


Рис. 3.32. Кинетика усадки отделочных составов на основе ССС:

- 1 – состав И:П=1,3, В/В=1,8; 2 – состав И:П=1,4, В/В=1,8; 3 – состав В(И:ГСК=1,0,3):П=1,3, В/В=1,8;
- 4 – состав В(И:ГСК=1,0,3):П=1,4, В/В=1,8; 5 – состав В(И:ГСК=1,0,3):П=1,3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200;
- 6 – состав В(И:ГСК=1,0,3):П=1,4, В/В=1,0, С-3, Pulver DM 1142P

Дополнительно трещиностойкость покрытий оценивалась с помощью коэффициента трещиностойкости, который определялся как отношение прочности при изгибе к прочности при сжатии (чем он выше, тем выше трещиностойкость). В табл. 3.19 представлены данные отношения $R_{изг}/R_{сж}$. Образцы были испытаны в возрасте 28 суток.

Т а б л и ц а 3.19

Коэффициент трещиностойкости известковых покрытий

Состав композита	Коэффициент трещиностойкости $K_{трещ} = R_{изг}/R_{сж}$
Известь:песок И:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,8	0,26
Известь:песок И:П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,8	0,28
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,8	0,35
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,8	0,37
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200	0,51
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:4, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Pulver DM 1142P	0,49

Коэффициент трещиностойкости известковых составов составляет 0,26-0,28 в зависимости от соотношения известь:песок. Введение наполнителя на основе гидросиликатов кальция в сухую смесь увеличивает отношение $R_{изг}/R_{сж}$ на 32-35 %. Так, коэффициент трещиностойкости образцов состава В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,8 равен 0,35, а у образцов состава В(И:Н=1:0,3):П=1:4, В/В=1,8 – 0,37. При введении редиспергируемых порошков, таких как, Neolith 7200 и Pulver DM 1142P в присутствии пластификатора С-3 с учетом водоредуцирующего коэффициента в отделочный состав, отношение $R_{изг}/R_{сж}$ увеличивается на 75-96 %. Коэффициент трещиностойкости образцов состава В(И:Н=1:0,3):П=1:3; В/В=1, С-3, Neolith 7200 составляет 0,51, а образцов состава В(И:Н=1:0,3):П=1:4; В/В=1, С-3 Pulver DM 1142P – 0,49.

Для повышения декоративных свойств в смесь вводили пигменты промышленной группы КРАТА г. Тамбова: пигмент голубой фталоцианиновый ФТЦ β-модификации марки Б С.І. Pigment Blue 15:3, пигмент желтый светопрочный СВ (2-[(4-Метил-2-нитрофенил)азо]-3-оксо-N-фенилбутанамид кальция) м.А С.І. Pigment Yellow 1, а также минеральный пигмент охру. Пигменты вводились в количестве 1 % и 5 % от массы извести в смеси. В ходе исследования было установлено, что введение голубого пигмента в ССС приводит к снижению прочностных характеристик на 10-

13 %. В табл. 3.20 приведены значения прочности при сжатии отделочных составов в присутствии пигментов в возрасте 28 суток.

Т а б л и ц а 3.20

Прочность при сжатии известковых композитов

Состав композита	Прочность при сжатии, МПа
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200	3,86±0,218
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент желтый СВ в количестве 5 %	3,76±0,191
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент желтый СВ в количестве 1 %	3,82±0,211
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент голубой ФТЦ в количестве 5 %	3,32±0,184
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент голубой ФТЦ в количестве 1 %	3,46±0,186
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее отношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент охра в количестве 1 %	3,82±0,212

Пр и м е ч а н и е . Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

Прочность при сжатии в возрасте 28 суток композита В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент голубой ФТЦ 5 % в возрасте 28 суток составила 3,32 МПа, а композита В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент голубой ФТЦ 1 % – 3,46 МПа. Прочность при сжатии контрольного композита в возрасте 28 суток равна 3,86 МПа. Введение желтого пигмента и минерального пигмента окиси хрома не влияет на прочностные характеристики. Так, прочность при сжатии в возрасте 28 суток композита В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент желтый СВ и В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент охра в количестве 1 % составляет 3,82 МПа соответственно, а композита В(И:Н=1:0,3):П=1:3, В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент желтый СВ 5 % – 3,76 МПа.

Для оценки эксплуатационной стойкости покрытий на основе известковой ССС были проведены испытания на морозостойкость путем попеременного оттаивания и замораживания отделочного слоя, нанесенного на цементно-песчанное основание, после 28 суток воздушно-сухого твердения. После каждого цикла проводили визуальный осмотр поверхности с целью обнаружения трещин, крошения, отслаивания материала. Оценку внешнего вида покрытий проводили по ГОСТ 6992-68 «Покрытия лакокрас-

сочные. Метод определения устойчивости покрытия в атмосферных условиях». За «отказ» принималось состояние покрытия, оцененное III.4 баллами, что соответствует покрытию с потерей блеска до 50 % с значительным изменением цвета, белесоватости, бронзирования и грязеудержания, отсутствием отслаивания поверхности, растрескиванием до 25 % поверхности, наличием сыпи до 25 % и пузырей до 5 % поверхности в соответствии с табл. 3.21 и 3.22. Установлено, что окрашенные образцы (желтый пигмент) наряду с контрольными образцами выдержали 50 циклов испытания, при этом состояние покрытия после 50 циклов испытания оценено V.5 баллами, что соответствует покрытию с потерей блеска до 5 %, с едва заметным изменением цвета и отсутствием белесоватости, бронзирования, грязеудержания, отслаивания, растрескивания, сыпи и пузырей поверхности.

Т а б л и ц а 3.21

Устойчивость декоративного вида покрытия в атмосферных условиях

Баллы	Виды разрушений				
	потеря блеска в %	изменение цвета	бронзировка	белесоватость	грязеудержание
V	До 5	Едва заметное	Отсутствие		
IV	До 20	Незначительное	Незначительное		Незначительное
III	До 50	Значительное	Значительная	Значительная. Пятна местами	Значительная
II	До 80	Сильное	Сильная	Сильная. Пятна по всей поверхности	Сильное
I	Свыше 80	Полная потеря основного цвета	Сильная	Сильная. Пятна по всей поверхности	Сильное

Т а б л и ц а 3.22

Определение защитных свойств покрытия в атмосферных условиях

Баллы	Виды разрушений					
	меление	выветривание	растрескивание	отслаивание	пузыри, сыпь	коррозия
8	Отсутствие					
7	Едва заметное	Отсутствие				
6	Слабое	Отсутствие	Трещины или поверхностные сетки, видимые при 12-кратном увеличении	Отсутствие		
5	Среднее	Отсутствие	Трещины или поверхностные сетки, видимые невооруженным глазом, до 5 % поверхности	Отсутствие		
4	Среднее	Отсутствие	То же, до 25 % поверхности	Отсутствие	Сыпь до 25 % поверхности. Пузыри до 5 % поверхности	Отдельные точки
3	Значительное	Верхнего слоя до 5 % поверхности	Трещины или поверхностные сетки, видимые невооруженным глазом, до 50 % поверхности. Глубокие трещины до 5 % поверхности	Верхнего слоя до 5 % поверхности	Сыпь до 50 % поверхности. Пузыри до 5 % поверхности	До 5 % поверхности
2	Сильное	До просвечивания грунта или подложки до 10 % поверхности	То же, свыше 50 % поверхности. Трещины до 10 % поверхности	От грунта или от подложки до 10 % поверхности	Сыпь свыше 50 % поверхности. Пузыри до 10 % поверхности	До 10 % поверхности
1	Очень сильное	То же, свыше 10 % поверхности	То же, глубокие трещины свыше 10 % поверхности	То же, свыше 10 % поверхности	То же, пузыри свыше 10 % поверхности	Свыше 10 % поверхности

В табл. 3.23 приведена оценка устойчивости декоративного вида покрытия в атмосферных условиях и оценка защитных свойств.

Т а б л и ц а 3.23

Качество внешнего вида покрытия

Состав	Количество циклов	Баллы
Вяжущее (из- весть:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее от- ношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200 (контрольный)	до испытания	V. 8
	6	V. 8
	12	V. 8
	18	V. 8
	25	V. 7
	31	V. 7
	37	V. 6
	43	V. 5
	50	V. 5
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее от- ношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент жел- тый СВ в количестве 5 %	до испытания	V. 8
	6	V. 8
	12	V. 8
	18	V. 8
	25	V. 7
	31	V. 6
	37	V. 6
	43	V. 5
	50	V. 5
Вяжущее (известь:ГСК=1:0,3):песок В:П=1:3, водовяжущее от- ношение В/В=1,0, С-3, Neolith 7200, пигмент голу- бой ФТЦ в количестве 5 %	до испытания	V. 8
	6	V. 8
	12	V. 8
	18	V. 7
	25	IV. 5
	31	IV. 4
	37	III. 3
	43	III. 3
	50	III. 3

На рис. 3.33-3.34 представлены фотографии образцов отделочных со-
ставов, нанесенных на бетонные подложки до испытания на морозо-
стойкость и после испытания.



Рис. 3.33. Внешний вид покрытия до испытаний

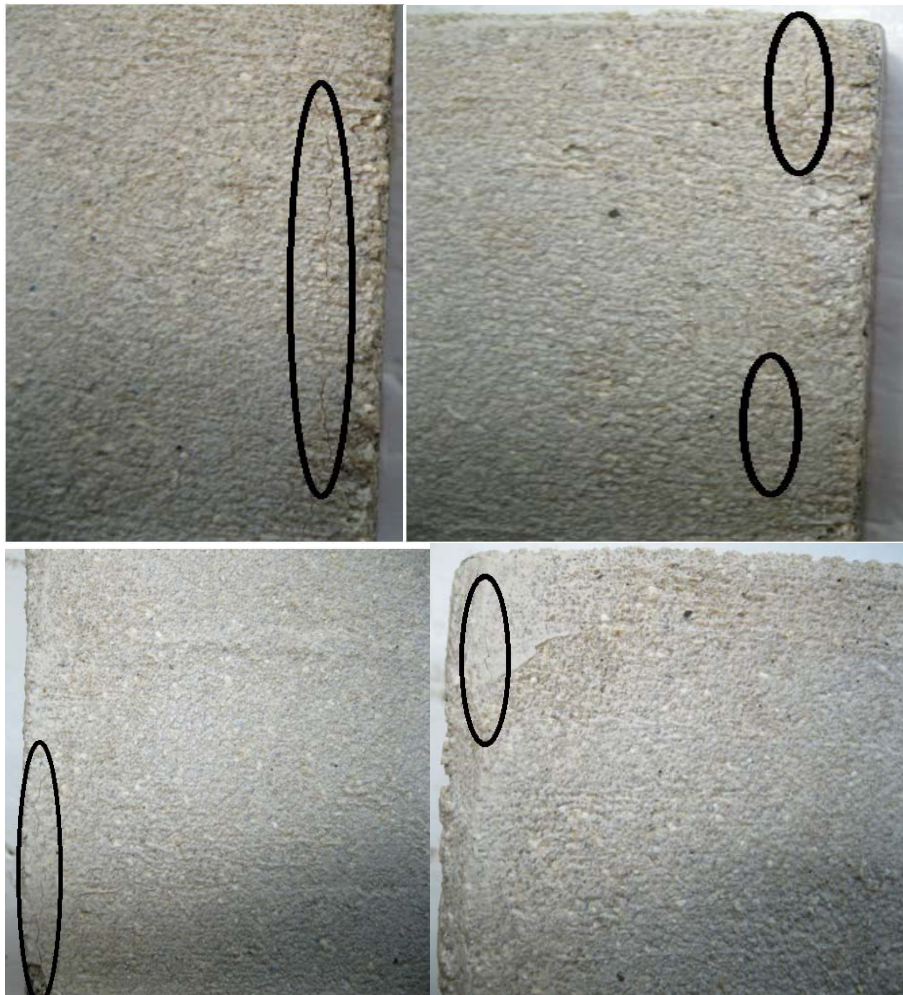


Рис. 3.34. Внешний вид покрытия после 50 циклов испытаний

3.4.2. Свойства декоративных покрытий с применением наполнителя на основе гидросиликатов кальция по отношению к действию влаги

Растворные образцы, приготовленные на известковом вяжущем, наполненным ГСК, характеризуются повышенной водостойкостью. Так, коэффициент размягчения контрольных образцов составляет $K_{\text{разм}}=0,42$, а образцов на основе наполненного ГСК вяжущего – 0,53 и 0,56 в зависимости от соотношения вяжущее:песок (табл. 3.24). При введении пластификатора в состав с учетом водоредуцирующего эффекта более высокое значение коэффициента размягчения показали образцы с добавкой Кратасола ПФМ ($K_{\text{разм}}=0,68$), что, по-видимому, объясняется наличием в составе добавки гидрофобного компонента, а также созданием более плотной структуры вследствие уменьшения количества воды затворения. Об этом свидетельствуют данные кинетики водопоглощения известковых композитов (рис. 3.35).

Т а б л и ц а 3.24

Водостойкость отделочных покрытий

Состав композита	Добавка	Коэффициент размягчения
1	2	3
Известь:песок=1:4, В/В=1,8	-	0,42
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,8	-	0,56
Известь:песок=1:3, В/В=1,8	-	0,45
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,8	-	0,60
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	С-3	0,67
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3	0,68
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	СП-3	0,56
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	Хидетал П-4	0,61
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	Кратасол ПФМ	0,68
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	С-3, Pulver DM 1142 P	0,68
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200	0,69
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200	0,71
Известь :ГСК: песок = 1:0,15:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200	0,69
Известь :ГСК: песок = 1:0,05:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200	0,67
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200, желтый пигмент в количестве 5 % от массы извести	0,68
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200 желтый пигмент в количестве 1 % от массы извести	0,70
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200 голубой пигмент в количестве 5 % от массы извести	0,58
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200 голубой пигмент в количестве 1 % от массы извести	0,61

При введении наряду с пластификаторами редиспергируемых порошков, таких как Pulver DM 1142P и Neolith 7200 в количестве 1 % и 0,8 % от массы сухих веществ ССС, наблюдается повышение водостойкости до 0,71. Водостойкость состава с добавлением желтого пигмента в количестве 5 % от массы извести составляет 0,68, в количестве 1 % от массы извести-0,7. Водостойкость состава с применением голубого пигмента варьируется в диапазоне значений 0,58-0,61.

Таким образом, с целью повышения водостойкости известковых композитов можно рекомендовать использование вяжущего, наполненного ГСК, а также введение в рецептуру добавок С-3 и Кратасол ПФМ, Pulver DM 1142P и Neolith 7200 [143,144,256].

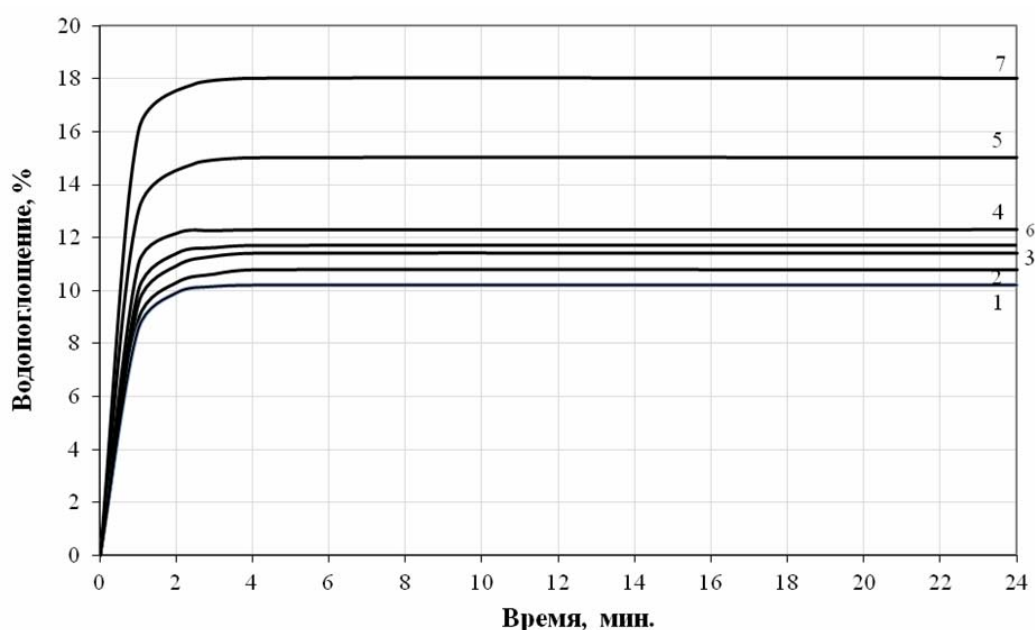


Рис. 3.35. Водопоглощение известковых композитов:
 1 – состав В/В=1,1, В:П=1:4, Кратасол ПФМ; 2 – состав В/В=1,0, В:П=1:4, С-3;
 3 – состав В/В=1,1, В:П=1:4, Хидетал П-4; 4 – состав В/В=1,0, В:П=1:4, СП-3;
 5 – состав В/В=1,8, В:П=1:4; 6 – состав В/В=1,0 В:П=1:3, С-3;
 7 – состав В/В=1,8, В:П=1:3.

Установлено, что в течение первого часа у всех образцов отмечалось интенсивное водопоглощение, в последующем происходила стабилизация показателей водопоглощения. Водопоглощение состава В/В=1,8, В:П=1:4 спустя 24 часа составило 15 % по массе (рис. 3.35, кривая 5), а состава В/В=1,8, В:П=1:3-18 %. При введении пластификатора в смесь наблюдается снижение водопоглощения. Более низкое значение показателя водопоглощения, составляющее 10,2 % спустя 24 часа (рис. 3.35, кривая 1), отмечается у образцов, приготовленных с применением добавки Кратасола ПФМ.

Известковые составы образуют покрытия, которые характеризуются высокой пористостью и значительным объемом открытых пор. Введение в рецептуру добавки ГСК приводит к уменьшению пористости. Так, пори-

стость образца на основе контрольного состава составляет $P=37,5\%$, а с добавкой ГСК – $31,6\%$. Введение в состав добавки С-3, а также Pulver DM 1142P с учетом водоредуцирующего эффекта позволяет снизить пористость до $24,8-25,2\%$. Числовые значения коэффициента водопоглощения, составляющие для составов с добавками Кратасол ПФМ и С-3+ Pulver DM 1142P соответственно $0,49$ и $0,39$ $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5})$, свидетельствуют, что покрытия в соответствии с DIN 52617, являются водоотталкивающими, гидрофобными (менее $0,5$ $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5})$) (табл. 3.25).

Т а б л и ц а 3.25

Коэффициент водопоглощения при капиллярном всасывании

Состав	Добавка, %,	Водопоглощение при капиллярном всасывании	
		$\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5})$	$\text{кг}/\text{м}^2$
Известь:песок=1:4, В/В=1,76	-	1,1	4,8
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	-	0,67	3,4
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=0,94	С-3	0,56	2,8
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,1	Кратасол ПФМ	0,49	2,4
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:4, В/В=1,0	С-3, Pulver DM 1142P	0,39	1,9
Известь :ГСК: песок = 1:0,3:3, В/В=1,0	С-3, Neolith 7200	0,41	2,0

В табл. 3.26 приведены показатели технологических и эксплуатационных свойств отделочного состава на основе разработанной ССС.

Т а б л и ц а 3.26

Свойства разработанного отделочного покрытия

Наименование показателя	Значение показателя разработанного состава	Значение показателя прототипа
Прочность при сжатии, МПа	3-4	1-2,5
Адгезионная прочность $R_{\text{сц}}$, МПа	0,6-0,9	0,5-0,7
Морозостойкость, не менее циклов	50	35
Время высыхания до степени «5» при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин	15...20	-
Водоудерживающая способность, %	98-99	97
Водопоглощение по массе, %	10-12	11-12
Водостойкость	0,68-0,74	-
Усадочные деформации мм/м	0,26-0,38	-
Коэффициент паропроницаемости μ , $\text{мг}/\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}$	0,05	0,01
Расход отделочного состава при нанесении в 1 слой толщиной:		
– 1 мм, $\text{кг}/\text{м}^2$	1-1,2	1,4-1,6
– 10 мм, $\text{кг}/\text{м}^2$	10-12	14-16
Жизнеспособность, час	1-1,5	2-3
Срок хранения, мес	6-12	6-12

В качестве прототипа использована известковая штукатурная смесь «Крепс Антик».

Разработанная методика формирования и сокращения альтернатив при выборе компонентов и оптимизации составов строительных композитов общестроительного назначения дает возможность осуществления обоснованного выбора рационально подобранных составов известковых отделочных покрытий наполненных гидросиликатами кальция, с точки зрения обеспечения оптимальных значений физико-механических, технологических и эстетических свойств.

4. СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ГЛИН

4.1. Закономерности получения добавок на основе смешанослойных глин для сухих строительных смесей

4.1.1. Разработка органоминеральной добавки для сухих строительных смесей

Одной из проблем при выполнении декоративных отделочных работ остается сползание растворных смесей после их нанесения на вертикальные поверхности. Для улучшения реологических и технологических свойств отделочных составов в их рецептуру вводятся дорогостоящие импортные тиксотропные добавки [26, 33], одними из которых являются органоминеральные добавки (бентоны). Единственным отечественным аналогом зарубежных органоглин (бентонов) является органобентонит. В России органобентонит применяется в различных отраслях промышленности, в том числе производство органоразбавляемых ЛКМ, добыча нефти и газа, литейное производство, очистка сточных вод, металлообработка и т.д. В то же время, объем выпуска органобентонита в России является недостаточным из-за ограниченности нашей страны в запасах бентонитовых (монтмориллонитовых глин) глин (месторождения Герпегеж (Кабардино-Балкария), Зырянское (Урал), "10-й Хутор" (Хакасия)) [33].

Органоглина (бентон, органоминеральная добавка) – комплекс на основе бентонитовой глины, который объединяет в себе свойства органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость).

Сырьем для получения данной добавки служат бентониты с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг·экв). Получается органоглина взаимодействием бентонита с олеофилизаторами, в частности, с четвертичными аммониевыми солями.

Бентониты – тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70 % из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделлита, нонтронита, сапонита).

Широкое использование бентонитов в нанотехнологиях в значительной степени связано с тем, что главный минерал смектитов – монтмориллонит относится к классу природных наночастиц. Размер его слоев составляет порядка 200 нм в длину и 1 нм в ширину [272].

Смектиты являются наиболее подходящими минералами среди слоистых силикатов для образования органоглин.

Структура монтмориллонита представляет собой трёхслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 4.1). Толщина элементарного пакета составляет 0,96 нм. Пакеты в свою очередь группируются в частицы (рис. 4.2) [164].

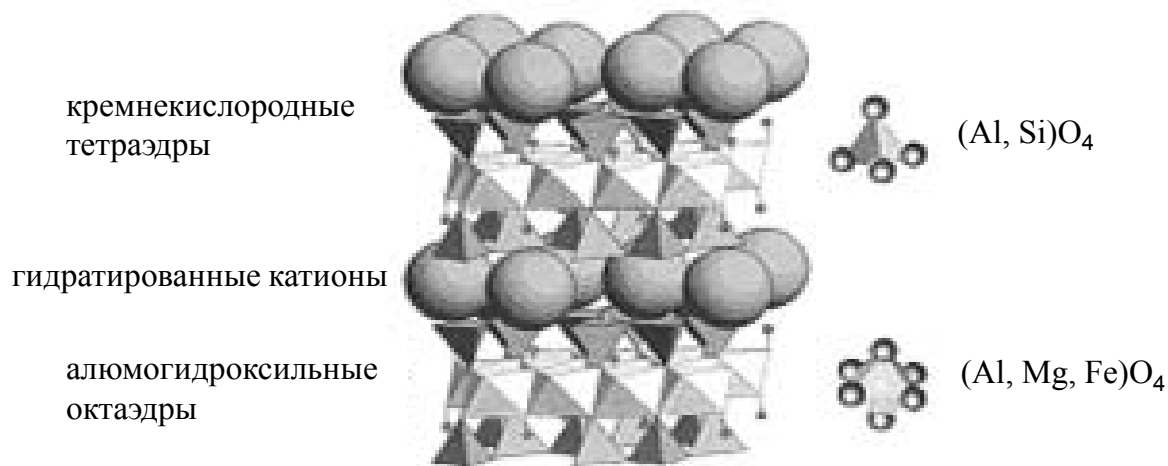


Рис. 4.1. Структура монтмориллонита

В промежутках между пакетами монтмориллонита располагаются катионы металлов (Na^{+1} , Li^{+1} , Ca^{+2} , K , Mg и иногда группа NH_3), уравновешивающие отрицательный заряд слоев. В зависимости от преобладания одного обменного катиона, например, Na^{+} , или группы катионов (Ca^{+} , Mg^{+}) в природе встречаются натриевый (Na^{+}) и кальциево-магнезиальный (Ca^{+} , Mg^{+}) монтмориллониты соответственно. Помимо обменных катионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [164].

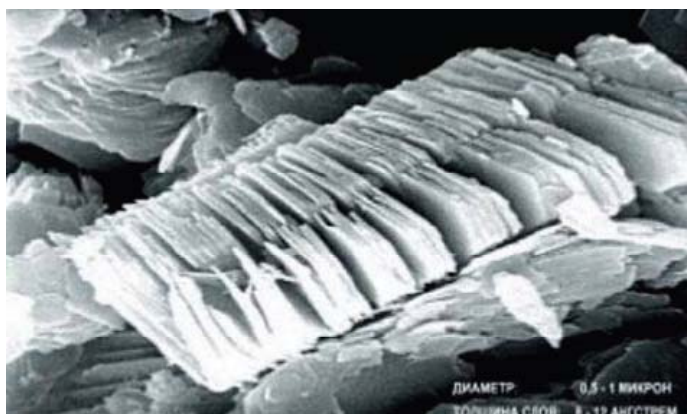


Рис. 4.2. Электронномикроскопический снимок. Пакеты (кристаллиты) монтмориллонита, группирующиеся в частицы

Все глинистые минералы обладают определенной емкостью катионного обмена. Эта величина является важной характеристикой минерала и обозначает количество обменных катионов (выраженное в мг-эквивалентах), способных к замещению на катионы другого типа в расчете на 100 г глины. Монтмориллонит обладает самой высокой среди глинистых минералов емкостью катионного обмена (до 90-120 мг. экв/100 г сухой глины) [164].

Технология получения органоминеральной добавки заключается в адсорбции поверхностно-активного вещества на бентонитовой глине (органомодификации) [160, 170, 268, 165, 266]. Наиболее распространенный метод органомодификации – вхождение соли типа алкиламмоний хлорида в межслоевое пространство глины. Общий заряд иона алкиламмония – положительный. Катионы металлов, находящиеся в природном минерале, предварительно могут заменяться ионами натрия путем проведения реакции ионного обмена [274] (рис. 4.3).

За рубежом органоглины называют бентонами. Эта добавка значительно повышает долговечность потребительских составов и седиментационную устойчивость различных систем. Органобентонит является высокоэффективным структурообразователем, резко повышающим качество различных строительных материалов и составов [18, 35, 232, 286].

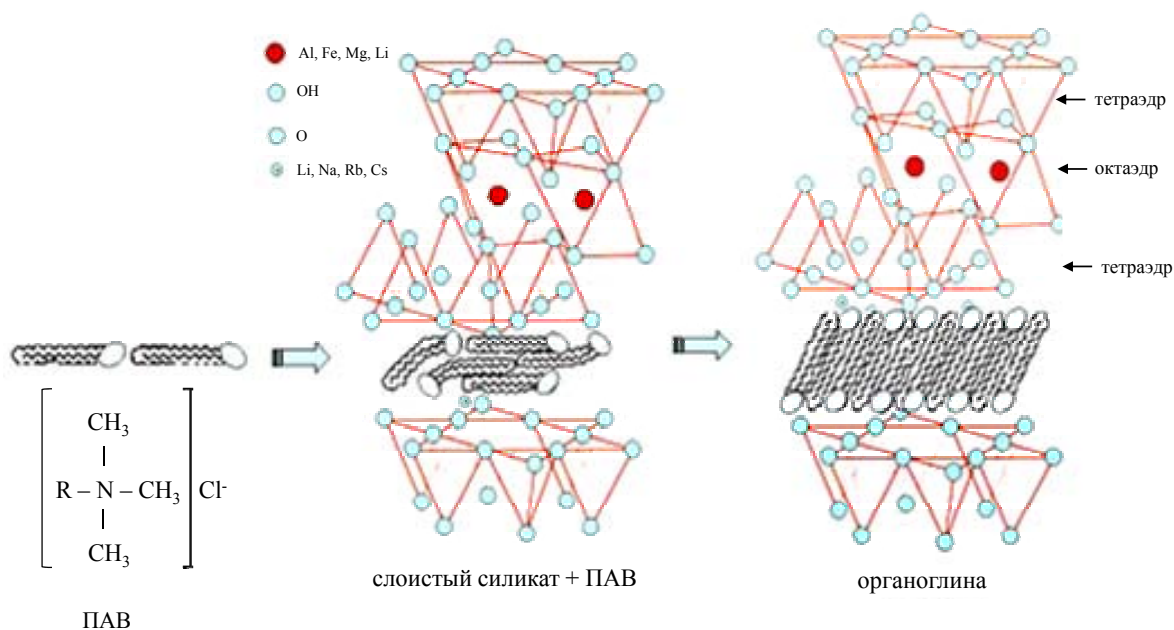


Рис. 4.3. Схема органомодификации монтмориллонита

Производство и промышленное использование органоглины в мировом плане имеет довольно длительную историю развития. Впервые в мировой практике органоглины начали использоваться в нефтяной и газовой промышленности еще в 70-е годы прошлого века. Использование органоглин в качестве структурообразователя буровых растворов на углеводородной

основе при вскрытии продуктивных нефтяных и газовых пластов для повышения их дебита и качества извлекаемого продукта в настоящее время интенсивно продолжает развиваться в зарубежной практике и все более интенсивно внедряется в РФ [37, 38, 164].

Не менее длительную историю имеет опыт применения органобентонита при изготовлении лакокрасочных материалов (ЛКМ). Использование органобентонита в ЛКМ позволило резко улучшить их многие качественные показатели и в частности такие важные показатели как тиксотропные свойства, увеличение седиментационной устойчивости и повышение стабильности при хранении, повышение укрывистости ЛКМ и снижение его расходов [38, 145, 147, 152, 164].

В последнее десятилетие мировой объем потребления бентонитовой глины увеличился примерно в 1,5 раза не только за счет увеличения валового объема, но и за счет появления новых областей использования (рис. 4.4) [164].



Рис. 4.4. Области применения бентонита

В настоящее время мировая добыча составляет порядка 16 млн. т сырья.

Наиболее широко бентонитовая глина традиционно используется как сорбент, в общей сложности это составляет около 24 % от общего объема добычи. Весьма важным направлением использования также является производство железорудных окатышей (16 %), формовочных смесей (10 %),

разведочное и эксплуатационное бурение (8 %). Сравнительно новым весьма перспективным направлением является производство органоглин разного качества и назначения. В эту группу входят различного рода слоисто силикатные нанокомпозиты, безводные литейные смеси, герметики, эксплуатационные нефтяные скважины и т.д. Рост потребления бентонитовой глины отчетливо набирает темп в производстве пластмасс, различного рода упаковочных материалов, строительных конструкций и т.д. [86, 164].

В связи с вышеизложенным, актуальной является задача разработки органоминеральных добавок на основе местных смешанослойных глин с преобладанием монтмориллонита [149].

При разработке органоминеральной добавки для сухих строительных смесей в качестве неорганического компонента применялись смешанослойные глины Пензенского региона: Воробьевское, Белинское, Камешкирское и Лягушовское месторождения.

Гранулометрический состав исследуемых глин проводился по методу Б.И. Рутковского. Определение гранулометрического состава глин по методу Б.И. Рутковского основано на способности глинистых частиц набухать в воде и на различной скорости падения частиц в воде в зависимости от их размера (седиментометрии или скорости осаждения).

С помощью метода Рутковского выделялись три основные фракции: глинистая с размерами частиц менее 5 мкм (0,005 мм); пылеватая с размером частиц 5-50 мкм (0,005-0,05 мм); песчаная с размером частиц от 50 мкм и более (0,05-2 мм). Проведение опыта происходило в следующей последовательности.

1. Определение содержания глинистых частиц. Анализируемое сырье в воздушно-сухом состоянии растиралось и просеивалось через сито с диаметром отверстия 2 мм. Затем приготовленная проба всыпалась в цилиндр вместимостью 100 см³ в таком количестве, чтобы после уплотнения постукиванием в цилиндре получился постоянный объем пробы $V_0 = 10 \text{ см}^3$.

Проба в цилиндре разрыхлялась и в нее доливалось 50-60 см³ воды. Суспензия перемешивалась до тех пор, пока на стенках цилиндра при растирании пробы не исчезали мазки глины. К полученной суспензии прибавлялся 2,5-3 см³ раствора CaCl₂ в качестве коагулятора. Суспензия размешивалась, затем добавлялась вода до 100 см³ и оставлялась на 24-48 ч до полного отстаивания.

Через указанное время определялся объем набухшего грунта V_1 и вычислялся полученный прирост объема (см³) на 1 см³ первоначального объема

$$k_V = (V_1 - V_0) / V_0, \quad (4.1)$$

где V_0 – первоначальный объем ($V_0 = 10 \text{ см}^3$);
 V_1 – объем набухшего грунта, см³.

Зависимость между объемом анализируемого грунта и величиной набухания выражается эмпирической формулой:

$$x = 22,7 \cdot k_V, \quad (4.2)$$

где x – содержание глинистых частиц, %;

k_V – прирост объема на см^3 первоначально взятого объема грунта, см^3 .

2. Определение содержания песчаных частиц. Брался тот же цилиндр, в котором определялось набухание глинистого сырья. Содержимое тщательно размешивалось стеклянной палочкой и далее отстаивалось в течение 90 с (из расчета, что частицы песка более 0,05 мм проходят 1 см пути за 5 с). По истечении указанного времени суспензия в объеме 70-75 см^3 выливалась в стеклянную банку, причем следилось за тем, чтобы уже осевшие на дно частицы не поднимались и не оказались слитыми.

Оставшаяся суспензия снова доливалась водой до 100 см^3 , взмучивалась и сливалась через 90 с в том же количестве в ту же банку. Отмучивание производилось до тех пор, пока жидкость не становилась прозрачной. После этого доливалась вода до 30 см^3 , взмучивалась и через 30 с вновь сливалась в цилиндр вся жидкость и так далее до полного осветления жидкости.

По окончании отмучивания в цилиндр доливалась вода до 100 см^3 , давалось песку отстояться и определялся его объем (см^3).

Принималось, что 1 см^3 осевших частиц равен 10% пробы, вычислялось количество песка умножением объема осадка на 10.

3. Определение содержания пылеватых частиц производилось по разности между 100 % и количеством (%) глинистых и песчаных частиц.

Определение гранулометрического состава глин пипеточным методом, как и по методу Б.И. Рутковского, основано на различной скорости падения в воде частиц глин разных размеров. Но в данном методе взмучивание суспензии производится всего один раз, а затем через определенные сроки с известной глубины специальной пипеткой отбираются пробы. Выполнение пипеточного анализа производилось в соответствии с ГОСТ 21216.2-93 [74].

Определение гранулометрического состава глин производилось в следующей последовательности.

1. Проба в количестве 10-15 г в высушенном до постоянной массы состоянии растиралась в ступке резиновым пестиком (во избежание измельчения частиц) и просеивалась до полного прохождения через сито с диаметром отверстия 1 мм.

2. Подготовленная навеска (10 г с точностью до 0,01 г) помещалась в колбу емкостью 0,5 л, добавлялось 150 мл дистиллированной воды и для диспергации 11 мл 4 %-го $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфата натрия). Содержимое колбы кипятилось в течение 1 ч, применяя обратный холодильник.

3. Анализируемая суспензия охлаждалась и переносилась на сито с сеткой № 0063. Сито помещалось в стеклянную воронку, а последняя – в стеклянный цилиндр вместимостью 1000 мл. Глина промывалась струей воды, слегка растиралась, пока вода, проходящая через сито, не становилась прозрачной. Объем суспензии в цилиндре доводили водой до 1000 мл. Велось два параллельных анализа.

4. Остаток на сите № 0063 переносился в предварительно высушенную до постоянной массы фарфоровую чашку, сушился в сушильном шкафу при 105-110 С до постоянной массы и взвешивался.

5. Цилиндры с суспензией устанавливались на столике прибора для седиментационного анализа глин методом пипетки.

6. Суспензия перемешивалась мешалкой с частотой качания 60 кач/мин в течение 3-5 мин стеклянной палочкой с резиновым наконечником. В момент прекращения взбалтывания суспензии в цилиндре включался секундомер.

7. Время отбора пробы приведено в табл. 4.1.

8. Для отбора пробы пипетка с закрытым краном осторожно, чтоб не взмутить суспензию, опускалась в цилиндр до соответствующей метки (7-10 см) и, открыв кран, в пипетку набиралась суспензия до метки 25 см³.

9. Далее набранная проба выливалась во взвешенную сухую фарфоровую чашку. Пипетка промывалась дистиллированной водой. Промывная вода сливалась в ту же чашку.

10. Собранная проба выпаривалась на водяной бане, а остаток высушивался до постоянной массы.

11. Содержание частиц определяемой крупности материала (x), %, вычислялся по формуле

$$x = [(m_1 - 0,006)V \cdot 1000] \cdot 100 / (V_1 m). \quad (4.3)$$

где m_1 – масса исследуемой фракции суспензии, г;

0,006 – масса диспергатора, г;

V – объем суспензии в цилиндре, мл;

V_1 – объем суспензии в пипетке, мл;

m – масса навески пробы, г.

Т а б л и ц а 4.1

Время отбора проб глинистой суспензии пипеткой

Диаметр частиц	Глубина взятия пробы, см	Интервалы времени взятия проб суспензии в зависимости от температуры, °С				
		15	17,5	20	22,5	25
0,01	10	21 мин 6 с	19 мин 48 с	18 мин 39 с	17 мин 33 с	16 мин 35 с
0,005	10	1 ч	1 ч	1 ч	1 ч	1 ч
		24 мин 21 с	19 мин 08 с	14 мин 34 с	10 мин 12 с	06 мин 21 с
0,001	7	24 ч	23 ч	21 ч	20 ч	19 ч
		36 мин 25 с	05 мин 26 с	45 мин 09 с	28 мин 59 с	21 мин 13 с

Содержание фракций в определенных границах размера частиц вычислялось по формулам табл. 4.2 и результаты графически обрабатывались.

Т а б л и ц а 4.2

Формулы для определения гранулометрического состава глин

Размер фракций, мм	Содержание частиц, рассчитанное по формуле (4.3)	Содержание фракций, %
0,063-1	x_1	x_1
0,01-0,063	x_2	$x_2 = 100 - (x_1 + x_3 + x_4 + x_5)$
0,005-0,01	x_3	x_3
0,001-0,005	x_4	$x_4 = x_3 - x_5$
Менее 0,001	x_5	x_5

В табл. 4.3 представлены результаты определения гранулометрического состава глин.

Т а б л и ц а 4.3

Гранулометрический состав глин

Месторождение глины	Содержание фракции, %		
	песчаной	пылевой	глинистой
Воробьевское	12-17	29-38	42-60
Белинское	34-38	40-46	19-23
Камешкирское	45-51	32-40	14-19
Лягушовское	30-35	49-59	12-16

В зерновых составах исследуемых глин содержание песчаных частиц составляет до 51 % (табл. 4.3). Как известно, кварцевый песок является слабым адсорбентом [92], поэтому для дальнейших экспериментов целесообразно было отделение глины от песка с помощью просева через сито № 0,1. В табл. 4.4 приведены значения удельной поверхности и средние диаметры частиц глин после освобождения от песка.

Химический состав глин представлен в табл. 4.5.

Для сравнения с бентонами были проведены исследования обменной емкости смешанослойных глин. Результаты экспериментов приведены в табл. 4.6.

Т а б л и ц а 4.4

Показатели дисперсности глин

Месторождение глины	Значение удельной поверхности, $S_{уд}$, м ² /кг	Средний диаметр частиц, мкм
Воробьевское	1264	1,86
Белинское	1245	1,89
Камешкирское	1200	1,96
Лягушовское	1288	1,83

Т а б л и ц а 4.5

Химический состав глин

Химическое соединение	Содержание химических соединений в зависимости от месторождения глины, (%)			
	Белинское	Камешкирское	Воробьевское	Лягушовское
SiO ₂	59,56	75,41	72,76	65,50
Al ₂ O ₃	11,85	11,04	11,57	9,54
Fe ₂ O ₃	4,54	6,61	7,39	7,72
Прочие	24,05	6,94	7,72	15,46

Т а б л и ц а 4.6

Емкость катионного поглощения исследуемых глин

Месторождение глины	Значение емкости катионного поглощения, Е, мг·экв
Воробьевское	11,79
Белинское	20,48
Камешкирское	42,50
Лягушовское	39,73

Анализ глин по емкости катионного поглощения позволяет утверждать, что по минералогическому составу глина Воробьевского месторождения относится к каолиновому типу глин, Белинского месторождения – к гидрослюдистому типу, Камешкирского и Лягушовского месторождений – к монтмориллонитовому.

При анализе рентгенограммы глины Воробьевского месторождения, приведенной на рис. 4.5,а, идентифицированы соединения минералов группы каолинита Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O (3,0466 Å; 1,9859 Å; 1,6763 Å), монотермита 0,2K₂O·Al₂O₃·3SiO₂·1,5H₂O (3,2629 Å; 2,2905 Å; 1,3772 Å), иллита K_{<1}Al₂[(Al,Si)₄O₁₀](OH)₂·H₂O (3,2086 Å; 2,4658 Å; 2,1350 Å), гидроксида железа α-Fe₂O₃·H₂O (2,2470 Å; 1,8216 Å; 1,5434 Å), кварца (4,2829 Å; 3,3624 Å; 1,3845 Å).

На рентгенограмме глины Белинского месторождения (рис. 4.5, б) идентифицируются линии, относящиеся к иллиту K_{<1}Al₂[(Al, Si)₄O₁₀](OH)₂·H₂O (4,5182 Å; 3,2028 Å; 2,4635 Å), монотермиту 0,2 K₂O·Al₂O₃·3SiO₂·1,5H₂O (3,2294 Å; 2,2875 Å; 1,3778 Å), гидроксиду железа α-Fe₂O₃·H₂O (2,2441 Å; 1,8223 Å; 1,5442 Å), кварцу (4,2800 Å; 3,3572 Å; 1,3846 Å; 1,2574 Å).

Рентгенофазовый анализ глины Камешкирского месторождения (рис. 4.5, в) подтвердил преобладание в данной глине монтмориллонитовой составляющей. Линии при $d=9,7806$ Å; 4,2265 Å; 3,2255 Å; 3,0616 Å принадлежат минералам монтмориллонитовой группы $m[Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2] \cdot p(Al, Fe^{+3})_2(Si_4O_{10})(OH)_2$. Кроме монтмориллонита в

данной глине также содержатся гидроксиды железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4,9266 Å; 4,0894 Å; 1,8127 Å) и кварц (3,3270 Å; 2,2720 Å; 1,9897 Å).

Анализ рентгенограммы глины Лягушовского месторождения (рис. 4.5, г) свидетельствует о наличии в составе исследуемой глины следующих соединений: минералы группы монтмориллонита $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]\times xp(\text{Al},\text{Fe}^{+3})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ (3,9673 Å; 2,4971 Å; 1,6239 Å), пирофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10,0348 Å; 9,1223 Å; 3,0380 Å; 1,2574 Å), гидроксиды железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4,9933 Å; 2,4568 Å; 1,6051 Å), кальцит (2,9760 Å; 2,0970 Å; 1,9128 Å; 1,8780 Å), кварц (4,2849 Å; 4,2617 Å; 3,3472 Å; 2,2836 Å; 1,9922 Å).

При разработке органоминеральной добавки в качестве органического компонента применялись добавки ОП-4, ОП-7, ОП-10 и сульфанол.

Количество адсорбированного вещества определялось по изменению поверхностного натяжения водного раствора пластификатора $\sigma_{\text{р-ра}}$ вследствие снижения концентрации адсорбтива при добавлении в раствор глины. Определение поверхностного натяжения проводилось методом счета капель (сталагмометрический метод). Из специального капилляра-сталагмометра выдавливаются одинаковые объемы воды исследуемой жидкости или раствора. Число капель, образующихся из одного и того же объема жидкости, пропорционально плотности этой жидкости и обратно пропорционально поверхностному натяжению. Подсчет капель производился пять раз, и вычислялось среднее арифметическое.

Величина поверхностного натяжения исследуемой жидкости вычисляется по формуле

$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{в}} \frac{n_{\text{в}}}{n}, \quad (4.4)$$

где $\sigma_{\text{в}}$ – поверхностное натяжение воды, Дж/м²;

$n_{\text{в}}$ – количество капель воды в 1 мл;

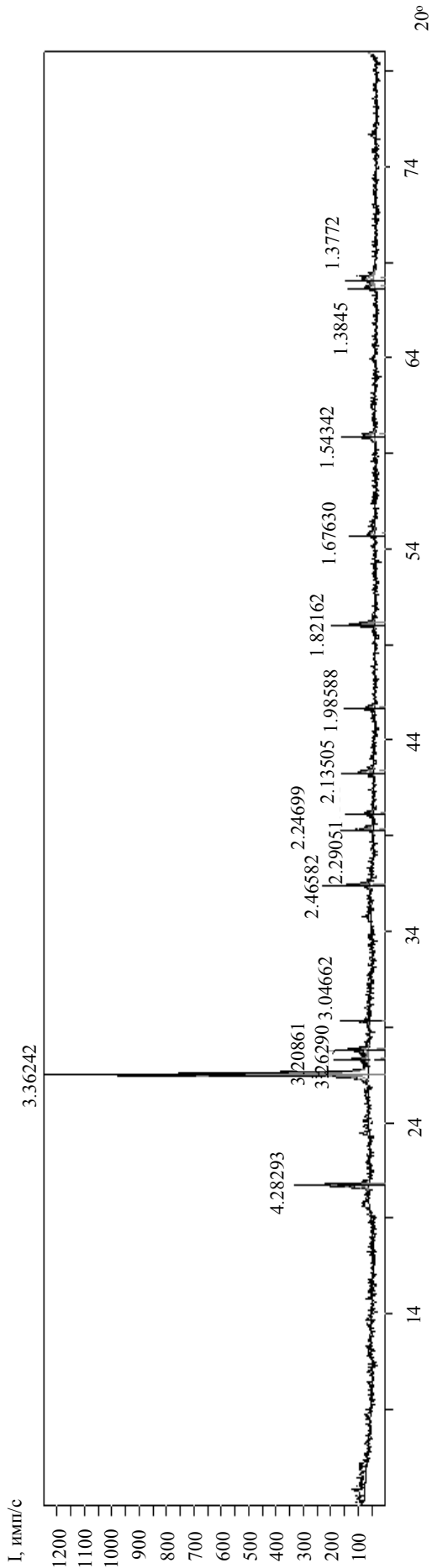
n – количество капель раствора в 1 мл.

В качестве эталонной жидкости использовалась дистиллированная вода с плотностью $\rho_m^{20^\circ\text{C}} = 0,9982$ г/см³ и поверхностным натяжением $\sigma^{20^\circ\text{C}} = 72,75$ мДж/м².

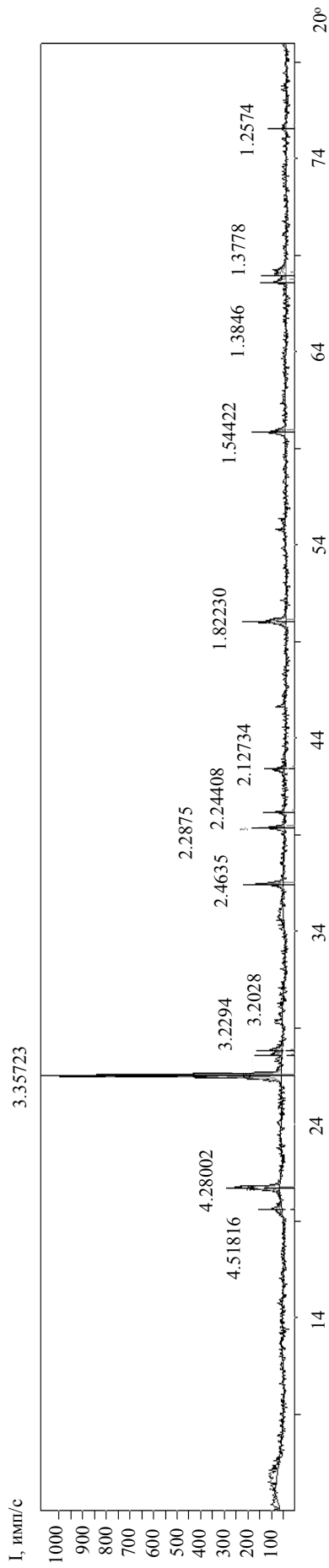
По изменению поверхностного натяжения устанавливалась оптимальная концентрация пластификатора, при котором $\sigma_{\text{р-ра}} = \text{const}$.

Результаты экспериментальных данных показали, что снижение поверхностного натяжения раствора наблюдается лишь до определенной концентрации добавки (рис. 4.6, 4.7). Так, значение поверхностного натяжения остается постоянным при превышении концентрации добавок сульфанола более 0,2 %, ОП-10 и ОП-7 – более 0,5 %, ОП-4 – более 2 %, и составляет соответственно $\sigma = 24,2$ Дж/м², $\sigma = 28,8$ Дж/м², $\sigma = 29,1$ Дж/м² и $\sigma = 27,0$ Дж/м².

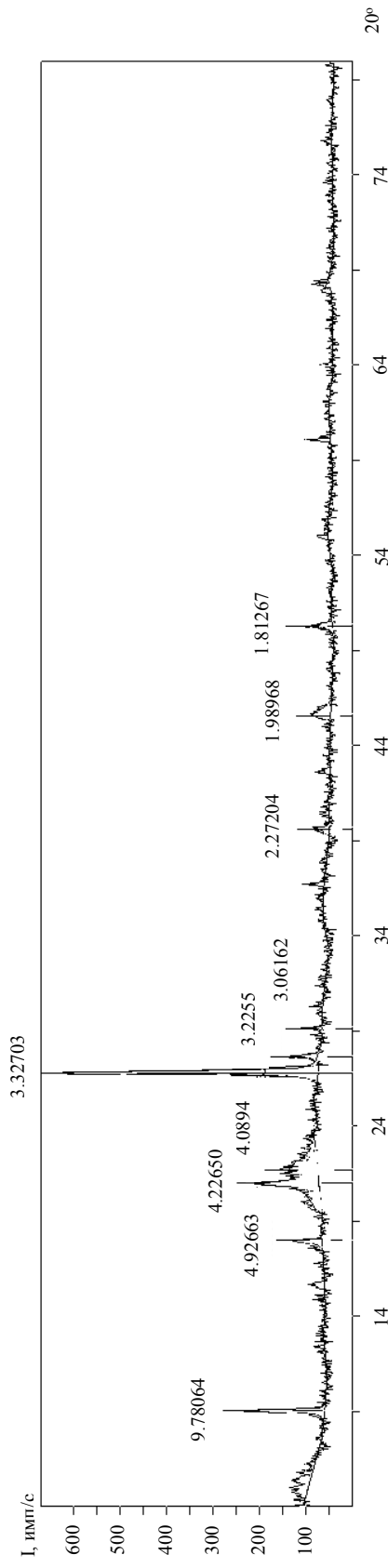
а



б



В



Г

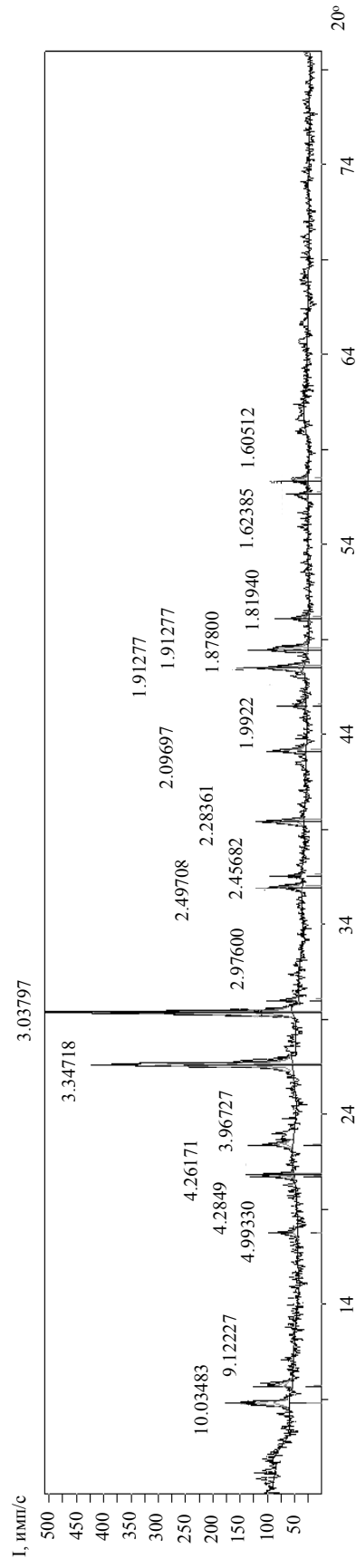


Рис. 4.5. Рентгенограммы глин месторождений:
а – Воробьевское; б – Белинское; в – Камешкирское; г – Лягушовское

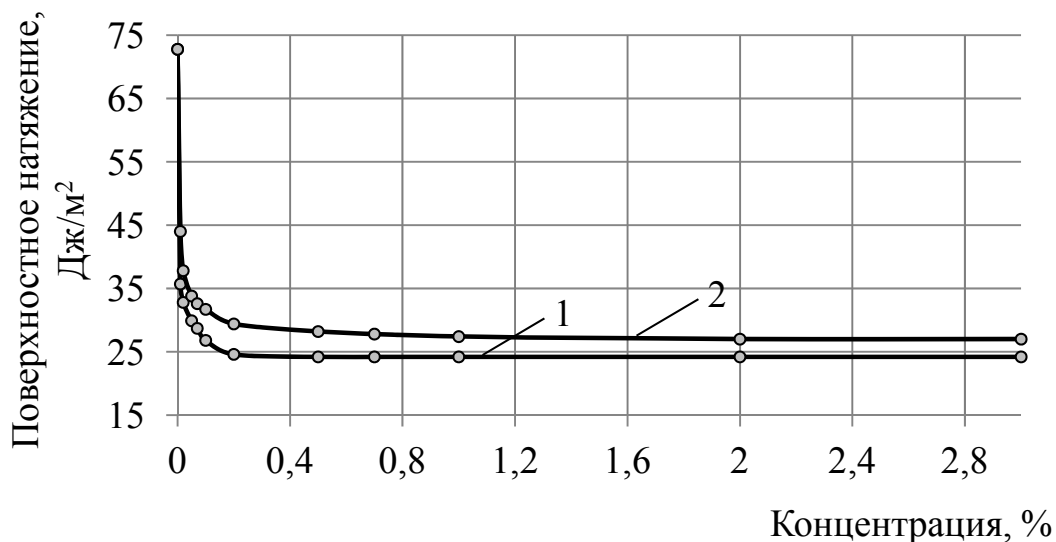


Рис. 4.6. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора пластификатора в зависимости от его концентрации:
1 – сульфанол; 2 – ОП-4

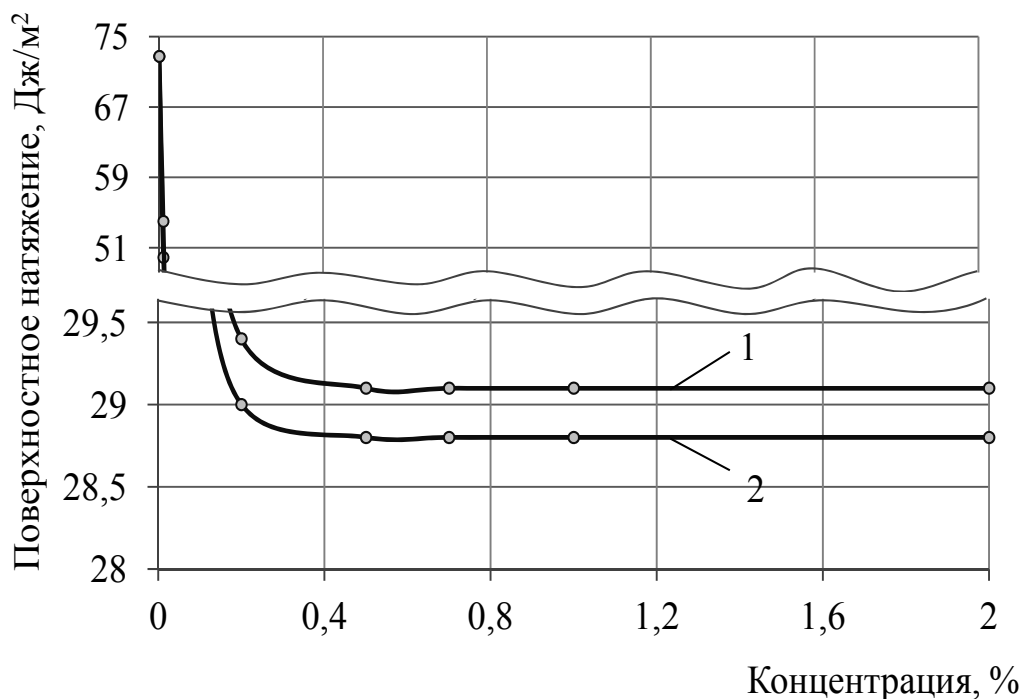
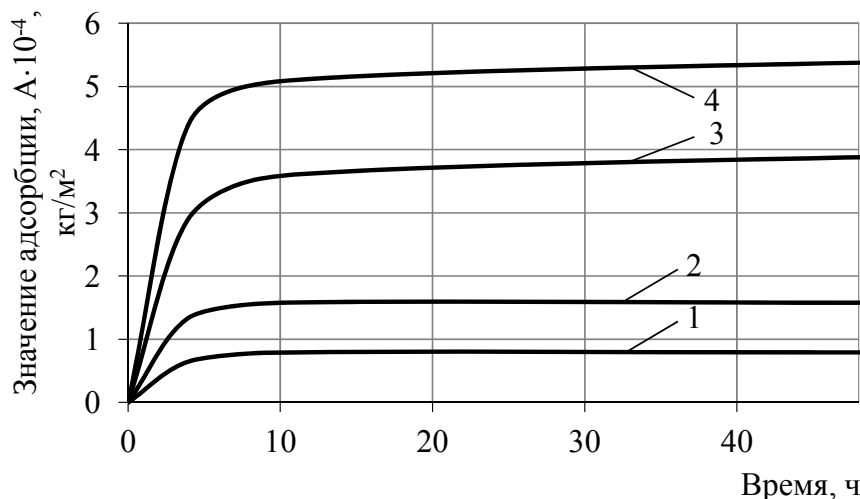


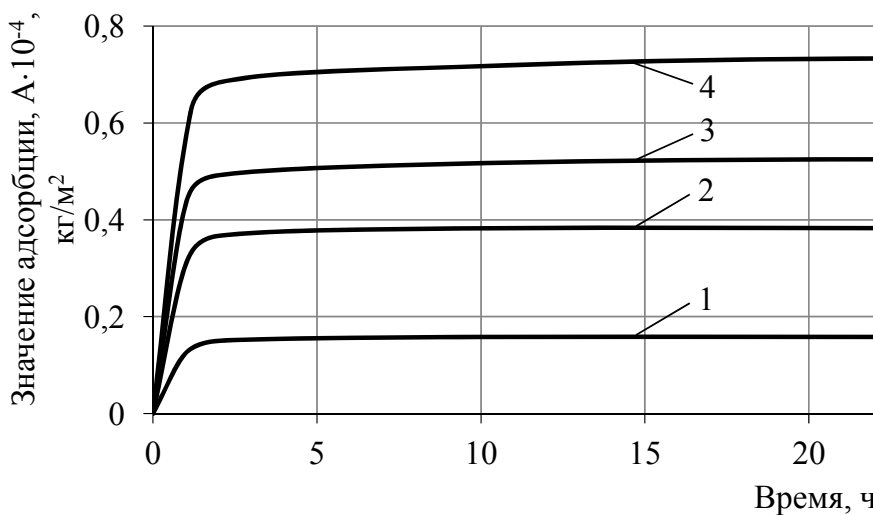
Рис. 4.7. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации добавок: 1 – ОП-7; 2 – ОП-10

Для определения величины адсорбции органического компонента на поверхности глины в раствор добавки вводилась глина. Затем раствор перемешивался и отстаивался до установления адсорбционного равновесия [42].

Для проверки адсорбционных свойств добавок сульфанола, ОП-4, ОП-7 и ОП-10 на различные концентрации данных добавок были введены глины Воробьевского, Белинского, Камешкирского и Лягушовского месторождений (рис. 4.8, 4.9).



а) концентрация ПАВ: 1 – 0,1 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %; 4 – 0,7 %;



б) концентрация ПАВ: 1 – 0,02 %; 2 – 0,05 %; 3 – 0,07 %; 4 – 0,1 %;

Рис. 4.8. Кинетика адсорбции ПАВ на воробьевской глине:
а – ОП-4; б – сульфанола

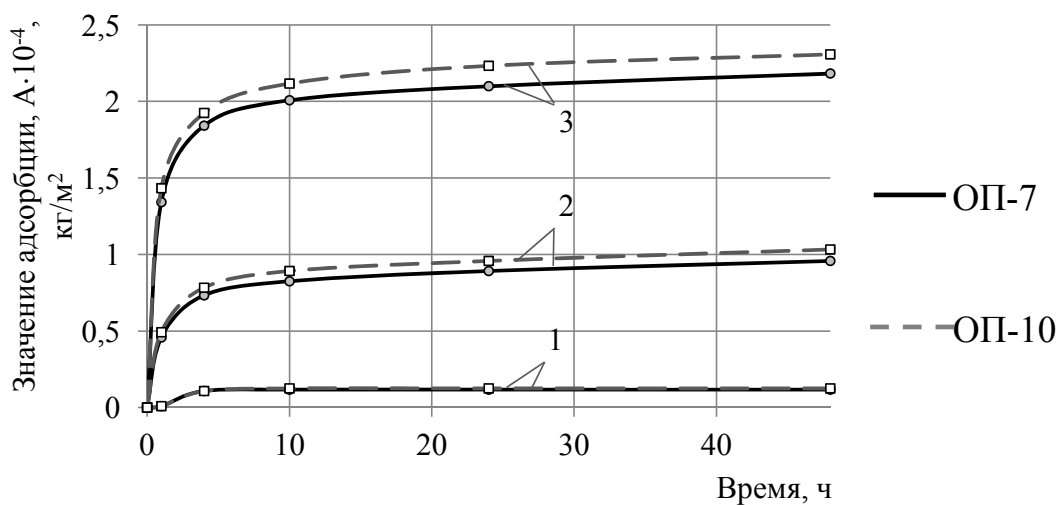


Рис. 4.9. Кинетика адсорбции на воробьевской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

Установлено, что адсорбция добавки ОП-4 на воробьевской глине из раствора 0,1 и 0,2 %-й концентрации наступает через 10 часов, а 0,5 и 0,7 %-й концентрации – через 48 часов. Время, необходимое для полной адсорбции сульфанола из раствора 0,02 и 0,05 %-й концентрации составляет 10 часов, в то время, как из 0,07 и 0,1 %-й концентрации – 22 часа.

Полученные данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации добавок наблюдается повышение адсорбции (рис. 4.8). Так, значение адсорбции добавки сульфанола составляет $A = 0,733 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при концентрации раствора 0,1 %, а при концентрации раствора 0,02 % – $A = 0,158 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Значение адсорбции добавки ОП-4 составляет $A = 5,375 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при концентрации раствора ПАВ 0,7 %.

Аналогичная ситуация наблюдалась при исследовании адсорбции на глинах добавок ОП-7 и ОП-10 (рис. 4.9-4.10). Установлено, что полная адсорбция ОП-7 и ОП-10 на исследуемых глинах наступает через 10 часов при 0,02 %-й концентрации растворов и через 48 часов – при 0,2 и 0,5 %-й концентрации.

Результаты экспериментальных данных (рис. 4.5-4.12) свидетельствуют, что добавка ОП-10 по сравнению с добавкой ОП-7 обладает большей адсорбционной способностью. Так, значения адсорбции при концентрации растворов ОП-7 и ОП-10, равной 0,5 %, составили для воробьевской глины соответственно $A = 2,183 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,308 \cdot 10^{-4}$ кг/м², для белинской глины – $A = 2,258 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,517 \cdot 10^{-4}$ кг/м², для камешкирской глины – $A = 2,442 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,992 \cdot 10^{-4}$ кг/м², для лягушовской глины – $A = 2,375 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,817 \cdot 10^{-4}$ кг/м².

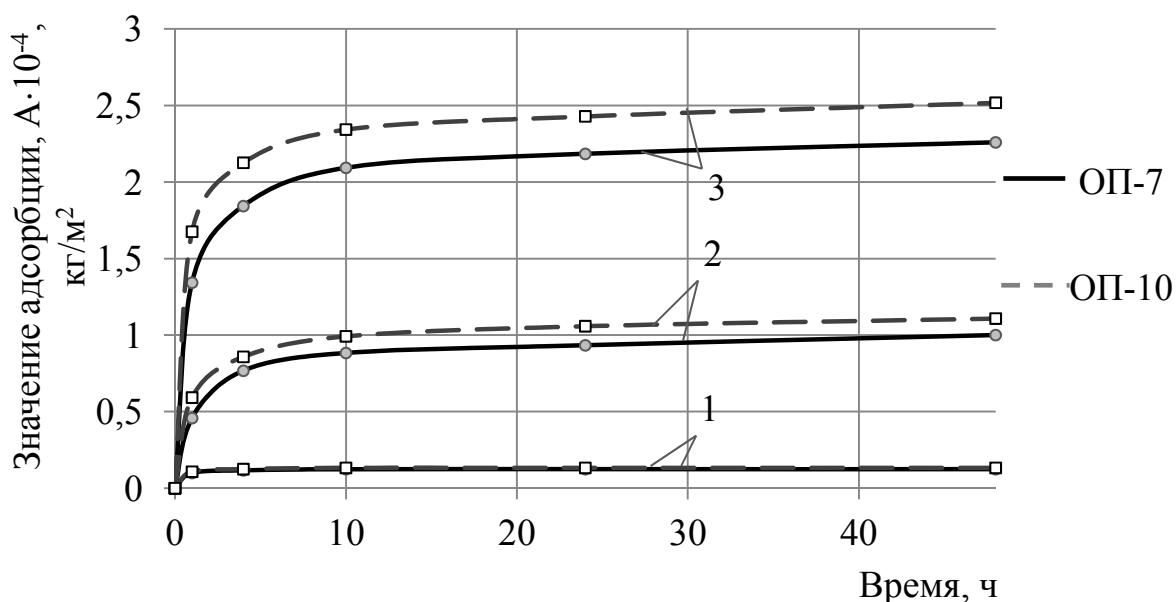


Рис. 4.10. Кинетика адсорбции на белинской глине ПАВ концентрации: 1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

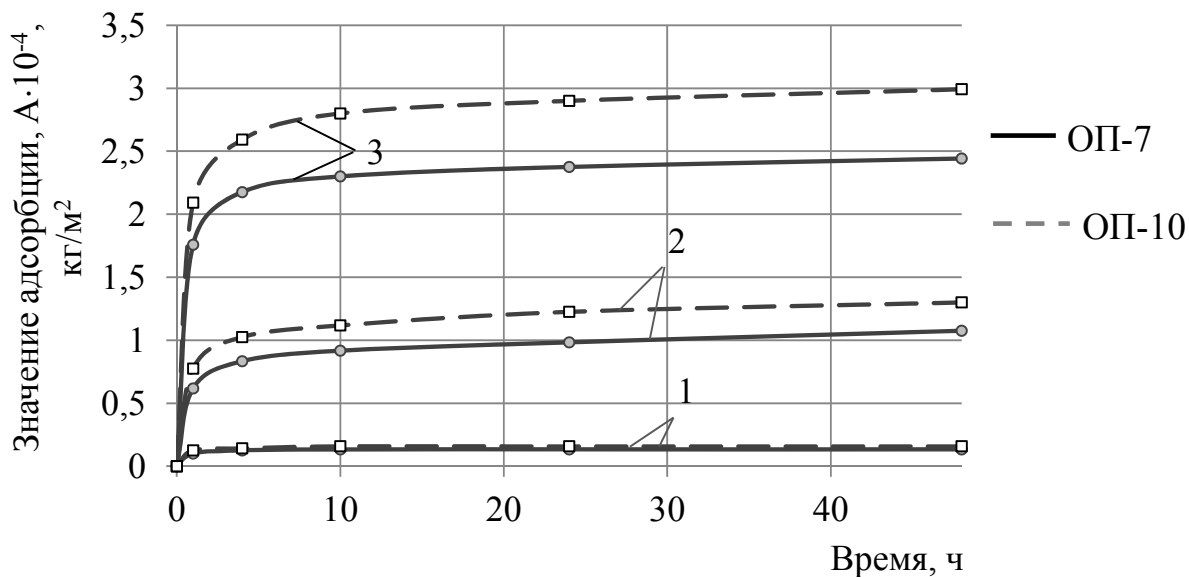


Рис. 4.11. Кинетика адсорбции на камешкирской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

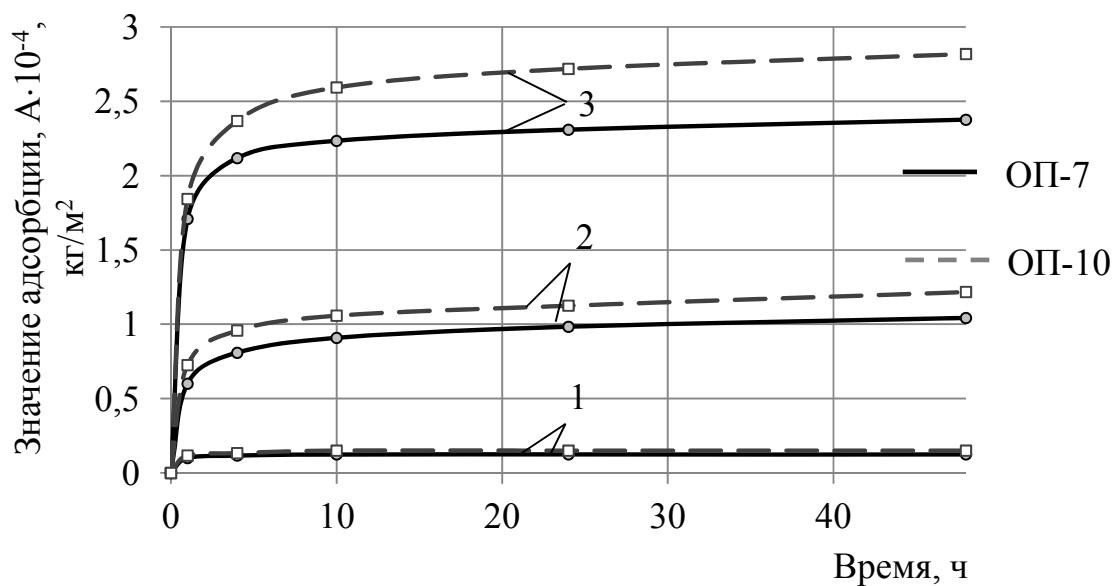
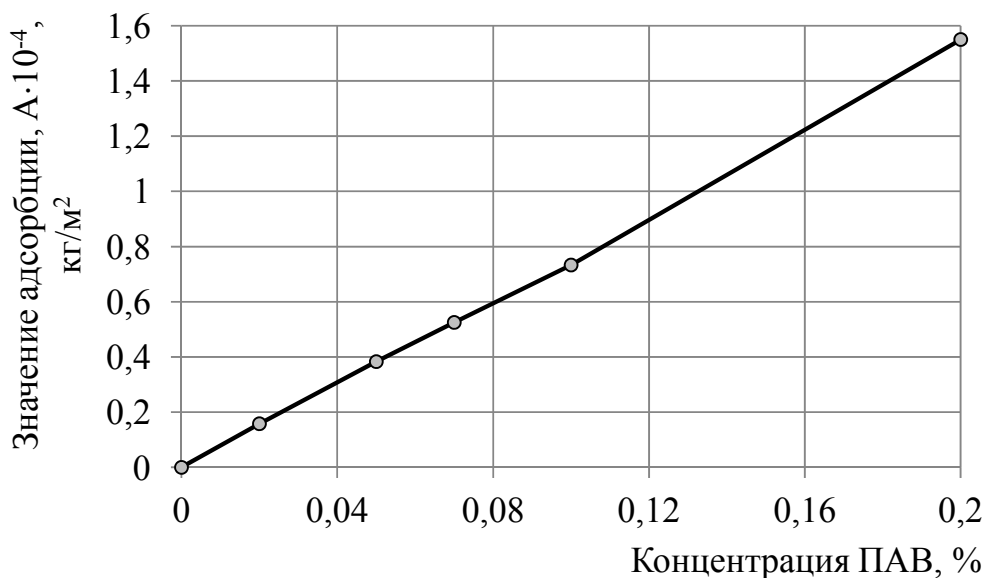


Рис. 4.12. Кинетика адсорбции на лягушовской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

Характер изотерм адсорбции ПАВ на глинах обусловлен высокой прочностью связи ионов катиона с поверхностью глин (рис. 4.13, 4.14). Для вытеснения их с поверхности необходима повышенная концентрация в растворе ионов ПАВ.

а



б

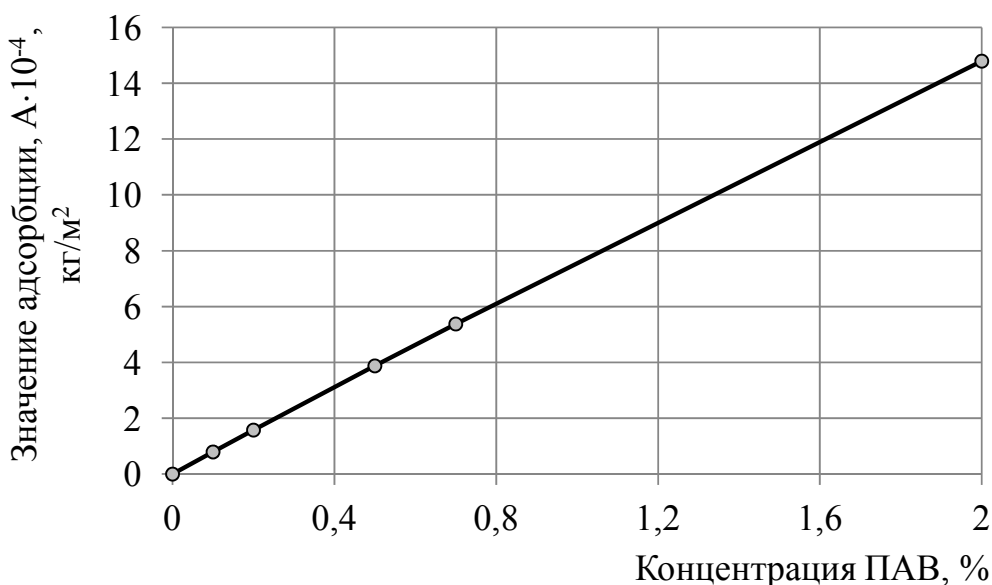


Рис. 4.13. Кинетика адсорбции ПАВ на воробьевской глине в зависимости от его концентрации:
а – сульфано́л; б – ОП-4

Изображенные на рис. 4.5-4.12 изотермы адсорбции ПАВ свидетельствуют, что замещение ионов на органические катионы происходит при высоких концентрациях добавок ПАВ в растворе.

Для описания статического обмена было использовано уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$a = \frac{a_{\infty} b C_p}{1 + b C_p}, \quad (4.5)$$

где a – величина адсорбции ионов, кг/м²;

a_{∞} – максимальная адсорбция, соответствующая полному покрытию поверхности минерала, $\text{кг}/\text{м}^2$;

b – константа, характеризующая адсорбируемость ПАВ, $\frac{1}{\%}$;

C_p – равновесная концентрация в растворе, %.

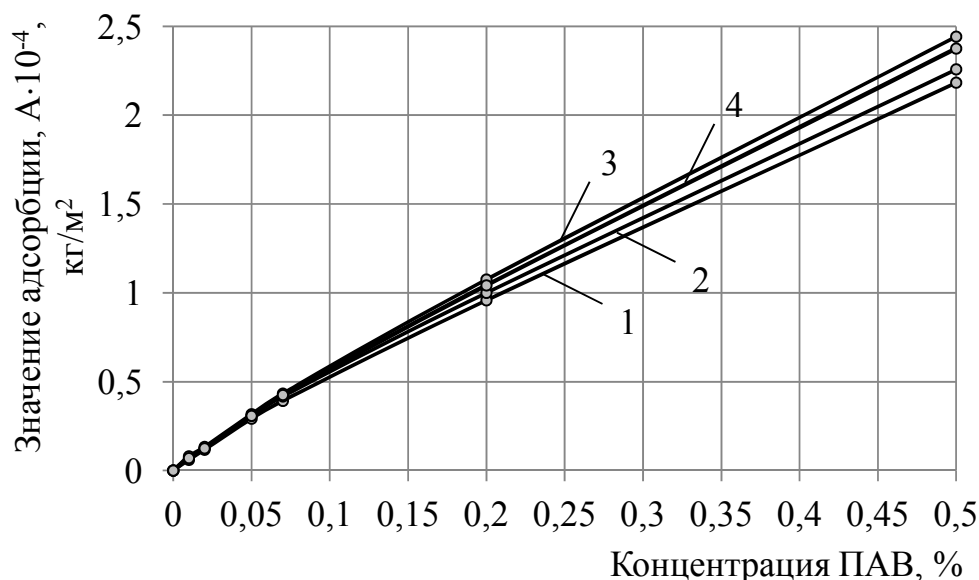


Рис. 4.14. Кинетика адсорбции ОП-7 на глинах месторождения: 1 – Воробьевское; 2 – Белинское; 3 – Камешкирское; 4 – Лягушовское

Из полученных прямых (рис. 4.13-4.14) графическим способом находили константу b уравнения Ленгмюра [170]:

Для этого строили графики в координатах $C_p / a - C_p$. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.7.

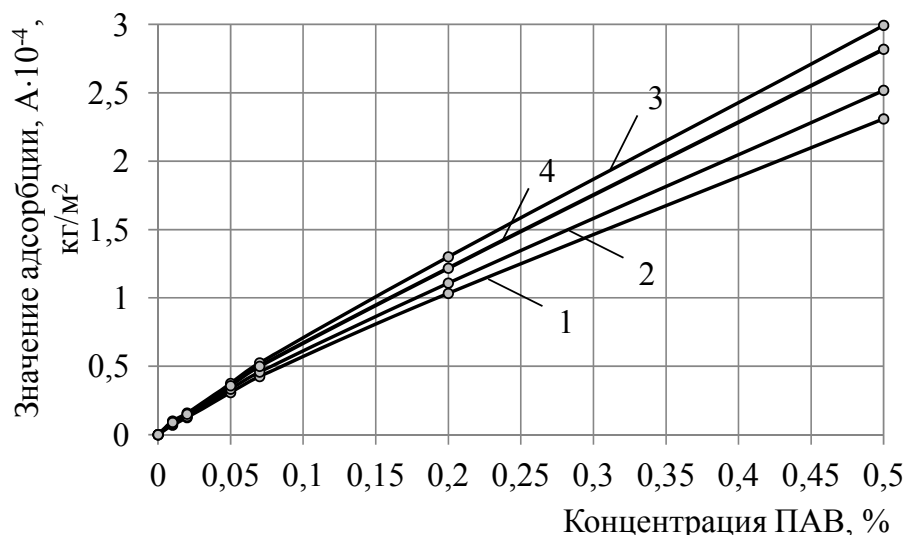


Рис. 4.15. Кинетика адсорбции ОП-10 на глинах месторождения: 1 – Воробьевское; 2 – Белинское; 3 – Камешкирское; 4 – Лягушовское

Таблица 4.7

Константы уравнения Ленгмюра, характеризующие адсорбцию ПАВ на смешанослойных глинах

Месторождение глины	Значение адсорбции при максимальной концентрации ПАВ, $a_{\infty} \cdot 10^{-4}$, кг/м ²		Значение константы адсорбционного равновесия, b , 1/ %	
	ОП-7	ОП-10	ОП-7	ОП-10
Воробьевское	2,183	2,308	0,3713	0,4266
Белинское	2,258	2,517	0,4080	0,4923
Лягушовское	2,375	2,817	0,4352	0,6146
Камешкирское	2,442	2,992	0,4603	0,6941

Значение адсорбции максимальной концентрации a_{∞} сульфанола на воробьевской глине составляет $a_{\infty} = 1,358 \cdot 10^{-4}$ кг/м², ОП-4 – $a_{\infty} = 14,792 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Результаты расчетов адсорбируемости на воробьевской глине показывают, что значение константы b для сульфанола составляет $b = 0,7909$ 1/ %, для ОП-4 – $b = 0,8263$ 1/ %.

Полученные значения констант адсорбируемости b свидетельствуют, что наиболее склонной к адсорбции являются добавки ОП-4 и сульфанола по сравнению с остальными добавками. Вычисленные из уравнения (4.1) значения константы b характеризуют только среднюю величину адсорбируемости применяемых ПАВ на поверхности алюмосиликата, так как поверхность глины является энергетически неоднородной.

Для оценки диспергирующей способности в воде полученных органоминеральных добавок по сравнению с обычной глиной был проведен сравнительный седиментационный анализ. Седиментационный анализ глин проводился в соответствии с методикой, описанной в [236], которая заключалась в определении объема осветленного слоя раствора. Приготовленная проба массой 2 г всыпалась в цилиндр объемом 100 см³ с дистиллированной водой и тщательно перемешивался. После 24 часов отстаивания фиксировался объем осветленного слоя.

Исследовалось влияние модифицированной и контрольной глины на оседание частиц в водном растворе (рис. 4.16).

Результаты исследований (см. рис. 4.16) показали, что оседание частиц глины, модифицированной сульфанола, проходит медленнее, чем оседание контрольной глины, то есть, частицы органоминеральной добавки, модифицированной сульфанола, в водном растворе становятся более дисперсными [273].

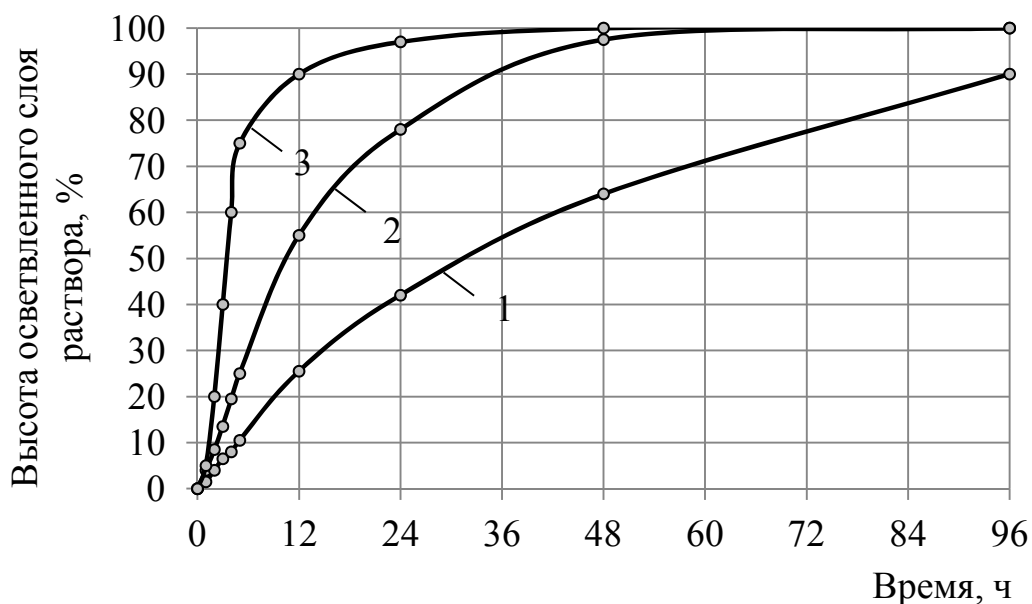


Рис. 4.16. Кривая осаждения частиц:
 1 – контрольной глины; 2 – органоглины, модифицированной сульфанолатом; 3 – органоглины, модифицированной ОП-4

Глина, модифицированная добавкой ОП-4, оседает быстрее необработанной глины. Очевидно, это связано с маслообразной консистенцией самой добавки, которая придает органоглине на основе ОП-4 маслянистую текстуру. Органоглина на основе ОП-4 не расшелушивается в водных растворах и не становится более дисперсной по сравнению с контрольной глиной. Полученные результаты свидетельствуют о невозможности использования добавки ОП-4 в качестве сырья при получении органоглины для сухих строительных смесей.

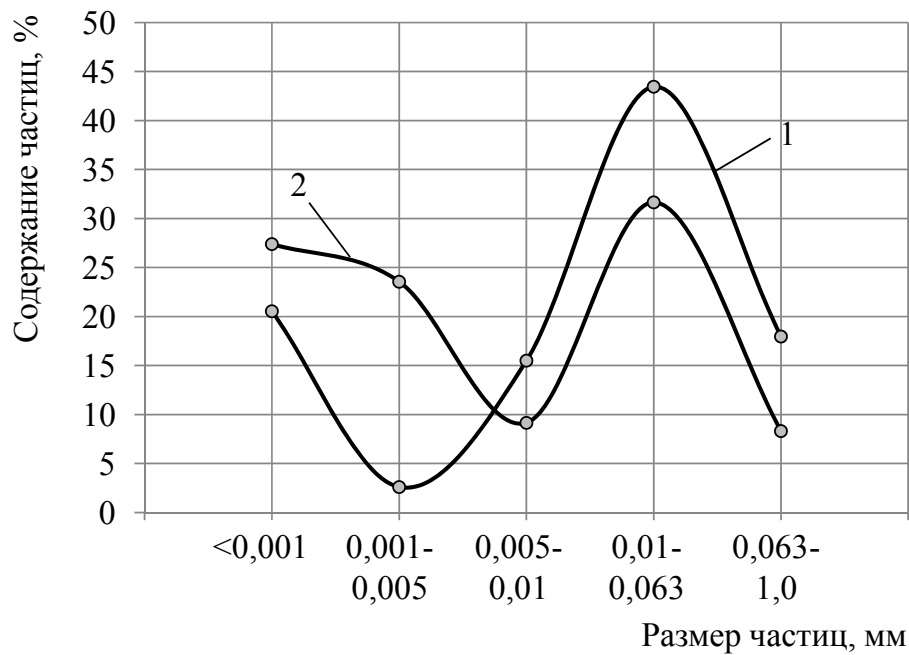
Дополнительно были проведены сравнительные исследования гранулометрических составов глин Камешкирского и, для сравнения, Воробьевского месторождений, обработанных добавкой ОП-10 и в естественном состоянии. Исследование гранулометрического состава проводилось пипеточным методом. Результаты экспериментов представлены на рис. 4.17.

Установлено, что модифицированная глина хорошо диспергируется в воде: увеличивается содержание мелких фракций и уменьшается содержание крупных фракций [129, 172]. Так, содержание частиц размером менее 0,001 мм в органоглине на основе Камешкирского месторождения составляет 46 %, фракций 0,01-0,005 мм – 16 %, а в контрольном составе соответственно 27 и 36 %.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае с воробьевской глиной. Содержание частиц размером 0,001-0,005 мм в органоглине составляет 23,5 %, фракций 0,01-0,063 мм 32 %, а в контрольном составе соответственно 3 % и 43,5 %. При этом модификация глин органической добавкой способствовала увеличению содержания частиц размером менее 0,001 мм в

органоглине на основе Камешкирского месторождения на 68 %, на основе Воробьевского месторождения – на 33 %.

а



б

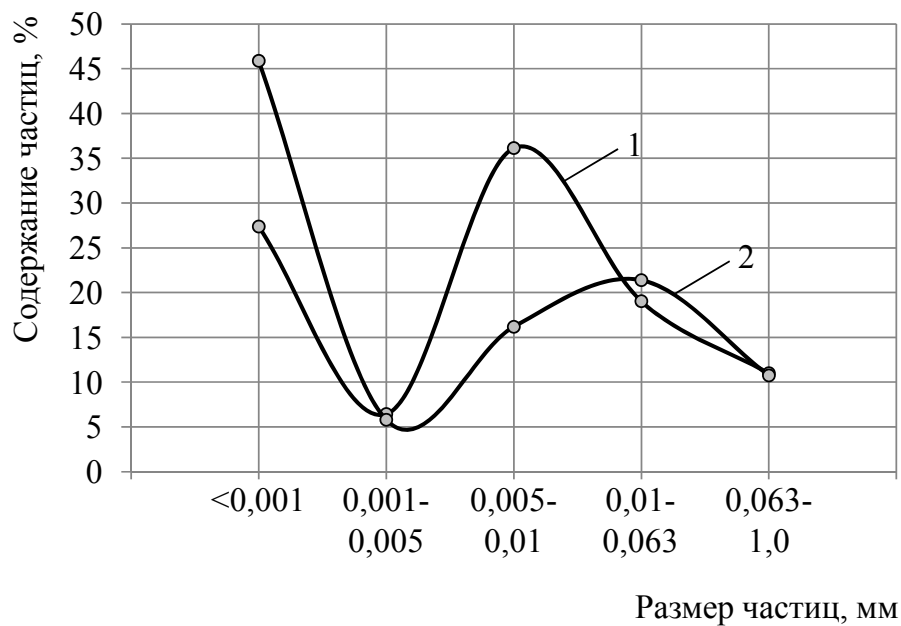


Рис. 4.17. Гранулометрические составы глин месторождения:

а) Воробьевское; б) Камешкирское:

1 – немодифицированная глина;

2 – глина, модифицированная органической добавкой

Установлено, что адсорбция органической добавки сульфанола способствует гидрофилизации поверхности глины [169, 171, 234]. В качестве критерия гидрофильности глины применялся показатель теплоты смачивания

и количество связываемой воды в системе. Относительное количество связываемой воды (A , %) рассчитывалось по формуле

$$A = \frac{Q_{\text{см}} \rho h}{q} \cdot 100\%, \quad (4.6)$$

где $Q_{\text{см}}$ – теплота смачивания 1 г минерального порошка, Дж/г;
 ρ – плотность связанной воды, г/м³;
 h – толщина монослоя связанной воды, м;
 q – полная поверхностная энергия системы вода-пар, Дж/м².

В табл. 4.8 приведены значения количества связанной воды на примере адсорбции добавки сульфанола из 0,1 %-ного раствора. Величину эффективной удельной поверхности твердой фазы ($S_{\text{уд.э}}$) рассчитывали по формуле

$$S_{\text{уд.э}} = \frac{Q_{\text{см}}}{q}. \quad (4.7)$$

Т а б л и ц а 4.8

Показатели гидрофильности глины

Вид глины	Теплота смачивания, кДж/кг	Количество связанной воды, %	Эффективная удельная поверхность, $S \cdot 10^3$, м ² /кг
Воробьевская, удельная поверхность $S_{\text{уд}}=1264$ м ² /кг	70,00	18,49	603,4
Воробьевская, модифицированная сульфанолам, удельная поверхность $S_{\text{уд}}=1278$ м ² /кг	96,67	25,55	833,6

Установлено, что удельная теплота смачивания поверхности модифицированной глины $Q_{\text{см}}$ оставляет $Q_{\text{см}} = 96,67$ кДж/кг, а необработанной глины – $Q_{\text{см}} = 70,00$ кДж/кг. Наблюдается увеличение количества связанной воды и эффективной удельной поверхности.

Результаты исследования адсорбирующей способности глин (см. рис. 4.17) свидетельствуют, что камешкирская глина по сравнению с белинской, воробьевской и лягушовской глинами обладает более высокими адсорбирующими свойствами. Вероятно, это связано с минеральными составами глин, хотя все они и относятся к смешанослойным глинам, все же в камешкирской глине преобладание имеет монтмориллонитовая составляющая.

Исходя из результатов проведенных исследований, рекомендуется при получении органоминеральной добавки использовать неионогенные добавки ОП-7 и ОП-10 и анионную добавку сульфанолам. При этом, в зависи-

мости от выбранного ПАВ, на получение 1 кг органоминеральной добавки потребуется 38 г добавки ОП-7, либо 45 г ОП-10 или 46 г сульфанола.

В данной работе при последующей разработке состава сухой строительной смеси предлагается в качестве органоминеральной добавки использовать камешкирку глин после модификации его добавкой ОП-10.

4.1.2. Разработка минеральной добавки для сухих строительных смесей

Штукатурные покрытия на основе известковых составов отличаются низкими показателями прочности при сжатии, для повышения которых в рецептуру ССС вводятся активные минеральные добавки.

Анализ литературных данных свидетельствует, что [46] одним из способов получения активных минеральных добавок является обжиг каолиновых глин при температуре 600–800 °С. При обжиге происходит возрастание реакционной способности глины за счет увеличения количества активных центров на поверхности ее частиц. Известно, что поверхность дисперсных материалов отличается от объема повышенным энергетическим потенциалом, наличием избыточной поверхностной энергии, и многие процессы протекают самопроизвольно именно на ее активных центрах [162, 174]. Поэтому активные центры поверхности минеральных добавок в первую очередь будут обуславливать их реакционную способность и влияние на процессы взаимодействия в системе “вяжущее-минеральная добавка”.

В основу современных теорий кислот и оснований положены представления Бренстеда и Льюиса. По протонной теории кислот и оснований Бренстеда и электронной теории кислот и оснований Льюиса твердой кислотой может быть названо тело, обладающее способностью отдавать протон или принимать электронную пару, а твердым основанием – тело, являющееся акцептором протонов и донором электронов. Известно [162], что поверхность глины представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа.

Большинство процессов, протекающих на поверхности частиц глины, носят локальный характер и во многом определяются энергетическими параметрами конкретных активных центров. В связи с этим особую важность приобретает исследование спектра распределения центров адсорбции по кислотно-основному типу, а также характера его изменения в процессе обжига глины при различных температурах [166].

Основанием применения добавки метакаолинита является то, что он является одним из наиболее реакционных добавок к известкам. Метакаолинит, помимо повышения прочностных характеристик известковых отделочных покрытий, также существенно улучшает реологические характеристики штукатурных растворов [39]. Недостатками данного метода

получения активной минеральной добавки из глин являются существенные энергозатраты на обжиг.

Глины Поволжья, в том числе Пензенского региона, по своему минералогическому составу в основном являются смешанными. В связи с этим разработка технологии получения активной минеральной добавки на основе смешаннослойных глин для известковых ССС представляет практический и теоретический интерес.

Предлагается получение активных минеральных добавок из смешаннослойных глин путем их обжига при низких температурах. По данным [244] при обжиге глины в интервале температур 450-650 °С образуется одноводный каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (гидроксоалюминиевая соль метакремниевой кислоты), который является более реакционноактивным по отношению к извести, чем метакаолинит.

При разработке минеральной добавки использовались глины Воробьевского, Камешкирского, Белинского, а также Иссинского месторождений Пензенской области.

В данной работе для выявления распределения и концентрации кислотно-основных центров на поверхности частиц глины, использовался индикаторный метод адсорбции индикаторов с различными значениями pK_a .

В основе методики лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды. Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды в соответствии с его значением pK_a^x .

Количественное определение центров адсорбции ($q_{pK_a^x}$, мг-экв/г или мг-экв/м²) данной кислотной силы проводилось фотометрическим методом. Растворы фотометрировались в кюветах относительно растворителя на фотоэлектроколориметре КФК-3КМ при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}). Изменение оптической плотности в результате процесса адсорбции индикатора (ΔD) на поверхности образца вычислялось по формуле

$$\Delta D = \left| (D_0 - D_1) \right| \pm \left| (D_0 - D_2) \right|. \quad (4.8)$$

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывалось по формуле

$$q_{pK_a^x} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right| \right), \quad (4.9)$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора, мг-моль/мл;

V_{ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл;

D_0 – оптическая плотность индикатора до сорбции;

D_1 – оптическая плотность индикатора после сорбции;

D_2 – оптическая плотность “холостого” раствора.

Знак “–” соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак “+” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Данная методика позволяет проводить количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от pK_a^x применяемого индикатора.

Для фотометрирования готовились 3 серии растворов.

Серия 1 (рабочий раствор). В центрифужные пробирки емкостью 10 мл заливались нужные объемы индикаторов с определенным значением pK_a^x , разбавлялись до метки водой, перемешались и через 30 минут высыпались навески ($a \approx 0,04$ г) глины. После установления адсорбционного равновесия измерялось при длине волны (λ_{max}), соответствующей каждому индикатору, значение оптической плотности – D_1 . Перед измерением пробирки с материалом центрифугировались в течение 3-5 минут. В этом опыте учитывается взаимодействие материала с растворителем и процесс адсорбции.

Серия 2 (“холостой опыт”). Навески образца ($a_2 \approx a_1$) помещались в сухие центрифужные пробирки емкостью и заливались 6 мл воды. Через 1 час раствор декантировался в другую пробирку с предварительным центрифугированием, как описано выше. К раствору добавлялись нужные объемы индикаторов, доводилась до метки вода, суспензия перемешивалась, выдерживались 30 минут и измерялось значение оптической плотности (D_2), учитывающее $\pm \Delta D_2$ за счет изменения pH среды и растворения образца. В этом опыте исключался процесс сорбции индикатора.

Серия 3 (раствор индикатора). В пробирки емкостью 10 мл заливались нужные объемы индикаторов, разбавлялись до метки водой, перемешивались и через 30 минут измерялось значение оптической плотности (D_0).

На основании полученных данных строилась кривую распределения кислотно-основных центров на поверхности диатомита в координатах $q_{pK_a^x} = f(pK_a^x)$.

При проведении испытаний применялись следующие индикаторы: бриллиантовый зеленый ($pK_a = +1,5$), фуксин ($pK_a = +2,1$), метиловый оранжевый ($pK_a = +3,46$), бромфеноловый синий ($pK_a = +4,1$), бромкрезоловый пурпурный ($pK_a = +6,4$), бромтимоловый синий ($pK_a = +7,3$), тимоловый синий ($pK_a = +8,8$), нильский голубой ($pK_a = +10,5$) и этиленгликоль ($pK_a = +14,2$).

Определение емкости катионного поглощения производилось адсорбционным методом, основанным на адсорбции органического красителя (метиленового голубого) поверхностью кристалликов глинистого минерала.

Исследование проводилось в следующей последовательности.

1. Готовился 0,3 %-й раствор метиленового голубого и выдерживался в темной посуде и темном месте в течение 3 сут.

2. 10 г глины высушивалось при температуре 105-110 °С и измельчалось до полного прохождения через сито с 2500 отв/см².

3. В три мерные колбы вместимостью 100 см³ помещалось по 0,3 г подготовленной глины.

4. При помощи пипетки в колбы заливалось по 50 см³ 0,3 %-го водного раствора органического красителя.

5. Содержимое колб встряхивалось в течение 20 мин и быстро отфильтровывалось через фильтр «Синяя лента». Так как часть концентрации метиленового голубого теряется на фильтре, первые капли профильтрованного раствора отбрасывались.

6. Измерение концентрации раствора метиленового голубого после обработки им пробой глины производилось на спектрофотокориметре КФК-3КМ. Для облегчения работы на приборе рабочий раствор метиленового голубого и фильтраты предварительно разбавлялись, для чего пипеткой отбирался раствор 1 см³, помещался в мерную колбу вместимостью 100 см³ и к нему доливалась дистиллированная вода до метки.

7. Расчет емкости катионного поглощения материала производился по формуле:

$$E = abd \cdot 100 / (c \cdot 100e), \quad (4.10)$$

где a – разность процентных содержаний метиленового голубого в растворе до и после обработки глиной;

b – количество метиленового голубого, взятого для анализа, $b = 50$ мл;

d – процентное содержание красителя, $d = 0,3$ %;

c – навеска исследуемого вещества с учетом гигроскопической воды, $c = 0,3$ г;

e – эквивалентная масса красителя метиленового голубого, $e = 319,9$.

Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса в соответствии с его значением рК_а. Количественное определение в результате дает суммарное содержание на поверхности исследуемого образца центров Льюиса и Бренстеда соответствующей силы.

Исследования производились в области бренстедовских кислотных (рК_а от 0 до 7) и основных (рК_а от 7 до 13) центров, и льюисовских кис-

лотных ($pK_a > 13$) центров. Значению $pK_a = +7$ соответствуют центры нейтрального характера. Увеличение значений pK_a отвечает повышению донорных свойств атомов металлов, уменьшение – акцепторных. Возрастание акцепторной способности атома элемента способствует повышению кислотности поверхностного центра по Бренстеду ($pK_a < 7$).

На рис. 4.18-4.20 представлены кривые распределения центров адсорбции на поверхности глин в естественном состоянии и этих же глин после термической обработки при температурах $t = 400-600$ °С, построенные в координатах

$$q_{pK_a} = F(pK_a), \quad (4.11)$$

где q_{pK_a} – содержание активных центров, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора определенной кислотной силы – pK_a .

Воздействие температурного фактора привело к изменению энергетического состояния поверхности частиц исследуемых глин (рис. 4.18-4.21). Сравнение распределения адсорбционных центров на поверхности материалов, имеющих практически одинаковый химический, минералогический и гранулометрический составы, свидетельствует о том, что число бренстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности термически обработанных глин превышает число таких же центров на поверхности необожженных глин.

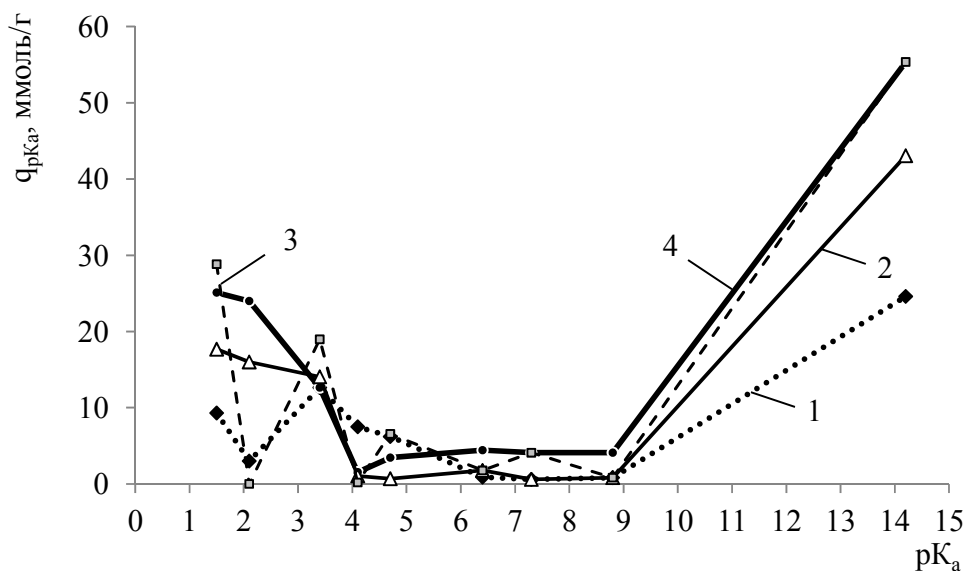


Рис. 4.18. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Воробьевского месторождения:
1 – без обжига; 2 – при 500°С; 3 – при 600°С; 4 – при 450 °С

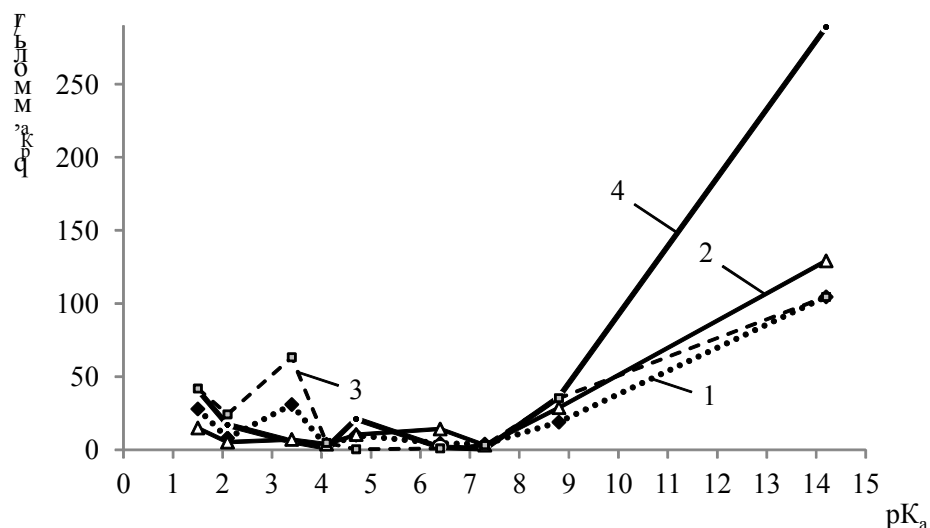


Рис. 4.19. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Камешкирского месторождения:
1 – без обжига; 2 – при 450°C; 3 – при 600°C; 4 – при 400°C

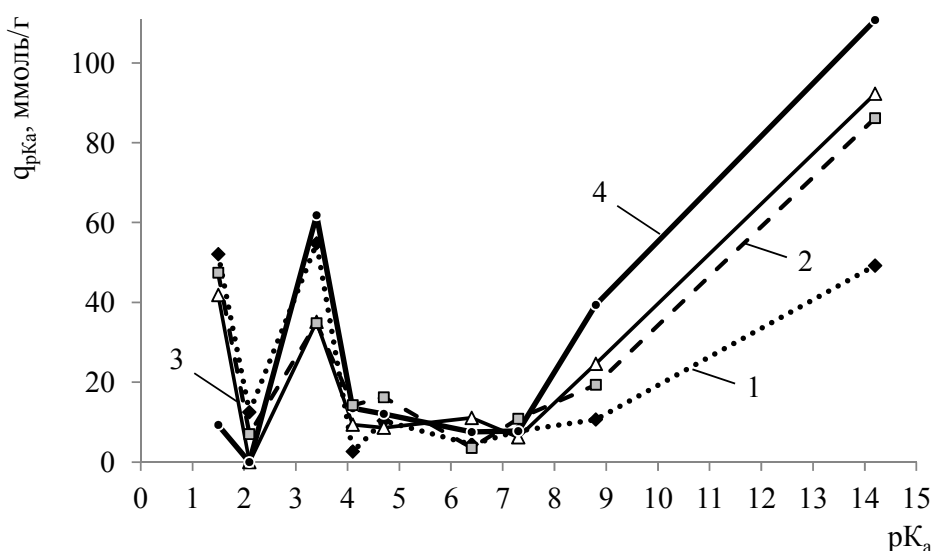


Рис. 4.20. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Белинского месторождения:
1 – без обжига; 2 – при 600°C; 3 – при 450°C; 4 – при 500°C

Из экспериментальных данных (см. рис. 4.18) следует, что в области кислотных бренстедовских центров (pK_a от 0 до 7) количество активных центров на поверхности глины, обожженной при 450°C, составило 71,17 ммоль/г, в то время как на поверхности необожженной глины – 39,54 ммоль/г. В области основных бренстедовских центров (pK_a от 7 до 13) количество активных центров на поверхности глины, обожженной при той же температуре, составило 8,19 ммоль/г, а на поверхности необожженной глины – 1,41 ммоль/г. Наблюдается увеличение количества активных центров при $pK_a > 13$ на поверхности обожженной глины, составляющее

55,36 ммоль/г, в то время как на поверхности необожженной глины – 24,6 ммоль/г.

Аналогичная закономерность наблюдается при обжиге глин Камешкирского, Белинского и Иссинского месторождений (см. рис. 4.18-4.21).

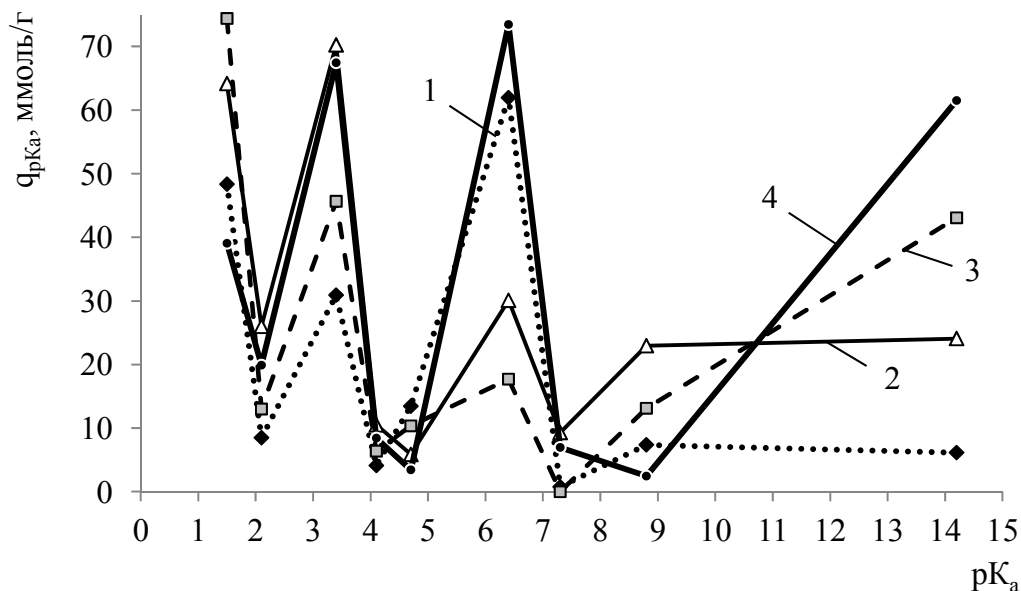


Рис. 4.21. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Иссинского месторождения:

1 – без обжига; 2 – при 400°C; 3 – при 600°C; 4 – при 500°C

В белинской глине (рис. 4.20) несмотря на то, что в области кислотных брэнстедовских центров количество активных центров на поверхности обожженной при 500 °С глины составило лишь 104,21 ммоль/г, в то время как на поверхности необожженной глины – 136,78 ммоль/г, суммарное количество общих активных центров глины после термической обработки все же превышает тот же показатель у глины без обработки (табл. 4.9).

В табл. 4.9 приведены данные по общему количеству активных центров для конкретной области кислотно-основных центров в зависимости от температуры обжига и месторождения глины.

По данным табл. 4.9 можно отметить, что дегидратация поверхности слоистых алюмосиликатов приводит к образованию большого числа центров Льюиса. Так, до обжига в глине Камешкирского месторождения количество активных центров в области $pK_a > 13$ составляло 104,57 ммоль/г, после обжига при температуре 400 °С оно составило 413,65. Именно центры Льюиса на поверхности глин придают ей большую реакционную способность с вяжущим.

В табл. 4.10 представлены результаты определения суммарного количества активных центров смешанослойных глин в зависимости от температуры обжига.

Результаты исследований (см. табл. 4.9, 4.10) свидетельствуют о значительном различии в активности поверхности обожженной и необожженной глины, причем отличается не только количество центров адсорбции различных типов, но и суммарное содержание центров адсорбции.

Следуя экспериментальным данным (см. табл. 4.10), можно говорить о том, что наибольшим суммарным количеством активных центров характеризуются камешкирская, воробьевская, иссинская и белинская глины после обжига при температурах соответственно 400 °С, 450 °С, 500 °С и 500 °С.

Т а б л и ц а 4.9

Влияние температуры обжига глины
на энергетическое состояние (ммоль/г) ее поверхности

Месторождение глины	Температура обжига глины, °С	Область кислотно-основных центров (рК _а)		
		0-7	7-13	>13
Воробьевское	без обжига	39,14	1,41	24,60
	450	71,17	8,19	55,36
	500	51,23	1,41	43,06
	600	56,32	4,29	55,36
Камешкирское	без обжига	83,50	22,73	104,57
	400	87,70	36,85	413,65
	450	55,36	55,36	129,17
	600	135,24	38,36	104,57
Белинское	без обжига	136,78	18,41	49,21
	450	106,03	30,80	92,26
	500	104,21	47,11	110,72
	600	123,23	110,72	86,15
Иссинское	без обжига	167,30	8,15	6,15
	400	206,87	32,26	24,09
	500	211,75	9,43	61,51
	600	167,49	13,12	43,06

Т а б л и ц а 4.10

Влияние температуры обжига
на суммарное количество активных центров

Месторождение глины	Температура обжига, °С	Суммарное количество активных центров, ммоль/г
1	2	3
Камешкирское	без обжига	210,8
	400	413,65
	450	216,96
	600	278,17
Воробьевское	без обжига	65,55
	450	134,72
	500	95,7
	600	115,97

1	2	3
Белинское	без обжига	204,398
	450	229,09
	500	262,04
	600	218,89
Иссинское	без обжига	181,60
	400	263,22
	500	282,69
	600	223,67

4.2. Разработка рецептуры сухой строительной смеси с применением добавок на основе смешанослойных глин

4.2.1. Оптимизация гранулометрического состава заполнителя для сухих строительных смесей

Доля заполнителя в составе сухой смеси может достигать 80-85 % общего объема материала, поэтому исследование его гранулометрических характеристик имеет большое практическое значение. Решение задачи оптимизации качества мелкого заполнителя для сухих строительных смесей должно базироваться на определении роли основных факторов: гранулометрического состава и формы зерен.

В Поволжье, в том числе на территории Пензенской области, имеются значительные запасы кварцевых и красящих песков, которые могут служить сырьем при производстве заполнителей для ССС. При подборе заполнителя для ССС исследовались кварцевые пески Чаадаевского и Ухтинского месторождений, а также красящие пески Нижне-Аблязовского и Старо-Славкинского месторождений.

Пески Ухтинского месторождения относятся к группе мелких песков. По минеральному составу являются кварцевыми с примесью полевого шпата, глауконита, глинисто-опаловых агрегатов, а также фракций тяжелых минералов – циркона, рутила, ильменита, дистена и др. В химическом составе преобладает кремнезем до 97 %. Среднее значение модуля крупности составляет 1,38. Данный песок характеризуется истинной плотностью, равной $\rho_{\text{ист}} = 2650 \text{ кг/м}^3$, насыпной плотностью – $\rho_{\text{нас}} = 1340 \text{ кг/м}^3$ и удельной поверхностью – $S_{\text{уд}} = 20 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В песках Чаадаевского месторождения содержание кварца составляет 95-96 % с примесью полевых шпатов и глауконита до 2 %, содержание ильменита, магнетита, турмалина, циркония и рутила – до 0,25 %. Естественная влажность песков находится в пределах 3,03-4,37 %, средняя плотность – 1700 кг/м^3 . Среднее содержание глинистых частиц – 0,53-1,20 %. Химический состав песков Чаадаевского месторождения характеризуется

следующим соотношением основных компонентов (в %): SiO_2 – 97,30-99,42; Al_2O_3 – 0,10-0,95; Fe_2O_3 – 0,46-0,80; CaO – 0,14-0,70; MgO – до 0,40; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,13-0,33; SO_3 – 0,019; R_2O – 0,90-1,45; п.п.п. – 0,34-0,54. Огнеупорность песков составляет 1700-1730 °С. Газопроницаемость песков при влажности 2-4 % варьирует от 450 до 550 единиц.

Пески Нижне-Аблязовского месторождения представляют собой смесь песка и глины красно-коричневого цвета. Пески мелкозернистые, содержание глинистых частиц в них колеблется от 1 до 14 %, песчаной фракции – 84,20-98,32 % с преобладанием главным образом фракций с размером зерен от 0,25 до 0,05 мм, пылеватых частиц – до 2 %. Содержание пигмента в песке составляет 97 кг/м³. Валовое количество кремнезема (SiO_2) в пробах находится в пределах от 89,34 до 95,48 %. Количество окислов железа колеблется от 0,40 до 4,79 %, среднее его содержание составляет около 2 %. Содержание водорастворимых солей в породах незначительное. Количество их колеблется от следов до 2,81 %. В табл. 4.11 приведены данные по дисперсности заполнителя.

Т а б л и ц а 4.11

Дисперсность ниже-аблязовского песка

Средний диаметр частиц $d_{\text{cp}} \cdot 10^{-6}$, м	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /кг	Насыпная плотность, $\rho_{\text{нас}}$, кг/м ³	Истинная плотность, $\rho_{\text{ист}}$, кг/м ³
33,2	67,93	1309,5	2660

Пески Старо-Славкинского месторождения имеют мелкозернистый состав и являются глауконитовыми. Содержание кварца в песках составляет 55-92 %, глауконита – 8-25 %. Концентрируется глауконит в основном во фракциях 0,1-0,25 (1-14 %) и менее 0,01 мм (10-100 %). Содержание K_2O в песках составляет 0,54-0,81 %, бора – 0,03-0,37 %, меди – 0,009-0,068 %, марганца – 0,019-0,024 %, цинка – 0,040-0,063 %, свинца – 0,003 %, хрома и кобальта – следы.

Пески для строительных растворных смесей должны обладать наименьшей межзерновой пустотностью. В связи с этим при разработке состава ССС предпочтение отдавалось пескам смешанного зернового состава. В табл. 4.12 приведены гранулометрические составы, т.е. процентные содержания фракций ниже-аблязовского, ухтинского, чаадаевского и старо-славкинского песков.

Пустотность заполнителя в ССС определяет расход вяжущего, поэтому исследование гранулометрических характеристик песков несет практическую значимость [91, 207]. В табл. 4.13 представлены значения насыпной плотности и межзерновой пустотности исследуемых песков.

Основная задача оптимизации гранулометрического состава заполнителя заключалась в подборе соотношений между тремя основными фракциями песка (0,16-0,315; 0,315-0,63; 0,63-1,25). Выбор того или иного соотношения между фракциями песка зависит от значения насыпной плотности [207]. Исследование выполнялось поэтапно.

Т а б л и ц а 4.12

Процентные содержания фракций песков Пензенского региона

Фракция песка, мм	Месторождение песка			
	Нижне- Аблязовское	Ухтинское	Чаадаевское	Старо- Славкинское
Больше 2,5	-	1,0	-	1,7
2,5-1,25	-	2,1	0,3	0,7
1,25-0,63	-	9,6	12,1	2,8
0,63-0,315	0,8	39,5	58,1	42,5
0,315-0,16	75,7	44,0	26,6	48,4
Меньше 0,16	23,5	3,8	2,9	3,9

Т а б л и ц а 4.13

Плотность и межзерновая пустотность исследуемых песков

Наименование месторождения песка	Фракция	Насыпная плотность, кг/м ³	Межзер- новая пустотность, %
Старо-Славкинское	1,25-0,63	1426,2	46,0
	0,63-0,315	1437,9	45,5
	0,315-0,16	1405,9	46,7
Нижне-Аблязовское	0,63-0,315	1379,7	47,7
	0,315-0,16	1296,9	50,9
	0,63-0,16	1304,7	50,6
Чаадаевское	1,25-0,63	1599,3	39,6
	0,63-0,315	1529,9	42,3
	0,315-0,16	1418,2	46,5
Ухтинское	1,25-0,63	1530,3	42,3
	0,63-0,315	1522,3	42,6
	0,315-0,16	1460,1	44,9

На первом этапе изучалось изменение насыпной плотности песка, содержащего две фракции. На рис. 4.22-4.24 представлены графики изменения насыпной плотности песка при различном сочетании двух фракций.

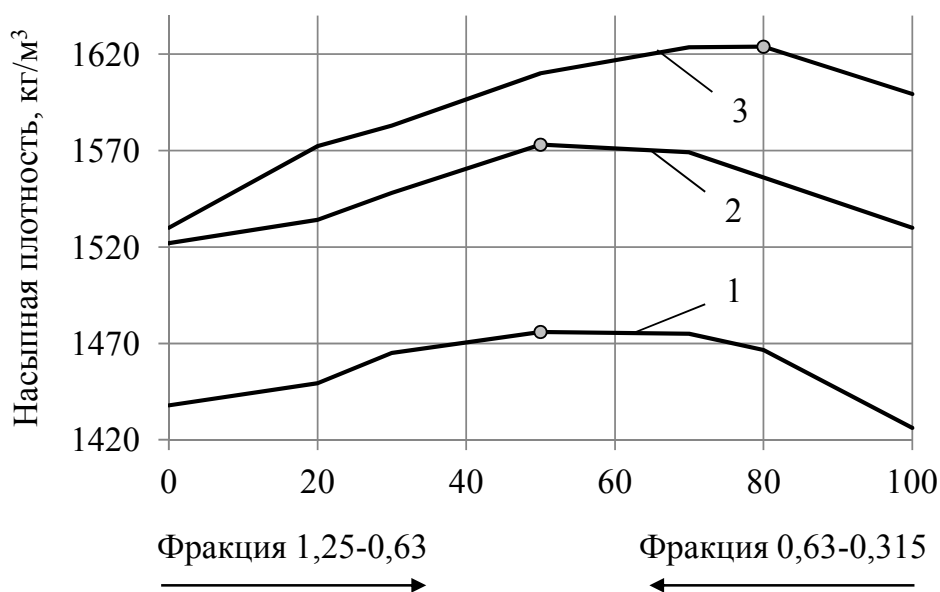


Рис. 4.22. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций 1,25-0,63 : 0,63-0,315:
1 – Старо-Славкинское месторождение; 2 – Ухтинское месторождение;
3 – Чаадаевское месторождение

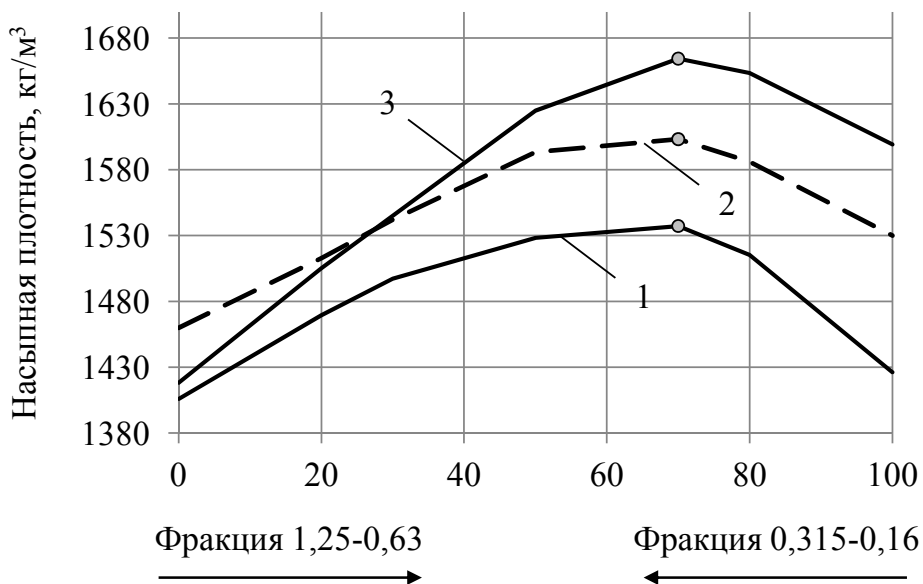


Рис. 4.23. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций 1,25-0,63 : 0,315-0,16:
1 – Старо-Славкинское месторождение; 2 – Ухтинское месторождение;
3 – Чаадаевское месторождение

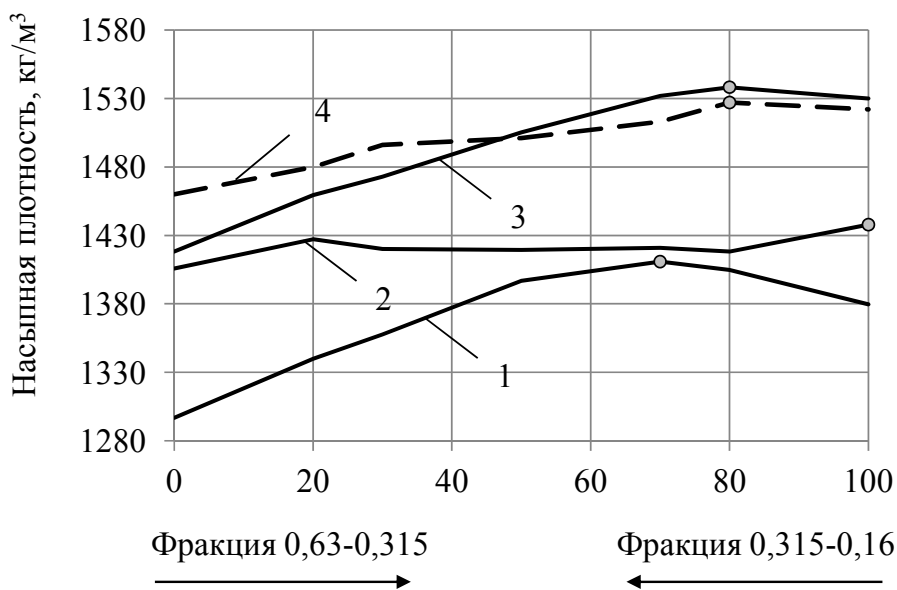


Рис. 4.24. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций 0,63-0,315 : 0,315-0,16:
 1 – Старо-Славкинское месторождение; 2 – Нижне-Аблязовское месторождение;
 3 – Чаадаевское месторождение; 4 – Ухтинское месторождение

Для старо-славкинского песка оптимальным является соотношение фракций 1,25-0,63:0,63-0,315 соответственно 50 %:50 % с насыпной плотностью 1475,9 кг/м³, для чаадаевского песка – соотношение 80% : 20% с насыпной плотностью 1623,8 кг/м³, для ухтинского песка – соотношение 50 %:50 % с насыпной плотностью 1573,0 кг/м³.

Для песков Старо-Славкинского, Чаадаевского и Ухтинского месторождений оптимальным является соотношение фракций 1,25-0,63:0,315-0,16 соответственно 70 %:30 % с насыпной плотностью соответственно 1537,3 кг/м³, 1664,5 кг/м³ и 1603,3 кг/м³.

Результаты исследования старо-славкинского песка показали, что в качестве оптимального состава следует выбрать 100 %-ю фракцию 0,63-0,315 мм с насыпной плотностью 1437,9 кг/м³.

Установлено, что наиболее плотная упаковка ниже-аблязовского песка достигается при соотношении фракций 0,63-0,315 и 0,315-0,16 соответственно 70 %:30 %. Содержание фракции 0,63-0,315 в данном песке составляет всего лишь 0,8 % (табл. 4.2). В связи с этим при дальнейшей разработке состава ССС рекомендуется использовать фракцию 0,63-0,16 с насыпной плотностью $\rho_{\text{нас}} = 1304,7 \text{ кг/м}^3$.

Для песка Чаадаевского месторождения оптимальным является соотношение фракций 0,63-0,315:0,315-0,16 соответственно 80 %:20 % с насыпной плотностью 1538,2 кг/м³.

Наибольшая плотность упаковки при применении песка Ухтинского месторождения достигается при соотношении фракций 1,25-0,63 мм и 0,315-0,16 мм соответственно 70 %:30 % с $\rho_{\text{нас}} = 1603 \text{ кг/м}^3$. В то же время

содержание фракции 1,25-0,63 мм составляет лишь 9,6 % от общего объема (табл. 4.14). Поэтому при дальнейшей разработке состава ССС было принято решение применять песок Ухтинского месторождения с соотношением фракций 0,63-0,315 мм и 0,315-0,16 мм соответственно 80 %:20 %. Плотность песка при этом составляет $\rho_{\text{нас}} = 1527 \text{ кг/м}^3$.

На рис. 4.25-4.27 приведены значения плотности при различном соотношении трех фракций исследуемых песков Чаадаевского и Старо-Славкинского месторождений.

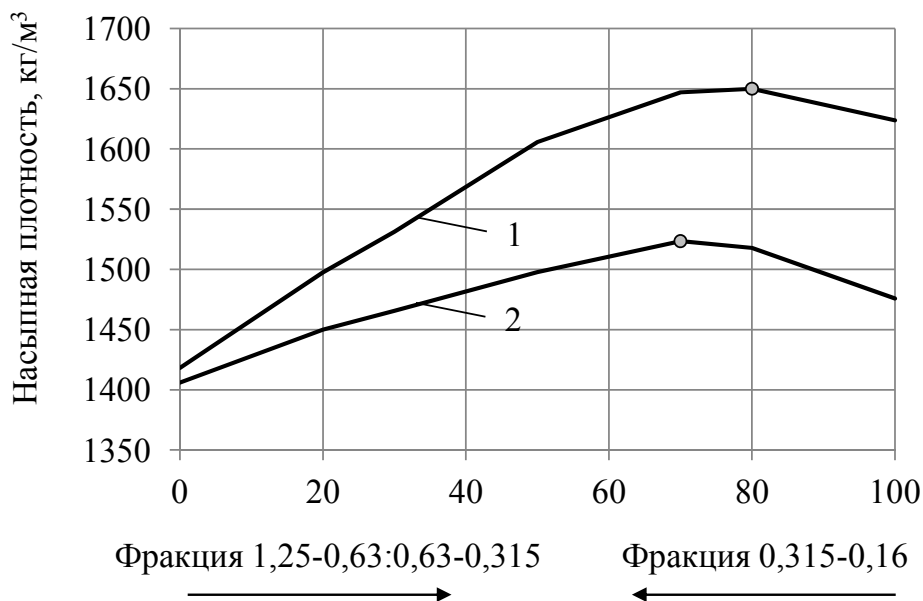


Рис. 4.25. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций (1,25-0,63 : 0,63-0,315) : (0,315-0,16):
1 – Чаадаевское месторождение; 2 – Старо-Славкинское месторождение

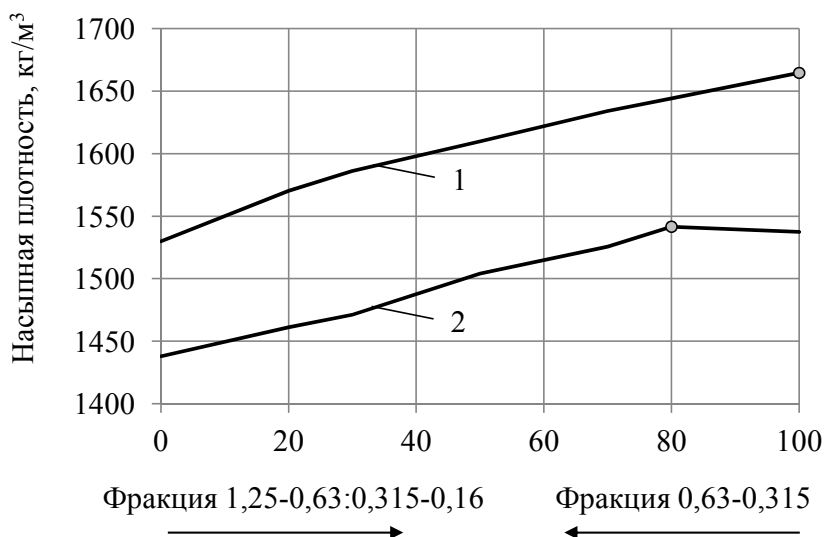


Рис. 4.26. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций (1,25-0,63 : 0,315-0,16) : (0,63-0,315):
1 – Чаадаевское месторождение; 2 – Старо-Славкинское месторождение

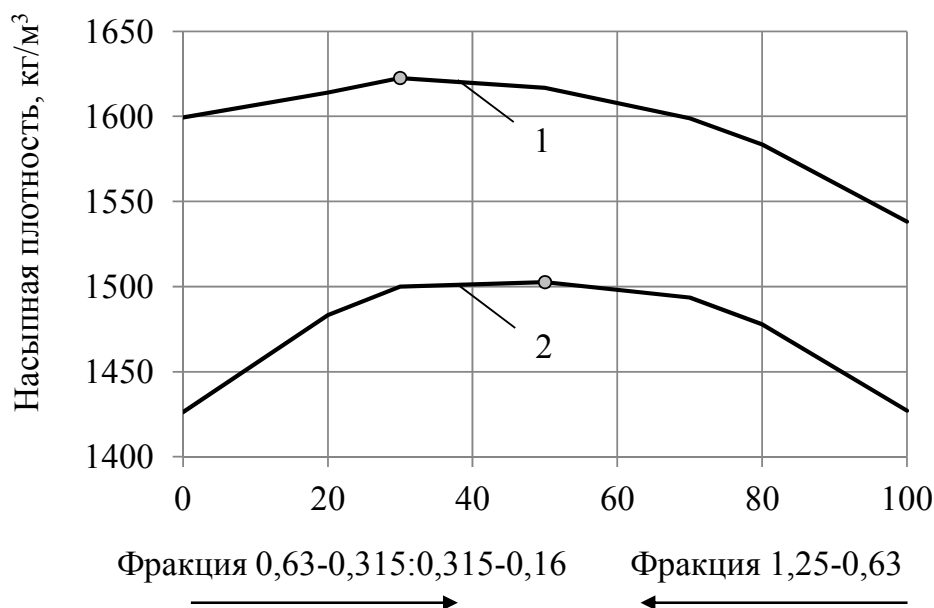


Рис. 4.27. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций (0,63-0,315 : 0,315-0,16) : (1,25-0,63):
1 – Чаадаевское месторождение; 2 – Старо-Славкинское месторождение

Установлено, что для песка Старо-Славкинского месторождения оптимальным будет соотношение фракций (1,25-0,63:0,63-0,315): (0,315-0,16) соответственно 70 % : 30 % с насыпной плотностью 1523,5 кг/м³, у песка Чаадаевского месторождения – 80 % : 20 % с насыпной плотностью 1650 кг/м³.

В трехфракционном составе (1,25-0,63: 0,315-0,16) : (0,63-0,315) песка Старо-Славкинского месторождения оптимальным является соотношение 80 % : 20 % с насыпной плотностью 1541,5 кг/м³.

Песок Чаадаевского месторождения обладает наибольшей насыпной плотностью 1664,5 кг/м³ при 100 %-ой фракции 1,25-0,63: 0,315-0,16.

В трехкомпонентной системе (0,63-0,315: 0,315-0,16) : (1,25-0,63) для песка Старо-Славкинского месторождения оптимальным является соотношение фракций соответственно 50 %:50 % с насыпной плотностью 1502,6 кг/м³, для песка Чаадаевского месторождения – соотношение 30 %:70 % с насыпной плотностью 1622,6 кг/м³.

Таким образом, наибольшая плотность упаковки песка Чаадаевского месторождения достигается при соотношении фракций 1,25-0,63 мм и 0,315-0,14 мм соответственно 70 %:30 % с насыпной плотностью 1664,5 кг/м³.

Песок Старо-Славкинского месторождения имеет наименьшую межзерновую пустотность при соотношении фракций (1,25-0,63: 0,315-0,16) : (0,63-0,315) соответственно 80 % : 20 % с насыпной плотностью 1541,5 кг/м³. Глауконитовые пески Старо-Славкинского месторождения по сравнению с ниже-аблязовским песком имеют слабо выраженный зеленоватый оттенок. При введении в состав ССС заполнителя из этого песка сухая смесь

получается серого цвета, что требует дополнительного введения пигмента. Поэтому в дальнейшем при разработке состава штукатурной ССС старо-славкинский песок не рекомендуется.

Исходя из результатов проведенных исследований, было принято решение при дальнейшей разработке состава ССС использовать кварцевые пески Ухтинского месторождения и цветные пески Нижне-Аблязовского месторождения.

Помимо гранулометрического состава песка, важным фактором при выборе заполнителя также является форма его зерен. Характер формы зерен имеет определяющее значение для реологии дисперсных систем [20, 41, 99].

В зарубежной [275, 281] и отечественной [76] технической литературе приводятся методики оценки формы частиц песка с помощью коэффициента угловатости $K_{уг}$ (фактора Хейвуда).

Фактор Хейвуда (Heuwoodfaktor) представляет собой параметр, определяемый как отношение измеренной удельной поверхности к удельной поверхности, рассчитанной исходя из представлений об эквивалентном диаметре частиц в виде правильных сфер. Такая методика соответствует оценке коэффициента угловатости формы зерен песка [76].

Коэффициент угловатости рассчитывался по формуле

$$K_{уг} = \frac{S_{факт}}{S_{т}}, \quad (4.12)$$

где $S_{факт}$ – фактическая удельная поверхность, $м^2/кг$;

$S_{т}$ – теоретическая удельная поверхность, $м^2/кг$.

Теоретическая удельная поверхность песка рассчитывалась по формуле

$$S_{т} = \frac{6}{\rho} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{X_i}{D_i}, \quad (4.13)$$

где ρ – теоретическая плотность зерен кварцевого песка, $кг/м^3$;

X_i – доля песка на (i) сите от общей массы песка, взятой для определения гранулометрического состава;

D_i – средний диаметр зерен одной фракции, м, вычисленный по формуле

$$D_i = \frac{D_n + D_{n+1}}{2}, \quad (4.14)$$

где D_n – размер ячейки сита, через которое прошла фракция песка, м;

D_{n+1} – размер ячейки сита, на котором фракция песка осталась, м.

Фактическая удельная поверхность песка определялась методом БЭТ [55]. Результаты испытаний и расчетов приведены в табл. 4.14.

Т а б л и ц а 4.14

Значения коэффициента угловатости для различных песков

Наименование материала	$S_{\text{факт}}$ по методу БЭТ, м ² /кг	S_m , м ² /кг	$K_{\text{уг}}$
Ухтинский песок без просева	800,00	776,35	1,03
Ухтинский песок фракций 0,63-0,315 и 0,315-0,16 с соотношением соответственно 80% : 20%	700,00	582,39	1,20
Нижне-аблязовский песок без просева	2800,00	1511,87	1,85
Нижне-аблязовский песок фракций 0,63-0,16	2000,00	986,50	2,03

Установлено, что коэффициент угловатости зерен песка Нижне-Аблязовского месторождения составляет $K_{\text{уг}} = 1,85-2,03$, что характеризует его более развитую поверхность по сравнению с ухтинским песком. Шероховатая поверхность песка Нижне-Аблязовского месторождения должна будет способствовать формированию более высокой прочности известкового композита.

4.2.2. Закономерности твердения известковых композитов с применением добавок на основе смешанослойных глин

Твердение гидратной извести является карбонатным и обусловлено одновременным протеканием двух процессов: кристаллизации гидрата окиси кальция из насыщенного водного раствора при испарении воды и образования карбоната кальция [46]. Испарение влаги и карбонизация растворов на гашеной извести протекают очень медленно и в начальный период твердения на рост прочности преимущественно влияют процессы высыхания и перекристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [46, 161].

При твердении известково-песчаного композита, по мнению автора [46], кристаллики образующегося кальцита срастаются как друг с другом, так и с частичками образующегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и мелкого заполнителя. При этом объем твердой фазы увеличивается, что приводит к дополнительному уплотнению и упрочнению твердеющего раствора.

В процессе изучения закономерностей формирования структуры и свойств известково-песчаных образцов были исследованы составы с песками Ухтинского и Нижне-Аблязовского месторождений с различными их соотношениями к извести. Водоизвестковое (В/И) соотношение подбиралось с учетом оптимальной удобоукладываемости смеси. Для достижения одинаковой подвижности смеси водоизвестковое соотношение (В/И) растворов на основе ухтинского песка составляло 1,4, на основе нижне-аблязовского – 1,75. Результаты исследований приведены на рис. 4.7 и табл. 4.5.

Составы с соотношением известь:песок = 1:2 отличаются слишком медленным набором пластической прочности. Так, через 140 часов с мо-

мента добавления воды пластическая прочность для составов с ниже-аблязовским песком составила лишь $\tau = 0,016$ МПа, для составов с ухтинским песком – $\tau = 0,038$ МПа. Набор пластической прочности составов с соотношением известь:песок = 1:3 по сравнению с 1:4 также происходит медленно. Через 140 ч с начала твердения значение пластической прочности для образцов с ниже-аблязовским песком достигло лишь $\tau = 0,074$ МПа, в то время как для соотношения известь:песок = 1:4 оно возросло до $\tau = 0,241$ МПа.

Составы с применением песка Ухтинского месторождения по сравнению с ниже-аблязовским песком характеризуются более интенсивным набором пластической прочности. У составов при соотношении известь:песок = 1:4, содержащего ниже-аблязовский заполнитель, значение пластической прочности $\tau = 0,1$ МПа достигло лишь через 128 ч с момента затворения, в то время как с ухтинским песком – через 89 ч.

Приведенные в табл. 4.15 данные свидетельствуют, что с увеличением содержания песка наблюдается закономерное снижение прочности при сжатии известково-песчаных композитов. Так, при содержании известь:песок=1:2 прочность при сжатии образцов с ниже-аблязовским песком составила $R_{сж}=1,62$ МПа, при содержании известь:песок=1:4 – $R_{сж}=1,38$ МПа.

Т а б л и ц а 4.15

Влияние вида и содержания заполнителя
на прочность известково-песчаных композитов

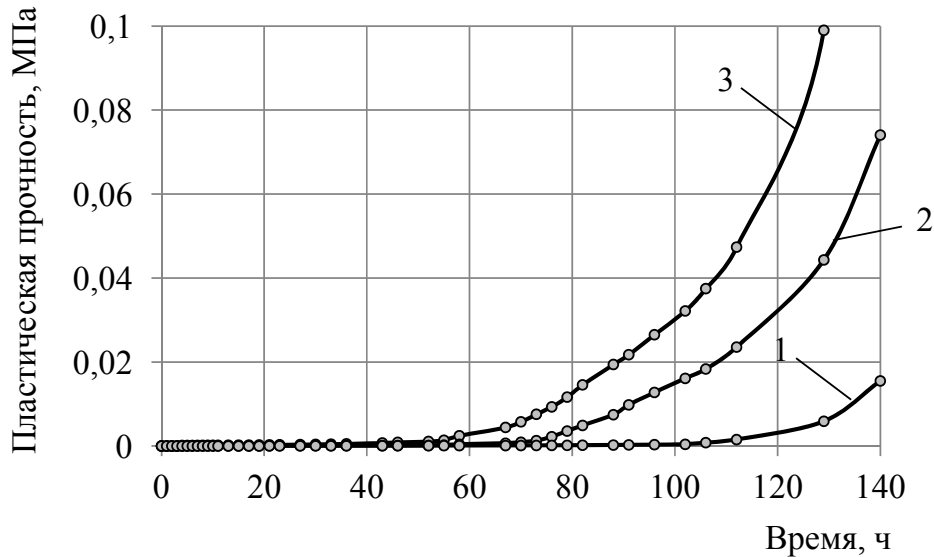
Состав	В/И	Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа		
		7сут	14 сут	28 сут
Известь:ниже-аблязовский песок = 1:2	1,75	1,1	1,53	1,62
Известь:ниже-аблязовский песок = 1:3	1,75	0,94	1,38	1,51
Известь:ниже-аблязовский песок = 1:4	1,75	0,79	1,23	1,38
Известь:ухтинский песок = 1:2	1,4	0,93	1,19	1,32
Известь:ухтинский песок = 1:3	1,4	0,72	0,99	1,09
Известь:ухтинский песок = 1:4	1,4	0,58	0,79	0,84

Кроме того, с увеличением содержания заполнителя влияние формы и шероховатости поверхности зерен песка проявляется в большей степени. Увеличение прочности при сжатии известкового композита при содержании известь:песок=1:2 при применении ниже-аблязовского песка по сравнению с ухтинским песком составляет 23 %, а при соотношении известь:песок=1:4 – 64 %.

Согласно справочным данным [114, 125], известково-песчаные составы для штукатурных работ применяют с соотношением известкового теста и заполнителя в пределах от 1:2,5 до 1:4. Введение именно такого количества заполнителя важно с экономической и технической точки зрения. В то же

время по совокупности технологических (табл. 4.15) и реологических (рис. 4.28) свойств оптимальное соотношение извести и песка составило как 1:4, поэтому дальнейшая разработка состава ССС производилась именно с данным соотношением.

а



б

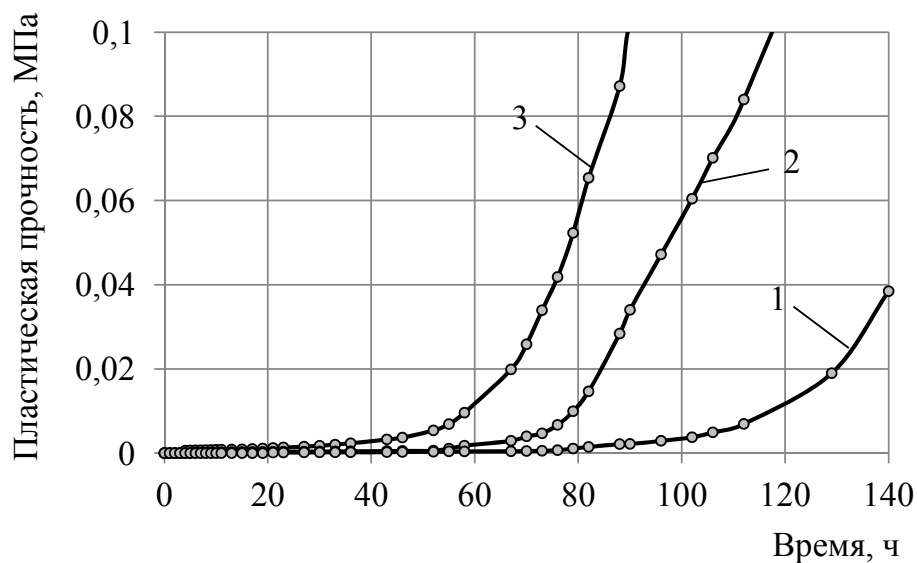


Рис. 4.28. Влияние содержания заполнителя на основе нижне-аблязовского (а) и ухтинского (б) песков на кинетику изменения пластической прочности смеси:
 1 – известь:песок = 1:2;
 2 – известь:песок = 1:3;
 3 – известь:песок = 1:4

Для регулирования процесса структурообразования и повышения прочности известково-песчаного раствора в рецептуру вводили минеральную добавку в виде обожженной глины. Твердение известково-песчаных образ-

цов кроме карбонизации и кристаллизации гидроксида кальция при введении обожженной глины также будет сопровождаться образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов кальция. Последние соединения способствуют дополнительному повышению прочности отделочных составов. Однако, метаксаолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ может вступать в реакцию с известью лишь с растворением исходного вещества, в то время, как одноводный каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ может взаимодействовать с $Ca(OH)_2$ топохимическим путем [244].

Для определения содержания минеральной добавки в составе ССС были проведены исследования по выбору оптимальной концентрации обожженной глины, при которой будет достигаться наибольшее значение предела прочности при сжатии известкового композита (рис. 4.29). В качестве минеральной добавки применялись глины Воробьевского, Камешкирского, Белинского и Иссинского месторождений после обжига при температуре 500 °С, в качестве мелкого заполнителя – ухтинский песок.

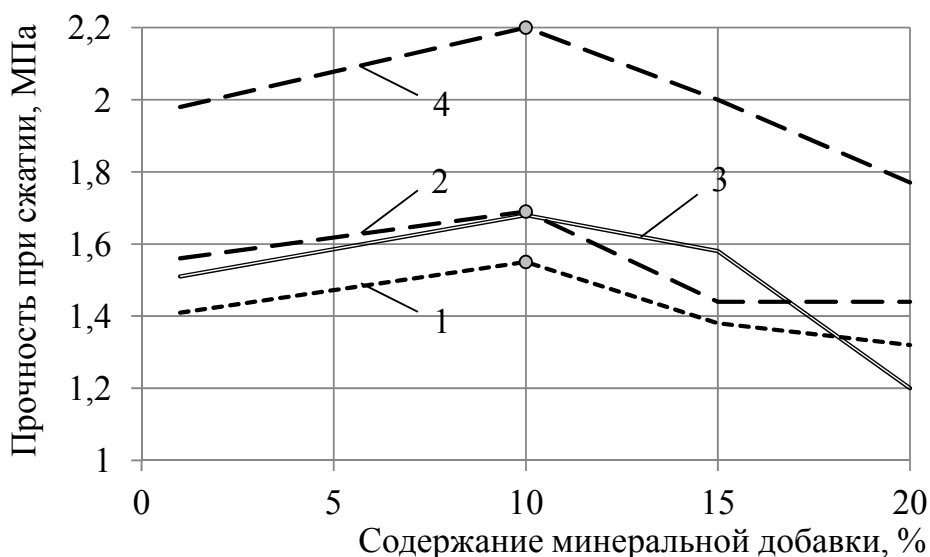


Рис. 4.29. Изменение прочности известкового композита в зависимости от концентрации минеральной добавки на основе глин месторождений: 1 – Воробьевское; 2 – Камешкирское; 3 – Иссинское; 4 – Белинское

На основании полученных графиков (см. рис. 4.29) можно сделать вывод о том, что наибольшая прочность при сжатии достигается при введении в состав ССС минеральной добавки в количестве 10 % от массы извести. Так, при добавлении в рецептуру ССС воробьевской глины после обжига при температуре 500 °С в количестве 10 % прочность при сжатии $R_{сж}$ составила 1,55 МПа, в количестве 15 % – 1,38 МПа, в количестве 20 % – 1,32 МПа. Аналогичная закономерность наблюдается также при введении минеральных добавок на основе белинской, иссинской и камешкирской глин. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении количества

минеральной добавки более 10 % получается избыток тонкодисперсной фракции, что приводит к недостатку воды затворения.

Минеральную добавку на основе глины Воробьевского месторождения в дальнейшем рекомендуется применять совместно с заполнителем на основе ухтинского кварцевого песка, так как помимо повышения прочности при сжатии данная добавка также придает отделочному составу бежевую окраску, что позволяет его использовать в качестве декоративной штукатурки.

Минеральную добавку, получаемую температурной обработкой глины Белинского месторождения, целесообразнее использовать совместно с цветным песком Нижне-Аблязовского карьера. Данная добавка окраски смеси не меняет, но по сравнению с воробьевской глиной дает большую прочность при сжатии, которая после 28 суток воздушно-сухого твердения составляет 2,45 МПа.

В подтверждение вышесказанному был проведен рентгенографический анализ [69, 128, 263] известково-песчаных образцов с добавлением глины Воробьевского месторождения после обжига при температурах 500 °С и 600°С, а также анализ известкового камня (рис. 4.30-4.33). В качестве мелкого заполнителя применялся песок Нижне-Аблязовского месторождения.

При анализе рентгенограммы известкового камня (см. рис. 4.30) были идентифицированы линии, относящиеся к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,9361 Å; 4,8997 Å; 3,1099 Å; 2,6384 Å; 2,6268 Å; 1,9267 Å; 1,7957 Å; 1,6865 Å; 1,4825 Å; 1,4480 Å; 1,3161 Å; 1,3137 Å; 1,3120 Å) и кальцитам (3,0363 Å; 1,9168 Å; 1,5555 Å).

При анализе рентгенограммы известково-песчаного состава без минеральной добавки, приведенной на рис. 4.31, идентифицированы следующие соединения: кварц (4,2986 Å; 3,3609 Å; 3,3324 Å; 2,2884 Å; 1,5439 Å), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,9536 Å; 1,9376 Å; 1,9305 Å), кальцит (3,0463 Å; 2,2981 Å; 2,1026 Å; 1,9162 Å; 1,8821 Å; 1,8754 Å), а также цеолиты (2,6336 Å; 2,5057 Å; 1,3834 Å).

На рентгенограмме известково-песчаных образцов с применением глины, обожженной при температуре 600°С, помимо перечисленных выше соединений, дополнительно идентифицируются линии, относящиеся к гидроалюмосиликатам кальция $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (7,1073 Å; 2,6168 Å; 2,4943 Å; 2,4520 Å) (см. рис. 4.32).

Анализ рентгенограммы известково-песчаного образца с добавкой 20 % глины, обожженной при температуре 500 °С, приведенной на рис. 4.33, свидетельствует о большем содержании гидроалюмосиликатов кальция $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Интенсивность линий (2,6120 Å; 2,4843 Å; 2,0932 Å; 2,0842 Å), относящихся к цеолитам, выше. Большее содержание цеолитов в структуре образца с глиной, обожженной при температуре 500 °С, обеспечивает большую прочность образцов.

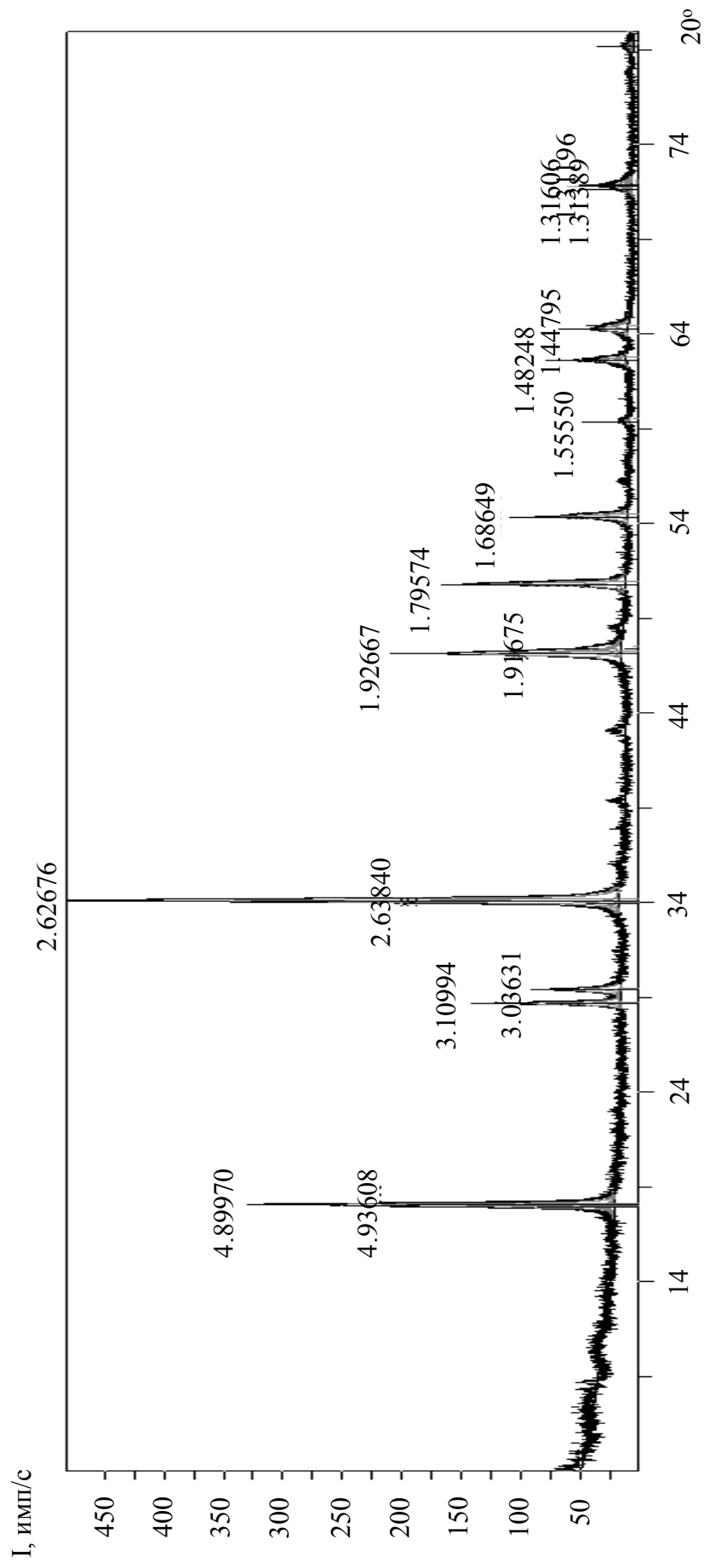


Рис. 4.30. Рентгенограмма известкового камня

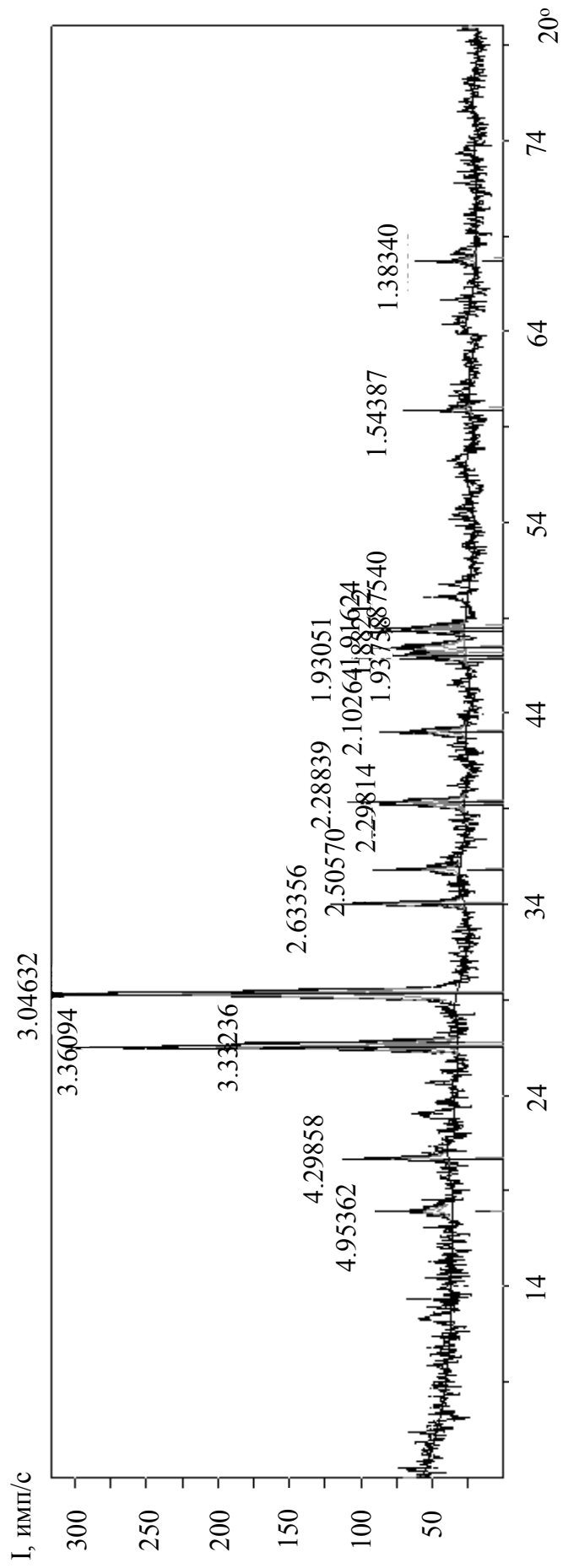


Рис. 4.31. Рентгенограмма известково-песчаного состава без добавки

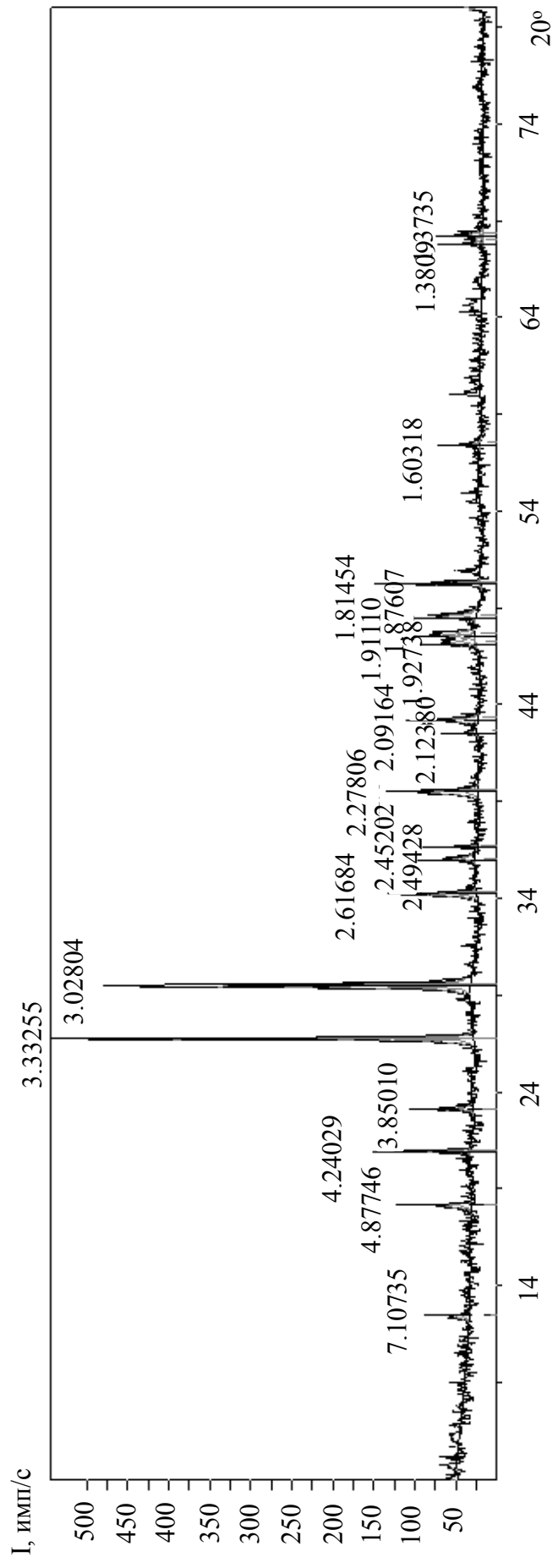


Рис. 4.32. Рентгенограмма известково-песчаного состава с добавлением обожженной при температуре 600°С глины

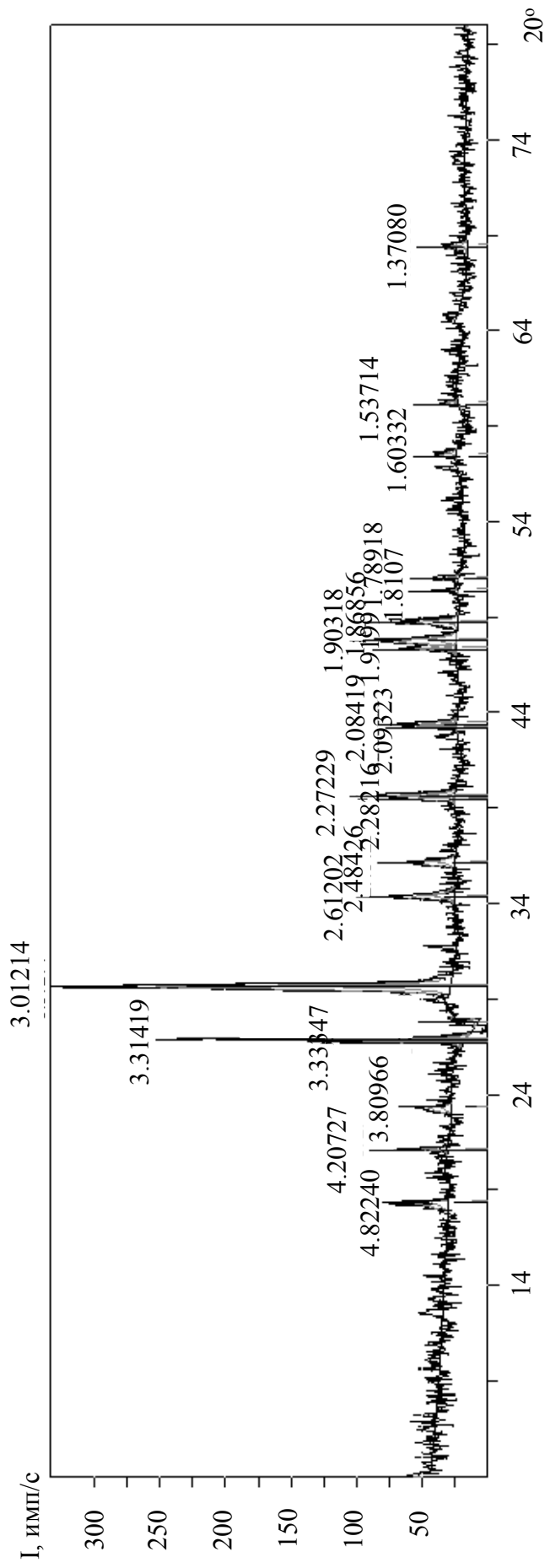


Рис. 4.33. Рентгенограмма известково-песчаного состава с добавлением обожженной при температуре 500°C глины

Дополнительно для оценки структурообразования известково-песчаных составов с добавлением минеральной добавки исследовалась кинетика связывания извести. Для оценки процесса структурообразования определялась кинетика связывания оксида кальция СаО. Содержание в извести активного СаО определялось титрованием навески извести соляной кислотой до тех пор, пока все активные частицы СаО не будут нейтрализованы кислотой. Для этого предварительно измельченная и просеянная через сито № 008 навеска извести массой 1 г помещалась в коническую колбу 250 мл, добавлялось 150 мл дистиллированной воды, закрывалось часовым стеклом и нагревалось в течение 5-7 мин, не доводя до кипения. После остывания добавлялось 2-3 капли однопроцентного спиртового раствора фенолфталеина и титровалось 1 н раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания содержимого. Титрование производилось медленно, с добавлением кислоты по каплям. Титрование заканчивалось, если в течение 8 минут при периодическом взбалтывании раствор оставался бесцветным. Количество активной окиси кальция определялось по формуле

$$\%CaO_{\text{акт}} = \frac{V \cdot 2,804 \cdot K}{m}, \quad (4.15)$$

где $\% CaO_{\text{акт}}$ – содержание активного СаО, %;

V – количество 1 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

2,804 – количество СаО, соответствующее 1 мл 1 н раствора соляной кислоты, умноженное на 100;

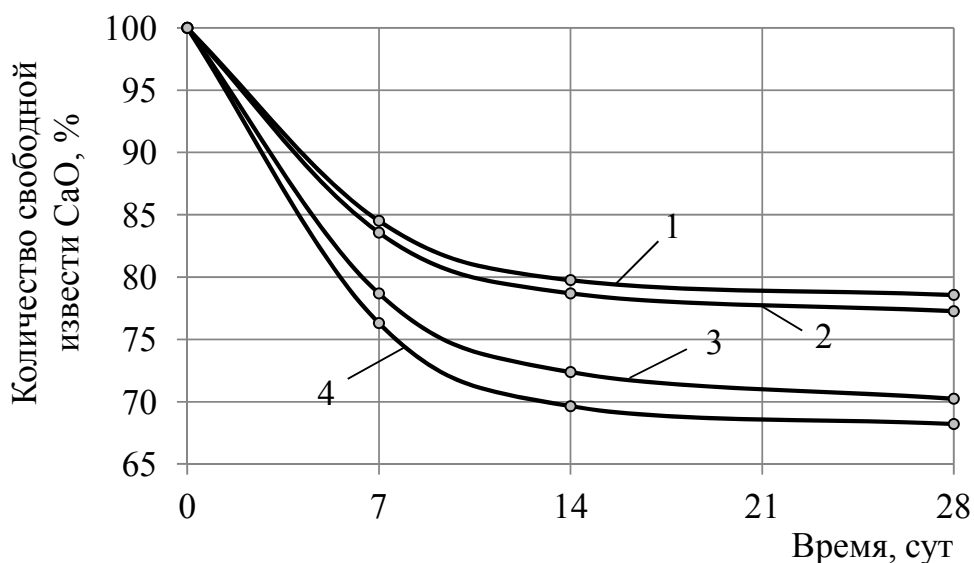
K – поправка к титру 1 н раствора соляной кислоты;

m – навеска извести, г.

Исследовались известково-песчаные образцы на основе песка Нижне-Аблязовского месторождения с добавлением глин Белинского и Камешкирского месторождений без обжига и после обжига при температурах 500 и 600 °С. Результаты испытаний представлены на рис. 4.34.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что с течением времени наблюдается уменьшение количества свободной извести. Так, в возрасте 7 суток количество свободной извести в известково-песчаном составе составляет 84,5 %, а в возрасте 28 суток 78,6 % (см. рис. 4.34, кривая 1). Установлено меньшее содержание количества свободной извести в составах с применением глины после обжига при температуре 500 °С. Так, в образцах с добавлением белинской и камешкирской глин, обожженных при этой температуре, содержание свободной извести на 28-е сутки твердения уменьшилось до 68,21 % и 70,83 % соответственно (см. рис. 4.34, кривая 4). Полученные результаты коррелируют с данными РФА (см. рис. 4.30-4.33).

а



б

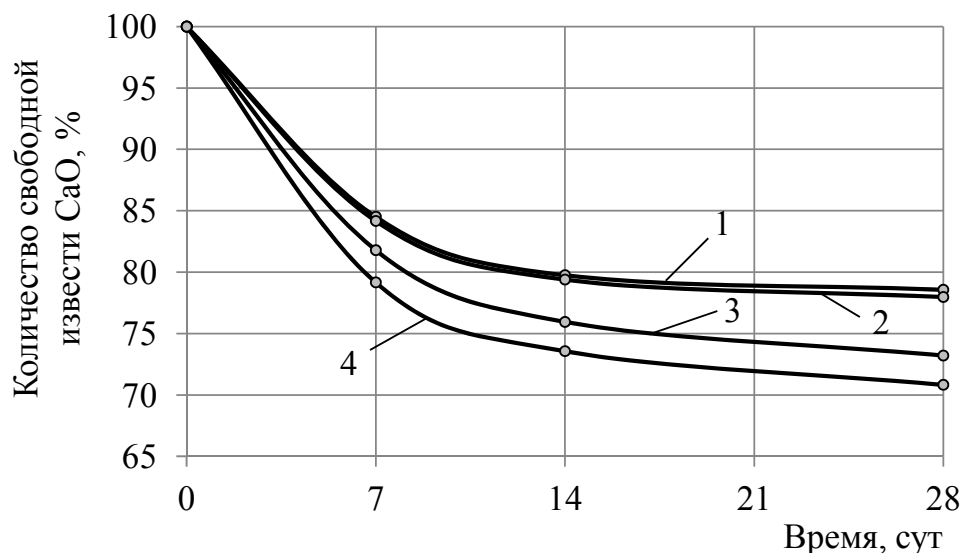


Рис. 4.34. Кинетика изменения концентрации свободной СаО в известково-песчаных составах с добавлением глины Белинского (а) и Камешкирской (б) месторождений:
 1 – контрольный состав без глины;
 2 – без обжига; 3 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 4 – после обжига при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Подтверждением данных РФА являются показатели прочности известково-песчаного раствора после 28 суток воздушно-сухого твердения (табл. 3.6). Образцы готовились на основе ухтинского песка с добавлением минеральных добавок в количестве 10 % от массы извести.

Экспериментальные данные (табл. 4.16) показывают, что введение в известково-песчаный состав обожженной глины способствует повышению прочности при сжатии в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения в зависимости от температуры обжига и вида глины в 2,0-2,6 раза. При

введении камешкирской глины наибольшее значение прочности при сжатии в возрасте 28 суток твердения достигается при введении в состав добавки, обожженной при температуре 400 °С, и составляет $R_{сж} = 1,75$ МПа, в то время как у состава без добавки – 0,84 МПа. При введении воробьевской глины, обожженной при температуре 450 °С, прочность повышается до 1,67 МПа. Введение белинской и иссинской глин после обжига при температуре 500 °С способствуют повышению прочности составов до 2,2 и 1,68 МПа соответственно.

Т а б л и ц а 4.16

Влияние температуры обжига на значение предела прочности при сжатии $R_{сж}^*$, МПа

Место-рождение глины	Без добавки	С добавкой глины без обжига	Температура обжига глины, °С				
			400	450	500	550	600
Камешкирское	0,84±0,03	1,22±0,04	1,75±0,03	1,70±0,02	1,69±0,02	1,63±0,01	1,58±0,02
Воробьевское		0,95±0,02	1,28±0,03	1,67±0,02	1,55±0,02	1,52±0,04	1,5±0,03
Белинское		1,31±0,05	1,62±0,02	1,71±0,06	2,2±0,04	1,98±0,01	1,78±0,04
Иссинское		0,95±0,04	1,45±0,05	1,57±0,02	1,68±0,03	1,64±0,02	1,58±0,03

П р и м е ч а н и е . При значении доверительной вероятности, составляющей 95 %.

Результаты проведенных исследований подтверждают, что добавление в известково-песчаный состав низкообжиговой глины способствует увеличению прочности известковых композитов на 6-26 % по сравнению с метаксаолинитом за счет образующегося при температуре 400-500 °С одноводного каолинита, который в водной щелочной среде распадается на ионы $Al(OH)^{2+}$ и SiO_3^{2-} . Бесконечный нанорадикал $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ обладает повышенной активностью в водной среде к оксиду и гидрату кальция, в то время как бесконечные слои из радикала $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ каолинита и конечный радикал $[Si_2O_7]^{6-}$ в метаксаолините имеют малую активность к извести [244].

Для исследования процесса дегидратации глины Воробьевского месторождения проводился ее дифференциально-термический анализ (ДТА) (рис. 4.35) [21, 270]. При анализе полученной термограммы установлено, что в воробьевской глине присутствует 6,1 % связанной воды, которая постепенно удаляется до температуры 1000 °С с образованием новых минералов. Результаты анализа приведены в табл. 4.6. При обжиге глины при температуре 400 °С удаляется 2,2 % воды, при 500 °С – 3,4 %, при 550 °С – 3,7 %, при 600 °С – 4,0 %. Установлено (рис. 4.14), что половина связанной воды в количестве 2,9 % в воробьевской глине удаляется при температуре

450 °С, при которой образуется одноводный каолинит, придающий минеральной добавке наибольшую активность к извести (табл. 4.16).

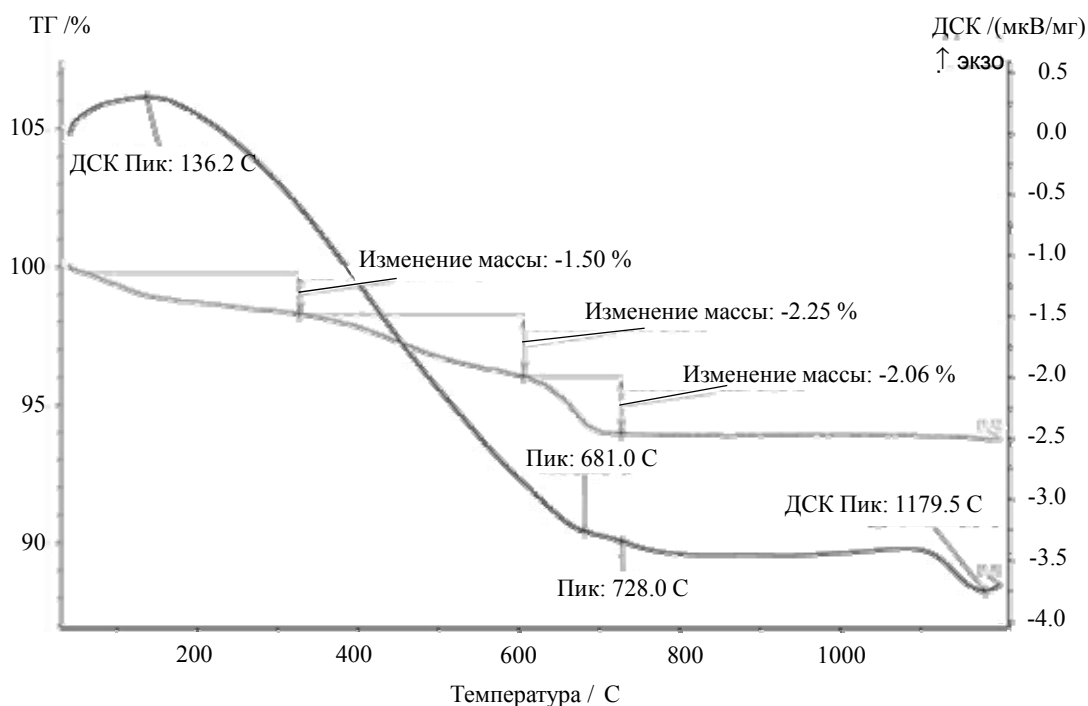


Рис. 4.35. Дериватограмма глины Воробьевского месторождения

На рис. 4.36 приведены кривые кинетики набора прочности известковых составов по результатам аппроксимации опытных данных по определению прочности при сжатии исследуемых образцов. Аппроксимация данных производилась с помощью программы CurveExpert 1.3. Точками на рисунках обозначены экспериментальные значения предела прочности при сжатии известковых образцов.

Исходя из результатов аппроксимационных и экспериментальных исследований (см. рис. 4.36), следует, что глины после обжига при температурах 400-500 °С (кривая 2) способствуют более интенсивному структурообразованию известково-песчаных образцов, чем глины, обожженные при температуре 600 °С (кривая 1).

Дополнительно были проведены исследования по оценке кинетики твердения образцов с добавлением минеральных добавок, способствующих наибольшему увеличению прочности (1,67-2,20 МПа), и с введением глин после обжига при температуре 600 °С. Образцы готовились также на основе песка Ухтинского месторождения с концентрацией минеральных добавок 10 % от массы извести.

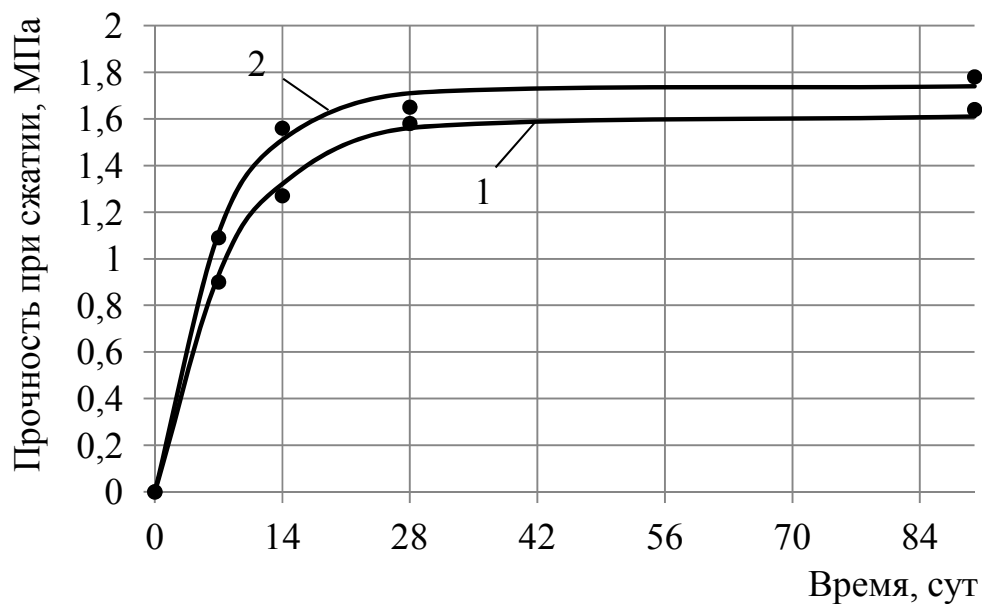
Кривые, представленные на рис. 4.36, описываются экспоненциальным уравнением

$$y = a(1 - e^{-bx}), \quad (4.16)$$

где a – константа, учитывающая максимально-возможную прочность при сжатии;

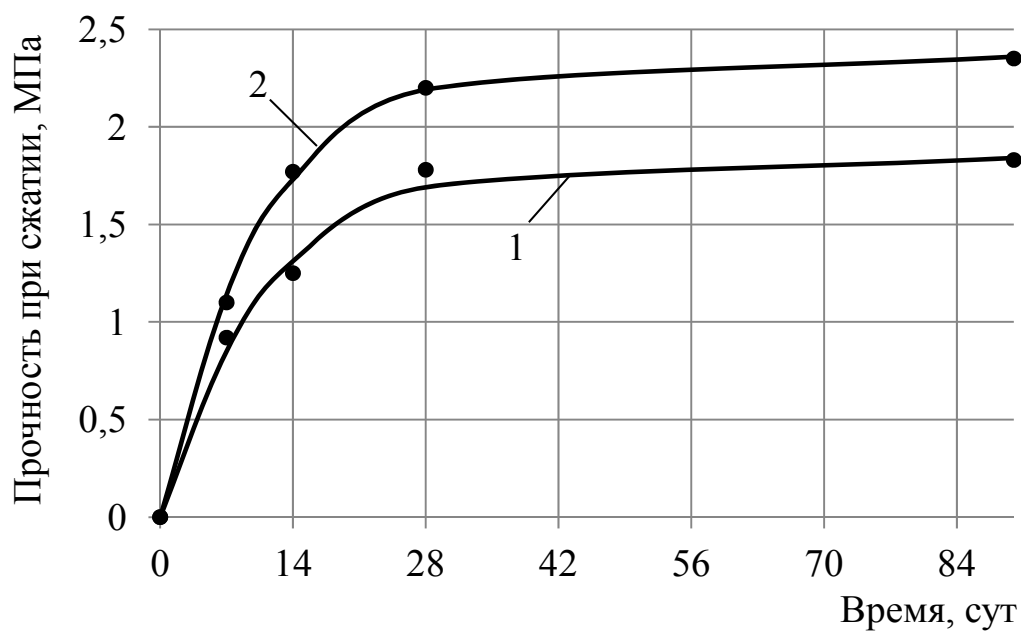
b – константа скорости структурообразования;
 x – время твердения.

а



1 – после обжига при $t=600$ °C;
 2 – после обжига при $t=450$ °C

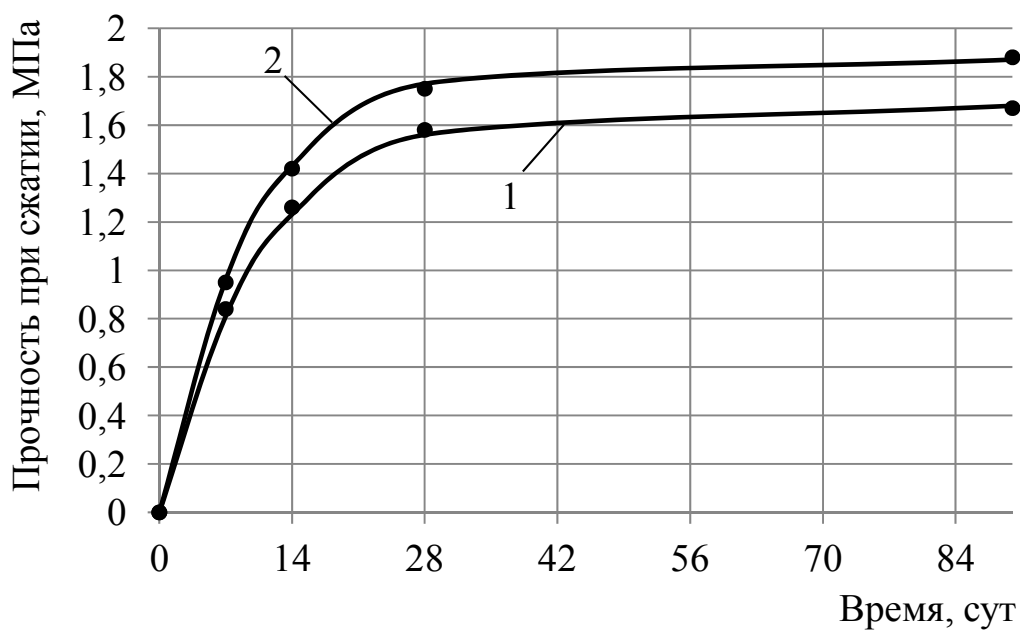
б



1 – после обжига при $t=600$ °C;
 2 – после обжига при $t=500$ °C

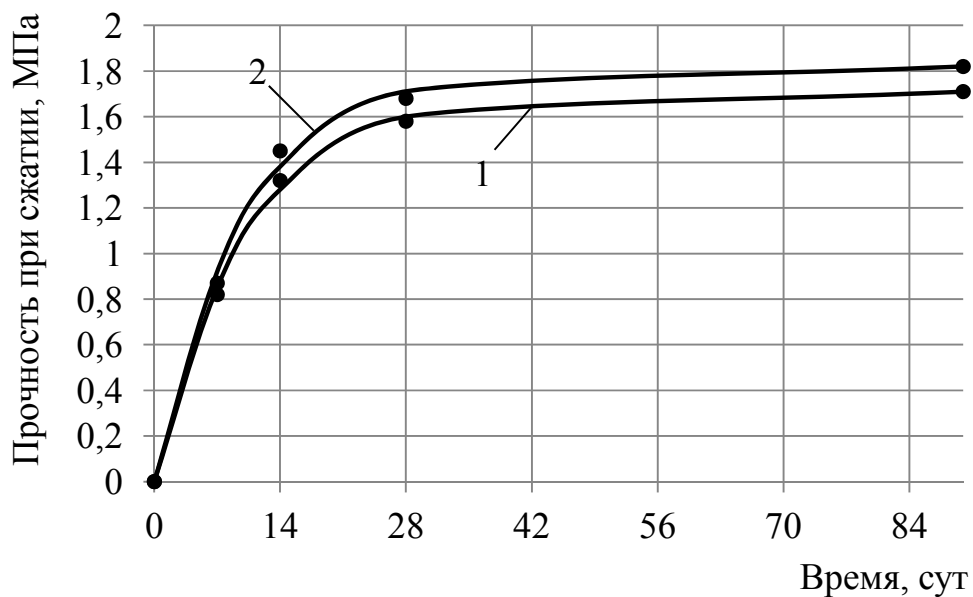
Рис. 4.36. Кинетика набора прочности известково-песчаных составов с добавлением глины месторождения (начало):
 а – Воробьевское; б – Белинское

В



1 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 2 – после обжига при $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Г



1 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 2 – после обжига при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 4.36. Кинетика набора прочности известково-песчаных составов с добавлением глины месторождения (окончание):
 в – Камешкирское; г – Иссинское

Значения константы скорости структурообразования b приведены в табл. 4.17.

Т а б л и ц а 4.17

Значения констант уравнения кинетики набора прочности

Месторождение глины	Температура обжига глины, °С	<i>a</i>	<i>b</i>
Воробьевское	450	1,744	0,146
	600	1,611	0,123
Белинское	500	2,360	0,095
	600	1,838	0,090
Камешкирское	400	1,873	0,103
	600	1,681	0,094
Иссинское	500	1,817	0,102
	600	1,707	0,099

Анализ результатов расчета свидетельствует, что при низкотемпературном обжиге глины значение константы скорости структурообразования выше по сравнению с обжигом глины при температуре 600 °С. Так, константа скорости структурообразования *b* для известковых составов с добавлением воробьевской глины после обжига при 600 °С составила 0,123 МПа/сут, в то время, как для составов с глиной, обожженной при 450 °С – 0,146 МПа/сут. Аналогичная закономерность наблюдается и с введением минеральных добавок на основе белинской, камешкирской и иссинской глин.

В табл. 4.18 приведены результаты исследований по влиянию органо-минеральной добавки на твердение известково-песчаного состава. Концентрация органо-минеральной добавки составляла 1 %

Т а б л и ц а 4.18

Влияние минеральных и органо-минеральных добавок на показатель $R_{сж}^*$ известковых составов

Месторождение заполнителя	Содержание добавки, %		Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа		
	органо-минеральной	минеральной	7сут	14сут	28 сут
Нижне-Аблязовское	-	-	0,79±0,05	1,23±0,04	1,38±0,02
	1	-	0,76±0,02	1,28±0,04	1,36±0,03
	1	10	1,31±0,03	2,07±0,05	2,47±0,03
Ухтинское	-	-	0,58±0,04	0,79±0,02	0,84±0,03
	1	-	0,6±0,03	0,82±0,03	0,88±0,02
	1	10	1,15±0,02	1,54±0,01	1,65±0,04

Пр и м е ч а н и е . При значении доверительной вероятности, составляющей 95 %.

Анализ данных табл. 4.18 показывает, что органо-минеральная добавка не снижает показателей прочности при сжатии известково-песчаных соста-

вов как с применением ниже-аблязовского песка, так и при использовании ухтинского песка.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что известковые составы характеризуются высокой водопотребностью и медленным набором прочности [46]. С целью регулирования приведенных недостатков известковых отделочных составов в рецептуру сухой смеси вводились пластифицирующие добавки и релаксифицируемые порошки [66]. С целью выбора оптимального пластификатора для разрабатываемых ССС исследовались отечественные пластифицирующие добавки Кратасол ПЛ, Хидетал П-4, С-3, СП-3, а также импортные добавки Melment^R F15G и Melflux^R 1641F (табл. 4.19-4.21).

Т а б л и ц а 4.19

Основные показатели суперпластификатора С-3

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели
1	Массовая доля активного вещества в пересчете на сухой продукт, % не менее	90
2	Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора с массовой долей 2,5%	7,0-9,0
3	Пластифицирующий эффект без снижения прочности во все сроки твердения, мм, не менее	125
4	Плотность не менее, кг/ м ³	500

Добавка Melment F 15G представляет собой сульфонированный порошковый продукт поликонденсации на основе меламина, полученный методом распылительной сушки (табл. 4.20).

Т а б л и ц а 4.20

Основные показатели Melflux 1641 F и Melment F 15G

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели	
		Melflux 1641 F	Melment F 15G
1	Внешний вид	порошок белого цвета	
2	Химическая основа	меламинформальдегид	поликарбонат
3	Насыпная плотность, кг/м ³	750	510
4	Потери массы при нагревании, %	4,0	2,0
5	рН 20% раствора при 20°С	7-10	6,5-8,5
6	Рекомендуемая дозировка (масс. % на массу вяжущего)	0,2-2,0	0,05-1,5

Т а б л и ц а 4.21

Основные показатели добавок Кратасол ПЛ, Хидетал П-4 и СП-3

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели		
		Кратасол ПЛ	Хидетал П-4	СП-3
1	Цвет порошка	темно-коричневый	от светло-жёлтого до тёмно-коричневого	коричневый
2	Массовая доля сухих веществ, % не менее	95	92	90
3	Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора с массовой долей 2,5 %	4,5-6	≥4,5	8±1
4	Содержание хлоридов, % не более	0,1	0,1	0,1

В качестве редиспергируемых порошков применяли добавки Neolith 7200 и Mowilith Pulver DM 1142 P, которые содержат антикоагулянты и средства против слеживания. Редиспергируемые полимерные порошки Neolith[®] производятся на базе сополимеров винилацетата, акрилатов и версататов. Редиспергируемые порошки Mowilith[®] производятся методом распылительной сушки водных синтетических дисперсий на базе сополимеров винилацетата, этилена, акрилатов и версататов. Добавка Mowilith Pulver DM 1142 P – это редисперсионный порошок в виде мономеров винилацетата, этилена и поливинилового спирта.

Показателем снижения водопотребности пластифицирующих добавок является их водоредуцирующий эффект. При оценке водоредуцирующего эффекта концентрация пластификаторов составляла 0,7% от массы извести. Результаты проведенных экспериментов показали, что добавки С-3 и СП-3 обладают одинаковыми и наиболее высокими значениями водоредуцирующего коэффициента, составляющими 1,6, в то время как у добавок Кратасол ПЛ и Хидетал П-4 они составили лишь 1,4. С зарубежными добавками водоредуцирующего эффекта, равного 1,5, удалось достигнуть при концентрации пластификаторов Melment^R F15G и Melflux^R 1641F соответственно 2 % и 1,5 % от массы извести, так как при невысоких дозировках никакого пластифицирующего эффекта не наблюдалось.

С учетом высокой стоимости добавок зарубежного производства и их невысокого пластифицирующего эффекта при дальнейшей разработке составов ССС применяли отечественную добавку С-3.

В табл. 4.22 приведены результаты определения водоредуцирующего эффекта добавки С-3 с различной концентрацией в известковых составах с добавлением мелкого заполнителя. Исследовались известково-песчаные составы на основе ухтинского и ниже-аблязовского песков.

Т а б л и ц а 4.22

Водоредуцирующий эффект пластификатора С-3

Месторождение заполнителя	Концентрация пластифицирующей добавки, %						
	0,7	1	1,2	1,5	1,7	2	2,5
Нижне- Аблязовское	-	-	1,16	1,23	1,34	1,38	-
Ухтинское	1,11	1,31	-	-	-	-	-

Исходя из результатов проведенных испытаний, при разработке состава ССС оптимальным содержанием пластификатора С-3 для смеси из ниже-аблязовского песка будет являться 2 % от массы извести, для ухтинского песка – 1 % от массы извести.

При дальнейшей разработке состава ССС были проведены исследования по определению влияния водоредуцирующего эффекта пластификатора С-3 на показатели прочности известковых составов (табл. 4.22). Водоизвестковое соотношение (В/И) подбиралось с учетом водоредуцирующего эффекта пластификатора.

Результаты экспериментальных данных показали, введение в известково-песчаный состав суперпластификатора С-3 способствует возрастанию прочности при сжатии известковых композитов с применением ухтинского песка в 2,3 раза, с применением ниже-аблязовского песка – в 1,9 раза (табл. 4.23).

Т а б л и ц а 4.23

Изменение прочности при сжатии известковых составов при добавлении пластифицирующей добавки

Месторождение заполнителя	В/И	Содержание С-3, %	Содержание минеральной добавки, %	Прочность при сжатии, МПа		
				7 сут	14 сут	28 сут
Ухтинское	1,4	-	-	0,58	0,79	0,84
	1,07	1	-	1,29	1,81	1,97
	1,07	1	10	1,49	1,97	2,13
Нижне- Аблязовское	1,75	-	-	0,79	1,23	1,38
	1,27	2	-	1,34	2,29	2,6
	1,27	2	10	1,48	2,84	3,55

В то же время совместное введение в состав ССС пластификатора С-3 с минеральными добавками способствовало дополнительному повышению прочности известково-песчаных композитов по сравнению с контрольным составом. При применении ухтинского песка прочность при сжатии составила 2,14 МПа, с ниже-аблязовским песком – 3,56 МПа.

Для более интенсивного набора прочности и улучшения адгезионной прочности отделочных покрытий на основе известковых ССС предлагается дополнительно в небольших количествах вводить редуспергируемые порошки. В водном растворе сухой смеси редуспергируемый порошок превращается в клеевую полимерную субстанцию, которая после высыхания оставляет эластичные мостики в порах наносимого на основу отделочного материала и на его границе с основой. Эти мостики обеспечивают высокую адгезию с основой штукатурки.

В качестве редуспергируемых порошков в работе применялись добавки Neolith 7200 [63] и Mowilith Pulver DM 1142 P в количестве 0,5 % и 1 % от массы сухих компонентов. Результаты исследований представлены в табл. 4.24.

Т а б л и ц а 4.24

Изменение прочности при сжатии известковых составов при добавлении редуспергируемых порошков

Месторождение заполнителя	В/И	Содержание С-3, %	Содержание органоминеральной добавки, %	Содержание минеральной добавки, %	Содержание, %		Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа		
					Neolith 7200	Mowilith Pulver DM 1142 P	7 сут	14 сут	28 сут
Ухтинское	1,07	1	-	-	-	-	1,29	1,81	1,97
	1,07	1	1	10	-	-	1,47	1,96	2,14
	1,07	1	1	10	0,5	-	1,54	2,07	2,23
	1,07	1	1	10	1	-	1,63	2,21	2,37
	1,07	1	1	10	-	0,5	1,56	2,15	2,3
	1,07	1	1	10	-	1	1,84	2,35	2,52
Нижне- Аблязов- ское	1,27	2	-	-	-	-	1,34	2,29	2,6
	1,27	2	1	10	-	-	1,49	2,85	3,56
	1,27	2	1	10	0,5	-	1,75	3,19	3,65
	1,27	2	1	10	1	-	1,83	3,42	3,96
	1,27	2	1	10	-	0,5	1,80	3,27	3,71
	1,27	2	1	10	-	1	1,95	3,63	4,20

Исходя из полученных результатов (см. табл. 4.24), при разработке состава ССС с применением ухтинского песка предлагается в рецептуру смеси вводить редуспергируемый порошок Mowilith Pulver DM 1142 P в количестве 1 %, так как именно данная концентрация показала наибольшую прочность при сжатии известкового композита ($R_{сж} = 2,52$ МПа).

Состав ССС с применением песка Нижне-Аблязовского месторождения характеризуется наибольшими показателями прочности при сжатии при введении порошка Mowilith Pulver DM 1142 P в количестве 1 % ($R_{сж} = 4,20$ МПа).

Концентрация 0,5 % редиспергируемого порошка повышает прочность до $R_{сж} = 3,71$ МПа. В соответствии с требованиями стандарта DIN V 18550(2005-04) [260], достаточная долговечность штукатурного покрытия, трещиностойкость и сопротивляемость внешним отрицательным воздействиям, обеспечиваются при показателях прочности на сжатие от 2,5 до 5,5 МПа. В связи с этим, целесообразней с экономической точки зрения применение ССС с концентрацией редиспергируемого порошка Mowilith Pulver DM 1142 P, составляющей 0,5 % от массы сухих веществ.

4.2.3. Реологические и технологические свойства сухих строительных смесей с применением добавок на основе смешанослойных глин

Реологические свойства известково-песчаных составов оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3. Для этого в исследуемую систему с определенным интервалом погружался металлический конус, на который действовала нагрузка с одинаковой массой. Измерение проводилось систематически вплоть до момента превращения смеси в известковый камень. Пластическую прочность известкового теста P_m (МПа) рассчитывается по формуле

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h_m^2}, \quad (4.17)$$

где F – нагрузка на конус, г;

h_m – глубина погружения конуса, см;

K_α – константа конуса, причем

$$K_\alpha = \frac{1}{\pi} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{ctg}\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (4.18)$$

где α – угол при вершине конуса (в его осевом сечении).

Оценивалось влияние минеральной добавки на кинетику изменения пластической прочности составов. Готовились составы на ниже-аблязовском заполнителе (известь-песок = 1:4) с добавлением белинской глины до и после обжига при температурах 500 и 600 °С (рис. 4.37).

Установлено, что минеральные добавки повышают пластическую прочность на ранних сроках твердения (см. рис. 4.37). Наиболее быстрый рост пластической прочности наблюдался для состава с добавлением белинской глины после обжига при 500 °С (см. рис. 4.36, кривая 4), пластическая прочность через 67 часов с момента затворения составила 0,064 МПа, в то время, как для состава с добавкой глины, обожженной при температуре 600 °С, – 0,054 МПа.

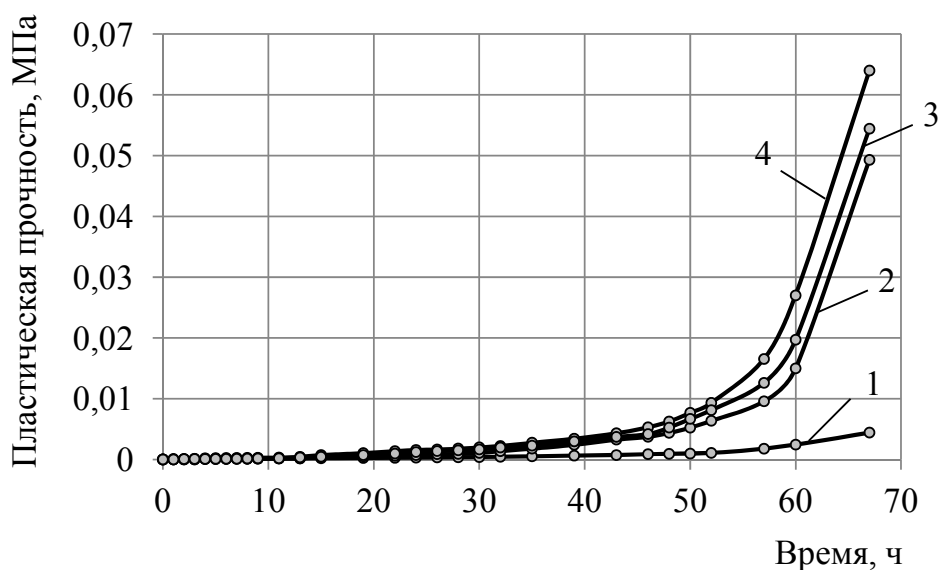
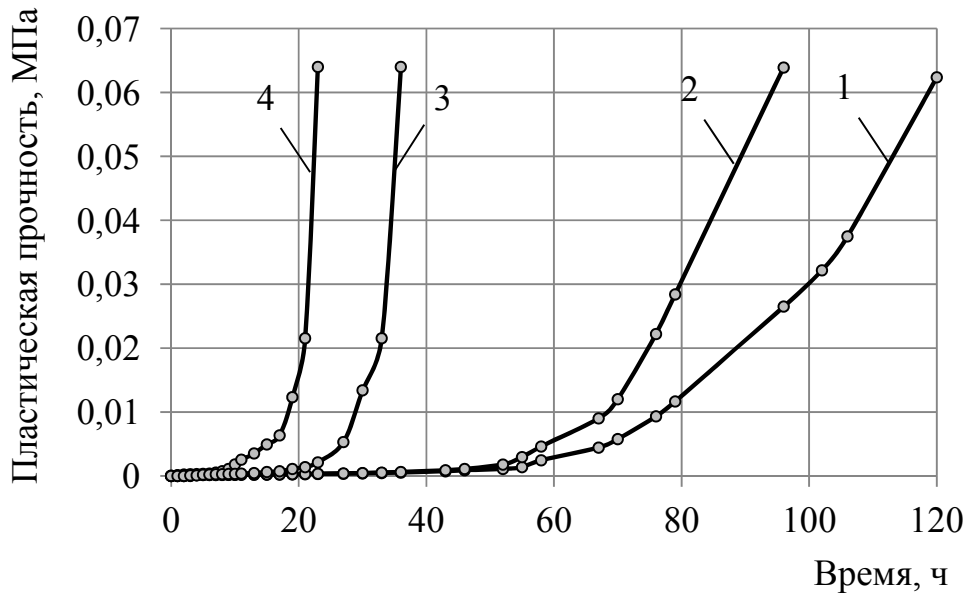


Рис. 4.37. Влияние температуры обжига глины на кинетику изменения пластической прочности смеси:
 1 – контрольный состав (без добавки); 2 – содержание глины 10 % от массы извести (без обжига); 3 – содержание глины 10 % от массы извести (глина обожжена при температуре 600 °С); 4 – содержание глины 10 % от массы извести (глина обожжена при температуре 500 °С)

Ускорение набора прочности известково-песчаных составов и последующее ее повышение возможно за счет уменьшения водопотребности смеси. С этой целью при разработке составов ССС в их рецептуру вводилась пластифицирующая добавка С-3 (с учетом водоредуцирующего эффекта) [103]. На рис. 4.38 представлены графики влияния рецептуры ССС на кинетику изменения пластической прочности известково-песчаных составов на основе ниже-аблязовского и ухтинского песков. Водоизвестковое отношение В/И контрольных составов (рис. 4.38) с ниже-аблязовским песком составляло 1,75, с ухтинским песком – 1,4. При введении суперпластификатора С-3 водоизвестковое соотношение составов на основе ниже-аблязовского песка сократилось до 1,27, на основе ухтинского – до 1,07.

Как показали результаты проведенных исследований, введение в известково-песчаный состав пластификатора С-3 повышает скорость набора пластической прочности (рис. 4.38, кривая 3). Введение в состав минеральных добавок совместно с пластификатором С-3 существенно влияет на кинетику твердения и реологические показатели известково-песчаного композита. Так, например, пластическая прочность состава с ниже-аблязовским песком, содержащего добавку С-3 в количестве 2 % от массы извести, составила 0,064 МПа через 36 ч с начала твердения (рис. 4.37,а, кривая 3), тогда как пластическая прочность состава, содержащего пластификатор С-3 и 10 % минеральной добавки 0,064 МПа уже через 23 часа с момента затворения (рис. 4.37, а, кривая 4). Аналогичная закономерность наблюдается и в составах с ухтинским песком.

а



б

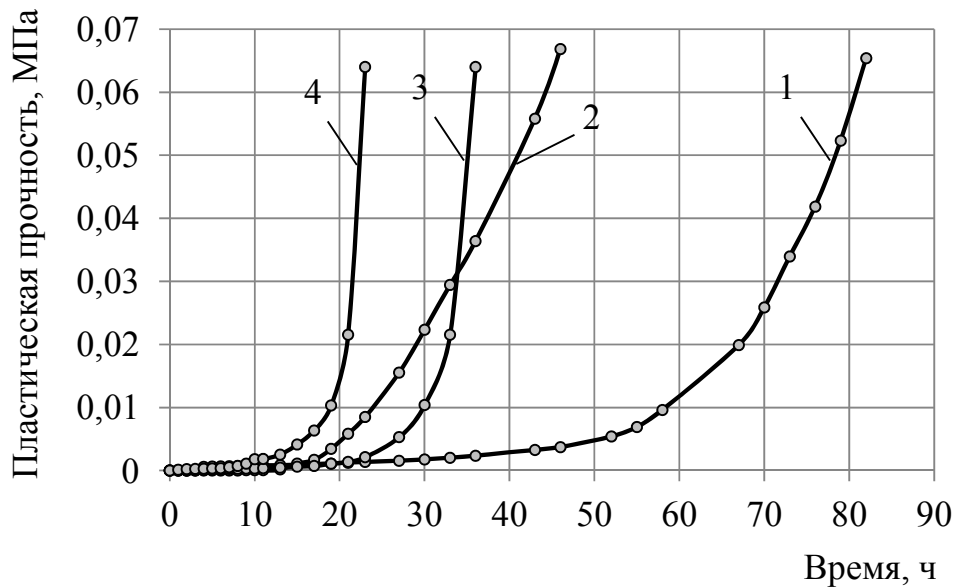


Рис. 4.38. Влияние рецептуры ССС на кинетику изменения пластической прочности смеси на основе ниже-аблязовского (а) и ухтинского (б) песков:

- 1 – контрольный состав без добавки;
- 2 – содержание минеральной добавки 10 %;
- 3 – с добавлением С-3;
- 4 – содержание минеральной добавки 10 %+С-3

Поскольку декоративные штукатурки наносятся тонким слоем, то потеря влаги в отделочном составе сопровождается повышением жёсткости смеси, осложняя технологические операции по выравниванию отделочного слоя, повышая трудоёмкость выполняемых работ. В связи с этим, важной характеристикой декоративной отделочной смеси является водо-

удерживающая способность, позволяющая сохранить подвижность смеси в течение определенного времени.

В табл. 4.25 и 4.26 приведены данные влияния органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок на водоудерживающую способность и начальную пластическую прочность составов с применением ухтинского и ниже-аблязовского песков.

Т а б л и ц а 4.25

Влияние рецептуры ССС с ухтинским песком
на его реологические и технологические характеристики

Состав	В/И	Водоудерживающая способность, %	Начальная пластическая прочность, τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$
Контрольный без добавок	1,4	96,1	8,48
то же + органоминеральная добавка (1 %)	1,4	96,5	4,58
то же + органобентонит (1 %)	1,4	96,7	5,48
то же + минеральная добавка (10 %)	1,4	97,0	5,04
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %)	1,4	97,3	5,73
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3(1 %)	1,07	97,4	5,77
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3 (1 %) + Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	1,07	98,0	5,12

Т а б л и ц а 4.26

Влияние рецептуры ССС с ниже-аблязовским песком
на его реологические и технологические характеристики

Состав	В/И	Водоудерживающая способность, %	Начальная пластическая прочность τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$
Контрольный без добавок	1,75	96,5	4,40
то же + органоминеральная добавка (1 %)	1,75	97,0	2,38
то же + минеральная добавка (10 %)	1,75	96,9	2,57
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %)	1,75	97,3	3,03
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3 (2 %)	1,27	97,6	3,13
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3 (2 %) + Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	1,27	98,3	2,85

Содержание минеральной и органоминеральной добавок бралось от массы извести в количестве соответственно 10 и 1 %. Количество добавки Mowilith Pulver DM 1142 P составляло 1 % от массы сухого вещества. Содержание суперпластификатора С-3 в составах с ниже-аблязовским песком составляло 2 %, с ухтинским песком – 1 %. В качестве контрольного был принят известково-песчаный состав с соотношением И:П = 1:4. Для сравнения в работе также использовали добавку органобентонит. Содержание органобентонита составляло 1 % от массы извести.

Из экспериментальных данных (табл. 4.26) следует, что известковые составы с органоминеральной и минеральной добавками характеризуются достаточной водоудерживающей способностью, составляющей 96,5-98 %.

Как показали результаты проведенных исследований, совместное введение органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок в рецептуру ССС способствует повышению водоудерживающей способности составов с ухтинским песком до 98 %, с ниже-аблязовским песком – до 98,3 %.

4.3. Эксплуатационная стойкость отделочного слоя на основе сухой строительной смеси

4.3.1. Оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя на основе сухой строительной смеси

Одной из проблем при выполнении штукатурных отделочных работ является сползание растворов смесей после их нанесения на вертикальные поверхности. В течение времени, пока раствор ещё не потерял своих пластических свойств, под действием силы тяжести может происходить смещение слоёв раствора относительно друг друга, в результате чего происходит деформация и нарушение сплошности штукатурного покрытия [132, 205]. В связи с изложенным, актуальной является проблема повышения устойчивости к сползанию отделочного слоя.

В работах [117, 237] оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя заключалась в следующем. Отделочный слой толщиной δ и высотой h жестко скреплен с материалом стены (подложкой). Слой нагружен объемными силами ρ . На границе слоя возникают касательные напряжения τ , которые удерживают в равновесии рассматриваемый слой

Для оценки условия нахождения слоя покрытия в равновесии (отсутствии «сползания») можно воспользоваться неравенством

$$|\tau_{\max}| = 4\gamma\delta \leq \tau_{\text{сд}}, \quad (4.19)$$

где γ – средняя плотность материала отделочного слоя.

Значения $\tau_{\text{сд}}$ суммируются из предельного напряжения сдвига τ_0 – реологической характеристики и адгезионной прочности покрытия и подложки $\tau_{\text{ад}}$

$$\tau_{\text{сд}} = \tau_0 + \tau_{\text{ад}}. \quad (4.20)$$

Учитывая, что в начальный момент нанесения отделочного слоя величина $\tau_{\text{ад}}$ очень мала, выражение (4.2) может быть записано в виде

$$\tau_{\text{max}} < k\tau_0, \quad (4.21)$$

где k – коэффициент, учитывающий вклад адгезионной прочности в условие (4.20).

Выражение (4.21) может быть использовано для определения оптимальной толщины покрытия, исключающей его сползание с вертикальной поверхности.

Для оценки влияния органоминеральной добавки на устойчивость к сползанию отделочного раствора были проведены следующие испытания. На стеклянную пластину и поверхность из цементно-песчаного раствора, расположенные горизонтально, были нанесены составы ССС толщиной 12 мм, после чего пластины поднимали в вертикальное положение. Определяли угол наклона пластины, при котором наблюдалось сползание отделочного раствора. Для сравнения приготавливались составы с применением добавки органобентонит в количестве 1 % от массы извести. В качестве контрольного был принят известково-песчаный состав с ухтинским песком с соотношением И:П = 1:4. Водоизвестковое соотношение (В/И) при этом составляло В/И=1,4. Содержание органоминеральной добавки составляло от 1 % до 10 % от массы извести.

Результаты экспериментов показали, что на поверхности цементно-песчаного раствора устойчивость к сползанию отделочного слоя на основе исследуемых составов при толщине 12 мм сохраняется даже при угле наклона пластины, равного 90° , в то время как с поверхности стеклянной пластины сползание происходило уже при угле наклона 15° . Поэтому при определении предельного напряжения сдвига $\tau_{\text{сд}}$ известковых составов на стеклянной подложке угол наклона пластины составлял 14° . Такое различие обусловлено вкладом адгезионной прочности. Результаты расчетов и исследований приведены в табл. 4.27.

Установлено, что введение добавок органобентонита и органоминеральных добавок на основе смешанослойных глин приводит к снижению пластической прочности отделочного состава и повышению значений касательных напряжений τ_{max} (табл. 4.27). Значение пластической прочности τ_0 и максимальных напряжений τ_{max} контрольного состава составляют $\tau_0 = 8,48 \times 10^{-5}$ МПа и $\tau_{\text{max}} = 101,41 \times 10^{-5}$ МПа, а при введении органоминеральной добавки в количестве 1 % соответственно – $\tau_0 = 4,58 \times 10^{-5}$ МПа и

$\tau_{\max} = 101,72 \times 10^{-5}$ МПа. Аналогичные закономерности наблюдаются и при введении органобентонита.

Результаты исследований показали, что при введении органоминеральной добавки увеличивается адгезионная прочность покрытия на растворной подложке (табл. 4.27). В то же время, наибольшие значения коэффициента, учитывающего вклад адгезионной прочности в условие (4.3), наблюдаются в составах с органоминеральной добавкой в количестве 1% от массы извести ($k=22,21$). С увеличением содержания органоглины максимальные касательные напряжения τ_{\max} увеличиваются при уменьшении адгезионной прочности $\tau_{\text{ад}}$.

Т а б л и ц а 4.27

Влияние органоминеральных добавок
на устойчивость к сползанию известковых составов

Состав	Пластическая прочность, τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$	Максимальные касательные напряжения, τ_{\max} , МПа $\times 10^{-5}$	На растворной подложке		На стеклянной подложке
			коэффициент k	предельное напряжение сдвига, $\tau_{\text{сд}}$, МПа $\times 10^{-5}$	предельное напряжение сдвига, $\tau_{\text{сд}}$, МПа $\times 10^{-5}$
Известь: песок=1:4 (контрольный)	8,48	101,41	11,96	101,41	104,55
то же + органобентонит (1 %)	5,48	101,68	18,55	101,68	105,04
то же + органоминеральная добавка (1 %)	4,58	101,72	22,21	101,72	105,08
то же + органоминеральная добавка (3 %)	5,00	102,34	20,47	102,34	105,72
то же + органоминеральная добавка (5 %)	5,34	102,95	19,28	102,95	106,35
то же + органоминеральная добавка (10 %)	6,00	104,50	17,42	104,50	107,95

Исходя из данных табл. 4.27, можно говорить о том, что с увеличением содержания органоминеральной добавки в составе смеси увеличиваются как максимальные напряжения, так и силы сцепления растворной смеси на стеклянной подложке, благодаря которым известковый состав сохраняет стойкость к сползанию до угла наклона пластины 15° .

Были рассчитаны значения касательных напряжений в отделочном слое при различной толщине его нанесения на вертикальную поверхность (табл. 4.28).

Установлено, что максимальные значения касательных напряжений при толщине отделочного слоя 10-15 мм составляют $\tau_{\max} = 84,77 \times 10^{-5}$ - $127,15 \times 10^{-5}$ МПа, что значительно выше пластической прочности. Однако сползание отделочного раствора происходит лишь при толщине 15 мм. Очевидно, устойчивость отделочного слоя к сползанию до толщины 12 мм обусловлена вкладом адгезионной прочности $\tau_{\text{ад}}$.

Т а б л и ц а 4.28

Максимальные значения касательных напряжений
в отделочном слое

Максимальные значения касательных напряжений при толщине слоя, $\tau_{\text{тах}}$, МПа $\times 10^{-5}$		
10 мм	12 мм	15 мм
84,77	101,72	127,15

Методы определения устойчивости к сползанию растворов также изложены в стандарте DIN EN 1308 [260]. Согласно данному стандарту на бетонную плиту наносится толстый слой раствора, к которому после 2 мин прикладываются плитки размером 10 \times 10 см с нагруженным грузом весом 5 кг. Через 30 секунд с момента нагружения груз снимается с поверхности раствора, и бетонная плита устанавливается в вертикальное положение на 20 мин. По истечении этого времени бетонная плита вновь возвращается в горизонтальное положение и измеряется расстояние между жестко закрепленной линейкой и плитками. При этом сползание плиток должно быть не более 0,5 мм.

В отечественном стандарте ГОСТ 10277 [70] приведена методика определения стекания раствора с вертикальной поверхности визуальным методом. Для этого пластинку с нанесенным раствором устанавливают в вертикальном положении (по длине пластинки) и выдерживают ее в течение 30 мин. Исследуемый раствор не должен стекать.

В работе устойчивость отделочного слоя к сползанию оценивалась визуальным методом. Для этого исследуемый раствор наносился на бетонную поверхность площадью 10 \times 20 см с толщиной слоя от 5 до 20 мм и выдерживался в вертикальном положении в течение 5 мин, по истечении которого оценивалась устойчивость к сползанию.

В качестве контрольного был принят известково-песчаный состав с ухтинским песком с соотношением И:П = 1:4. Содержание минеральной, органоминеральной и пластифицирующей добавок бралось в % от массы извести. Количество добавки Mowilith Pulver DM 1142 P составляло 1 % от массы сухого вещества. Для сравнения в работе также использовали добавку органобентонит, содержание которого составляло 1 % от массы извести. Результаты исследований приведены в табл. 4.29.

Таблица 4.29

Устойчивость отделочного слоя к сползанию

Состав	Предельное напряжение сдвига, τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$	Толщина слоя, мм					
		5	10	12	15	17	20
И:П=1:4, В/И=1,4 (контрольный)	8,48	-	+	+	+	+	+
И:П=1:4, В/И=1,4 + органоминеральная добавка (1 %)	4,58	-	-	-	+	+	+
И:П=1:4, В/И=1,4 + органобентонит (1 %)	5,48	-	-	-	+	+	+
И:П=1:4, В/И=1,07 + добавка С-3 (1 %)	9,00	-	-	-	-	+	+
И:П=1:4, В/И=1,07+ органоминеральная добавка (1 %) + добавка С-3 (1 %)	10,10	-	-	-	-	-	-
И:П=1:4, В/И=1,07 + органобентонит (1 %) + добавка С-3 (1 %)	9,33	-	-	-	-	-	-
И:П=1:4, В/И=1,07+ органоминеральная добавка (1 %) + добавка С-3 (1 %) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	12,34	-	-	-	-	-	-
И:П=1:4, В/И=1,07+ органобентонит (1 %) + добавка С-3 (1%) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	11,73	-	-	-	-	-	-

Примечание. Знак (-) означает отсутствие сползания, знак (+) – наличие сползания отделочного слоя

Установлено, что низкой устойчивостью к сползанию характеризуется контрольный состав. Отделочный слой на основе такого состава обладает устойчивостью к сползанию лишь до толщины 5 мм, в то время состав с органоминеральной добавки сохраняет устойчивость к сползанию до толщины 15 мм. Такие же результаты получаются и при введении в рецептуру добавки органобентонит.

Введение в известково-песчаный состав суперпластификатора С-3 позволяет несколько повысить устойчивость к сползанию до толщины отделочного слоя 17 мм. Наличие в рецептуре растворной смеси добавок С-3 и органоглины позволяет повысить устойчивость к сползанию до толщины отделочного слоя 20 мм. Введение в рецептуру добавки диспергируемого порошка Mowilith Pulver DM 1142 P способствует повышению прилипаемости состава к отделяемой поверхности, повышению пластической прочности, что в целом способствует повышению устойчивости к сползанию состава. В составах с заполнителем из нижне-аблязовского карьера наблюдается аналогичная закономерность.

Дополнительно оценивалось смещение относительно жестко закрепленной линейки верхних слоев отделочного слоя, нанесенного толщиной 12 мм на бетонную поверхность. Экспериментальные данные показали, что смещение отделочного слоя на основе контрольного раствора составило 1 мм, на основе состава с органоглиной в количестве 1 % от массы извести – 0,3 мм, а при содержании органоглины 3 % и выше – смещения не наблюдается. При введении в рецептуру добавки органобентонита в количестве 1 % смещение также отсутствует.

4.3.2. Трещиностойкость покрытий на основе сухих строительных смесей

Список дефектов известковых покрытий, составляющих 80 % куммулятивной кривой диаграммы Парето, состоит в основном из трещин вдоль вертикального стыка по торцу здания, разнотонности окраски, отслаивания [85, 110, 206]. Это позволяет считать их источником «отказа» независимо от вида покрытий. При этом такой дефект как трещины по покрытию вдоль вертикального стыка панелей идет в диаграмме Парето на первом месте и составляет 22,6-66,6 % от общего числа дефектов в зависимости от вида покрытия и срока эксплуатации.

В связи с этим для увеличения стойкости известковых покрытий следует обеспечить их трещиностойкость [68]. Для оценки трещиностойкости покрытий на основе разработанной рецептуры ССС были проведены замеры усадочных деформаций покрытий в процессе отверждения.

Усадочные деформации отделочных составов определялись с помощью оптического компаратора ИЗА-2 и вычислялись по формуле

$$\varepsilon = \frac{l_0 - l_i}{l_0} \cdot 100\%, \quad (4.22)$$

где l_0 – длина образца (расстояние между реперами) в начальный период твердения, мм;

l_i – длина образца в промежуточные периоды твердения, мм.

Измерение усадочных деформаций образцов проводилось в процессе их отверждения при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха $\varphi = 50-55$ % с помощью оптического компаратора ИЗА-2. Размеры образцов составляли 2×2×8 см. На рис. 4.39-4.40 представлены графики изменения усадочных деформаций покрытий на основе составов, представленных в табл. 4.30.

Анализ данных (см. рис. 4.39-4.40) свидетельствует, что добавление в рецептуру ССС минеральных, органоминеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок способствует снижению усадочных деформаций. Так, у контрольного состава с применением ниже-аблязовского песка (см. рис. 4.39, кривая 3) после 10 суток твердения значение усадочных деформаций составило $\varepsilon = 0,0625$ %, в то время, как у 4 состава за тот же период усадка достигла лишь $\varepsilon = 0,0327$ %.

Т а б л и ц а 4.30

Составы ССС

№ п/п	Состав	В/И	Содержание добавки, %			
			минеральной	органоминеральной	С-3	Mowilith Pulver DM 1142 P
1	Известь: ухтинский песок = 1:4	1,4	-	-	-	-
2	Известь: ухтинский песок = 1:4	1,07	10	1	1	1
3	Известь: ниже-аблязовский песок = 1:4	1,75	-	-	-	-
4	Известь: ниже-аблязовский песок = 1:4	1,27	10	1	2	0,5

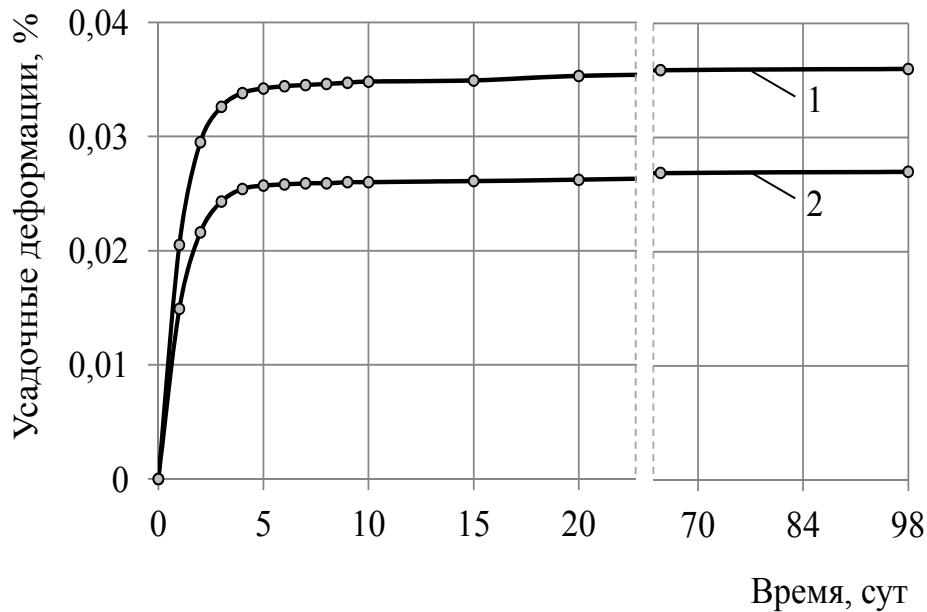


Рис. 4.39. Изменения усуточных деформаций в процессе твердения:
1 – состав (табл. 4.30); 2 – состав (табл. 4.30)

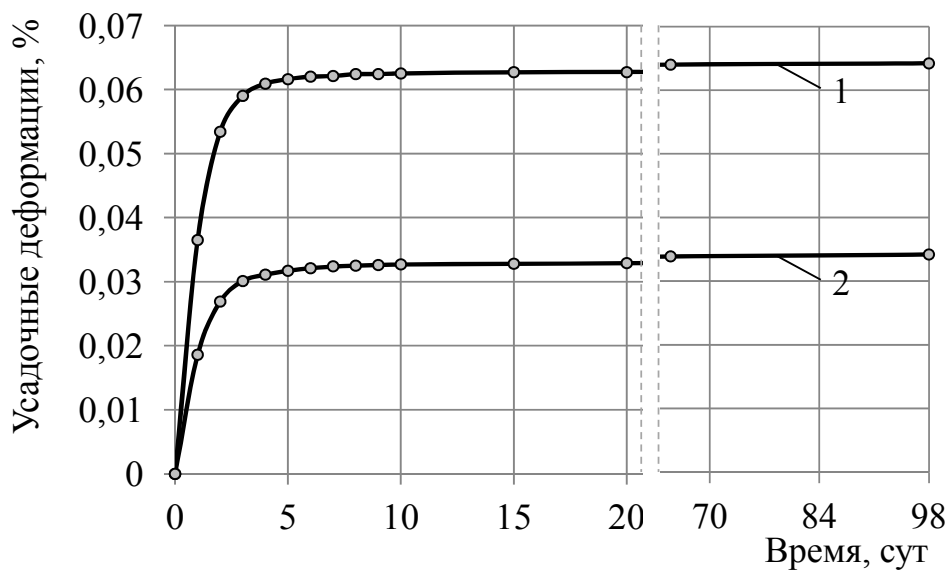


Рис. 4.40. Изменения усуточных деформаций в процессе твердения:
3 – состав (табл. 4.30); 4 – состав (табл. 4.30)

Наиболее интенсивный рост усуточных деформаций образцов происходит в течение 4 суток твердения, после чего наблюдается заметная стабилизация. Так, у 4-го состава в течение 5 суток твердения усуточные деформации возросли до $\epsilon = 0,0317\%$, а после 98 суток твердения усадка увеличилась лишь на 8% и составила $\epsilon = 0,0342\%$.

Аналогичная закономерность наблюдается и у составов на ухтинском песке (рис. 4.39). При этом образцы на основе кварцевого песка по сравнению с образцами на ниже-аблязовском заполнителе характеризуются меньшими усуточными деформациями, составляющими после

98 суток твердения для 1-го состава $\varepsilon = 0,036 \%$, для 2-го состава – $\varepsilon = 0,027 \%$. По-видимому, данный факт обусловлен фракционными составами песков и коэффициентом угловатости их зерен. Кроме того, нижеаблязовский песок характеризуется наличием глинистой составляющей.

Полученные данные свидетельствуют о достаточной усадочной трещиностойкости отделочного слоя на основе предлагаемых рецептов.

Известно, что трещины появляются также под действием внутренних и внешних факторов, вызывающих деформации растяжения, превышающие предельную растяжимость материала [204]. Учитывая данный факт, был проведен анализ деформативных свойств покрытий. Определение предела прочности при растяжении (когезионной прочности) проводилось по ГОСТ 18299-72* [72] на разрывной машине ИР 5057-50. Метод основан на растяжении испытуемого образца до разрыва при скорости деформирования 1 мм/мин. Образцы составов размерами 1×1×5 см закреплялись в зажимах разрывной машины так, чтобы его продольная ось была расположена в направлении растяжения, а приложенные силы действовали равномерно по всему сечению образца. Испытания проводились при температуре воздуха $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 60 %.

Расчёт предела прочности при растяжении проводился по результатам испытания не менее четырех образцов каждого состава. Предел прочности при растяжении R_{kog} , МПа ($\text{H}/\text{мм}^2$) для каждого образца вычислялся по формуле

$$R_{kog} = \frac{F_{Pi}}{S_{Oi}}, \quad (4.23)$$

где F_{Pi} – растягивающая нагрузка в момент разрыва, Н;

S_{Oi} – начальная площадь поперечного сечения образца, мм^2 .

Модуль упругости вычислялся по диаграмме «напряжение – деформация» по тангенсу угла наклона к оси абсцисс касательной (Z), проведенной к начальному прямолинейному участку диаграммы.

Модуль упругости для каждого образца ($E_{упр}$) в МПа вычислялся по формуле

$$E_{упр} = \frac{R'_{kogi}}{\varepsilon'_i} \cdot 100, \quad (4.24)$$

где R'_{kogi} – предел прочности при растяжении в момент отрыва касательной от диаграммы «напряжение – деформация», МПа;

ε'_i – относительное удлинение при разрыве, %.

Результаты экспериментов представлены на рис. 4.41-4.42 и в табл. 4.31.

Полученные результаты (см. рис. 4.41, 4.42) свидетельствуют о том, что добавление в рецептуру минеральных, органоминеральных и полимер-

ных добавок позволяет получить материал с прочностью при растяжении до $R_{kog} = 0,35-0,36$ МПа. Относительные деформации составили $\epsilon = 0,015$ мм/мм при применении ухтинского песка и $0,017$ мм/мм при применении нижеаблязовского песка. У образцов на основе контрольных составов разрушение происходит при деформации, равной $\epsilon = 0,013$ мм/мм.

Дополнительно трещиностойкость оценивалась по условному показателю трещиностойкости $K_{тр}$, который определялся как отношение прочности при изгибе к прочности при сжатии по формуле

$$K_{тр} = R_{изг} / R_{сж} . \quad (4.25)$$

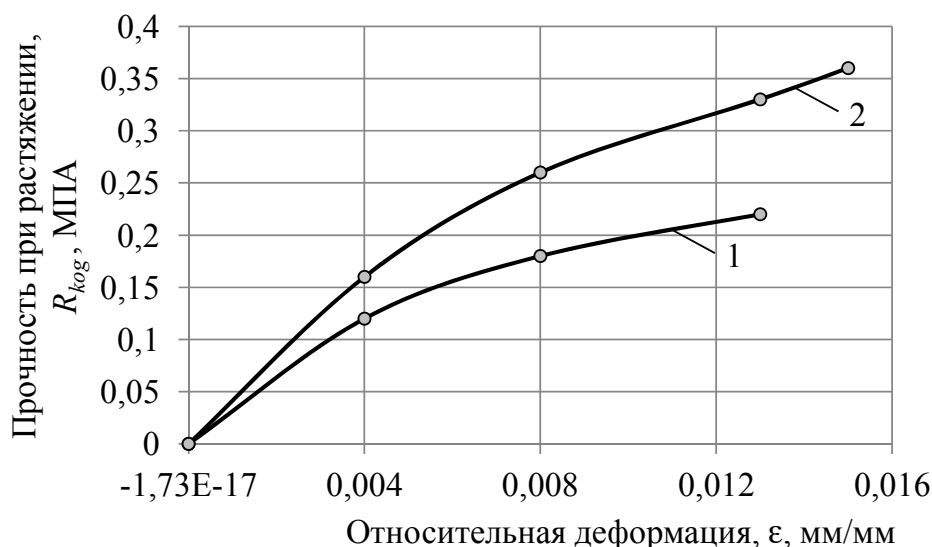


Рис. 4.41. Изменение относительных деформаций при растяжении известковых покрытий с использованием ухтинского песка:
1 – 1 состав (табл. 4.30); 2 – 2 состав (табл. 4.30)

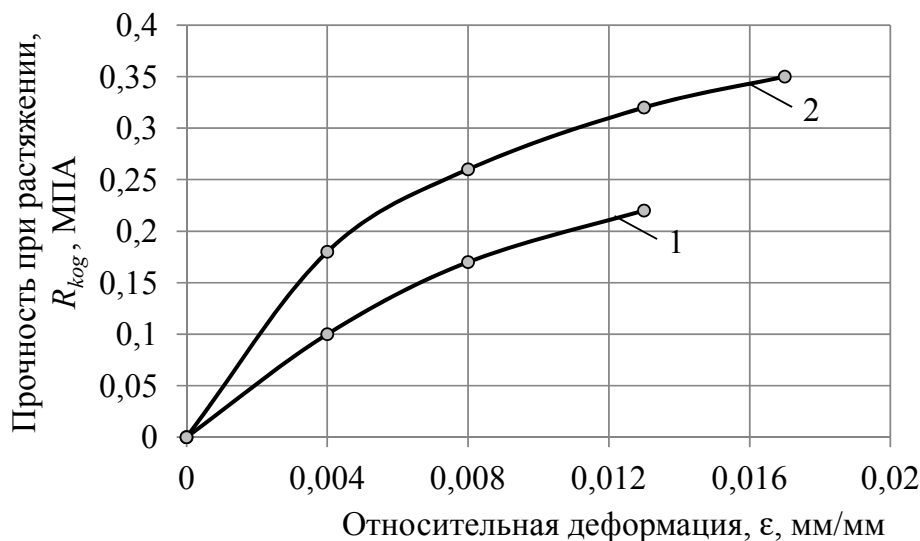


Рис. 4.42. Изменение относительных деформаций при растяжении известковых покрытий с использованием нижеаблязовского песка:
1 – 3 состав (табл. 4.30); 2 – 4 состав (табл. 4.30)

В табл. 4.5 приведены результаты эксперимента. Результаты расчета показывают, что образцы покрытий обладают достаточной трещиностойкостью. Значения условного коэффициента трещиностойкости $K_{тр}$ составляют для контрольного состава с ухтинским песком $K_{тр} = 0,49$, для состава с тем же песком при введении минеральных, органоминеральных и полимерных добавок – 0,58, для контрольного состава с ниже-аблязовским песком – 0,46, для состава с этим же песком при введении минеральных, органоминеральных и полимерных добавок – 0,54.

Т а б л и ц а 4.31

Деформативные свойства покрытий на основе ССС

№ состава	В/И	Значения показателей					
		$E_{упр}$, МПа	$E_{деф}$, МПа	$\epsilon_{упр}^*$	$\epsilon_{пл}^*$	$K_{тр}$	R_{kog} , МПа
1	1,40	24,44	16,92	$\frac{0,0047}{36,15}$	$\frac{0,0083}{63,84}$	0,49	0,22
2	1,07	40,00	24,00	$\frac{0,0042}{28,00}$	$\frac{0,0108}{72,00}$	0,58	0,36
3	1,75	25,88	16,92	$\frac{0,0038}{29,23}$	$\frac{0,0092}{70,77}$	0,46	0,22
4	1,27	50,00	20,59	$\frac{0,0024}{14,11}$	$\frac{0,0146}{85,88}$	0,54	0,35

П р и м е ч а н и е . Над чертой приведены значения деформаций, мм/мм, под чертой – значение доли в общей деформации, %.

Растрескивание покрытий происходит, когда внутренние растягивающие напряжения достигнут значения когезионной прочности материала покрытия, т.е.

$$\sigma = R_{kog} \cdot \quad (4.26)$$

Таким образом, для оценки монолитности отделочного слоя необходимо изучение напряженного состояния покрытий. В работах Г.И. Горчакова, Л.П. Орендлихер приведена расчетная схема оценки растрескивания отделочного слоя [58]. Данная схема была применена для оценки растрескивания отделочного слоя на основе разработанного состава ССС (рис. 4.43).

Был выполнен расчет напряжений, возникающих при усадке отделочного слоя, нанесенного на бетонное основание с помощью программного модуля SCAD Office 11. Число конечных элементов по высоте отделочного слоя при его толщине 5 мм составляло 10, а при высоте 10 мм – 20. По ширине и длине число конечных элементов составляло 16.

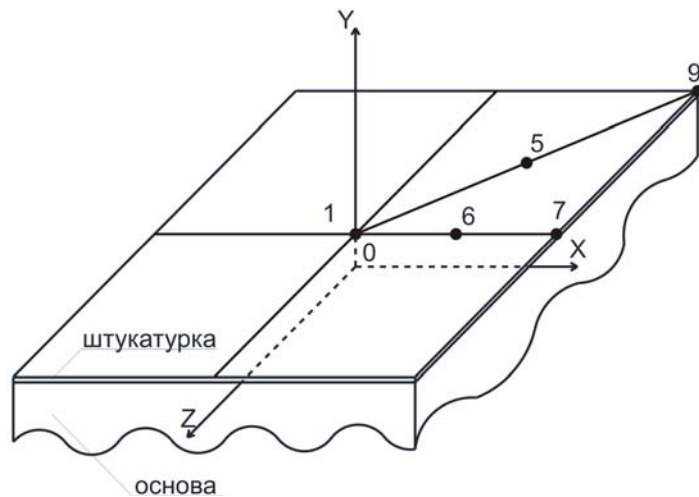


Рис. 4.43. Расчетная модель отделочного слоя

Рассматривался случай, когда усадочные проявления основы, на которую нанесен отделочный слой, полностью завершены, т.е. перемещения в зоне контакта отсутствуют. Расчет выполнялся для толщины отделочного слоя 5 и 10 мм. Размеры расчетной модели в плане были приняты равными 800×800 мм. По результатам расчета в программе SCAD Office 11.3 были построены графики распределения напряжений (рис. 4.44, 4.45).

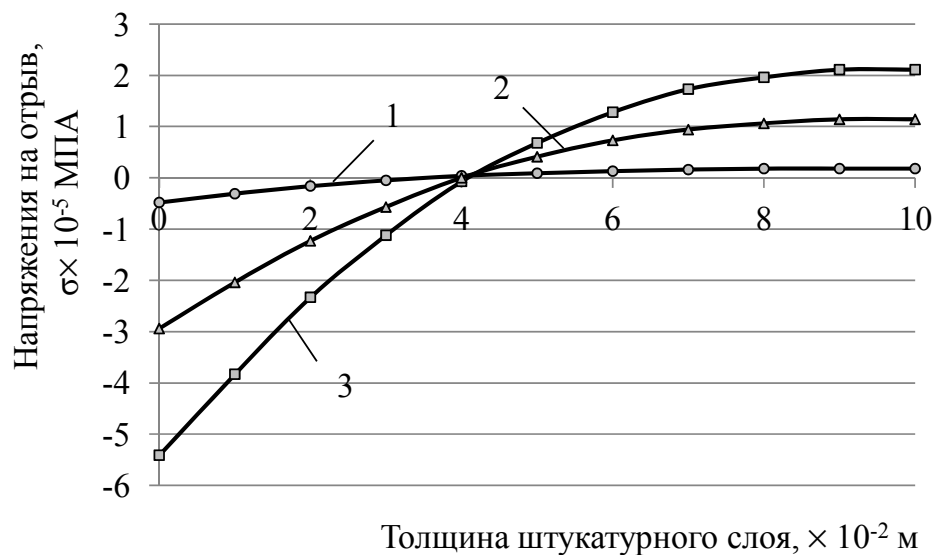


Рис. 4.44. Напряжения на отрыв σ_y :
1 – в точке 1; 2 – в точке 6; 3 – в точке 5

Как показывают результаты расчетов, при толщине отделочного слоя 5 мм напряжения на отрыв σ_y по высоте отделочного слоя в краевой зоне (точка 9) в контактном слое составляют $\sigma_y = 489,15 \times 10^{-5}$ МПа, а на поверхности – $\sigma_y = 111,07 \times 10^{-5}$ МПа. При увеличении толщины отделочного слоя до 10 мм напряжения на отрыв уменьшаются соответственно до –

$\sigma_y = 88,79 \times 10^{-5}$ МПа и $\sigma_y = 15,83 \times 10^{-5}$ МПа. В центре модели отделочного покрытия (точка 1) при толщине отделочного слоя 10 мм напряжения на отрыв σ_y в зоне контакта являются растягивающими и составляют $\sigma_y = 0,48 \times 10^{-5}$ МПа, а на поверхности – сжимающими и составляют $\sigma_y = 0,18 \times 10^{-5}$ МПа (рис. 4.45, кривая 1). По мере удаления от центра модели напряжения возрастают и в точке 5 в зоне контакта составляют $\sigma_y = 5,41 \times 10^{-5}$ МПа (растягивающие), а на поверхности – $\sigma_y = 2,11 \times 10^{-5}$ МПа (сжимающие) (рис. 4.45, кривая 3).

В зоне контакта отделочного слоя с основанием напряжения по оси X σ_x и по оси Z σ_z равны и их максимальные значения составляют $\sigma_x = \sigma_z = 7,4 \times 10^{-5}$ МПа (см. рис. 4.45).



Рис. 4.45. Нормальные напряжения в зоне контакта штукатурки с отделяемым покрытием по линии 1-7:
1 – по оси X σ_x ; 2 – по оси Z σ_z

Полученные значения растягивающих напряжений в отделочном слое свидетельствуют, что они значительно меньше когезионной прочности, составляющей $R_{kog} = 0,36$ МПа. Это обеспечивает усадочную трещиностойкость штукатурного слоя.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что составы из ССС на основе местного сырья удовлетворяют условиям трещиностойкости отделочных составов и могут применяться для декоративной внутренней отделки стен зданий и сооружений.

4.3.3. Прочность сцепления покрытий с подложкой

Важным свойством ССС является адгезионная способность покрытий на их основе к поверхностям отделяемых элементов [92]. Мерой оценки адгезионной способности отделочных покрытий является величина адгезионной прочности. Это показатель, зависящий от рецептуры отделочной композиции, вида и состояния подложки, технологии нанесения и условий формирования покрытий.

Адгезионная прочность суммируется из

$$R_{\text{адг}} = R_1 + R_2, \quad (4.27)$$

где R_1 – адгезионная прочность, обеспечиваемая силами физико-химического взаимодействия между подложкой и отделочным покрытием;

R_2 – адгезионная прочность, обеспечиваемая силами механического сцепления отделочного покрытия и подложки.

Для оценки адгезионной способности покрытий на основе разработанных ССС изучалась адгезионная прочность известково-песчаных отделочных составов с поверхностью цементно-песчаных подложек. Исследовались смеси с добавлением органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок, а также контрольные составы (табл. 4.32).

Т а б л и ц а 4.32

Адгезионные свойства отделочных составов

Состав	В/И	Адгезионная прочность, $R_{\text{адг}}$, МПа
Известь:ухтинский песок=1:4 (контрольный состав)	1,4	0,19
Известь:ухтинский песок=1:4+органоминеральная добавка (1 %) +минеральная добавка (10 %) + добавка С-3 (1 %) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	1,07	0,60
Известь:нижне-аблязовский песок=1:4 (контрольный состав)	1,75	0,29
Известь: нижне-аблязовский песок =1:4+ органоминеральная добавка (1 %) +минеральная добавка (10 %) + добавка С-3 (2 %) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (0,5 %)	1,27	0,76

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 4.32, свидетельствует, что контрольные составы (без добавок) характеризуются низкими значениями адгезионной прочности, составляющей для покрытий с ухтинским песком $R_{\text{адг}} = 0,19$ МПа, с ниже-аблязовским – $R_{\text{адг}} = 0,29$ МПа. По всей видимости, низкая клеящая способность обусловлена чрезвычайно медленным набором прочности при сжатии в ранние сроки твердения.

При введении в составы с ухтинским и ниже-аблязовским песками органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и полимерных добавок

значения адгезионной прочности увеличиваются до $R_{адг} = 0,60-0,76$ МПа (в зависимости от вида заполнителя).

Очевидно, наибольший вклад при этом вносится добавкой Mowilith Pulver DM 1142 P, который при затворении смеси водой диспергируется и по мере испарения влаги образует высокопрочные пленки на твердых частицах раствора, повышая ее адгезию к цементно-песчаной подложке [32, 94, 120, 163].

4.3.4. Гидрофизические свойства покрытий на основе отделочных составов

Для отделочных покрытий на основе разработанных ССС характерна капиллярно-пористая структура, особенности которой определяют характер взаимодействия материала с влагой при пребывании его в воздушно-влажностной среде или непосредственном контакте с водой [242]. В результате такого взаимодействия изменяются физико-механические свойства отделочного покрытия, поэтому необходимо исследование особенностей взаимодействия разработанных отделочных покрытий с влагой при их эксплуатации. Для оценки гигроскопических свойств покрытий на основе предлагаемых составов (табл. 4.30) были проведены исследования их сорбционной способности, кинетики водопоглощения, водостойкости и паропроницаемости.

При изучении кинетики сорбции влаги образцы, предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре $t = 105-110$ °С до постоянной массы, были помещены в эксикаторы с различной относительной влажностью воздуха $\phi = 20-97$ % и постоянной температурой $t = 20 \pm 2$ °С.

На основании полученных данных были построены изотермы сорбции $W = f(\phi)$ (рис. 4.46, 4.47).

Результаты экспериментальных данных показали, что с увеличением относительной влажности воздуха закономерно возрастает сорбционная влажность, при этом процесс насыщения образцов влагой описывается S-образными изотермами сорбции, характерными для капиллярно-пористых материалов, хорошо смачиваемых водой. Сорбция влаги в интервале значений относительной влажности воздуха до 20 % подчиняется закону Генри в соответствии с формулой (4.10), т.е. зависимость сорбционного увлажнения от величины относительной влажности воздуха близка к линейной

$$W = k(\phi) \quad (4.28)$$

При повышении относительной влажности воздуха до 40 % влагосодержание в образцах увеличивается в соответствии с уравнением Фрейндлиха [154]. Выпуклая часть изотерм ($\phi = 20-40$ %) указывает на присутствие внутри исследуемых образцов только адсорбированной влаги, со-

стоящей из одного слоя молекул водяного пара. Повышение относительной влажности воздуха до 70 % приводит к образованию на внутренней поверхности материала пленок адсорбированной влаги, состоящих из многих слоев молекул. Начиная с 70 %-й влажности происходит резкое возрастание сорбционного увлажнения, что свидетельствует о протекании процесса капиллярной конденсации [60].

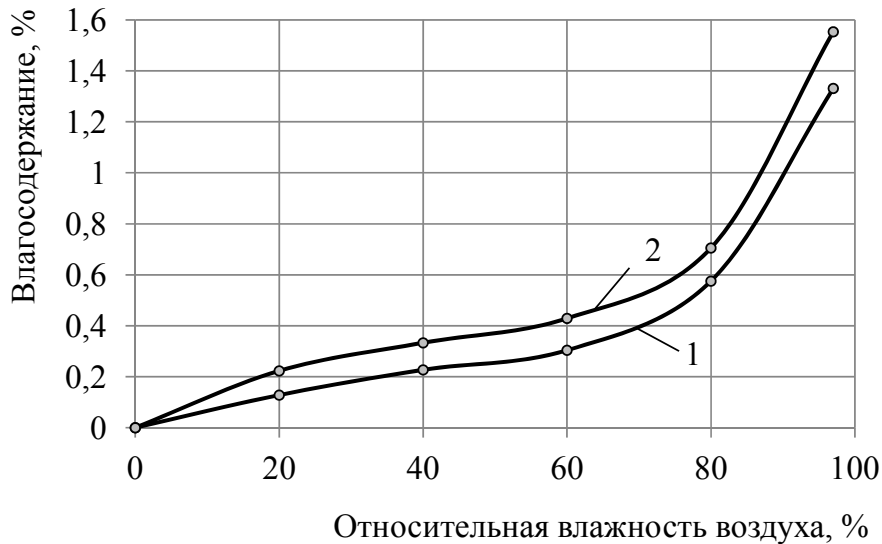


Рис. 4.46. Сорбционная способность известково-песчаных составов с использованием ухтинского песка:
 1 – покрытие на основе 1 состава (табл. 4.30);
 2 – покрытие на основе 2 состава (табл. 4.30)

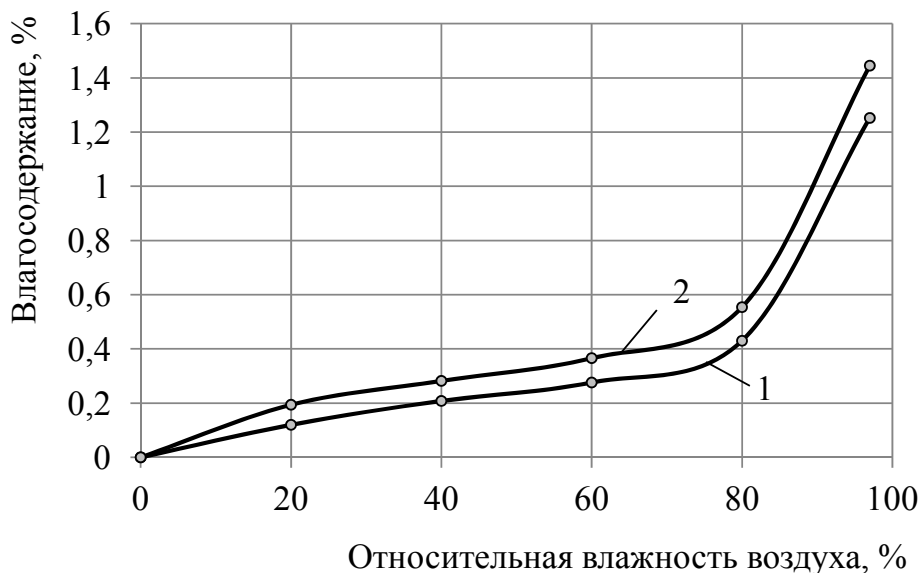


Рис. 4.47. Сорбционная способность известково-песчаных составов с использованием ниже-аблязовского песка:
 1 – покрытие на основе 3 состава (табл. 4.30);
 2 – покрытие на основе 4 состава (табл. 4.30)

Результаты испытаний показали, что наименьшей сорбцией обладают покрытие на основе 1-го состава (рис. 4.46, кривая 1) и покрытие на основе 3-го состава (рис. 4.47, кривая 1). При относительной влажности воздуха $\phi = 97\%$ сорбционное увлажнение составляет соответственно 1,25 % и 1,33 %.

При введении в рецептуру ССС модифицирующих добавок, в том числе минеральных и органоминеральных, влагосодержание при относительной влажности $\phi = 97\%$ возрастает до 1,44 % (покрытие на основе 2-го состава) и до 1,55 % (покрытие на основе 4-го состава). Очевидно, повышение сорбционной емкости обусловлено, как отмечалось выше, образованием цеолитов в структуре покрытия, характеризующихся высокопористой структурой [173].

При оценке кинетики водопоглощения установлено, что наиболее интенсивное водопоглощение по массе W_m наблюдалось в течение первых двух часов (рис. 4.48, 4.49). В первый момент увлажнения (3 часа) зависимость влагосодержания от времени увлажнения описывается квадратичной параболой по формуле

$$W_m = f(\sqrt{\tau}). \quad (4.29)$$

Водопоглощение W_m образцов покрытия на основе 1-го состава (рис. 4.48, кривая 1) после 4 часов водонасыщения составило $W_m = 13,13\%$, а при введении в его рецептуру минеральных и органоминеральных добавок – $W_m = 11,97\%$ (рис. 4.48, кривая 2). После 4 часов водонасыщения наблюдается стабилизация значений водопоглощения. После 24 ч водонасыщения водопоглощение контрольных образцов составило $W_m = 13,62\%$, образцов с введением добавок – $W_m = 12,29\%$ (рис. 4.48).

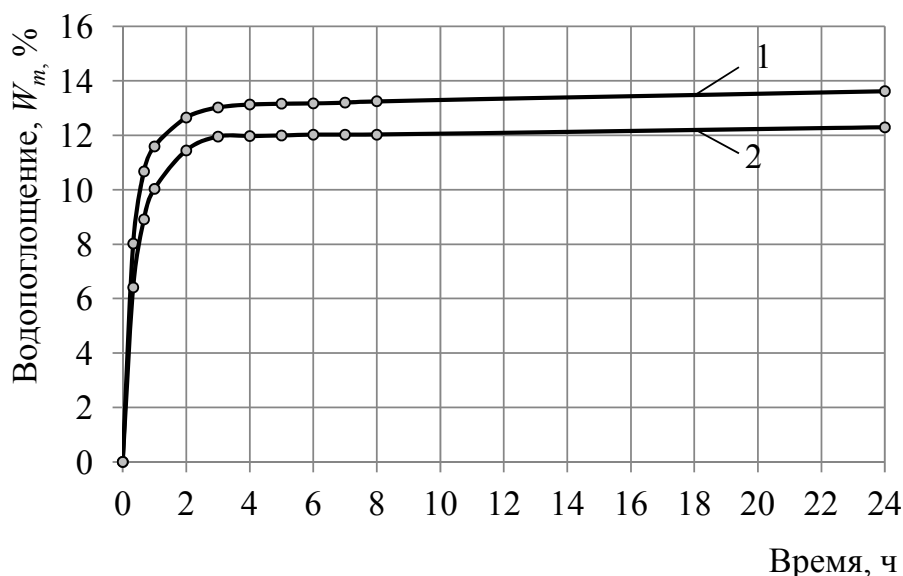


Рис. 4.48. Кинетика водопоглощения по массе известково-песчаных образцов с использованием ухтинского песка:
1 – покрытие на основе 1 состава (табл. 5.4);
2 – покрытие на основе 2 состава (табл. 5.4)

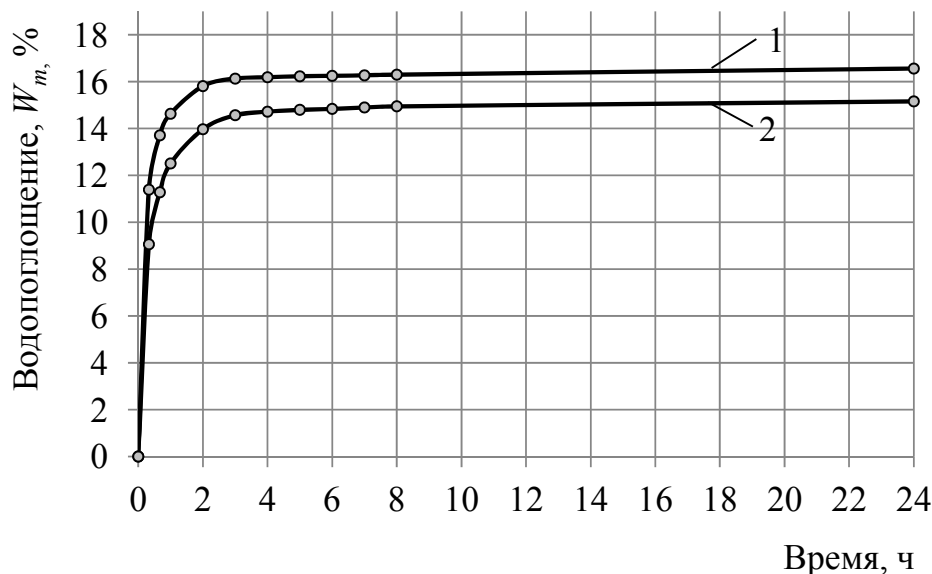


Рис. 4.49. Кинетика водопоглощения по массе известково-песчаных образцов с использованием ниже-аблязовского песка:
 1 – покрытие на основе 3 состава (табл. 4.30);
 2 – покрытие на основе 4 состава (табл. 4.30)

Аналогичные закономерности наблюдаются у покрытий на основе составов ССС с применением ниже-аблязовского песка (рис. 4.49). Более высокая скорость водонасыщения, характерная для покрытий на основе составов ССС без модифицирующих добавок (1-го и 3-го), определяется более пористой их структурой, определяющей и более высокое значение коэффициента диффузии влаги (табл. 4.7). При определении коэффициента диффузии влаги применялся экспресс-метод, заключающийся в определении изменения влагосодержания образцов при значениях времени экспозиции, одно из которых вдвое больше другого [212]. При вычислении коэффициента диффузии влаги D использовалась формула

$$D = \frac{-\ln[\Delta M_{t_2} / M_{t_1} - 1]R^2}{\pi^2 t_1}, \quad (4.30)$$

где ΔM_{t_2} – значение влагосодержания в момент времени t_2 (нами было решено брать интервал времени 20-40 мин) (40 мин);

ΔM_{t_1} – значение влагосодержания в момент времени t_1 (20 мин);

R – половина толщины покрытия;

t_1 – время определения влагосодержания (20 мин).

Эта формула применима при условии $t_2 = 2t_1$ и критерия Фурье $F < 0,2$.

При определении критерия Фурье пользовались формулой

$$F = \frac{Dt_2}{l^2}, \quad (4.31)$$

где D – коэффициент диффузии влаги;

t_2 – время определения влагосодержания (40 мин);

l – толщина образца, м.

Значение коэффициента диффузии влаги составляют соответственно $D = 2,34 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $3,36 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

Введение в рецептуру разработанных ССС минеральных, органических и полимерных добавок наряду со снижением пористости на 14,5 % и 17,8 % способствует снижению водопоглощения на 11 % у составов с применением ухтинского песка, и на 9 % у составов на основе песка Нижне-Аблязовского месторождения, что обусловлено уплотнением структуры композита.

Т а б л и ц а 4.33

Показатели пористости и гидрофизических свойств покрытий на основе ССС

№ п/п	Состав	Пористость, %			Водопоглощение, W_m , %	Значение коэффициента диффузии влаги, $D \times 10^{-9}$, $\text{м}^2/\text{с}$
		$P_{\text{закр}}$	$P_{\text{откр}}$	$P_{\text{общ}}$		
1	Покрытие на основе 1 состава	12,00	24,20	36,40	13,62	2,34
2	Покрытие на основе 2 состава	8,93	22,86	31,79	12,29	1,99
3	Покрытие на основе 3 состава	14,6	27,9	42,5	16,56	3,36
4	Покрытие на основе 4 состава	9,87	26,2	36,07	15,16	2,97

Установлено, что коэффициент размягчения покрытий на основе разработанных ССС составляет $K_p = 0,48-0,52$.

В процессе эксплуатации здания возможно образование конденсата на контактных поверхностях слоев стеновых конструкций [235]. При увеличении атмосферной температуры скопившаяся влага начинает переходить в фазу пара, интенсивно воздействуя на внутреннюю поверхность покрытий и прикладывая значительное усилие, направленное на отрыв покрытия от основания. Это, в свою очередь, вызывает образование трещин, пузырей, шелушения и иных повреждений. Следовательно, для сохранения нормального микроклимата жилых помещений материалы, применяемые для отделки, должны обладать определённой паропроницаемостью.

Метод определения коэффициента паропроницаемости основан на определении количества водяных паров, прошедших через 1 см^2 поверхности отделочного состава толщиной δ за время τ при температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. На слой марли наносился исследуемый состав, после отверждения которого марля закреплялась на стакане, в котором создавалась 100 %-я относительная влажность воздуха. Марля закреплялась на стакане, со смазыванием его края по окружности парафином. В эксикатор, в котором создавалась

60 %-я относительная влажность воздуха, помещался стакан, предварительно взвешенный на аналитических весах. Периодические взвешивания продолжались до того момента, пока масса стакана с затвердевшим слоем отделочного состава становилась постоянной величиной.

Коэффициент паропроницаемости (мг/м·ч·Па) определялся по формуле

$$\mu = \frac{P \cdot \delta}{F \cdot (E - e_{60}) \tau}, \quad (4.32)$$

где P – общее количество паров воды, перемещающейся путём диффузии через слой отделочного состава, соответствующее увеличению массы плёнки за время испытаний, мг;

δ – толщина отделочного слоя, м;

F – площадь отделочного слоя, м²;

E – парциальное давление водяного пара при влажности 100 %, Па, (упругость водяного пара);

e_{60} – парциальное давление водяного пара при влажности 60 %, Па, (упругость водяного пара);

τ – продолжительность испытания, ч.

Сопротивление паропроницанию R_n , м²·ч·Па/мг, определялся по формуле

$$R_n = \frac{\delta}{\mu}, \quad (4.33)$$

где δ – толщина отделочного слоя, м;

μ – расчётный коэффициент паропроницаемости материала, м²·ч·Па/мг.

В табл. 4.34 приведены экспериментальные данные по определению паропроницаемости отделочных покрытий на основе 2-го и 4-го составов (табл. 4.30).

Т а б л и ц а 4.34

Паропроницаемость отделочных покрытий

№ состава	Толщина отделочного слоя δ , м	Коэффициент паропроницаемости μ , мг/м·ч·Па	Сопротивление паропроницанию R_n , м ² ·ч·Па/мг
2	0,005	0,058	0,086
4	0,005	0,055	0,091

Исходя из результатов проведенных исследований, можно говорить о том, что покрытия на основе разработанных составов ССС обладают достаточной паропроницаемостью для создания «дышащей стены» внутри общественных и жилых зданий.

4.3.5. Влияние пигментов на свойства покрытий на основе отделочного состава

При введении в состав сухих строительных смесей минеральных добавок наряду с повышением прочности при сжатии также изменяется цвет отделочного состава (рис. 4.50).

В известковых смесях с применением песка Ухтинского месторождения в качестве минеральной добавки рекомендуется применять охристую глину Воробьевского месторождения после обжига при температуре 450 °С. Данные глины характеризуются желтым цветом за счет содержания в ней минерального природного красителя охры. При обжиге воробьевская глина приобретает насыщенный красный цвет, благодаря которому отделочный состав с добавлением минеральной добавки окрашивается в бежевый цвет (рис. 4.50, а). ССС на основе ниже-аблязовского песка имеют матовый терракотовый цвет, который при введении минеральной добавки на основе глины Белинского месторождения становится более насыщенным (рис. 4.50, б).

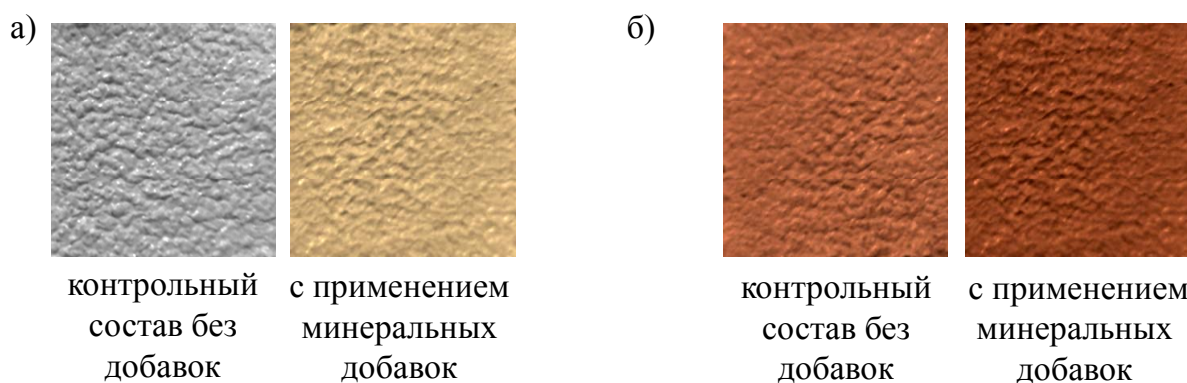


Рис. 4.50. Влияние минеральных добавок на цвет декоративного отделочного состава:
а – с ухтинским песком; б – с ниже-аблязовским песком

С целью повышения декоративных свойств и расширения цветовой палитры ССС с ухтинским песком в рецептуру смеси дополнительно вводились искусственные органические пигменты. В работе применялись органические пигменты, основные характеристики которых приведены в табл. 4.35. Присутствие в составе пигментов влияет на насыпную плотность, сыпучесть, склонность к агломерации сухих смесей, а также сказывается на механических характеристиках отделочных составов. В связи с чем, были проведены исследования по влиянию пигментов на изменение прочности при сжатии отделочных составов наполненных различными органическими пигментами после воздушно-сухого твердения в течение 28 сут (табл.4.36). В качестве контрольного применялся 2-й состав (табл. 4.30).

Результаты экспериментальных данных показывают, что с увеличением содержания пигмента в рецептуре ССС, происходит снижение показателя предела прочности при сжатии $R_{сж}$. Например, прочность при сжа-

тии контрольного состава – $R_{сж} = 2,52$ МПа. Добавление в состав ССС голубого фталоцианинового пигмента β -модификации марки Б в количестве 0,5 % от массы извести снизило $R_{сж}$ до 2,51 МПа, в количестве 1 % – до 2,46 МПа, в количестве 2 % – до 2,38 МПа. Наибольшее снижение прочности при сжатии наблюдалось при введении в рецептуру смеси красного пигмента «Ж». При содержании данного пигмента в количестве 1 % прочность при сжатии образцов составила – 2,39 МПа, а при увеличении содержания пигмента до 3 % прочность при сжатии снизилась до $R_{сж} = 2,12$ МПа.

Т а б л и ц а 4.35

Основные характеристики органических пигментов

Пигмент	Устойчивость к							Маслоемкость, г/100г
	свету	дистиллированной воде	натуральной олифе	5%-ному раствору HCl	5%-ному раствору NaOH	уайт-спириту	температуре, °C	
Красный “Ж”	2	5	2	5	4	2	100	60
Голубой фталоцианиновый β -модификации марки Б	7	5	5	5	5	5	180	42
Зеленый марки Б	7	4	5	4	4	5	140	60

Т а б л и ц а 4.36

Влияние пигмента на прочностные показатели отделочного материала

Вид пигмента	Содержание пигмента, %	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа
-	-	2,52
Голубой фталоцианиновый β -модификации марки Б	0,5	2,51
	1	2,46
	2	2,38
Зеленый марки Б	1	2,44
	2	2,33
	3	2,30
Красный «Ж»	1	2,39
	2	2,27
	3	2,12

На рис. 4.51 наглядно проиллюстрирована зависимость интенсивности окраски сухой смеси от концентрации пигмента.

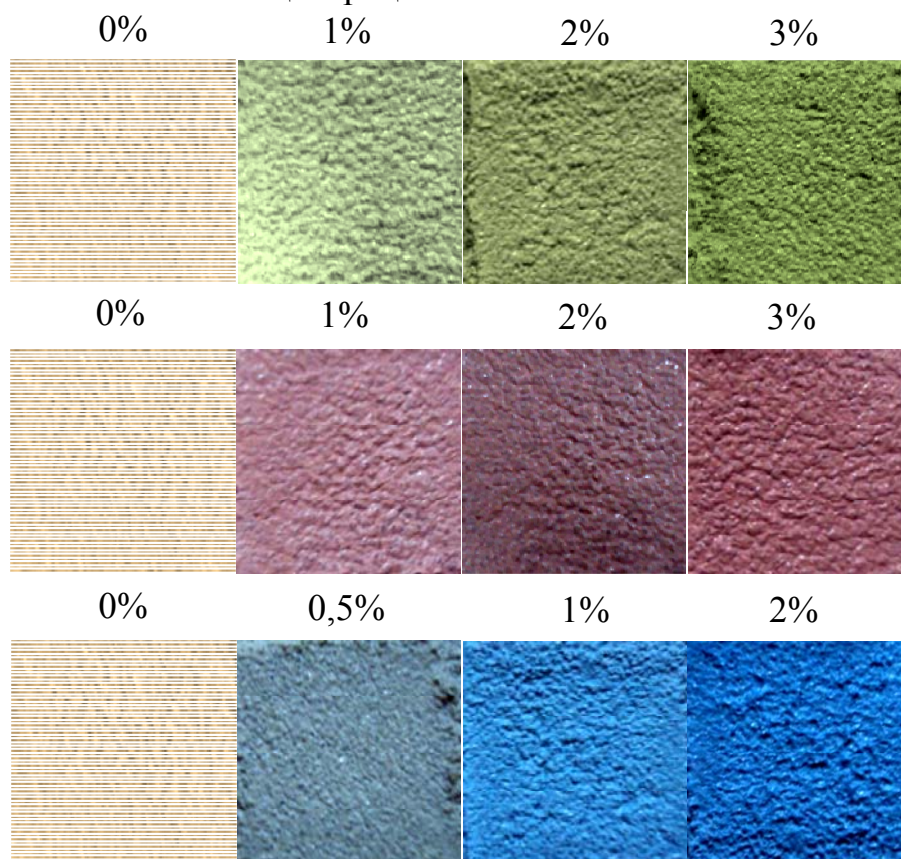


Рис. 4.51. Влияние содержания пигмента на цвет декоративного отделочного покрытия

По результатам проведенных исследований наиболее оптимальными являются составы ССС на основе ухтинского песка с содержанием компонентов по массе, %: известь-пушонку – 19,34; ухтинский кварцевый песок фракций 0,63-0,315 мм и 0,315-0,16 мм в соотношении 80:20 – 77,35; воробьевскую глину после обжига при $t = 450$ °С – 1,93; камешкирскую глину после обработки добавкой ОП-10 – 0,19; суперпластификатор С-3 – 0,19; редиспергируемый порошок Mowilith Pulver DM 1142 P – 0,99 и на основе ниже-аблязовского песка с содержанием компонентов по массе, %: известь-пушонку – 19,40; ниже-аблязовский цветной песок фракций 0,63-0,16 мм – 77,58; белинскую глину после обжига при $t = 500$ °С – 1,94; камешкирскую глину после обработки добавкой ОП-10 – 0,19; суперпластификатор С-3 – 0,39; редиспергируемый порошок Mowilith Pulver DM 1142 P – 0,50.

В табл. 4.38 приведены сравниваемые показатели технологических и эксплуатационных свойств отделочных составов на основе разработанных сухих смесей и состава-прототипа.

Технологические и эксплуатационные свойства разработанных сухих смесей сравнивали со свойствами финишной классической штукатурки Рунит на основе воздушной извести, производимой компанией ООО «Ажио-

проект» [124]. Технологические свойства оценивались по показателям времени высыхания, жизнеспособности составов. Время высыхания определялось в соответствии с ГОСТ 19007-73* [73]. Оценка степени высыхания производилась по семибальной шкале. Метод основан на способности покрытий, в зависимости от степени отверждения, удерживать на своей поверхности стеклянные шарики или бумагу при заданной нагрузке, и заключается в определении времени, в течение которого отделочный слой превращается в слой с требуемой степенью высыхания (табл. 4.37).

Т а б л и ц а 4.37

Определение степени высыхания отделочных покрытий

Степень высыхания	Характеристика поверхности покрытия после испытания
1	Стеклянные шарики, свободно насыпанные на поверхность покрытия, полностью удаляются с нее мягкой волосяной кистью; при этом поверхность покрытия не повреждается
2	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа после снятия нагрузки 0,2 Н (20 г)
3	То же после снятия нагрузки 2 Н (200г)
4	Бумага не прилипает к покрытию после снятия нагрузки 20 Н (2 кг); при этом на покрытии виден след от нагрузки
5	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа после снятия нагрузки 20Н (2 кг)
6	Бумага не прилипает к покрытию, но оставляет след от нагрузки 200 Н (20 кг) после ее снятия
7	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет след после снятия нагрузки 200 Н (20 кг)

Т а б л и ц а 4.38

Технологические и эксплуатационные свойства отделочных составов

Наименование показателя	Величина показателя отделочных составов	
	разработанного	прототипа
1	2	3
Средняя плотность ССС, $\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	1290-1304	1575
Жизнеспособность при хранении в открытых емкостях, час	8-10	≥ 2
Удобоукладываемость	хорошая	хорошая
Рекомендуемая толщина одного слоя, мм	до 20	до 20
Расход отделочного состава при нанесении толщиной слоя в 10 мм, кг/м ²	12-14	15-17

Окончание табл. 4.38

1	2	3
Водоудерживающая способность, %	98,0-98,3	95,0-97,0
Время высыхания при 20 °С до степени «5», мин	не более 55	не более 45
Адгезионная прочность $R_{адг}$, МПа	0,60-0,76	0,40
Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа	2,52-3,71	0,40
Усадочные деформации, ϵ , %	0,027-0,034	0,030-0,040
Коэффициент паропроницаемости μ , мг/м·ч·Па	0,055-0,058	0,047
Наличие трещин вследствие усадки	нет	нет
Температура применения, °С	5-35	5-35
Стоимость на 1.06.2013 г, руб/кг	4,28-6,62	11,00

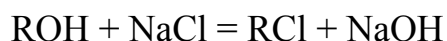
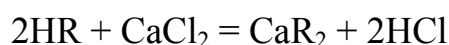
Установлено, что по технологическим и эксплуатационным свойствам разработанная сухая смесь не уступает прототипу. В то же время, производство предлагаемых сухих смесей является более экономичным в связи с использованием местного сырья и отечественных добавок.

5. ИЗВЕСТКОВЫЕ ОТДЕЛОЧНЫЕ СОСТАВЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

5.1. Технология получения золя кремниевой кислоты как добавки для известковых составов

Перспективным способом получения золя кремниевой кислоты является ионообменная хроматография [238], которая основана на обратимом обмене между ионами анализируемого раствора и ионами, входящими в состав твердого носителя (ионообменника).

Вещества, способные к обмену своих ионов на ионы электролита из раствора, получили название ионообменников или ионитов. Иониты представляют собой нерастворимые органические и неорганические высокомолекулярные соединения, содержащие активные (ионогенные) группы. Подвижные ионы этих групп способны при контакте с растворами электролитов обмениваться на катионы или анионы растворенного вещества. Иониты, обменивающие свои катионы на катионы электролита, содержащиеся в растворе, называют катионитами, иониты же, способные к обмену своих анионов на анионы электролитов, – анионитами.



Катиониты содержат активные группы: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, которые структурно связаны со скелетом ионита; эти группы не могут переходить в раствор. Подвижными остаются только ионы водорода этих групп или замещающие их катионы.

Химические формулы катионитов могут быть схематически изображены следующим образом: RSO_3H , RSO_3Na или просто HR , NaR .

В первом случае катионит находится в H -форме, во втором – в Na -форме. Буквой R обозначена нерастворимая полимерная матрица ионита.

Эквивалентность обмена ионов состоит в том, что уменьшение концентрации избранных ионов в растворе при удержании их катионитом сопровождается эквивалентным увеличением концентрации других ионов, поступающих в раствор от катионита (закон электронейтральности).

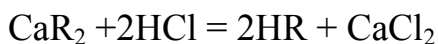
Обратимость ионообменного процесса позволяет многократно использовать катионит.

Каждый ионит обладает способностью поглощать определенное количество ионов. Эта величина называется емкостью ионита. Емкость ионита выражается обычно в миллиграммах или миллиграмм-эквивалентах

сорбируемого иона на 1 г ионита. Для большинства ионитов емкость составляет от 1 до 6–8 мг-экв/г.

Поглощение ионов ионитами может быть осуществлено в статических или динамических условиях. В первом случае ионит непосредственно помещают в исследуемый раствор и между содержанием определяемых ионов в растворе и ионите возникает равновесие. Во втором случае исследуемый раствор пропускают через слой ионита; при этом равновесие не наступает, так как по мере продвижения вниз раствор встречает свежие порции ионита.

Ионы, поглощенные ионитом, могут быть вымыты (элюированы) соответствующим веществом. Так, для элюирования катионов, поглощенных катионитом, последний обрабатывают раствором кислоты. При этом происходит процесс, обратный приведенному выше, и ионы металла переходят в раствор, а ионы водорода поглощаются катионитом.



Для получения золя кремниевой кислоты применяют ионообменную колонку (рис. 5.1), заполненную катионитовой смолой КУ-2.

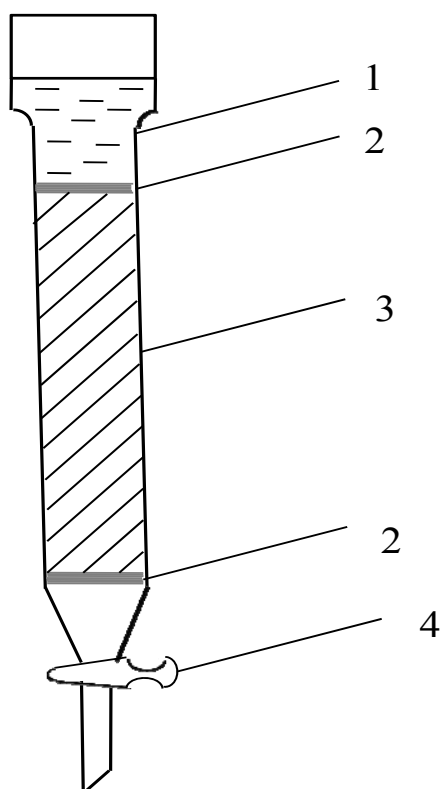


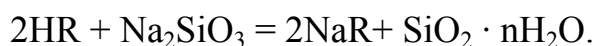
Рис. 5.1. Ионообменная колонка:
1 – раствор силиката натрия; 2 – стеклянная вата;
3 – катионитовая смола; 4 – кран

Катионит перед заполнением колонки обрабатывали следующим образом: помещали его в химический стакан и заливали 5%-м раствором гидроксида натрия. Через 3 часа щелочь сливали и тщательно промывали катионит водой до удаления темных низкомолекулярных фракций. После этого заливали 10%-м раствором соляной кислоты и оставляли стоять на сутки до набухания.

В нижнюю часть колонки вкладывали тампон из стеклянной ваты 2, удерживающий слой катионита, но позволяющий свободно протекать раствору. На стеклянную вату помещали катионит 3, который сверху прикрывали стеклянной ватой и стеклянными бусами для предотвращения вспучивания его при наливании раствора. Уровень жидкости в колонке не опускался ниже верхней границы катионита.

Подготовленную колонку с Н-катионитом промывали дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции. Из жидкого стекла с плотностью 1,48 г/см³ готовили раствор силиката натрия определенной концентрации. Затем раствор силиката натрия помещали в верхнюю часть колонки и открывали кран настолько, чтобы получить требуемую скорость потока жидкости через ионит.

Ионообменную реакцию на катионите можно изобразить так:



Как было установлено в ходе экспериментов, оптимальная концентрация раствора силиката натрия составила 6,2–6,6 %. Превышение этой концентрации раствора силиката натрия приводило к образованию неустойчивого золя кремниевой кислоты и гелеобразованию в катионитовой колонке. При снижении концентрации раствора силиката натрия происходило образование разбавленного малотехнологичного золя (табл. 5.1).

Т а б л и ц а 5.1

Влияние концентрации силиката натрия на устойчивость золя кремниевой кислоты

Концентрация Na ₂ SiO ₃ , %	Плотность раствора Na ₂ SiO ₃ , кг/м ³	Устойчивость золя
4,8–5,2	1043	Разбавленный малотехнологичный
6,2–6,6	1056	Устойчивый и технологичный
7,0–7,4	1064	Неустойчивый, склонный к быстрому гелеобразованию

При использовании золя как добавки в известковые составы применяли золь кремниевой кислоты с рН 4,5–5 плотностью 1013 кг/м³. Результаты, характеризующие устойчивость золя кремниевой кислоты и приведенные в табл. 5.1, согласуются с литературными данными [76, 87, 131]. Рис. 5.2 демонстрирует устойчивость золя в зависимости от рН [240].

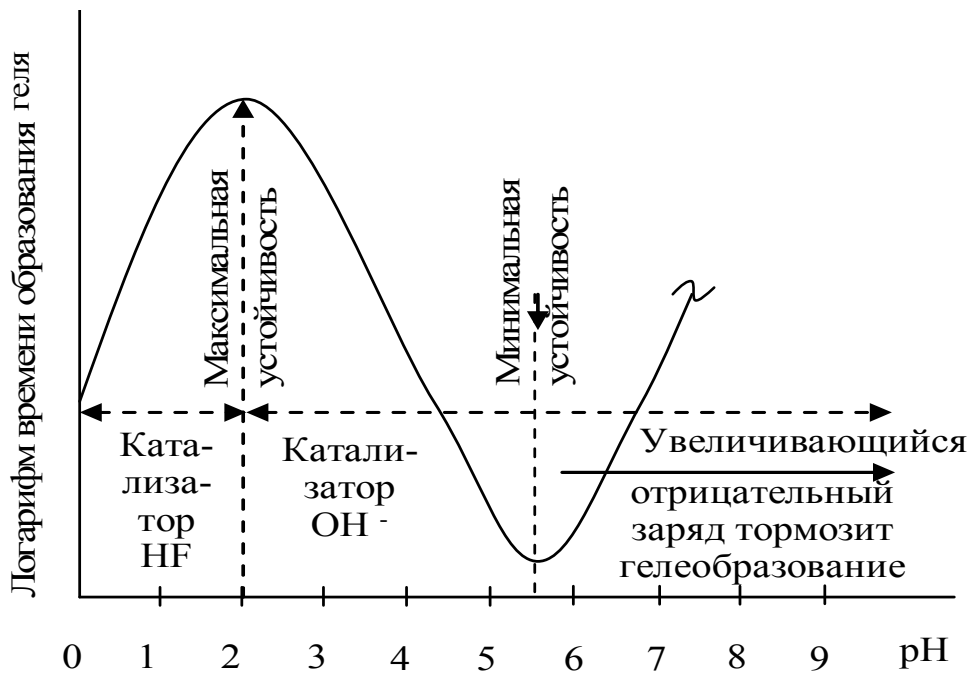


Рис. 5.2. Зависимость времени образования геля от рН

Поликремниевые кислоты в воде практически нерастворимы, легко образуют коллоидные растворы – золи. Устойчивость золь кремниевых кислот сильно зависит от рН раствора. Сравнительно быстро они могут переходить в гель при рН 5–6 и при рН меньше 1. В пределах рН 2–4 устойчивость кремниевых золь повышается.

Проведены исследования влияния кремнеземистого модуля силиката натрия на плотность золя кремниевой кислоты. На рис. 5.3 приведены значения плотности золя в зависимости от модуля силиката натрия.

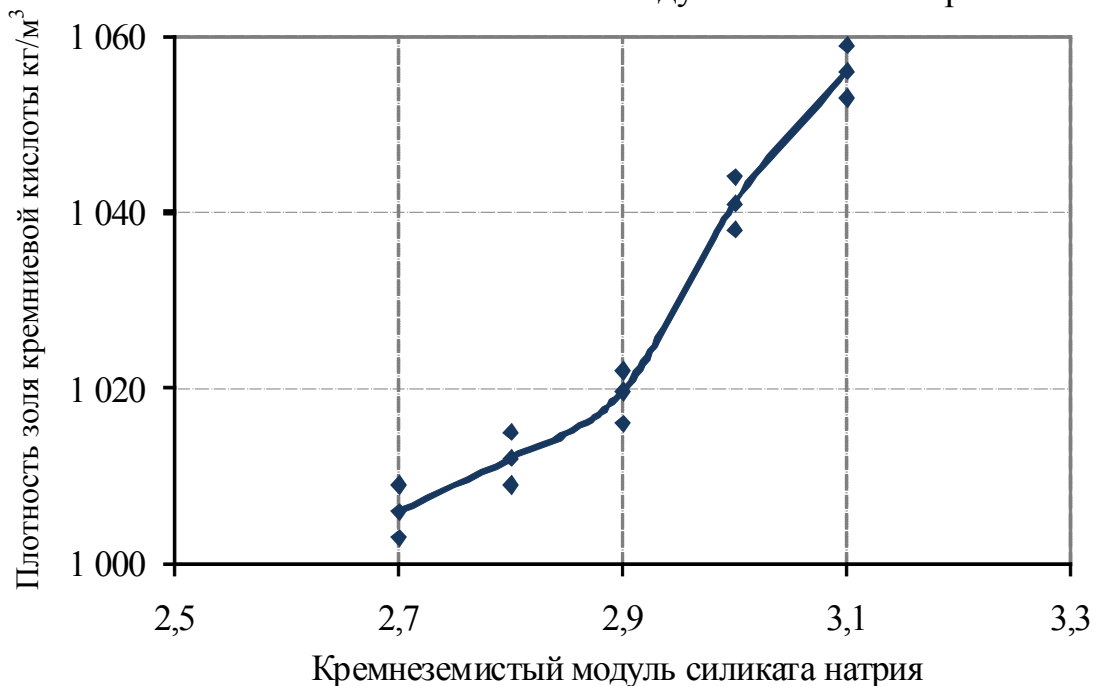


Рис. 5.3. Зависимость плотности золя кремниевой кислоты от кремнеземистого модуля силиката натрия

Установлено, что с увеличением кремнеземистого модуля силиката натрия наблюдается повышение концентрации и соответственно плотности золя кремниевой кислоты. Так, при модуле силиката натрия 2,8 плотность золя равна 1013 кг/м^3 , а при модуле 2,9 – 1019 кг/м^3 .

Однако, проведенные в дальнейшем исследования показали, что оптимальной, исходя из стабильности, является плотность золя, соответствующая значению 1013 кг/м^3 . Таким образом, получали 4%-й золь кремниевой кислоты, разбавляя его до 2%-го золя, который использовали для производства известковых отделочных составов.

До регенерации 40 литров смолы можно пропустить 42 литра 6,6%-го раствора силиката натрия. Пропускаем 1 часть 6,6%-го силиката натрия, получаем 1 часть 4%-го золя кремниевой кислоты.

5.2. Свойства золя кремниевой кислоты

5.2.1. Определение размеров частиц золя кремниевой кислоты

Определение размеров частиц золя кремниевой кислоты проводили методом турбидиметрии [112, 113]. Турбидиметрия основана на измерении интенсивности проходящего через дисперсную систему света. Для определения размеров частиц золя использовали уравнения Рэлея и Геллера [60].

Рэлеем Д. было рассмотрено рассеяние света в дисперсной системе, удовлетворяющей следующим условиям:

- 1) рассеивающие частицы малы, и их форма близка к изометричной, так что наибольший размер частиц более чем в 30 раз меньше длины волны падающего света;
- 2) частицы не окрашены, не проводят электрического тока и оптически изотропны;
- 3) концентрация частиц мала, так что расстояние между ними значительно больше длины волны падающего света;
- 4) объем дисперсной системы, через который проходит рассеянный свет, мал, и можно не учитывать вторичное рассеяние света.

Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным; поэтому есть все основания принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера – Ламберта – Бера:

$$\ln I_0/I_{\pi} = 2,3D = \tau l, \quad (5.1)$$

где I_0 – интенсивность света, прошедшего через систему;
 $D = \lg I_0/I_{\pi}$ – оптическая плотность;
 I_{π} – интенсивность поляризованного рассеянного света;

τ – мутность системы;
 l – толщина слоя системы.

Мутность $\tau = I_{\pi}/I_0$, а отсюда и оптическая плотность D пропорциональны концентрации и квадрату объема частиц. Это позволяет определить размеры частиц и их концентрацию по оптической плотности системы методом сравнения со стандартными системами с помощью фотоэлектрокolorиметра.

Мутность растет с ростом разности показателей преломления вещества дисперсной фазы n и дисперсионной среды n_0 . При $\Delta n = n - n_0 \ll n$:

$$\left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \approx \frac{4}{9} \left(\frac{\Delta n}{n_0} \right)^2. \quad (5.2)$$

При постоянной весовой концентрации вещества дисперсной фазы в дисперсной системе ($Vn = \text{const}$) мутность системы пропорциональна объему частиц дисперсной фазы и растет при укрупнении частиц, связанном с их коагуляцией. Однако при увеличении частиц до размеров, соизмеримых с длиной волны падающего света, уравнение Рэлея перестает выполняться.

Уравнение Рэлея применимо для определения размеров частиц сферической формы при их радиусе r не более $1/20$ длины волны λ падающего света, радиус таких частиц равен:

$$r = \left(\frac{3\tau\lambda^4}{4\pi cF} \right)^{1/3}, \quad (5.3)$$

где λ – длина волны падающего света, нм;
 F – функция показателей преломления;
 c – объемная концентрация, $\text{см}^3/\text{см}^3$.

Если размер (диаметр) частиц составляет от $1/10$ до $1/3$ длины световой волны и показатели преломления частиц и среды различаются не сильно, то для описания светорассеяния в системе можно воспользоваться следующими эмпирическими уравнениями, предложенными У. Геллером:

$$D = k\lambda^{-n} \text{ и } D = k'\lambda^{-n}, \quad (5.4)$$

где k и k' – константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости $\lg D$ (или $\lg \tau$) от $\lg \lambda$ в соответствии с уравнениями (5.4) представляют собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n с минусом. Значение показателя степени n в этих уравнениях зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = 8\pi r/\lambda. \quad (5.5)$$

С увеличением Z значение n уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях Z соблюдается уравнение Рэлея и $n = 4$.

Для определения размера частиц золя по уравнению Геллера показатель степени n в уравнении (5.4) находили на основе турбидиметрических данных. Для этого экспериментально измеряли оптическую плотность системы при различных длинах волн (в достаточно узком интервале λ) и строили график в координатах $\lg D - \lg \lambda$. Показатель n определяли по тангенсу угла наклона полученной прямой. По значению n находили соответствующее значение параметра Z (табл. 5.2), а затем по формуле (5.5) рассчитывали средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы.

Следует отметить, что этот метод, как и уравнение Рэлея, применим только для «белых» зелей, т.е. для неокрашенных дисперсных систем (метод базируется только на светорассеянии).

Т а б л и ц а 5.2

Значения параметра Z

n	Z	n	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0	—	—

Из табл. 5.2 видно, что постоянная n не может быть меньше 2,3 и больше 3,9.

Были определены значения размера частиц золя кремниевой кислоты в зависимости от срока старения. Измеряли оптическую плотность золя при разных сроках старения с различной объемной концентрацией c , при этом использовали кюветы длиной 3 см и светофильтр № 9 ($\lambda_{\text{вак}} = 625$ нм). По формуле (5.1) рассчитывали мутность τ . Строили графики в координатах $\tau/c - c$ (рис. 5.4) По этим графикам экстраполяцией находили величину τ/c при $c=0$. Полученное значение τ/c при $c=0$ использовали для расчета радиуса r частицы золя в соответствии с законом Рэлея по формуле (5.3).

При расчете функции F в уравнении Рэлея (5.3) принимали, что показатель преломления дисперсионной среды (воды) $n_0=1,333$, а частиц золя $n_1=1,55$. Длину волны в данной среде находили как $\lambda = \lambda_{\text{вак}}/ n_0$, где $\lambda_{\text{вак}}$ – длина волны падающего света в вакууме, нм.

$$F=24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (5.6)$$

Находили значение F для расчета радиуса частиц золя:

$$F = 24 \cdot 3,14^3 \cdot \left(\frac{1,55^2 - 1,333^2}{1,55^2 + 2 \cdot 1,333^2} \right)^2 = 8,197.$$

Определение размера частиц золя кремниевой кислоты при более позднем сроке старения, начиная с 6 сут, проводили в соответствии с уравнением Геллера (5.4).

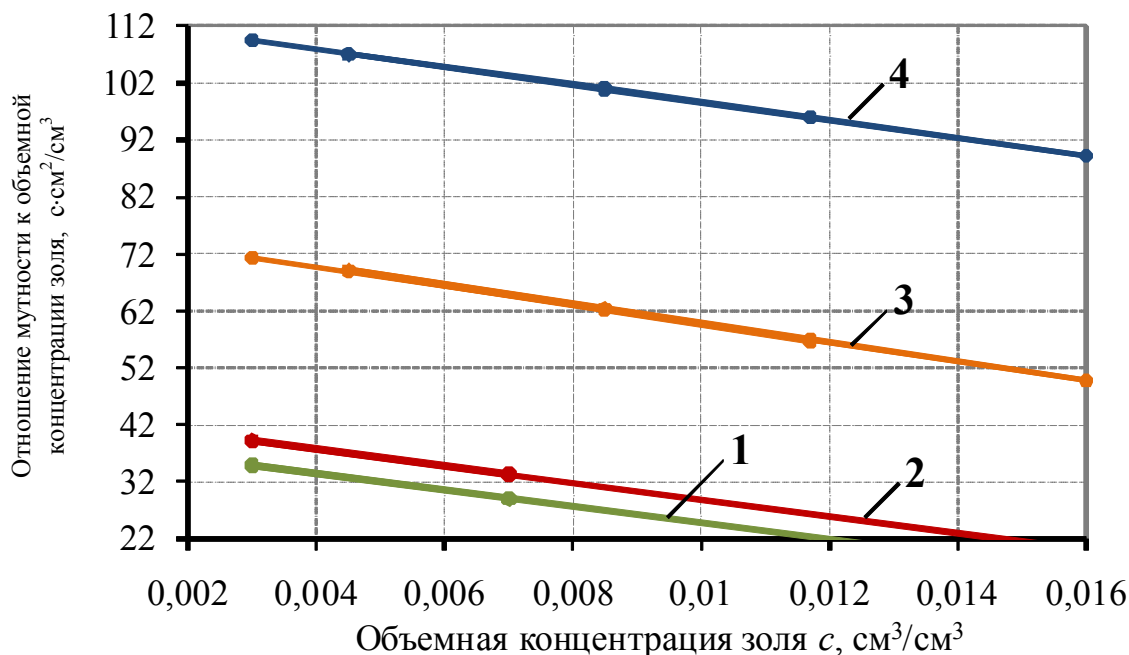


Рис. 5.4. Зависимость τ/c – c при сроке старения кремнезоля:
1 – 1 сут; 2 – 3 сут; 3 – 4 сут; 4 – 5 сут

Для определения размера частиц золя по уравнению Геллера измеряли оптическую плотность образца золя при различных длинах волн падающего света (светофильтры № 5–9). Затем строили график в координатах $\lg D - \lg \lambda_{\text{вак}}$ (рис. 5.5) и определяли показатель степени n в уравнении (5.4). Зависимость $\lg D$ от $\lg \lambda_{\text{вак}}$ в соответствии с уравнением (5.4) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n с минусом.

По значению n находили в табл. 5.2 значение параметра Z , а затем рассчитывали средний радиус частиц золя по формуле (5.5).

При расчете r в уравнение (5.5) подставляли среднее значение длин волн $\lambda_{\text{ср}}$ в том интервале, в котором определялся показатель степени n . Величину $\lambda_{\text{ср}}$ находили по соотношению

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{\lambda_{\text{вак.мак}} + \lambda_{\text{вак.мин}}}{2}. \quad (5.7)$$

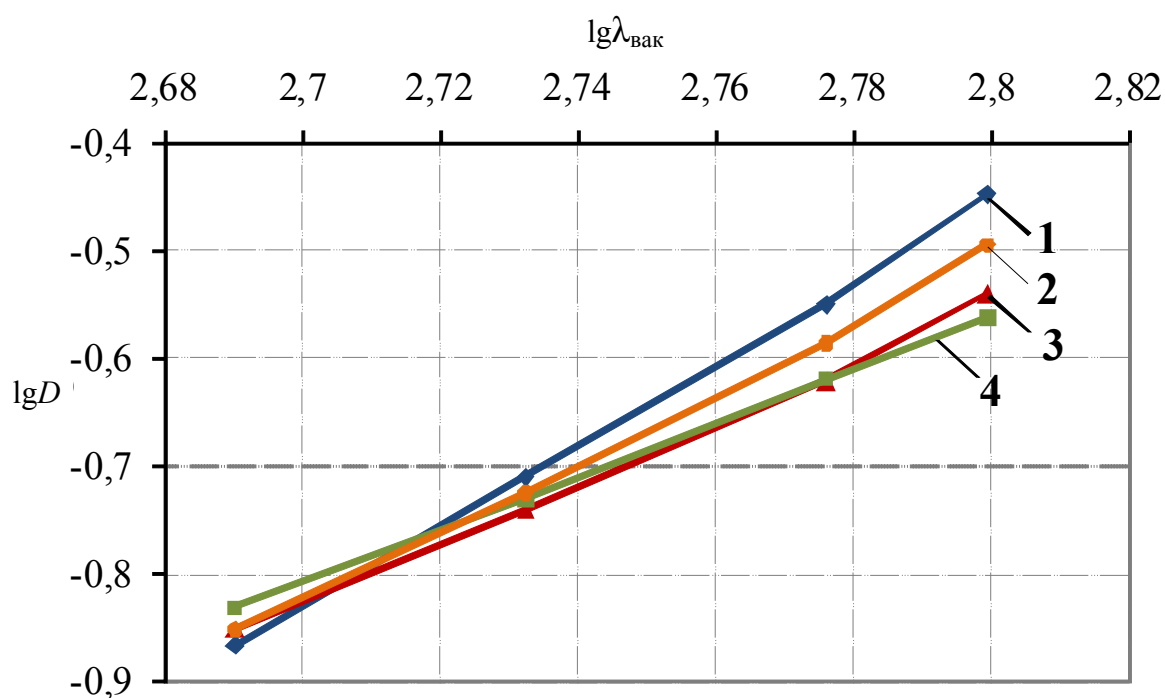


Рис. 5.5. $\lg D - \lg \lambda_{\text{вак}}$ для частиц дисперсных систем при сроке старения кремнезоля: 1 – 7 сут; 2 – 12 сут; 3 – 15 сут; 4 – 19 сут

В табл. 5.3 приведены значения радиуса частиц золя в зависимости от срока старения.

Т а б л и ц а 5.3

Зависимость радиуса частиц от срока старения золя кремниевой кислоты

Срок старения кремнезоля, сут	Радиус частиц золя, нм
1	17
3	18
4	22
5	25
7	57
12	83
15	113
19	140

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что начиная со срока старения 15 сут, происходит укрупнение частиц золя кремниевой кислоты, визуально наблюдается помутнение золя, что приводит к снижению его активности.

5.2.2. Определение активности золя кремниевой кислоты

Ускоренный метод определения активности минеральных добавок не может быть использован для установления активности золя кремниевой кислоты.

Определение активности золя производили по методике, которая заключалась в расчете его количества, пошедшего на взаимодействие с известью, в соответствии с выражением

$$A = \frac{m}{M} 100 \%, \quad (5.8)$$

где m – количество золя, пошедшего на взаимодействие с известью;

M – масса золя в системе;

A – активность золя.

Для оценки количества золя кремниевой кислоты, пошедшего на взаимодействие с известью, определяли изменение рН системы «известь – золь». С этой целью в колбу, содержащую определенный объем золя (масса золя 40 г) с известной концентрацией и рН, помещали навеску $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и измеряли с помощью рН-метра водородный показатель системы. Количество золя m определяли в соответствии со стехиометрическим равновесием по уравнению взаимодействия извести с золем. На рис. 5.6 приведена кинетика изменения рН системы «известь – золь» в зависимости от содержания извести.

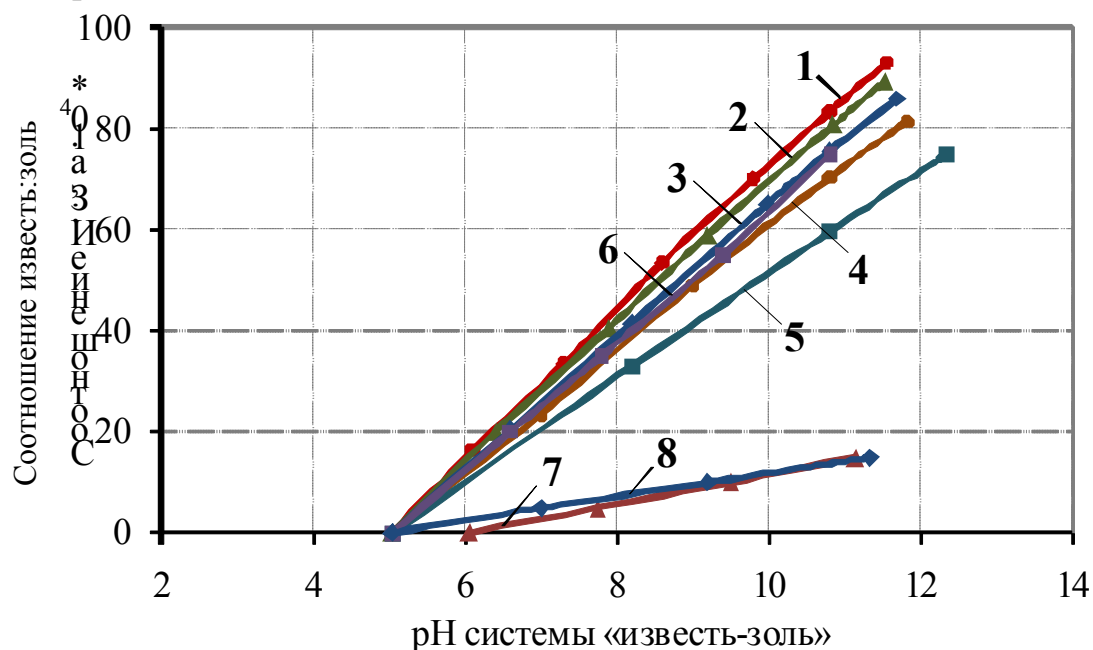


Рис.5.6. Кинетика изменения рН системы «известь – золь» в зависимости от соотношения И:З и срока старения кремнезоля: 1 – 1 сут; 2 – 5 сут; 3 – 10 сут; 4 – 15 сут; 5 – 19 сут; 6 – стабилизированный золь; 7 – аэросил; 8 – аэросил прогретый

Примечание. * – по оси ординат дано отношение массы извести к массе 2%-го золя кремниевой кислоты.

При взаимодействии многоосновных слабых кислот с сильными основаниями, к которым относится $\text{Ca}(\text{OH})_2$, положение первой точки эквивалентности можно определить по формуле

$$\text{pH}_1 = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}, \quad (5.9)$$

где K_1 – константа диссоциации H_2SiO_3 по первой стадии;

K_2 – константа диссоциации по второй стадии.

Так как $K_1=2,2 \cdot 10^{-10}$ и $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$, тогда водородный показатель первой точки эквивалентности будет равен 10,73 [51,54]. Рассчитывали количество золя, пошедшее на взаимодействие с известью, при рН, соответствующей первой точке эквивалентности, т.е. при рН₁, равной 10,73. Затем это значение умножали на два, так как в положении первой точки эквивалентности количество золя составляет 1/2 от общего его количества, провзаимодействовавшего с известью. При расчете учитывалась активность извести. В табл. 5.4 приведены числовые значения активности золя в зависимости от его возраста.

Дополнительно активность золя кремниевой кислоты оценивалась по изменению предела прочности при сжатии образцов известковых составов с добавкой золя в зависимости от его срока старения. Изготавливались образцы с соотношением компонентов И:П = 1:3, В/И = 2 с добавкой 2%-го золя при отношении И:З = 1:0,25, И:З = 1:0,5 и И:З = 1:1. Образцы твердели в воздушно-сухих условиях. Результаты испытаний приведены в табл. 5.5.

Т а б л и ц а 5.4

Влияние срока старения золя кремниевой кислоты
на его активность

Срок старения кремнезоля, сут	Активность золя, %
1	83,3
5	80,7
10	75,5
15	70,3
19	59,8
Стабилизированный золь	78,1
Аэросил	10,7
Аэросил прогретый	9,8

Т а б л и ц а 5.5

Значения прочности при сжатии, МПа

Время твердения, сут	Контрольный состав, $R_{\text{контр}}$	Отношение известь:золя кремниевой кислоты					
		1:0,25		1:0,5		1:1	
		$R_{\text{сж}}$	ΔR	$R_{\text{сж}}$	ΔR	$R_{\text{сж}}$	ΔR
7	0,25	<u>0,33</u>	<u>0,08</u>	<u>0,45</u>	<u>0,20</u>	<u>0,54</u>	<u>0,29</u>
		0,50	0,25	0,68	0,43	0,93	0,68
14	0,51	<u>0,55</u>	<u>0,04</u>	<u>0,68</u>	<u>0,17</u>	<u>0,85</u>	<u>0,34</u>
		0,72	0,21	0,97	0,46	1,25	0,74
28	0,85	<u>0,88</u>	<u>0,03</u>	<u>0,93</u>	<u>0,08</u>	<u>1,10</u>	<u>0,25</u>
		0,95	0,10	1,23	0,38	1,70	0,85

П р и м е ч а н и е . Над чертой указаны значения прочности при сжатии при применении золя в возрасте 15 сут, под чертой – в возрасте 1 сут.

Установлено, что применение более «старого» золя приводит к снижению прочности при сжатии. Так, при соотношении И:З = 1:1 прочность при сжатии в возрасте 28 сут при применении золя в возрасте 1 сут составляет 1,7 МПа, а при применении золя в возрасте 15 сут – 1,1 МПа.

Дополнительным подтверждением зависимости высокой активности золя служат данные расчета среднеквадратического сдвига частицы $\bar{\Delta}$.

Среднеквадратический сдвиг частицы $\bar{\Delta}$ за промежуток времени τ определяли по закону Эйнштейна – Смолуховского:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau, \quad (5.10)$$

где D – коэффициент диффузии;

τ – время, с.

Коэффициент диффузии D дисперсной частицы рассчитывали по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (5.11)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T – температура, К;

η – вязкость среды, Па·с;

r – радиус частицы, м.

Для $r = 72$ нм

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 72 \cdot 10^{-9}} = 2,98 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2 \cdot 2,98 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 7,72 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Результаты расчета показали, что за 10 с среднеквадратический сдвиг частицы с радиусом 72 нм составил $7,72 \cdot 10^{-6}$ м. Среднеквадратический сдвиг частицы с радиусом 17 нм составил $1,89 \cdot 10^{-5}$ м, что предопределяет высокую активность золя кремниевой кислоты при сроке старения 1 сут.

Таблица 5.6

Старение золя, сут	Среднеквадратический сдвиг частицы за 10 с, м
1	$1,89 \cdot 10^{-5}$
5	$1,51 \cdot 10^{-5}$
10	$7,72 \cdot 10^{-6}$
15	$5,83 \cdot 10^{-6}$
19	$5,34 \cdot 10^{-6}$

5.2.3. Стабилизация золя кремниевой кислоты

Стабилизация золя кремниевой кислоты оценивалась по показателю поверхностного потенциала и величине толщины диффузного ионного слоя.

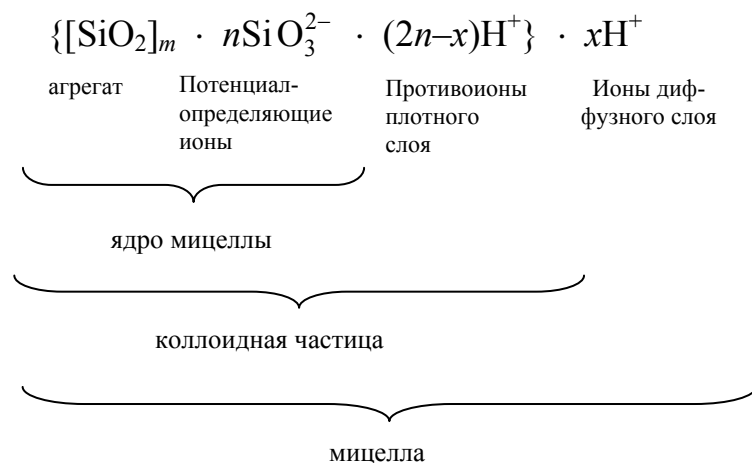
Свободная кремниевая кислота известна в виде нескольких форм: H_4SiO_4 или $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ – ортокремниевая кислота, H_2SiO_3 или $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ – метакремниевая кислота, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ или $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ – двуметакремниевая кислота (дикромниевая).

Мономолекулярные кремниевые кислоты неустойчивы и обычно конденсируются в полимерные, практически нерастворимые в воде формы. В несколько упрощенном виде их конденсацию можно представить уравнением реакции



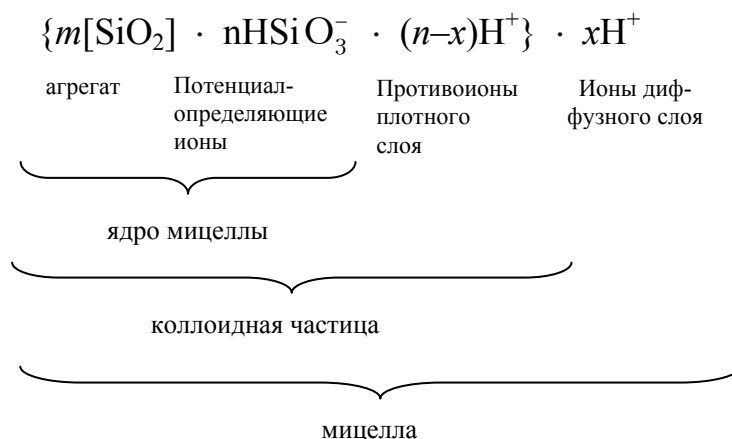
Дальнейшая полимеризация приводит к образованию различных по составу и строению поликремниевых кислот общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x > 1$. Развитие силоксанных связей и обезвоживание частиц все более приближают их к составу коллоидного агрегата $(\text{SiO}_2)_n$. Последний состоит внутри из тетраэдров $[\text{SiO}_2]^{4-}$. На поверхности он гидратирован присоединением катионов H^+ к ненасыщенному кислороду в ионе $\text{Si}-\text{O}^-$ с образованием OH .

Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной. Формулу мицеллы ионостабилизированного золя кремнекислоты можно записать следующим образом:

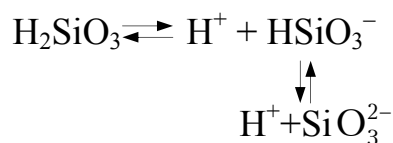


В основе мицеллы лежит нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат, состоящий из множества молекул (атомов): $[\text{SiO}_2]_m$, где m – число молекул (атомов), входящих в агрегат.

Строение мицеллы Н-золя кремниевой кислоты другие авторы условно выражают формулой:



Диссоциацию метакремниевой кислоты можно представить уравнением реакции



Константы диссоциации соответственно равны $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ и $K_2 = 1 \cdot 10^{-12}$.

Поверхность агрегата может заряжаться благодаря избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды или диссоциации молекул в поверхностном слое агрегата. В соответствии с правилом Пескова – Фаянса адсорбируются преимущественно ионы, входящие в состав агрегата либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, сообщаемые агрегату поверхностный заряд, называются «потенциалопределяющими». Заряженный агрегат составляет ядро мицеллы. Ядро золя кремниевой кислоты $[\text{SiO}_2]_m \cdot n\text{SiO}_3^{2-}$ имеет отрицательный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов $n\text{SiO}_3^{2-}$ из среды (n – число адсорбированных ионов). Заряд ядра компенсируется эквивалентным зарядом противоположно заряженных ионов – противоионов, расположенных в объеме среды. Противоионы, находящиеся непосредственно у поверхности ядра (на расстояниях, близких к диаметрам ионов), помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного притяжения поверхности. Поэтому они особо прочно связаны с ядром мицеллы и носят название «противоионов адсорбционного слоя» (их число $n - x$). Остальные проти-

воионы составляют диффузно построенную ионную оболочку и называются противоионами диффузного слоя (их число соответствует x); $n \ll m$.

Толщина адсорбционного слоя мала (< 1 нм) и постоянна. Толщина диффузного слоя λ существенно больше (может быть > 10 нм) и сильно зависит от концентрации электролитов в системе. При высоких концентрациях электролитов или при введении многозарядных ионов ионный фактор x становится большим, а толщина $\lambda = 1/x$ мала и стремится к нулю. В пределе $\lambda = 0$ частица незаряжена. В этом случае противоионы адсорбционного слоя полностью компенсируют поверхностный заряд ядра. В результате достигается так называемое «изоэлектрическое состояние», часто сопровождающееся потерей агрегативной устойчивости системы.

Коллоидные частицы SiO_2 , диспергированные в полярной жидкости (воде), несут чистые (несвязанные) заряды на своей поверхности. Ионы дисперсионной среды, имеющие заряд, противоположный заряду частицы (противоионы), притягиваются к поверхности частицы, а ионы одинакового заряда (катионы) отталкиваются от нее. Наложение этого эффекта на эффект перемешивания от теплового движения приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС), образованного заряженной поверхностью частицы и избытком противоионов относительно катионов, распределенных диффузно в дисперсионной среде. Таким образом, частица может рассматриваться как окруженная диффузной ионной атмосферой с общим зарядом, равным ее заряду, но противоположного знака. В основном два параметра количественно определяют строение ДЭС: поверхностный потенциал (определяемый по измерению поверхностной плотности заряда) и эффективная толщина (определяемая измерением расстояния от поверхности, на котором существует влияние ДЭС) [54].

Из-за наличия диффузной части электрический потенциал ДЭС зависит от расстояния x от поверхности раздела фаз. Согласно теории двойного электрического слоя межчастичное притяжение уменьшается обратно пропорционально расстоянию между частицами, в то время как кулоновское отталкивание уменьшается по экспоненциальному закону в пределах толщины диффузного слоя [55]. В гидрозолях наблюдается агрегативная устойчивость, если величина толщины диффузного слоя будет больше 10 нм [54]. Значение ζ -потенциала определяется числом противоионов в диффузном слое. Если по каким-то причинам диффузный слой сжимается, то часть ионов из него переходит за плоскость скольжения в адсорбционный слой. Чем меньше толщина диффузного слоя, тем меньше электрокинетический потенциал.

Так как при сближении двух мицелл сначала взаимодействуют ионы диффузных слоев, определяли толщину диффузного слоя.

Толщину диффузного ионного слоя рассчитывали по уравнению

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}}, \quad (5.12)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

I – ионная сила раствора,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2; \quad (5.13)$$

здесь c_i – концентрация иона в растворе, моль/м³;

z_i – заряд иона электролита.

Концентрация кремниевой кислоты в золе равна 2 % или 0,26 моль/л. Константа диссоциации кремниевой кислоты по первой стадии $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ [7], тогда степень диссоциации будет равна:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_1}{c}} = \sqrt{\frac{2,2 \cdot 10^{-10}}{0,26}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ или } 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

Отсюда следует, что продиссоциирует $0,26 \cdot 2,9 \cdot 10^{-5} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л H_2SiO_3 . Тогда концентрация ионов H^+ и ионов HSiO^- будет равна $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2) = \frac{1}{2} (7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 1^2 + 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 1^2) = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

или $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³.

Результаты расчета показывают, что величина толщины диффузного слоя больше 10 нм при сроке старения до 15 сут; следовательно, золь кремниевой кислоты может существовать без нарушения агрегативной устойчивости.

ζ -потенциал использовался в исследованиях устойчивости золя кремниевой кислоты и рассчитывался исходя из результатов электрокинетических измерений, которые были получены при исследовании электрофореза – движения заряженных частиц в электрическом поле.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) определялся в зависимости от срока старения кремнезоля (табл. 5.7). Полученное значение ζ -потенциала свидетельствует о устойчивости золя. Золь устойчив при величине ζ -потенциала $>0,03$ В.

Т а б л и ц а 5.7

Влияние срока старения золя кремниевой кислоты на электрокинетический потенциал и толщину диффузного ионного слоя

Старение золя, сут	Толщина диффузного ионного слоя, нм	Электрокинетический потенциал, В
1	29,5	(-)0,103
5	20,7	(-)0,074
10	15,6	(-)0,053
15	11,2	(-)0,030
19	6,5	(-)0,020

Золь кремниевой кислоты стабилен в возрасте до 15 сут. Электрокинетический потенциал составляет 0,03–0,103 В. В дальнейшем наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала.

Образование дисперсных систем сопровождается увеличением свободной энергии системы. Следовательно, дисперсная система является принципиально термодинамически неустойчивой, т.е. рано или поздно должна самопроизвольно разрушиться. Поэтому речь может идти только об относительной термодинамической устойчивости дисперсных систем. Относительная устойчивость – это способность системы в течение определенного времени сохранять неизменной свою структуру, т.е. размеры частиц и их равномерное распределение в объеме системы [56].

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей от коагулирующего действия электролитов применяются высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, растворимые в воде. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных пленок и связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и со структурно-механическими свойствами поверхностных слоев.

При проведении исследований изучалась стабилизация золя кремниевой кислоты следующими полимерными добавками (желатин, поливиниловый спирт ПВС и катионитовый сополимер акриламида К-280). Технические характеристики катионитового сополимера акриламида К-280 приведены в табл. 5.8.

Т а б л и ц а 5.8

Свойства катионитового сополимера акриламида К-280

Свойства	Технические данные
Плотность заряда	Очень высокая
Плотность, кг/м ³	1020–1060
Прибл. вязкость по Брукфильду, сПз	50–100
рН	4,0–7,0
Концентрация активного вещества, %	19–21
Стабильность, мес.	24
Температура хранения, °С	0–50
Температура замерзания, °С	–3

Порог быстрой коагуляции находили турбидиметрическим методом по объему электролита V_k , при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения. Значение порога коагуляции c_k рассчитывали по формуле

$$c_k = \frac{c_{эл} V_k}{V}, \quad (5.14)$$

где $c_{эл}$ – концентрация введенного электролита, моль/л;

V – объем золя, мл;

V_k – объем электролита, мл.

В качестве коагулирующего электролита золя кремниевой кислоты использовали раствор сульфата алюминия. Выбранный вид электролита обусловлен следующим. Известковые составы характеризуются повышенными деформациями усадки-набухания, что предопределяет их низкую трещиностойкость. Для уменьшения деформаций было предложено вводить в рецептуру расширяющую добавку – сульфат алюминия. Электролит вводили в форме 5%-й концентрации. В пробирки наливали по 5 мл золя, воду и электролит, изменяя соотношение воды и электролита, общий объем проб оставался одинаковым. Электролит вводили в каждую пробу золя за 2–4 мин непосредственно перед измерением ее оптической плотности. Измеряли оптическую плотность золя в каждой пробе с помощью фотоэлектроколориметра с применением светофильтра № 9. Строили график зависимости $D = f(V_{эл})$ для $Al_2(SO_4)_3$, по нему находили пороговый объем электролита V_k , вызывающий быструю коагуляцию золя, и по формуле (5.14) рассчитывали значение c_k . Результаты исследований приведены на рис. 5.7.

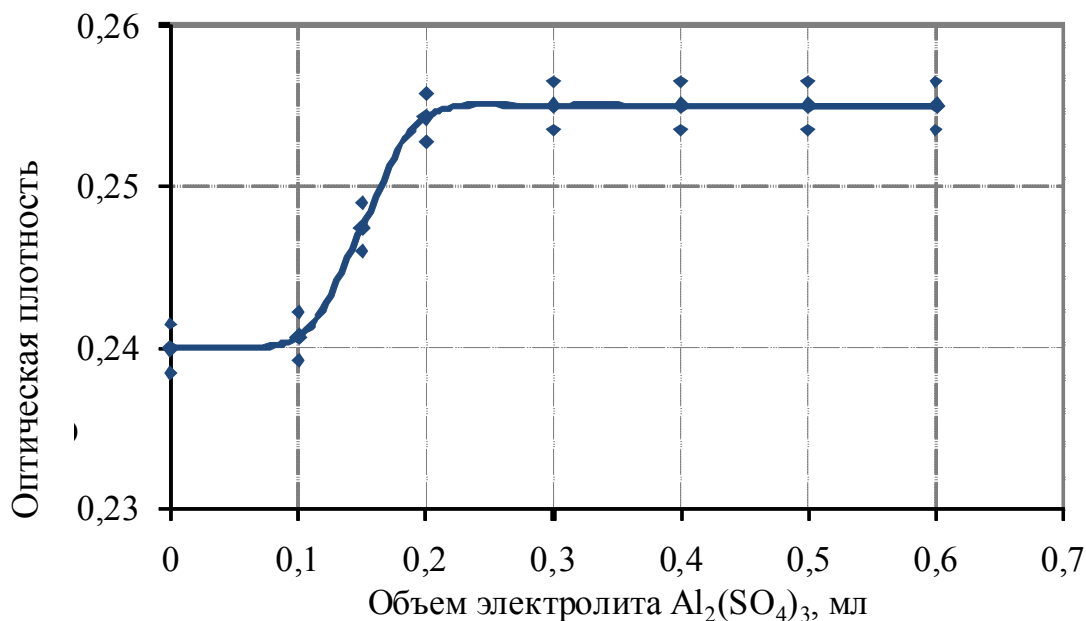


Рис.5.7. Зависимость оптической плотности от объема электролита-коагулятора

Анализ данных, приведенных на рис. 5.7, свидетельствует о том, что количество электролита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, вызывающего коагуляцию золя, составляет $c_k = 0,006$ моль/л.

В результате эксперимента установлено, что эффективными стабилизаторами для золя кремниевой кислоты являются желатин, поливиниловый спирт (ПВС) и катионитовый сополимер акриламида К-280 (рис.5.8).

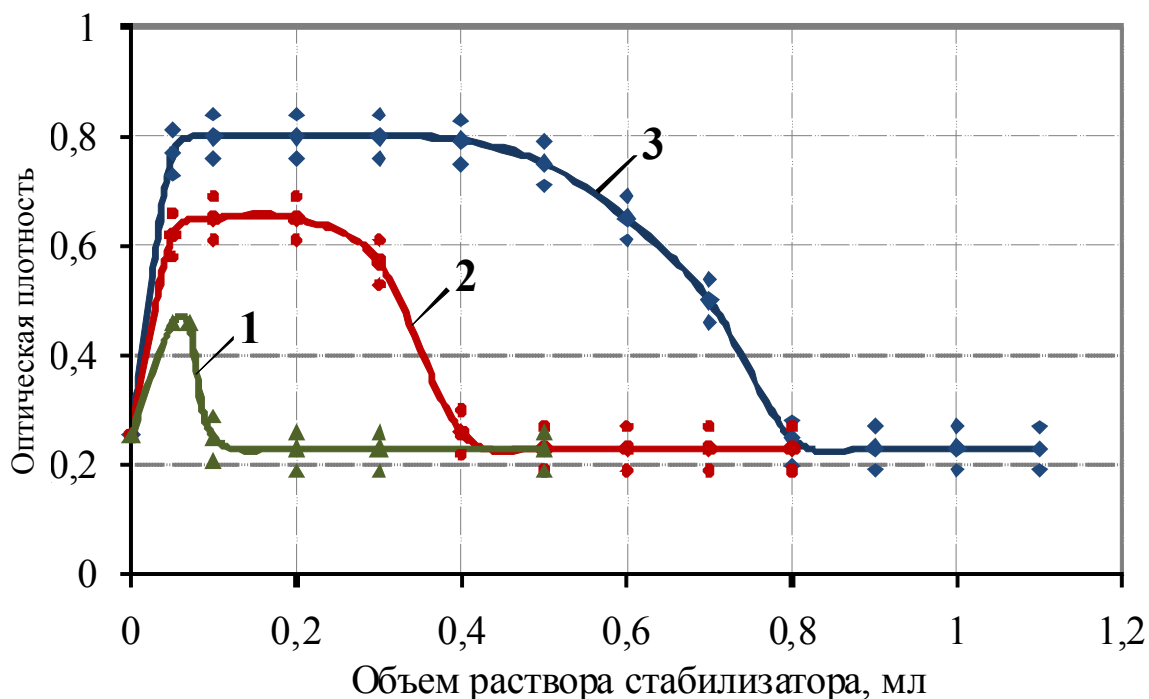


Рис. 5.8. Зависимость оптической плотности от объема стабилизатора: 1 – ПВС; 2 – желатин; 3 – катионитовый сополимер акриламида К-280

Защитная способность раствора стабилизатора относительно выбранного золя характеризуется защитным числом S – количеством вещества, требуемым для стабилизации единицы объема золя. Защитное число S (г/л золя) вычисляли по уравнению [54]:

$$S = \frac{c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{защ}}}{V}, \quad (5.15)$$

где $c_{\text{ст}}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/л;

$V_{\text{защ}}$ – объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл;

V – объем золя, мл.

Определяли защитное число стабилизатора относительно золя кремниевой кислоты. Концентрация раствора желатина составляла 5 %, ПВС – 2 %, катионитового сополимера акриламида К-280 – 8 %. Для этого готовили пробы, наливая в пробирки золь, воду, раствор стабилизатора и электролита. Объем раствора электролита равнялся V_k . Изменялось соотно-

шение воды и раствора стабилизатора, общий объем проб оставался одинаковым. Электролит-коагулятор добавляли через 10–15 мин после введения стабилизатора для его адсорбции на частицах золя. Оптическую плотность золя измеряли через 3–5 мин после введения электролита. Строили график зависимости $D = f(V_{ст})$ для каждого стабилизатора и результаты наблюдения записывали в табл. 5.9 следующими условными обозначениями:

Отсутствие коагуляции	–
Слабое помутнение (изменение цвета)	+
Сильное помутнение	++
Выпадение осадка	+++

Находили объем раствора стабилизатора $V_{заш}$, необходимый для предотвращения коагуляции золя, и по формуле (5.15) рассчитывали значения защитного числа S .

Значения $V_{заш}$ соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем V_k электролита, при котором на кривой зависимости $D = f(V_{ст})$ появляется нижний горизонтальный участок (см. рис. 1.8). Результаты расчета и эксперимента показали, что защитное число желатина $S = 4,0$ г/л золя, поливинилового спирта $S = 0,4$ г/л золя, катионитового сополимера акриламида К-280 $S = 12,8$ г/л золя.

Установлены размеры частиц стабилизированного золя кремниевой кислоты, рассчитанные по уравнению Геллера и составляющие при сроке старения 1 сут: золь + желатин $r = 64$ нм, золь + ПВС – 52 нм, золь + катионитовый сополимер акриламида К-280 – 78 нм.

Т а б л и ц а 5.9

Экспериментальные данные определения стабилизаторов кремнезоля

Объем раствора стабилизатора, % от массы золя	Эффект стабилизации	Объем раствора стабилизатора, % от массы золя	Эффект стабилизации
Поливиниловый спирт		Катионитовый сополимер акриламида К-280	
1	++	2	+++
1,5	+	4	+++
2	–	6	+++
4	–	8	+++
6	–	10	++
Желатин		12	++
1	+++	14	+
2	+++	16	–
4	+++	18	–
6	++	20	–
7	+		
8	–		
10	–		
12	–		
14	–		

5.3. Закономерности структурообразования известковых композиций с зольсодержащей добавкой

5.3.1. Закономерности формирования структуры известковых композиций с зольсодержащей добавкой

Разработка рецептуры известковых отделочных составов проводилась по двум направлениям: создание декоративного штукатурного и красочного составов.

При разработке рецептуры декоративного штукатурного состава учитывались рекомендации национальных и международных нормативных документов. В положениях нормативного документа «Свод правил по проектированию и строительству. Приготовление и применение растворов строительных. СП 82-101-98» [216] в таблице 16 приведены рекомендации по составу штукатурного обрызга, грунта и отделочного слоя для наружной штукатурки стен, цоколей, карнизов и других элементов, подвергающихся систематическому увлажнению, а также для внутренней штукатурки в помещениях с относительной влажностью воздуха выше 60 %, а в таблице 17 – рекомендации по составу наружной штукатурки стен, не подверженных систематическому увлажнению, и внутренней штукатурки для помещений с относительной влажностью воздуха до 60 %.

Мировая практика проведения штукатурных работ основывается на следующем подходе к обоснованию состава отдельных штукатурных слоев. В основе подхода лежит так называемое штукатурное правило, иногда именуемое даже штукатурным законом [217]. Согласно этому правилу прочность штукатурных слоев должна снижаться в направлении от основания к наружной поверхности штукатурного покрытия, то есть состав для обрызга должен быть самым прочным и содержать наибольшее количество вяжущего вещества, и соответственно содержание вяжущего должно прогрессивно уменьшаться в составах для грунта и для слоя накрывки. Прочность состава для обрызга должна быть равной или несколько более низкой по сравнению с прочностью покрываемой обрызгом основы.

Превышение раствором для обрызга прочности основания может явиться причиной разрушения контактных зон между слоем обрызга и основанием (и, равным образом, любых других контактных зон, например, между слоем обрызга и слоем грунта или между слоем грунта и отделочным слоем) вследствие появления в ней напряжений, обусловленных деформациями усадки.

В DIN 18550 часть 2 все рекомендуемые к применению составы штукатурных растворов (за исключением гипсовых и ангидритовых) характеризуются соотношением вяжущее: песок от 3–3,5 до 4,0–4,5. Аналогичные рекомендации дает стандарт Великобритании BS4887. Соотношение

вяжущее:заполнитель является определяющим для прочности искусственного камня, образующегося в результате твердения вяжущего вещества. Минимальная прочность при сжатии таких штукатурных цементных растворов согласно DIN 18550 должна быть не менее 10 МПа. Такую прочность имеют растворы с соотношением цемент:песок 1:3. К штукатурным растворам на воздушной извести требований в отношении прочности при сжатии не предъявляется. Растворы на основе гидравлической и высокогидравлической извести должны иметь минимальный предел прочности при сжатии, соответственно – 1,0 и 2,5 МПа.

Для приготовления известковых отделочных составов с целью расширения цветовой гаммы нами предлагается вводить в их рецептуру суглинков Нижнеаблязовского месторождения (Кузнецкий район Пензенской области).

По данным Комитета РФ по геологии и использованию недр, балансовые запасы суглинка по кат. А+В составляют 82 тыс. т. Мощность полезной толщи 1–7 м, средняя протяженность 120–140 м, ширина 70–90 м.

Наполнитель представляет собой суглинок красно-коричневого цвета, гранулометрический состав которого, определенный по методу Рутковского, приведен в табл. 5.10. Средний диаметр частиц суглинка $17,2 \cdot 10^{-6}$ м, удельная поверхность $S_{уд}=132$ м²/кг. Химический состав песка следующий, масс. %: SiO₂ – 89,34–95,48; Al₂O₃ – 2,45–5,06; Fe₂O₃ – 0,31–4,7; п.п.п. – 0,32–1,10. Содержание пигмента в песке 97 кг/м³. Запасы охристых песков по месторождению подсчитаны по категории А₂ в количестве 80 тыс.м³ или 106.4 тыс.т. Средняя плотность породы колеблется от 1,271 до 1,379 г/см³. Содержание водорастворимых солей в породах незначительное; количество их колеблется от следов до 2,81 %. Содержание окислов железа в обогащенной породе составляет 15,59–21,98 %. Количество обогащенной породы, выделенной из минерального сырья в результате мокрого обогащения, колеблется от 1,56 до 16,37 %.

Т а б л и ц а 5.10

Гранулометрический состав наполнителя

Содержание фракций, % (по объему)		
Песчаная 1–0,05 мм	Пылеватая 0,05–0,005 мм	Глинистая менее 0,005 мм
77	12,33	10,67

При разработке рецептуры известковых составов соотношение компонентов известь:песок (И:П) варьировалось от 2 до 4. При подборе рецептуры мастичного красочного состава испытывались образцы, приготовленные на молотом суглинке с удельной поверхностью $S_{уд} = 507$ м²/кг, а при подборе рецептуры декоративной штукатурки – на песке фракции 0,314–0,14 мм. Образцы-кубы изготавливали из известково-песчаной смеси

соответственно с В/И = 2 и 1,2. Для сравнения применялся песок фракции 0,314–0,14 мм Ухтинского месторождения. В качестве вяжущего использовали гашеную известь (пушонка) активностью 71–76 %, истинной плотностью 2230 кг/м³, насыпной плотностью 280 кг/м³, с удельной поверхностью ($S_{уд}$) 559 м²/кг.

В табл. 5.11 приведены значения прочности при сжатии композиций в зависимости от известково-песчаного соотношения.

Т а б л и ц а 5.11

Прочность при сжатии в зависимости от соотношения
известь:песок

Соотношение компонентов		Прочность при сжатии в возрасте 28 сут, МПа
Соотношение И:П (фракция песка) 0,314–0,14 мм, В/И=1,2	1:2	0,51 ± 0,033
	1:3	0,69 ± 0,044
	1:4	0,81 ± 0,052
Ухтинский песок (фракция песка 0,314–0,14 мм), В/И=1,2, соотношение И:П = 1:3		0,49 ± 0,031
Молотый песок $S_{уд} = 507$ м ² /кг, В/И=2, соотношение И:П = 1:2		0,76 ± 0,049
То же, И:П = 1:3		0,85 ± 0,054
То же, И:П = 1:4		0,95 ± 0,061

П р и м е ч а н и е . Значения доверительного интервала для значений прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

Анализ полученных экспериментальных данных (см. табл. 5.11) свидетельствует о том, что известковые составы с применением песка фракции 0,314–0,14 мм обладают невысокой прочностью, составляющей в возрасте 28 сут $R_{сж} = 0,51–0,81$ МПа. Прочность образцов на основе состава с применением молотого суглинка с соотношением И:Н = 1:(2-4) $R_{сж} = 0,76–0,95$ МПа.

Составы на основе песка Нижнеаблязовского месторождения по сравнению с песком Ухтинского месторождения обладают более высокой прочностью. Так, прочность известковых составов с соотношением И:П = 1:3 с наполнителем Нижнеаблязовского месторождения составляет 0,69 МПа, а на основе песка Ухтинского месторождения – 0,49 МПа. На наш взгляд, более высокая прочность известковых композиций на основе Нижнеаблязовского суглинка обусловлена его более высокой активностью.

Для определения активности суглинка был использован ускоренный метод определения активности кислых минеральных добавок осадочного происхождения, т.е. по растворимости добавок в 20%-м растворе КОН [17]. Для проведения испытаний были отобраны три пробы:

1) измельченный суглинок Нижнеаблязовского месторождения удельной поверхности $S_{уд} = 507$ м²/кг;

- 2) фракция 0,314–0,14 мм песка Нижнеаблязовского месторождения;
- 3) фракция 0,314–0,14 мм песка Ухтинского месторождения.

Установлено, что измельченный суглинок Нижнеаблязовского месторождения обладает более высокой активностью, составляющей $A_1=180$ мг СаО на 1 г добавки, в то время как активность цветного песка Нижнеаблязовского месторождения фракции 0,314–0,14 мм составила $A_2=130$ мг СаО на 1 г добавки и активность песка Ухтинского месторождения фракции 0,314–0,14 мм – $A_3=100$ мг СаО на 1г добавки.

Учитывая низкую прочность известковых составов, при разработке рецептуры применяли добавку – золь кремниевой кислоты.

Для изучения закономерностей формирования структуры и свойств отделочных составов и покрытий на их основе были исследованы образцы с различным соотношением известь:золь (И:З). Полученный 2%-й и 4%-й золь кремниевой кислоты вводили вместе с водой затворения в растворную смесь, соотношение известь:золь составляло 1:0,25, 1:0,5; 1:1 и 1:1,5. Состав И:Н = 1:3, В/И=2, молотый суглинок $S_{уд} = 507$ м²/кг.

Для сравнения были исследованы также составы с добавками аэросила 150, опоки и микроволластонита. Результаты исследований приведены в табл. 5.12–5.13 и на рис.5.9.

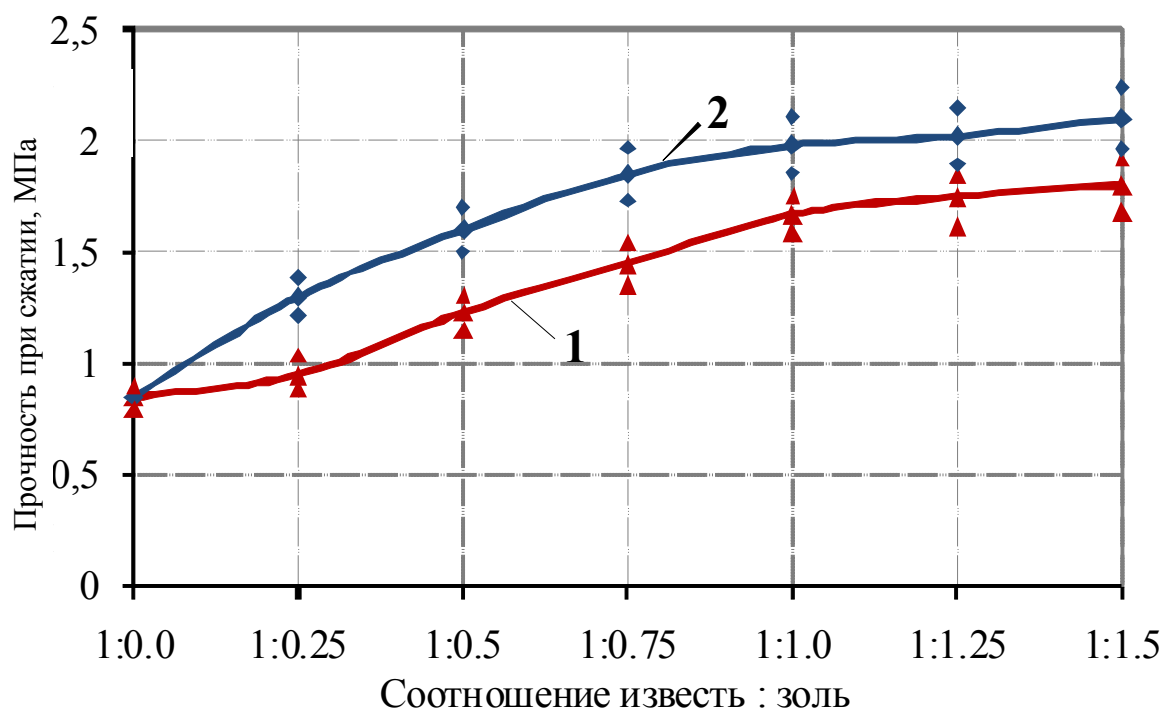


Рис. 5.9. Влияние соотношения известь:золь на прочность при сжатии известковых составов:
1 – 2%-й золь кремниевой кислоты; 2 – 4%-й золь кремниевой кислоты

Анализ данных, приведенных на рис. 5.9, свидетельствует о том, что введение добавки золя кремниевой кислоты способствует повышению прочности при сжатии известковых растворов. Так, прочность при сжатии раствора при введении 2%-го золя кремниевой кислоты при соотношении И:З=1:1 в возрасте 28 сут твердения составляет $R_{сж} = 1,7$ МПа, а контрольного (без добавки золя) – 0,85 МПа. Повышение концентрации золя вызывает больший прирост прочности. При введении в рецептуру 4%-го золя при соотношении И:З=1:1 прочность при сжатии составляет $R_{сж} = 1,98$ МПа. Дальнейшее увеличение содержания золя кремниевой кислоты в рецептуре известковых отделочных покрытий при соотношениях И:З=1:1,25 и И:З=1:1,5 вызывает незначительный прирост прочности. Установлено, что по комплексу физико-механических свойств оптимальным является соотношение известь:золь = 1:1 при использования 2%-го золя. Применение двухпроцентного золя кремниевой кислоты обусловлено его жизнеспособностью, хотя 4%-й золь дает большее увеличение прочности.

При изучении кинетики твердения известковых композиций установлено, что эффективность действия золя наблюдается и в раннем возрасте твердения. Так, прочность при сжатии состава с соотношением компонентов И:Н=1:3, В/И=2 с добавкой 2%-го золя кремниевой кислоты при отношении И:З=1:0,5 в возрасте 7 сут составила $R_{сж} = 0,68$ МПа и в возрасте 28 сут $R_{сж} = 1,23$ МПа, в то время как у контрольного состава – соответственно $R_{сж} = 0,25$ МПа и $R_{сж} = 0,85$ МПа (табл. 5.12).

Т а б л и ц а 5.12

Влияние добавок на прочность при сжатии известковых составов

Время твердения, сут	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа				
	Контрольный состав (И:Н = 1:3, В/И=2)	Отношение известь:золь кремниевой кислоты			Добавка аэросила 150, 1 % от массы извести
		1:0,25	1:0,5	1:1	
7	0,25	<u>0,33</u> 0,50	<u>0,45</u> 0,68	<u>0,54</u> 0,93	0,29
14	0,51	<u>0,55</u> 0,72	<u>0,68</u> 0,97	<u>0,85</u> 1,25	0,58
28	0,85	<u>0,88</u> 0,95	<u>0,93</u> 1,23	<u>1,10</u> 1,70	0,94

П р и м е ч а н и е . Над чертой указаны значения прочности при сжатии, если применяется золь в возрасте 15 сут, под чертой – в возрасте 1 сут.

Увеличение срока старения золя кремниевой кислоты до 15 сут, способствующего снижению его активности, вызывает меньшее повышение прочности при сжатии в возрасте 28 сут воздушно-сухого твердения, составляющее при отношении И:З=1:1 29 % по сравнению со 100 % при

сроке старения золя 1 сут (см. табл. 5.12). Введение добавки аэросила 150 способствует повышению прочности при сжатии всего лишь на 11 % по сравнению с контрольным составом в возрасте 28 сут твердения.

В табл. 5.13 приведены значения прочности известковых композиций с добавкой опоки. Установлено, что более эффективным оказывается действие золя кремниевой кислоты. Так, прочность при сжатии составов с соотношением компонентов И:П = 1:4 (фракция песка 0,314–0,14 мм), В/И = 1,2 с добавкой опоки в возрасте 28 сут твердения составляет 1,12 МПа, с золом – 1,54 МПа, контрольного состава – 0,81 МПа.

Т а б л и ц а 5.13

Влияние добавок на прочность при сжатии известковых составов

Время твердения, сут	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа		
	Контрольный состав (И:П = 1:4, В/И = 1,2)	2%-й золь кремниевой кислоты И:З = 1:1	Добавка опоки, 2% от массы извести
7	0,32	0,59	0,49
14	0,50	0,97	0,74
28	0,81	1,54	1,12

В табл. 5.14 приведены числовые значения прочности известковых композиций с добавкой волластонита, подтверждающие незначительное повышение прочности при введении в рецептуру волластонита. Однако наличие в отделочном составе волластонита способствует повышению его трещиностойкости. При визуальном осмотре состояния поверхности отделочных слоев на бетонной подложке установлено, что на поверхности отделочных слоев на основе контрольного состава наблюдаются трещины, а на образцах на основе составов с добавкой микроволластонита и с добавкой микроволластонита + золя кремниевой кислоты наличие трещин не зафиксировано.

Т а б л и ц а 5.14

Влияние добавок на прочность при сжатии известковых составов, МПа

Состав	Прочность при сжатии в возрасте 28 сут, МПа
Контрольный состав (И:П=1:3, молотый суглинок $S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$, В/И=2)	0,85
То же, добавка микроволластонита 1% от массы извести	1,00
То же, добавка микроволластонита 1% + золь кремниевой кислоты (И:З = 1:1)	1,96

С целью уменьшения деформаций набухания и ускорения процесса отверждения известковых составов предлагается вводить в рецептуру смеси добавку сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ в количестве, составляющем

значение порога коагуляции $c_k = 0,006$ моль/л или 4–4,5 % от массы 2%-го золя кремниевой кислоты (или 4–4,5 % от массы извести).

В табл. 5.15 приведены значения прочности при сжатии известковых составов при введении добавки сульфата алюминия.

Т а б л и ц а 5.15

Влияние добавок на прочность при сжатии известковых составов, МПа

№ состава	Состав	Прочность при сжатии в возрасте 28 сут $R_{сж}$, МПа
1	Контрольный состав (И:П = 1:4 (фракция песка 0,314–0,14 мм), В/И = 1,2)	$0,81 \pm 0,052^{**}$
2	То же, добавка золя кремниевой кислоты (И:З=1:1)	$1,54 \pm 0,099$
3	То же, добавка стабилизированного золя кремниевой кислоты *	$1,45 \pm 0,093$
4	То же, комплексная модифицирующая добавка – стабилизированный золь кремниевой кислоты * + $Al_2(SO_4)_3$	$1,68 \pm 0,108$

П р и м е ч а н и е . * Для стабилизации золя применяли поливиниловый спирт.

**Значение доверительного интервала для значений прочности при сжатии указаны с надежностью 0,95.

Анализ экспериментальных данных показывает, что стабилизированный золь обладает меньшей активностью взаимодействия с известью (см. табл. 5.15). Значение прочности при сжатии в возрасте 28 сут воздушно-сухого твердения при введении в рецептуру стабилизированного золя составляет $R = 1,45$ МПа, а нестабилизированного – 1,54 МПа. При введении добавки $Al_2(SO_4)_3$ и стабилизированного золя при соотношении И:З=1:1 прочность $R=1,68$ МПа, т.е. увеличение прочности по сравнению с контрольным образцом составляет 107 %.

Для исследования твердофазовых реакций, происходящих в процессе структурообразования известковых отделочных композиций, были применены качественный рентгеноструктурный и термодинамический анализы возможных реакций.

Для анализа продуктов твердения образцов составов, представленных в табл. 5.15, был проведен рентгенофазовый анализ. На дифрактометре марки Thermo Scientific модели ARL X'TRA были сняты рентгенограммы в интервале брегговских углов $2\theta = 4-80^\circ$, показанные на рис. 5.10–5.11.

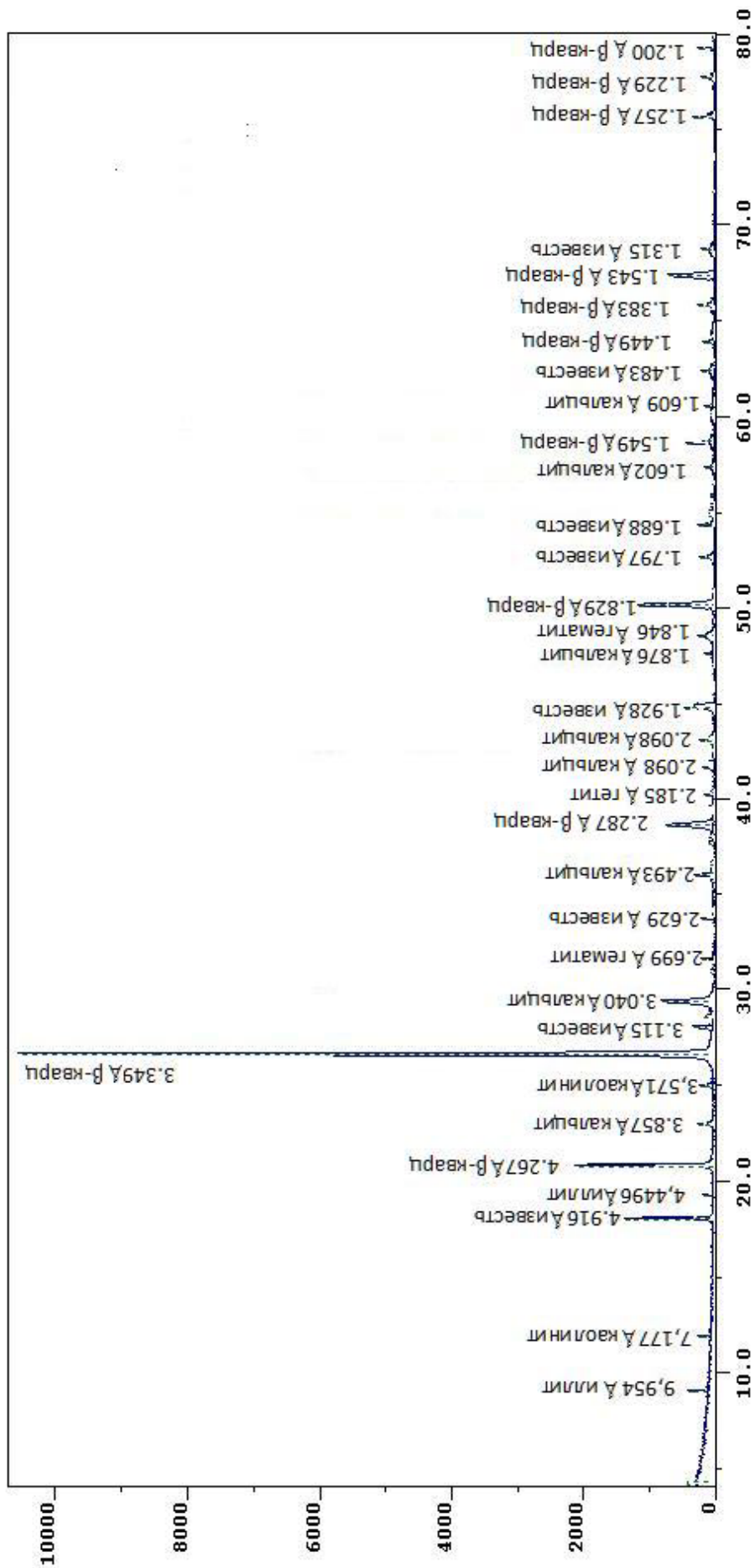


Рис. 5.10. Рентгенограмма известкового контрольного состава (без добавок)

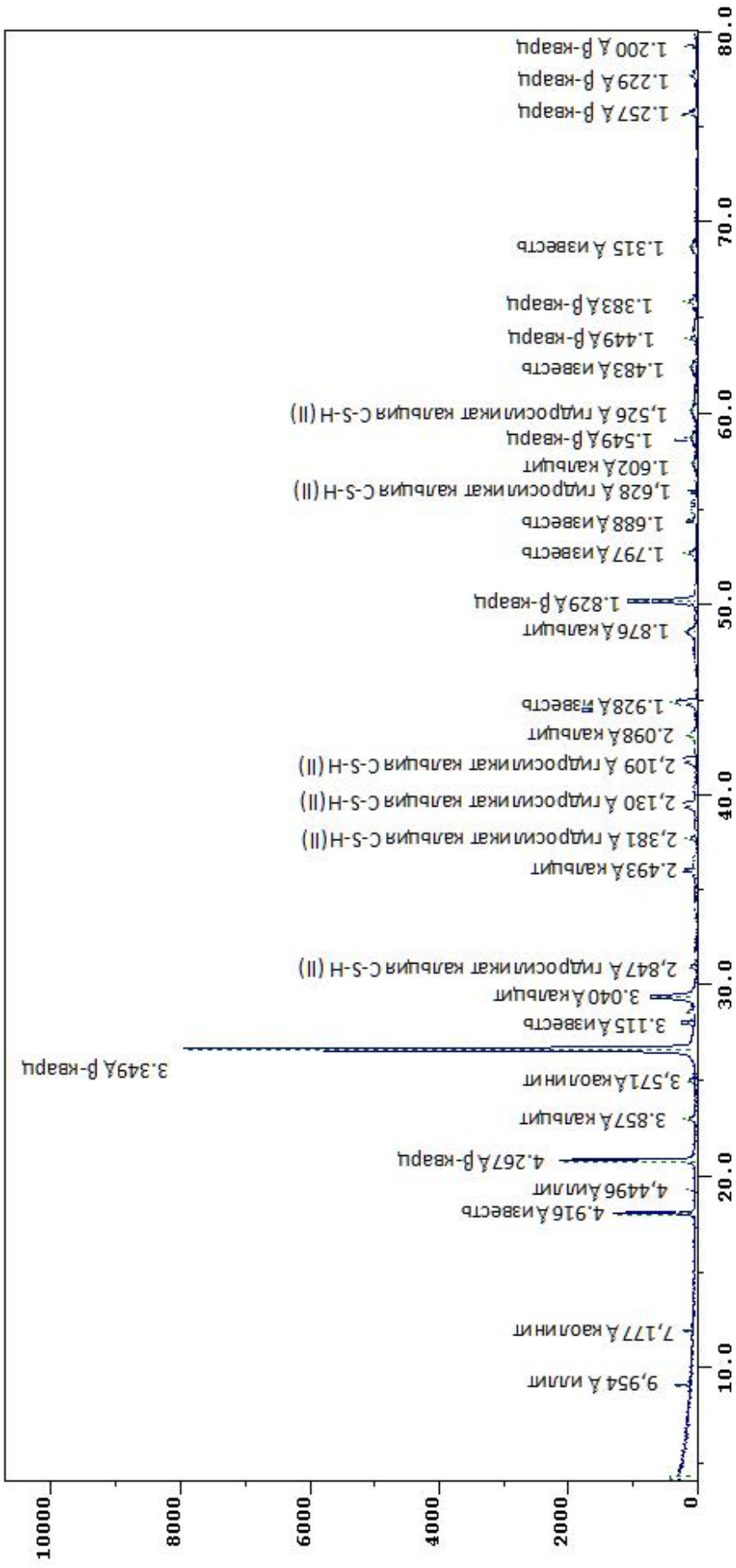


Рис. 5.11. Рентгенограмма известкового состава с добавкой золя кремниевой кислоты

Как следует из рентгенограммы образца известково-песчаного состава №1 (нумерация соответствует табл. 5.15), на содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ указывают пики с межплоскостными расстояниями 4.916 Å, 3.115 Å, 2.629 Å, 1.928 Å, 1.797 Å, 1.688 Å, 1.556 Å, 1.483 Å, 1.419 Å; пики, характерные для кальцита, образующегося в результате карбонизации: 3.857 Å, 3.040 Å, 2.493 Å, 2.098 Å, 1.913 Å, 1.876 Å, 1.622 Å, 1.608 Å, 1.602 Å, 1.529 Å. Выявлены пики при 4.267 Å, 3.349 Å, 1.829 Å, 1.549 Å, 1.543 Å, 1.449 Å, 1.383 Å, принадлежащие β-кварцу. Идентифицируются линии, соответствующие каолиниту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 7.177 Å, 4.491 Å, 3.571 Å, 2.567 Å, 2.343 Å, 1.981 Å [69].

Гидролюда, гетит, гематит присутствуют в небольших количествах, очевидно, как примесь к суглинку: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гидролюда типа иллита с $d = [10.5; 9.5; 5.0; 4.50; 3.50; 3.34; 3.095; 2.86- 2.88; 2.56- 2.57; 1.49- 1.505]$ Å; α- Fe_2O_3 – гематит с $d = [2.69- 2.71; 2.50- 2.51; 1.69; 1.84; 1.48; 1.451- 1.454;]$ Å; $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $d = [4.16- 4.18; 2.45- 2.46; 2.69- 2.70; 1.720; 2.18- 2.19; 1.56- 1.55; 1.455]$ Å.

Анализ рентгенограмм образца (см. рис 5.11) с добавкой золя кремниевой кислоты (состав №2) показал, что присутствуют минералы, характерные для состава №1, однако появляются линии гидросиликата кальция C–S–H (II) с $d = 2.847 \text{ Å}, 2.381 \text{ Å}, 2.130 \text{ Å}, 2.109 \text{ Å}, 1.628 \text{ Å}, 1.526 \text{ Å}$, свидетельствующие о взаимодействии извести с золем кремниевой кислоты при обычной температуре [69]. Интенсивность пиков, указывающих на содержание извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, снижается по сравнению с контрольным составом.

Распределение CaO и H_2O в твердом растворе C–H–S (II) статистическое, случайное. CaO и H_2O не занимают определенных позиций в кристаллической решетке. Хаотичность в распределении CaO и H_2O в твердом растворе C–H–S (II) делает его неравновесной структурой. Вследствие чего это малое количество способно связать воедино наполнитель и известь.

Все пробы содержат кристаллическую и аморфную фазы. В пробе контрольного состава (без добавок) присутствуют две фазы – аморфная и кристаллическая с соотношением фаз 28 % и 72 %. В присутствии добавки золя кремниевой кислоты и комплексной модифицирующей добавки наблюдаются уменьшение аморфной фазы и возрастание кристаллической, составляющее соответственно 27 и 73 %, 24 и 76%.

Термодинамический анализ возможных твердофазовых изобарно-изотермических реакций был проведен в соответствии со вторым началом термодинамики, который устанавливает связь между тепловым эффектом

химически необратимого процесса и работой соответствующего необратимого процесса и определяется уравнением Гиббса – Гельмгольца [21]:

$$\Delta G = \Delta H_p + T \cdot \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (5.16)$$

где ΔG – энергия Гиббса;

ΔH_p – энтальпия процесса;

T – температура, К.

Учитывая, что структурообразование исследуемой системы протекает при температуре (293 К), близкой к стандартной (298 К), тепловой эффект реакции и изменение энергии Гиббса определяли только при стандартном состоянии и рассчитывали как разность сумм соответствующих показателей продуктов реакции и исходных веществ. Результаты расчетов термодинамических параметров представлены в табл. 5.16.

Результаты расчетов свидетельствуют о вероятности протекания реакций в прямом направлении (отрицательные значения ΔH_{298}^0).

Большие числовые значения ΔG_{298}^0 , найденные для реакций образования $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 позволяют с достаточной вероятностью говорить о возможности протекания этих реакций не только при стандартной температуре (25 °С), но и при других температурах.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что возможность образования гидроалюмината кальция ΔH_{298}^0 составляет –866,9 кДж/моль. Однако на рентгенограмме не идентифицированы линии, характерные для гидроалюмината кальция; очевидно, это вызвано очень малым количеством образовавшихся гидроалюминатов.

В продолжение дальнейших исследований для оценки физико-химического взаимодействия извести с золом кремниевой кислоты были оценены работа адгезии золя к извести и теплота смачивания.

Значения работы жидкости к извести рассчитывали по формуле

$$A = \sigma (1 - \cos \theta). \quad (5.17)$$

Определение **поверхностного натяжения** проводили методом счета капель (сталагмометрический метод).

В качестве эталонной жидкости использовали дистиллированную воду с плотностью $\rho_m^{20^\circ\text{C}} = 0,9982 \text{ г/см}^3$ и поверхностным натяжением $\sigma^{20^\circ\text{C}} = 72,8 \text{ мН/м}$.

Измерение смачивающей способности золя кремниевой кислоты производили по углу смачивания (краевой угол θ). Краевой угол смачивания определяли микроскопическим методом.

Таблица 5.16

Термодинамические параметры изобарно-изотермических твердофазовых реакций при структурообразовании известковых отделочных композиций

Но- мер реак- ции	Формула соединения	Теплота образования ΔH_{298}^0 , кДж/моль (ккал/моль)	Энергия Гиббса образования ΔG_{298}^0 , кДж/моль (ккал/моль)	Реакции
1	CaCO_3	-112,7 (-26,9)	-75,0 (-17,9)	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	-1461,1 (-348,7)	-1381,9 (-329,8)	$2\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 1,66 \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-64,5 (-15,4)	-30,6 (-7,3)	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-499,9 (-119,3)	-458,0 (-109,3)	$3\text{Ca(OH)}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} =$ $= 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al(OH)}_3$
5	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-866,9 (-206,9)	-	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Установлено, что краевой угол смачивания известковой подложки зо-лем кремниевой кислоты составляет 58° , а водой – 53° , величина поверх-ностного натяжения золя практически не отличается от значения поверх-ностного натяжения воды и составляет $0,0698 \text{ Дж/м}^2$. Результаты расчета показывают, что работа адгезии воды к извести составляет $0,0289 \text{ Дж/м}^2$, а золя кремниевой кислоты – $0,0328 \text{ Дж/м}^2$, что обуславливает лучшие усло-вия взаимодействия золя с известью.

Для определения теплоты смачивания применялся сосуд Дьюара. Количество теплоты рассчитывалось по формуле

$$Q = \frac{c\Delta t m_n}{m}, \quad (5.18)$$

где c – удельная теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$;

Δt – изменение температуры, $^\circ$;

m_n – масса навески, кг ;

m – масса извести, кг .

Результаты расчета показали, что количество удельной теплоты Q , вы-делившейся при смачивании извести зо-лем кремниевой кислоты, составило $15,0 \text{ кДж/кг}$, а при смачивании извести водой – $10,6 \text{ кДж/кг}$.

Более высокие значения теплоты смачивания, на наш взгляд, обуслов-лены дополнительно выделившейся теплотой вследствие взаимодействия извести с зо-лем.

При оценке структуры декоративных штукатурных покрытий устано-влено, что контрольный состав характеризуется большей пористостью, причем поры более крупных размеров ($0,25\text{--}0,43 \text{ мм}$). Состав с зо-лем крем-ниевой кислоты имеет более монолитную структуру с порами размером $0,10\text{--}0,21 \text{ мм}$ (рис.5.12).

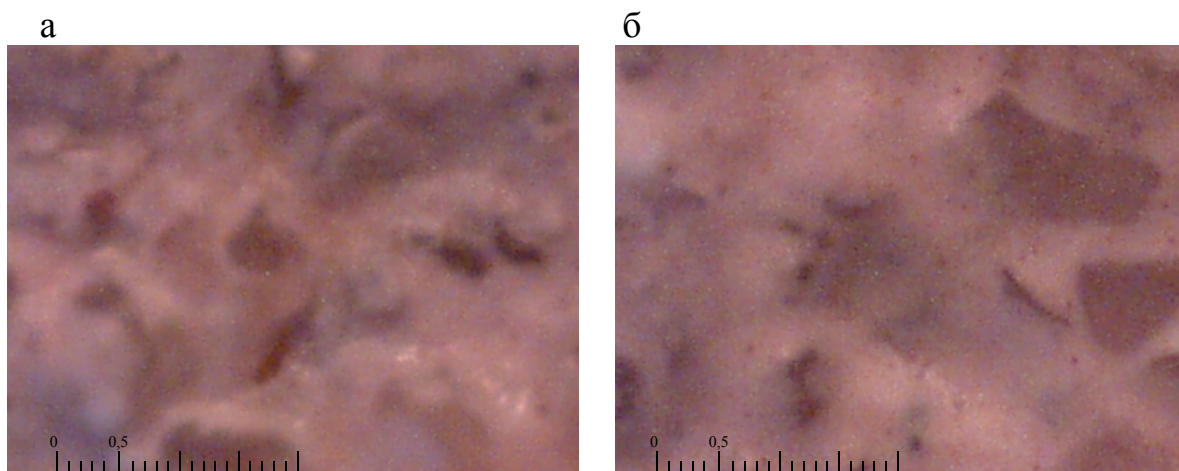


Рис. 5.12. Фотографии поверхности покрытий на основе контрольного состава (а) и состава с добавкой золя кремниевой кислоты (б), $\times 200$

При оценке структуры покрытий (рис.5.13) на основе красочного состава с добавкой золя кремниевой кислоты (б) установлено наличие участков, характерных для гидросиликатов кальция, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

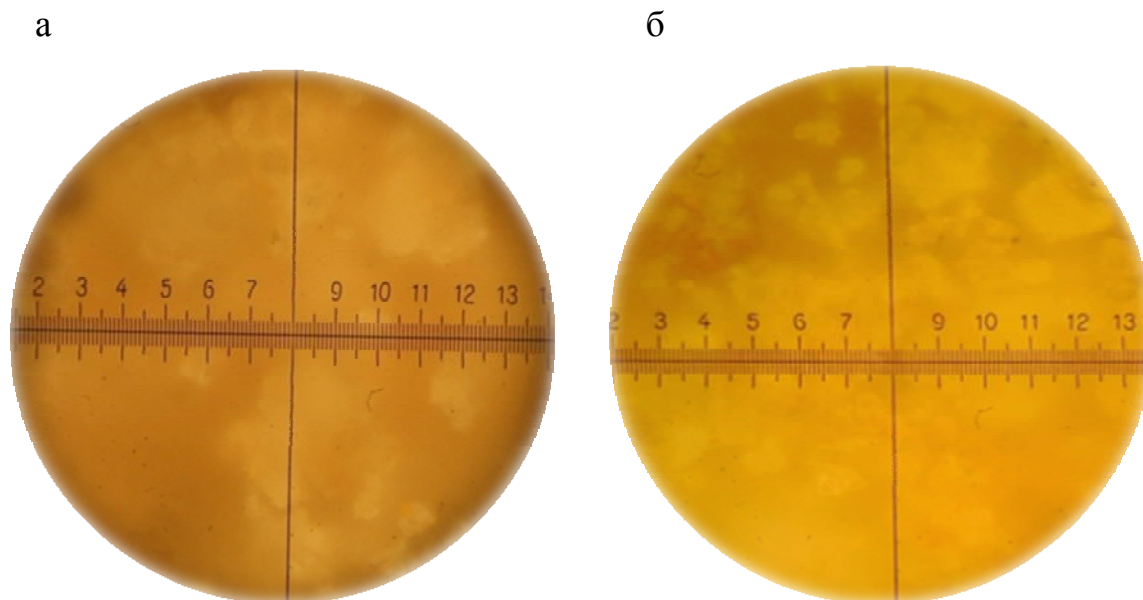


Рис. 5.13. Микрофотографии поверхности излома покрытий на основе контрольного состава (а) и состава с добавкой золя кремниевой кислоты, $\times 1000$

При анализе структуры покрытий на основе контрольного состава (а) и на основе состава с добавкой золя кремниевой кислоты (б) видны кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, причем кристаллы имеют бóльшие размеры на рис. 5.13 (а), чем на фотографии структуры покрытия с золем кремниевой кислоты. Цвет покрытия на основе состава с золем кремниевой кислоты становится более насыщенным по сравнению с цветом покрытия на основе контрольного состава.

5.3.2. Закономерности изменения технологических и реологических свойств известковых композиций с добавкой золя кремниевой кислоты

Реологические свойства известковых композиций оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3. Установлено, что с увеличением известково-песчаного отношения наблюдается ускорение набора пластической прочности (рис. 5.14). Так, спустя 16 ч после затворения пластическая прочность состава с И:П=1:4 составляла 0,0007 МПа (кривая 3), а при соотношении И:П=1:2 – 0,00005 МПа (кривая 1).

У составов И:П = 1:4 (фракция песка 0,314–0,14 мм) с добавкой золя кремниевой кислоты пластическая прочность смеси спустя 16 ч была равна 0,0009 МПа, а у контрольного состава – 0,0007 МПа.

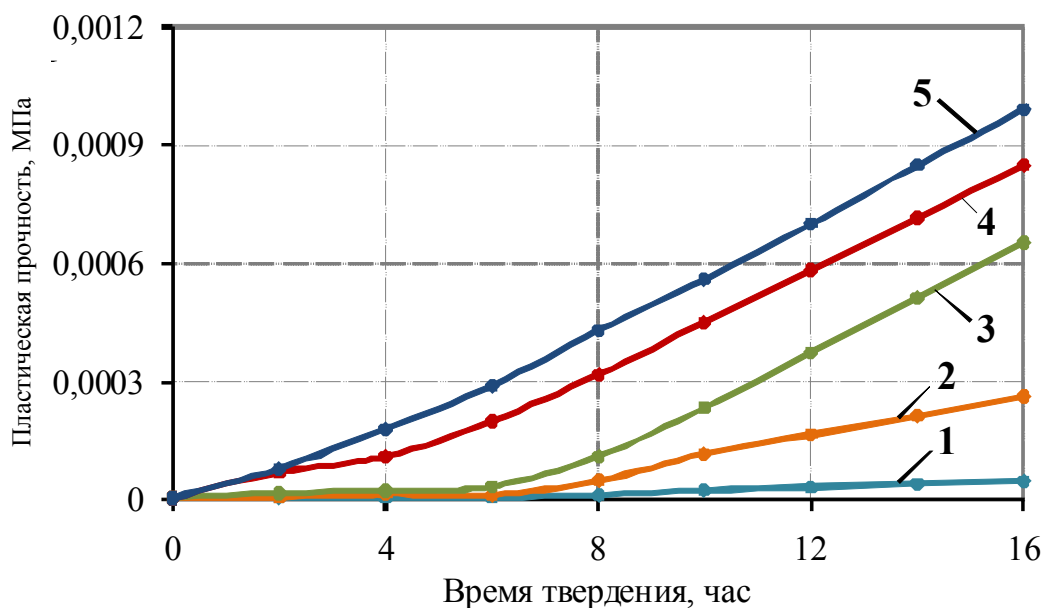


Рис. 5.14. Влияние количества песка (фракция 0,314–0,14 мм) на пластическую прочность смеси, В/И = 1,2:
 1 – И: П=1:2; 2 – И:П=1:3; 3 – И:П=1:4; 4 – то же, золя кремниевой кислоты;
 5 – то же, комплексная добавка – стабилизированный золя кремниевой кислоты + сульфат алюминия

При введении добавки золя кремниевой кислоты в известковую смесь наблюдается ускорение набора пластической прочности, отмечаемое на составах с использованием песка фракции 0,314–0,14 мм (см. рис. 5.14) и молотом суглинке (рис. 5.15). Спустя 16 ч после затворения пластическая прочность состава И:Н = 1:3 (молотый суглинок) с добавкой золя кремниевой кислоты (отношение И:З = 1:1) составила 0,0010 МПа, а у контрольного состава – 0,0002 МПа. Пластическая прочность состава с добавкой аэросила $\tau = 0,0003$ МПа.

Увеличение срока старения золя кремниевой кислоты до 15 сут снижает активность его взаимодействия с известью, как уже указывалось выше. Так, спустя 16 ч пластическая прочность смеси с добавкой золя (отношение И:З = 1:1) составила 0,0006 МПа (рис. 2.8), в то время как пластическая прочность состава с добавкой золя кремниевой кислоты (срок старения кремнезоля 1 сут) при отношении И:З = 1:1, как указывалось выше, – 0,0010 МПа.

Влияние содержания золя кремниевой кислоты (срок старения кремнезоля 15 сут) на изменение пластической прочности вызывает меньший эффект. При отношении И:З = 1:0,5 пластическая прочность смеси спустя 16 ч составила 0,00060 МПа, а при отношении И:З = 1:1 – 0,00063 МПа.

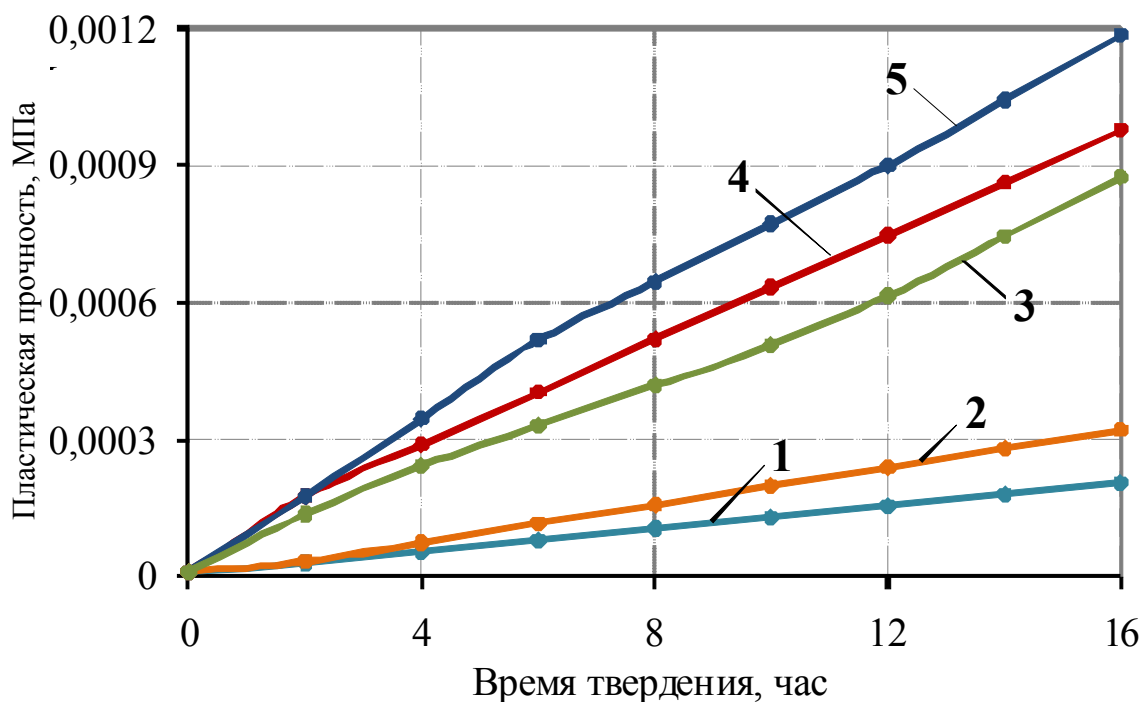


Рис. 5.15. Влияние добавки золь кремниевой кислоты (возраст 1 сут) на пластическую прочность смеси:
 1 – контрольный состав И:Н=1:3 (молотый суглинок), В/И=2; 2 – то же, 1 % добавки аэросила 150; 3 – то же, стабилизированный золь; 4 – то же, золь кремниевой кислоты; 5 – то же, комплексная добавка – стабилизированный золь кремниевой кислоты + сульфат алюминия

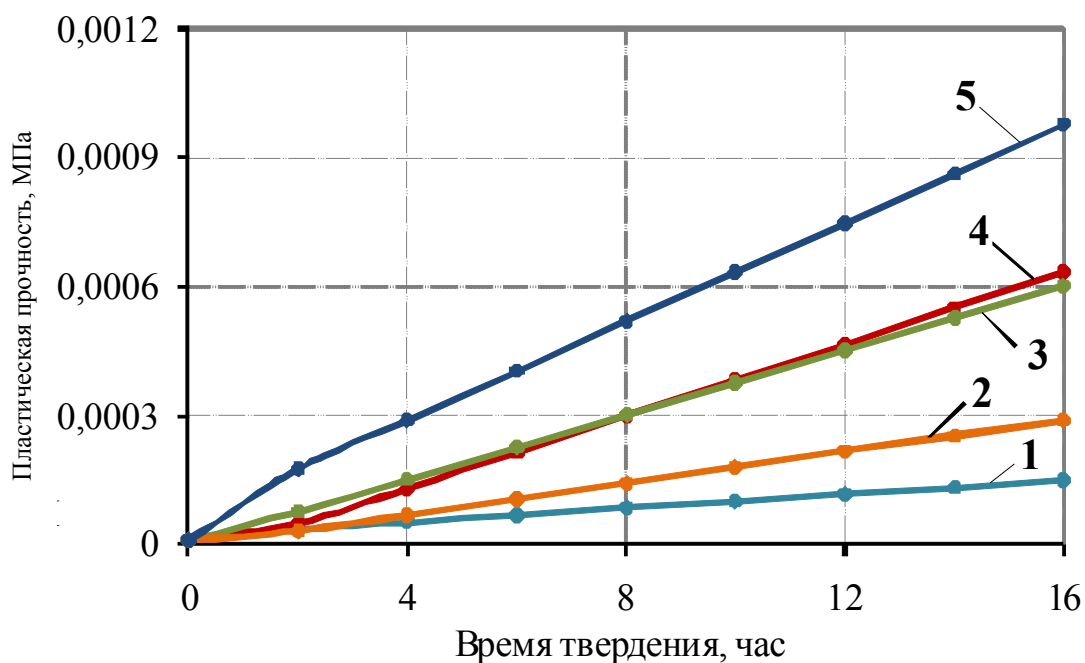


Рис. 5.16. Влияние добавки золь кремниевой кислоты (срок старения 15 сут) на пластическую прочность смеси:
 1 – контрольный состав И:Н=1:3, В/И= 2 (молотый суглинок);
 2 – то же, И:З=1:0,25; 3 – то же, И:З=1:0,5; 4 – то же, И:З=1:1;
 5 – то же, золь кремниевой кислоты при сроке старения 1 сут

В реальных условиях отделочные составы наносятся на поверхности с определенной пористостью, вследствие чего происходит капиллярный отсос влаги пористым основанием. Потеря влаги в составе сопровождается повышением жесткости смеси, что приводит к осложнению технологических операций по выравниванию отделочного слоя, повышению трудоемкости выполняемых работ. В связи с этим проводились исследования по оценке водоудерживающей способности отделочного состава. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 5.17. Установлено, что составы с добавкой золя кремниевой кислоты и комплексной модифицирующей добавкой характеризуются несколько большей водоудерживающей способностью, составляющей 98 %.

Т а б л и ц а 5.17

Водоудерживающая способность отделочных составов

№ состава	Состав смеси	Вид добавки	Водоудерживающая способность, %
1	Состав И:П = 1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм	–	92
2		2%-й золь кремниевой кислоты	98
3		2%-й золь кремниевой кислоты + желатин	98
4		2%-й золь кремниевой кислоты + желатин+Al ₂ (SO ₄) ₃	98
5		2%-й золь кремниевой кислоты + ПВС + Al ₂ (SO ₄) ₃	98

Оценку степени высыхания производили по пятибалльной шкале. В качестве контрольного принят состав И:П =1:4, песок фракции 0,314–0,14 мм, В/И = 1,2.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что известковые составы с добавкой 2%-го золя характеризуются замедленными сроками высыхания. Так, например, время высыхания до степени 3 состава с добавкой 2%-го золя кремниевой кислоты на бетонной подложке составляет 17 мин, в то время как у контрольного состава (без добавки) – 7 мин (табл. 5.18). Введение добавок стабилизированного желатином 2%-го золя и Al₂(SO₄)₃ способствует ускорению высыхания покрытия на бетонной подложке. Время высыхания до степени 3 составляет 9 мин. Выявлена зависимость времени высыхания от количества воды затворения. Так, время высыхания до степени 3 состава с В/И = 1,2 на бетонной подложке составляет 9 мин, в то время как у состава с В/И = 2,6–15 мин.

Таблица 5.18

Время высыхания известковых составов, мин

Сте- пень высы- хания	Составы			
	Контроль- ный	Добавки		
		Стабилизатор желатин		
		2%-й золь	Стабилизирован- ный 2%-й золь	Стабилизированный 2%-й золь+Al ₂ (SO ₄) ₃
<i>Декоративные штукатурные составы</i>				
Состав И:П=1:4, песок фракции 0,314–0,14 мм, В/И=1,2				
<i>Составы, нанесенные на бетонную подложку</i>				
3	7	17	8	9
5	15	38	20	17
<i>Составы, нанесенные на стеклянную подложку</i>				
3	–	–	–	15
5	–	–	–	30
<i>Стабилизатор поливиниловый спирт</i>				
Состав И:П=1:4, песок фракции 0,314–0,14 мм, В/И=2,6, комплексная модифицирующая добавка. Состав нанесен на бетонную подложку				
3	–	–	–	15
5	–	–	–	52
<i>Красочные мастичные составы</i>				
Состав И:П=1:3, молотый суглинок, В/И=2,9, комплексная модифицирующая добавка. Состав нанесен на бетонную подложку				
3	–	–	–	7
5	–	–	–	47

В ходе проведения эксперимента установлено, что на скорость высыхания разрабатываемого отделочного покрытия при прочих равных условиях влияет пористость подложки. Составы, нанесенные на стеклянную подложку, твердели менее интенсивно. Время высыхания до степени 5 на стеклянной подложке составляет 30 мин, а на бетонной – 17 мин.

5.4. Эксплуатационные свойства модифицированных известковых отделочных композиций

Анализ научно-технической литературы и результаты натурных обследований свидетельствуют о том, что трещины являются одним из распространенных видов дефектов известковых защитных декоративных покрытий [70]. Так, в [135] отмечается, что список дефектов известковых покрытий, составляющих 80 % куммулятивной кривой, состоит в основном из трещин вдоль вертикального стыка по торцу здания, разнотонности окраски, отслаивания (рис. 5.17). При этом такой дефект, как трещины по покрытию вдоль вертикального стыка панелей, идет в диаграмме Парето на первом месте и составляет 22,6–66,6 % от общего числа дефектов в зависимости от вида покрытия и срока эксплуатации.



Рис.5.17. Фотография фасада здания по улице Володарского, г.Пенза

По мере старения покрытий наблюдаются изменение удельного веса приоритетных дефектов, оказывающих влияние на качество их внешнего вида, а также появление новых видов дефектов (рис. 5.18). Так, после трех лет эксплуатации известкового покрытия появляются такие дефекты, как отслаивание покрытий у основания металлических козырьков подъезда и по торцам ограждающих панелей лоджий, суммарный удельный вес которых составляет 41,4 % (рис. 5.19).



Рис. 5.18. Фотография фасада здания после 1 года эксплуатации известкового покрытия



Рис. 5.19. Фотография фасада здания после трех лет эксплуатации известкового покрытия

В число приоритетных дефектов после 5 лет эксплуатации входят трещины по покрытию вдоль вертикального стыка по торцу здания, отслаивание покрытия, разнотонность окраски .

Наименование видов дефектов и число их появлений для известковых покрытий после различных сроков эксплуатации приведены в табл. 5.19 (по данным [135]).

Т а б л и ц а 5.19

Виды и количество дефектов защитно-декоративных покрытий

№ дефекта	Наименование дефекта	Число появлений дефектов	
		Известковое покрытие, 1 год эксплуатации	Известковое покрытие, 5 лет эксплуатации
1	Трещина по покрытию вдоль вертикального стыка по торцу здания	80	100
2	Отслаивание покрытий по торцам ограждающих панелей лоджий	21	100
3	Отслаивание покрытий у основания металлических козырьков подъездов	13	84
4	Отслаивание покрытий на фасаде	3	72
5	Разнотонность окраски	2	31
6	Мокрые пятна у нижнего стыка балконов с панелями	-	26
7	Выветривание окраски	-	25
8	Прочие	11	12

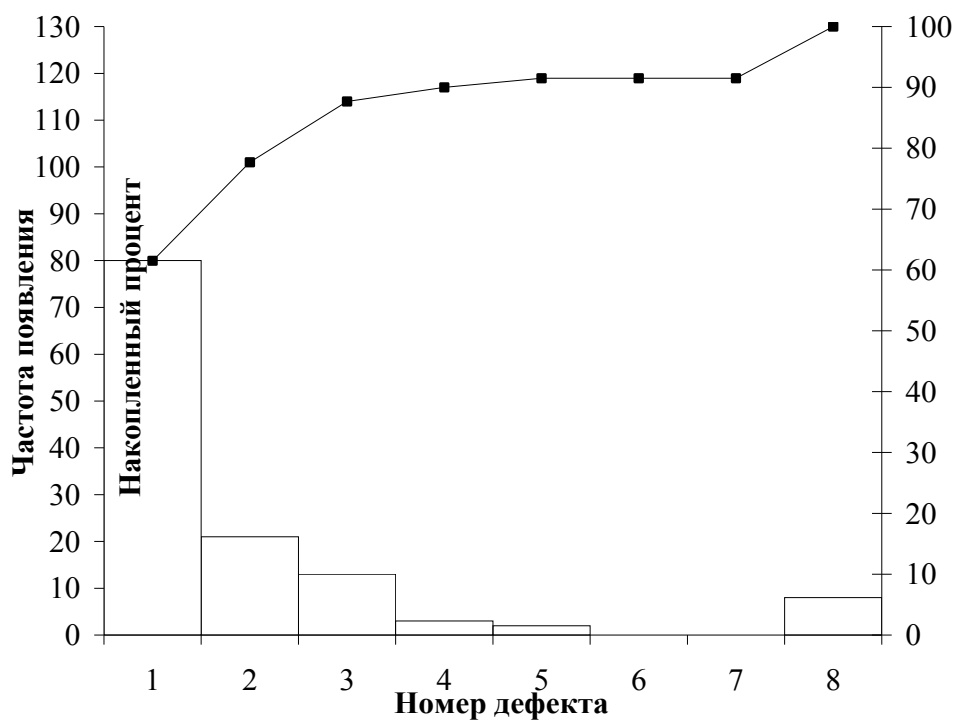


Рис.5.20. Диаграмма Парето для известкового покрытия (1 год эксплуатации)

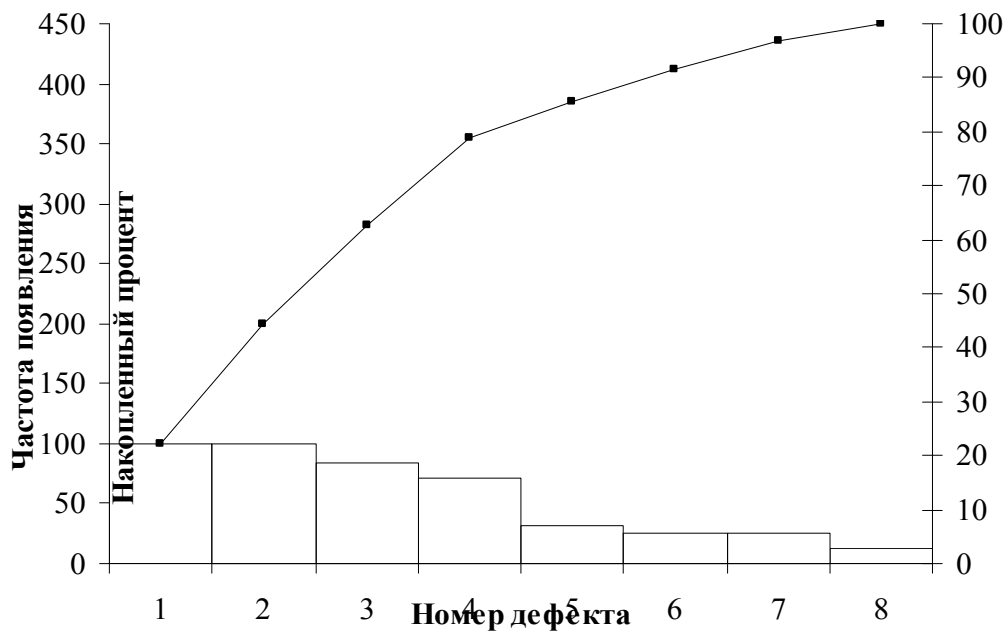


Рис.5.21. Диаграмма Парето для известкового покрытия (5 лет эксплуатации)

Следует отметить, что усилия всех специалистов при разработке рецептуры строительных отделочных составов, технологии их нанесения должны быть направлены на повышение их трещиностойкости, так как этот вид дефекта является наиболее характерным и распространенным [233].

В связи с этим при проведении исследований значительное внимание уделялось вопросам трещиностойкости покрытий. При разработке рецептуры варьируемыми факторами были соотношение известь:песок (И:П), наличие комплексной добавки с применением кремнезоля, модифицирующих добавок, зерновой состав наполнителя. В качестве модифицирующей добавки использовалась добавка Ricem (полиакрилонитриловые волокна), которая вводилась в количестве 0,2% от массы извести вместе с водой затворения.

Для оценки трещиностойкости отделочных покрытий применялся коэффициент трещиностойкости, который рассчитывался по формуле

$$K_{\text{тр}} = \frac{R_{\text{изг}}}{R_{\text{сж}}}, \quad (5.19)$$

где $R_{\text{изг}}$ – предел прочности на растяжение при изгибе, МПа;

$R_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии, МПа.

Результаты исследований приведены в табл. 5.20.

Т а б л и ц а 5.20

Влияние рецептурных факторов на прочность известковых покрытий

Наименование состава	Прочность при изгибе $R_{\text{изг}}$, МПа	Прочность при сжатии $R_{\text{сж}}$, МПа	$K_{\text{тр}}$
1	2	3	4
Состав И:П = 1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм	0,38 ± 0,024	0,81 ± 0,052	0,47
Состав И:3:П = 1:1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, 2%-й золь кремниевой кислоты	0,81 ± 0,052	1,54 ± 0,099	0,53
Состав И:3:П = 1:1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, 2%-й золь кремниевой кислоты+стабилизатор желатин	0,71 ± 0,045	1,45 ± 0,093	0,49
Состав И:3:П = 1:1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, 2%-й золь кремниевой кислоты+стабилизатор желатин + добавка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,05 ± 0,067	1,68 ± 0,108	0,63
Состав И:П = 1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, добавка Ricem	0,48 ± 0,031	0,86 ± 0,055	0,60

Окончание табл. 5.20

1	2	3	4
Состав И:Н = 1:2, суглинок молотый ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), В/И = 2	$0,36 \pm 0,023$	$0,76 \pm 0,049$	0,47
Состав И:Н = 1:3, суглинок молотый ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), В/И = 2	$0,42 \pm 0,027$	$0,85 \pm 0,054$	0,49
Состав И:Н = 1:4, суглинок молотый ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), В/И = 2	$0,44 \pm 0,028$	$0,95 \pm 0,061$	0,46
Состав И:3:Н = 1:1:3, суглинок молотый ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), В/И = 2, 2%-й золь кремниевой кислоты	$0,93 \pm 0,060$	$1,70 \pm 0,109$	0,55
Состав И:3:Н = 1:1:3, суглинок молотый ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), В/И = 2, 2%-й золь + стабилизатор желатин + добавка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$1,14 \pm 0,073$	$1,87 \pm 0,120$	0,61
Состав И:3:Н = 1:1:3, суглинок молотый ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), В/И = 2, 4%-й золь кремниевой кислоты	$1,07 \pm 0,068$	$1,98 \pm 0,127$	0,54

Примечание. Значения доверительного интервала для значений прочности при сжатии и прочности на растяжение при изгибе указаны с надежностью 0,95.

Анализ экспериментальных данных (см. табл. 5.20) свидетельствует о том, что наиболее трещиностойким является состав на основе немолотого песка фракции 0,314–0,14 мм состава И:П=1:4, В/И=1,2 с содержанием 2%-го стабилизированного золя и добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Значение коэффициента трещиностойкости составляет $K_{тр} = 0,63$. Также наблюдается увеличение коэффициента трещиностойкости у состава И:Н=1:3, В/И=2 на основе молотого суглинка ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$) с содержанием 2%-го стабилизированного золя и добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Значение коэффициента трещиностойкости составляет $K_{тр} = 0,61$. Такие составы характеризуются значениями прочности при сжатии $R_{сж} = 1,68$ и $R_{сж} = 1,87$, прочности на растяжение при изгибе $R_{изг} = 1,05$ и $R_{изг} = 1,14$ соответственно.

Прочность адгезионного соединения. Для оценки адгезионной прочности разработанных известковых покрытий применяли метод отрыва штампа (нормальный отрыв). Исследовалось влияние рецептурно-технологических факторов на прочность сцепления покрытий с подложкой. Кроме того, оценивалась прочность сцепления разработанного состава с поверхностью, ранее окрашенной известковой краской. Для этого растворные образцы размером 4×4×16 см покрывались известковой краской состава: известковое тесто, мрамор, сурик железный, вода. После отверждения в

течение 28 сут окрашенные образцы вновь окрашивались разработанным составом. Прочность сцепления оценивалась в возрасте 28 сут.

При проведении экспериментальных исследований наблюдались адгезионный (рис. 5.22,а), когезионный, а также смешанные (рис 5.22,б) механизмы разрушения.

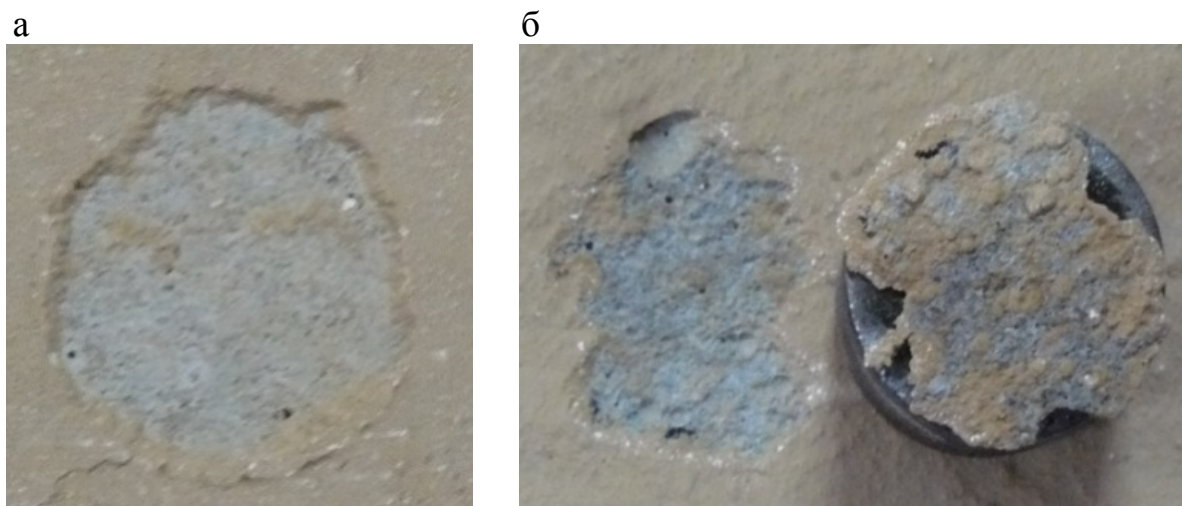


Рис. 5.22. Типы механизмов разрушения

В табл. 5.21 приведены значения прочности сцепления. Установлено, что при увеличении содержания песка в смеси наблюдается снижение прочности сцепления. Прочность сцепления состава с соотношением И:П=1:2 незначительна и составляет 0,32 МПа, а состава с соотношением И:П=1:4 – 0,15 МПа. Результаты исследований показывают, что введение в рецептуру известковых составов золя кремниевой кислоты позволяет получить покрытия с достаточно высокими адгезионными характеристиками. Так, прочность сцепления состава И:П=1:4, В/И=1,2 составляет 0,15 МПа, а при введении в состав золя кремниевой кислоты – 0,82 МПа. Адгезионная прочность разработанных известковых составов выше, чем составов прототипов, и составляет 0,8–1,2 МПа, в то время как у прототипов – 0,5–0,7 МПа. Покрытия на основе разработанных известковых составов с комплексной модифицирующей добавкой характеризуются адгезионной прочностью, равной 0,91–1,16 МПа. Предлагаемая рецептура и технология приготовления известковых составов позволила обеспечить их совместимость с поверхностью, ранее окрашенной известковыми составами. Отделочное покрытие характеризуется высоким значением прочности сцепления, составляющим 0,62–0,71 МПа. Для сравнения изготавливался состав с соотношением И:Н=1:3, В/И=2, молотый суглинок с золом кремниевой кислоты и добавкой волластонита. Результаты испытаний показывают, что прочность сцепления состава составляет 1,6 МПа.

Таблица 5.21

Адгезионные свойства известковых отделочных покрытий

Состав	Адгезионная прочность, МПа	Наличие трещин в покрытии
1	2	3
И:П=1:2, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм	0,32	нет
И:П=1:3, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм	0,28	нет
И:П=1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14мм	0,15	нет
И:П=1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, золь кремниевой кислоты, И:З=1:1	0,82	нет
И:П=1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, стабилизированный золь кремниевой кислоты, И:З=1:1	0,76	нет
И:П=1:4, В/И = 1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм, комплексная модифицирующая добавка, И:З=1:1	0,91	нет
Прототип: известковое тесто, мрамор, сурик железный	0,67	есть
Прототип: известковое тесто, песок кварцевый, окись хрома, портландцемент белый М400	0,54	есть
И:П=1:3, В/И=2, молотый суглинок ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), комплексная модифицирующая добавка, И:З=1:1	1,16	нет
И:П=1:3, В/И = 2, молотый суглинок ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$)	0,39	есть
Поверхность ранее окрашена известковой краской	0,62	нет
Поверхность ранее окрашена известковой краской и частично разрушена	0,71	нет
И:П=1:3, В/И = 2, молотый суглинок ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), золь кремниевой кислоты, И:З=1:1, волластонит	1,60	нет

Деформации отделочных составов. В процессе эксплуатации отделочные покрытия подвергаются воздействию увлажнения - высушивания и, как следствие, испытывают деформации усадки-набухания. Поэтому представляет практический интерес оценить влажностные деформации отделочных составов.

Усадочные деформации отделочных составов определялись с помощью оптического компаратора ИЗА-2. Образцы после 28 сут воздушно-сухого

твердения высушивали при $t = 105-110^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, помещали в емкость с водой и периодически измеряли изменение линейных размеров. В возрасте 90 сут после достижения постоянных значений деформаций набухания образцы извлекались из емкости и находились в воздушно-сухих условиях при температуре $18-20^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 65-68 %.

Установлено, что отделочные слои на основе известковых составов с применением золя кремниевой кислоты характеризуются пониженными деформациями набухания (рис. 5.23–5.24). Стабилизация деформаций набухания покрытий на основе состава с применением молотого суглинка с добавкой золя кремниевой кислоты наступает на 9 сут, а контрольного состава (без добавки золя) – на 15 сут. Значения деформаций составляют соответственно 1,0 и 1,6 мм/мм, снижение деформаций набухания состава с добавкой золя кремниевой кислоты – 38 %. Для состава на песке фракции 0,314–0,14 мм с добавкой золя кремниевой кислоты снижение деформаций набухания равно 13 %. Установлено уменьшение до 50 % в зависимости от гранулометрического состава суглинка деформаций набухания известковых составов с комплексной модифицирующей добавкой.

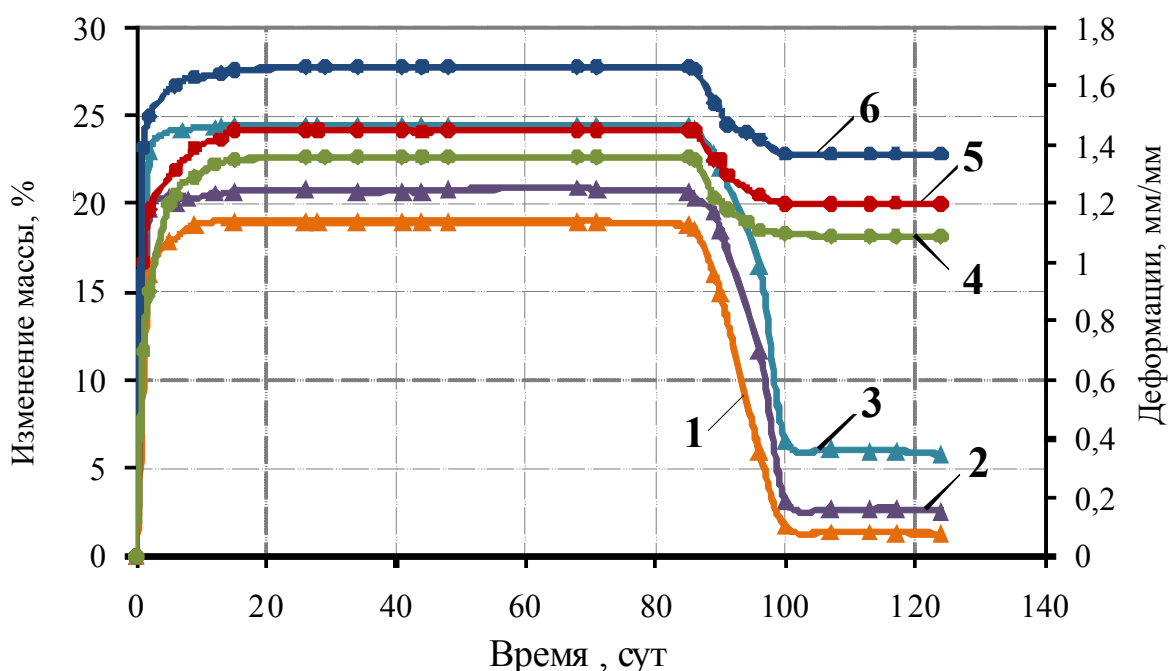


Рис. 5.23. Влияние добавки золя кремниевой кислоты на деформации набухания – усадки (4–6) и изменение массы (1–3) отделочных составов:
 1 – И:П=1:4, В/И=1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм с комплексной модифицирующей добавкой; 2 – И:П=1:4, В/И=1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм с добавкой золя; 3 – И:П=1:4, В/И=1,2, песок фракции 0,314–0,14 мм; 4 – то же, комплексная модифицирующая добавка; 5 – то же, добавка золя; 6 – то же

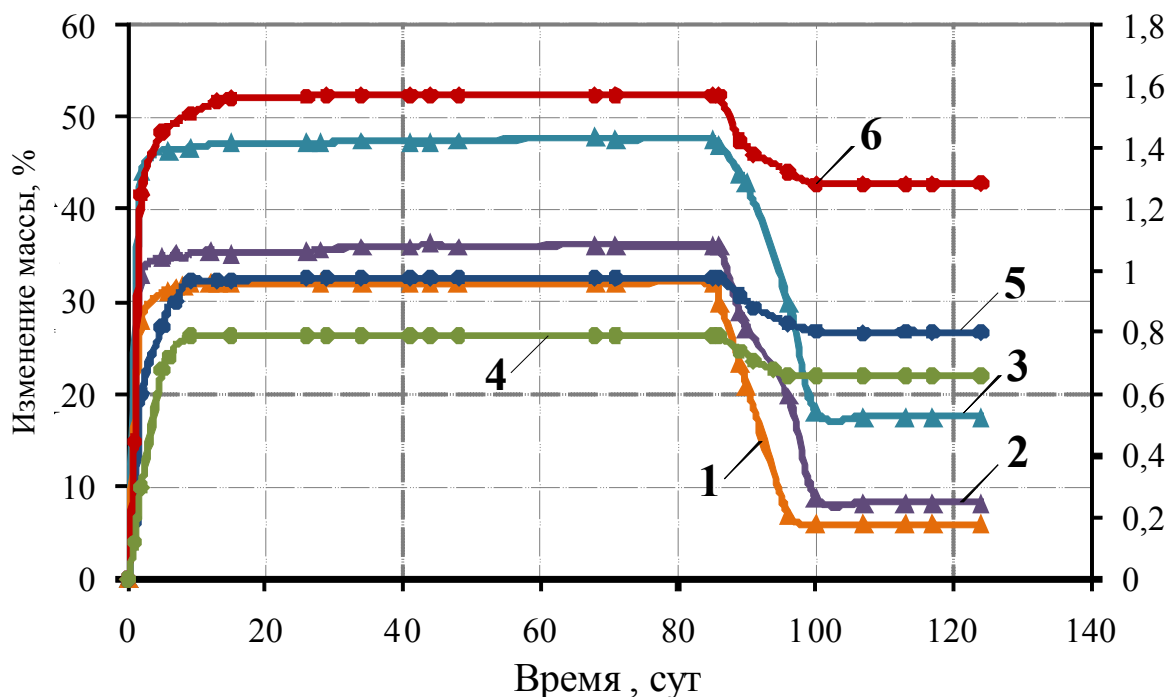


Рис. 5.24. Влияние добавки золя кремниевой кислоты на деформации набухания – усадки (4–6) и изменение массы (1–3) отделочных составов:
 1 – И:Н=1:3, В/И=2, молотый суглинок с комплексной модифицирующей добавкой; 2 – И:П=1:3, В/И=2, молотый суглинок с добавкой золя;
 3 – И:Н=1:3, В/И=2, молотый суглинок; 4 – то же, комплексная модифицирующая добавка; 5 – то же, добавка золя; 6 – то же

При высыхании наибольшее значение усадочных деформаций характерно для контрольного состава на песке фракции 0,314–0,14 мм и составляет 1,4 мм/мм в возрасте 125 сут, а для составов с золом кремниевой кислоты – 1,2 мм/мм. Значения деформаций усадки в возрасте 125 сут для составов с применением молотого суглинка и золя кремниевой кислоты равняются 0,8 мм/мм, а контрольного состава (без добавки золя) – 1,3 мм/мм. При высыхании значения усадочных деформаций для состава на песке фракции 0,314–0,14 мм и для состава на молотом суглинке в возрасте 125 сут с комплексной модифицирующей добавкой составляют соответственно 1,1 и 0,7 мм/мм. Установлено уменьшение до 46 % в зависимости от гранулометрического состава суглинка деформаций усадки известковых составов с комплексной модифицирующей добавкой.

Гидрофизические свойства. Как известно, водопоглощение покрытий является косвенным фактором, определяющим долговечность покрытий [23, 28, 63]. При оценке водопоглощения в качестве контрольного принят состав И:П=1:3, В/И=1,2, фракция песка 0,314–0,14 мм. Дополнительно изучалось влияние поверхностной обработки известковых составов 2%-м золом. С этой целью образцы после 7 сут твердения однократно обрабатывались 2%-м золом, а после последующего твердения в течение 21 сут

и высушивания при температуре 105°C до постоянной массы оценивалось водопоглощение.

Результаты эксперимента, представленные на рис. 5.25, свидетельствуют о том, что в течение первого часа у всех образцов отмечалось интенсивное водопоглощение. В последующем поглощение воды замедлялось. Вследствие насыщения образцов водой происходила стабилизация показателей водопоглощения в возрасте 40 ч у образцов, содержащих в составе золь кремниевой кислоты, и у образцов, поверхность которых обработана 2%-м золев. У контрольных образцов (песок фракции 0,314–0,14 мм, без добавки) стабилизация значений водопоглощения наблюдалась в возрасте 55 ч. Введение в рецептуру состава (И:П=1:1) 2%-го золя кремниевой кислоты позволяет снизить водопоглощение на 16 %. При однократной обработке золев кремниевой кислоты поверхности образца на основе контрольного состава наблюдается уменьшение водопоглощения на 32 %.

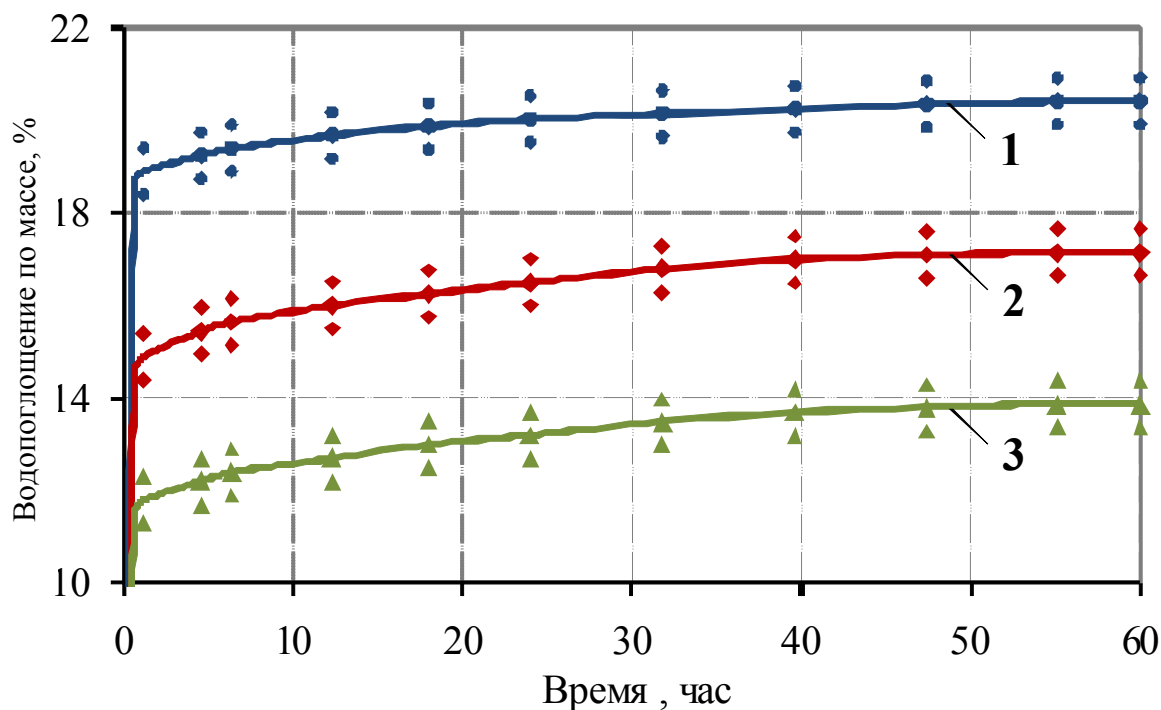


Рис. 5.25. Кинетика водопоглощения отделочных составов:
1 – контрольный состав (И:П=1:3, В/И=1,2, фракция песка 0,314...0,14 мм);
2 – то же, 2%-й золь кремниевой кислоты в рецептуре состава;
3 – то же, поверхность обработана 2%-м золев

Увлажнение не вызывает видимых повреждений отделочного слоя, не наблюдаются пачкание поверхности, растрескивание, пузыри.

Паропроницаемость. Фасадные конструкции в процессе эксплуатации здания подвергаются различным агрессивным воздействиям окружающей среды в виде осадков, солнечной радиации и пр.; следовательно, необходимо устройство защитного покрытия с целью минимизации вредного воздействия указанных факторов на конструкционный материал стены.

Отделка бетонных конструкций необходима не только для получения декоративной поверхности, но и для защиты бетона от увлажнения, агрессивных воздействий CO_2 и других веществ. Эти обстоятельства предъявляют требования не только по эстетике и долговечности, но и по паропроницаемости, адгезии с бетоном и водонепроницаемости.

Для сохранения нормального микроклимата жилых помещений зданий материалы, применяемые для отделки, должны обладать определенной паропроницаемостью. Паропроницаемость покрытий определяли с помощью метода, основанного на определении количества водяных паров, прошедших через 1 см^2 поверхности свободной пленки толщиной δ за время τ при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. На борта стакана, в котором создавалась 100%-я относительная влажность, помещалась марля (3 слоя) с высушенной краской, смазанная по краям парафином. Периодически стакан взвешивался до того момента, пока вес стакана с пленкой не становился постоянной величиной. Относительная влажность воздуха в помещении определялась с помощью психрометра и составила 66 %. Коэффициент паропроницаемости вычисляли по формуле

$$\mu = \frac{P \cdot \delta}{(e_1 - e_2) \cdot S \cdot \tau}, \quad (5.20)$$

где P – общее количество прошедших через покрытие паров воды, соответствующее увеличению массы покрытия за время испытаний, мг;

δ – толщина покрытия, м;

S – площадь покрытия, м^2 ;

τ – продолжительность испытания, ч;

e_1 – упругость водяного пара, Па (при $\phi = 100 \%$);

e_2 – упругость водяного пара, Па (при $\phi = 66 \%$).

Сопротивление паропроницанию R_n , $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{мг}$, определяли по формуле

$$R_n = \frac{\delta}{\mu}, \quad (5.21)$$

где δ – толщина пленки, м;

μ – расчетный коэффициент паропроницаемости материала, $\text{мг} / (\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$.

Результаты расчетов представлены в табл. 5.22.

В ходе эксперимента установлено, что сопротивление паропроницанию отделочных покрытий с добавками золя кремниевой кислоты, стабилизатора, сульфата алюминия по сравнению с составом без добавок увеличивается. Так, введение добавки золя кремниевой кислоты повысило сопротивление паропроницанию отделочного состава с 0,071 до 0,080 $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{мг}$. В целом, значения сопротивления паропроницанию отделочных покрытий увеличиваются также при совместном введении золя кремниевой кислоты и других добавок.

Таблица 5.22

Паропроницаемость отделочных покрытий

Наименование состава	Толщина отделочного слоя δ , м	Коэффициент паропроницаемости μ , мг/м ² ·ч·Па	Сопrotивление паропроницанию $R_{п}$, м ² ·ч Па/мг
Соотношение известь:песок = 1:4 (фракция песка 0,314–0,14 мм), В/И = 1,2	0,005	0,070	0,071
То же, золь кремниевой кислоты, известь:золь (2%-й) = 1:1	0,005	0,062	0,080
То же, стабилизированный золь кремниевой кислоты	0,005	0,061	0,082
То же, стабилизированный золь кремниевой кислоты + добавка $Al_2(SO_4)_3$	0,005	0,056	0,089
Прототип (известковое тесто, портландцемент белый М400, кварцевый песок, окись хрома)	0,005	0,069	0,072

Для оценки возможности использования предлагаемого известкового состава и для отделки конструкций из ячеистых бетонов были сопоставлены значения сопротивления паропрооницанию $R_{\text{пок}}^n$ отделочного состава с сопротивлением паропрооницанию ячеистого бетона $R_{\text{бет}}^n$.

Единственным нормативным документом в РФ, где приведены требования к защитно-отделочным покрытиям наружных стен из ячеисто-бетонных блоков, является стандарт организации СТО 501-52-01-2007, часть I «Проектирование и возведение ограждающих конструкций жилых и общественных зданий с применением ячеистых бетонов в Российской Федерации», разработанный Центром ячеистых бетонов.

В СТО 501-52-01-2007 в качестве допустимого значения сопротивления паропрооницаемости указана величина: $R^n \leq 0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{ч Па/мг}$. В этом случае при толщине штукатурного слоя в среднем 20 мм его коэффициент паропрооницаемости μ приблизительно в 3 раза превышает коэффициент паропрооницаемости μ для ячеистого бетона.

В то же время для тонкослойной штукатурки заводского изготовления с толщиной слоя 5–6 мм сопротивление паропрооницанию должно быть приблизительно в 10 раз меньше, то есть $R^n \leq 0,05 \text{ м}^2 \cdot \text{ч Па/мг}$. Исходя из $R^n \leq 0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{ч Па/мг}$ можно считать, что данный состав можно применять для отделки поверхности конструкций из ячеистых бетонов.

Для регулирования цветовой гаммы покрытий предложено вводить пигменты в отделочный состав, при этом содержание пигмента должно составлять 7% от массы извести в соответствии с рекомендациями. В табл. 5.23 приведены цветовые гаммы полученных покрытий в зависимости от вида пигментов.

Приведенные в табл. 5.23 данные позволяют подбирать вид пигмента в зависимости от предполагаемой цветовой гаммы.

Результаты проведенных исследований позволили определить оптимальные рецептуры красочного и декоративного штукатурного составов.

В табл. 5.24 приведены сравниваемые показатели технологических и эксплуатационных свойств отделочных составов на основе разработанной рецептуры и состава-прототипа. Установлено, что по технологическим и эксплуатационным свойствам разработанные составы являются более конкурентоспособными по сравнению с прототипом. Когезионная и адгезионная прочность известкового красочного состава значительно выше и составляет соответственно 1,7–1,9 и 1,0–1,2 МПа, в то время как у прототипа – 0,8–1,3 и 0,6–0,8 МПа. По жизнеспособности при хранении в открытых емкостях (7–9 ч) состав-прототип превосходит разработанный красочный состав, жизнеспособность которого составляет 5–7 ч. Разработанный красочный состав характеризуется замедленными сроками высыхания. Время высыхания до степени 5 составляет 47–50 мин, в то время как у состава-прототипа – 22–31 мин.

Таблица 5.23

Варианты цветовых решений известковых составов с пигментами

	Вид пигмента	Цвет покрытия	Прочность при сжигании, $R_{сж}$, МПа
Состав И:Н = 1:3, В/И = 2, молотый суглинок Нижнеаблязовского месторождения ($S_{уд} = 507 \text{ м}^2/\text{кг}$), 2%-й золя кремниевой кислоты, И:З=1:1	–	Бежевый	1,70
	Сурик железный	Каштановый	1,55
	Оксид хрома Cr_2O_3	Оливковый	1,52
Состав И:П = 1:4, В/И = 2, фракция песка 0,314–0,14 мм, 2%-й золя кремниевой кислоты, И:З=1:1	–	Кораллово-розовый	1,54
	Сурик железный	Гранатовый	1,42
	Оксид хрома Cr_2O_3	Оливково-серый	1,40

Таблица 5.24

Технологические и эксплуатационные свойства отделочных составов

Наименование показателя	Величина показателя красочного состава			Величина показателя декоративного состава	
	разработанный	отечественного о прототипа	прототип а «Holvit»	разработанного	отечественного прототипа
Адгезионная прочность $R_{\text{адг}}$, МПа	1,0-1,2	0,6-0,8	0,8-1,0	0,8-1,0	0,5-0,7
Когезионная прочность $R_{\text{ск}}$, МПа	1,7-1,9	0,8-1,3	1,5-1,7	1,5-1,7	0,7-1,2
Жизнеспособность при хранении в открытых ёмкостях, ч	5-7	7-9	6-8	6-8	8-10
Время высыхания до степени «5» при $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, мин, не более	47-50	22-31	40-43	52-55	24-34
Водоудерживающая способность, %	-	-	-	98	98
Рекомендуемая толщина одного слоя, мм	1-5	1-5	1...-	5-15	10-20
Расход отделочного состава при нанесении в 1 слой толщиной: - 1 мм, кг/м ² - 10 мм, кг/м ²	0,6-0,8 -	1,0-1,2 -	0,5-1 -	- 1,1-1,3	- 1,5-1,7
Наличие трещин вследствие усадки	нет	нет	нет	нет	нет
Удобукладываемость	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
Стойкость P_k к статическому воздействию воды при $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, ч	>72	24	24	>72	24
Коэффициент паропроницаемости μ , мг/(м·ч·Па)	0,056	0,069	0,051	0,011	0,014
Стоимость, руб.	40	55	130	38	50

Когезионная и адгезионная прочность известкового декоративного штукатурного состава по сравнению с составом прототипа также выше и составляет соответственно 1,5–1,7 и 0,8–1,0 МПа, в то время как у прототипа – 0,7–1,2 и 0,5–0,7 МПа. По жизнеспособности при хранении в открытых емкостях (8–10 ч) состав-прототип превосходит разработанный декоративный штукатурный состав, жизнеспособность которого составляет 6–8 ч. Предлагаемый штукатурный состав по водоудерживающей способности, которая составляет 98 %, соответствует прототипу. Разработанные составы являются экономичнее состава-прототипа. Так, например, расход штукатурного состава при нанесении в 1 слой толщиной 10 мм составляет 1,1–1,3 кг/м², а расход состава-прототипа – 1,5–1,7 кг/м².

Производство предлагаемых составов является более экономичным в связи с использованием местного сырья, отечественных добавок и золя кремниевой кислоты, полученного по энергосберегающей технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены известковые составы, предназначенные для реставрации памятников архитектуры и зданий исторической застройки, а также для отделки вновь возводимых объектов. Рекомендовано для повышения качества известковых составов вводить в их рецептуру наноструктурирующие добавки (золь кремниевой кислоты и его модификации, гидросиликаты кальция, органоминеральные добавки). Предложены технология получения модифицирующих добавок, в том числе с применением местных материалов. Установлены закономерности твердения известковых композиций с модифицирующими добавками.

Установлено, что известковые составы с разработанными модифицирующими добавками хорошо совместимы с поверхностью, ранее окрашенной известковой краской. Подобраны виды пигментов, позволяющих разнообразить цветовую гамму покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 480676 СССР, МПК С 04 В 35/14. Шихта для синтеза волластонита / Е.Л. Рохваргер, М.К. Гальперина, Н.С. Лыхина. № 2001421/29-33; заявл. 04.03.74; опубл. 15.08.1975, Бюл. № 10.
2. А. с. 525645 СССР, МПК С 04 В 35/14. Шихта для синтеза волластонита / З.А. Ливсон, М.И. Рыщенко, Л.М. Салтевская. № 2051118/33; заявл. 09.08.74; опубл. 25.08.76, Бюл. № 31.
3. А. с. 577194 СССР, МПК С 01 В 33/00. Шихта для изготовления волластонитовых изделий / Б.И. Мороз, Н.Н. Круглпцкий. № 2377979/29-33; заявл. 01.07.76; опубл. 25.10.77, Бюл. № 39.
4. А. с. 694480 СССР, МПК С 04 В 35/14, С 04 В 33/13. Шихта для синтеза волластонита / П.А. Иващенко, В.П. Варламов, Н.А. Хренов, А.П. Березин. № 2597027/29-33; заявл. 15.03.78; опубл. 30.10.79, Бюл. № 40.
5. 3967974, US, C01B 3324; C09C 128. Synthetic wollastonite and a process for its manufacture/ Walter Ohnemuller, Alexander Solf, Reibold & Strick, dec. 21.01.1975, iss. 06.07. 1976.
6. Авторское свидетельство СССР N 1050625, опублик. 1983.
7. Авторское свидетельство СССР N 1611857, кл. С 01 В 33/124, 1990.
8. Адлерберг, М.М. Математико-статистический анализ результатов испытаний лакокрасочных покрытий в различных климатических зонах [Текст] / М.М. Адлерберг, М.И. Карякина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1972. – №4. – С. 51–53.
9. Айлер, Р.К. Химия кремнезёма [Текст] / Р.К. Айлер – М: Мир, 1982. – 416 с.
10. Алтыкис, М.П. Сухие растворные смеси для высококачественной отделки [Текст] / М.П. Алтыкис // Известия вузов. Строительство. – 2002. – №4. – С. 60 – 63.
11. Антипина, С.А. Исследование поведения диатомита при термической обработке при производстве теплоизоляционных материалов / С.А. Антипина, Л.А. Ларкина, И.Б. Пушкарева // Проблемы геологии и освоения недр: труды VIII научного симпозиума им. академика М.А. Усова. – Томск, 2002. – С. 850–852.
12. Агафонов, Г.И. Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных материалов [Текст] / Г.И. Агафонов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – № 4. – С. 44-49.
13. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
14. Адриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы [Текст] / Р.А. Адриевский // Российский химический журнал. – 2002. – № 5. – С. 50-56.

15. Айвазов, Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции [Текст]: учебное пособие / Б.В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1973. – 208 с.
16. Алексеев, В.Н. Количественный анализ [Текст] / В.Н. Алексеев. – 3-е изд. – М.: Госхимиздат, 1963. – 568 с.
17. Аметистов, Е.В. Монодиспергирование вещества: принципы и применение [Текст] / Е.В. Аметистов [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 330 с.
18. Антипов, Е.М. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе полипропилена и модифицированных глин [Текст] / Е.М. Антипов [и др.] // Высокомолек. соед. – 2003. – Т. 45. – № 11. – С. 1874-1884.
19. Арутюнов, П.А. Система параметров для анализа шероховатости поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / П.А. Арутюнов, А.Л.Толстихина, В.И. Демидов // Законодательная и прикладная метрология. – 1999. – № 8. – С. 27 – 37.
20. Ахтямов, Р.Я. Легкие строительные штукатурные растворы с вермикулитовым наполнителем [Текст] / Р.Я. Ахтямов, Р.М. Ахмедьянов, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 11. – С. 16 – 17.
21. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И. Бабушкин, М.Г. Матвеев, О.П. Мchedлов-Петросян. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
22. Бадьин, Г.М. Справочник строителя-ремонтника [Текст] / Г.М. Бадьин, В.А. Заренков, В.К. Иноземцев. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2000. – 544 с.
23. Базанова, О.П. Наноструктурная защита материалов [Текст] / О.П. Базанова // Наука в России. – 2007. – № 4. – С. 58-59.
24. Байвель, Л.П. Измерение и контроль дисперсности частиц методом светорассеяния под малыми углами [Текст] / Л.П. Байвель, А.С. Лагунов. – М.: Энергия, 1977. – 88 с.
25. Балезин, С.А. Практикум по физической и коллоидной химии [Текст]: учебное пособие / С.А. Балезин. – 5-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1980. – 271 с.
26. Балмасов, Г.Ф. Современные добавки для производства сухих строительных смесей [Текст] / Г.Ф. Балмасов, М.А. Прохоренко, Н.А. Душин // Строительные материалы. – 2005. – № 4. – С. 36-38.
27. Баталин, Б. С. Исследования эффективности добавок, применяемых для производства сухих строительных смесей [Текст] / Б.С. Баталин // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 7. – С. 60-62.
28. Берг, Л.Г. Введение в термографию [Текст] / Л.Г. Сычев. – 2-е изд., доп. – М.: Наука, 1969. – 395 с.

29. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов [Текст] / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
30. Беляков, А.В. Преимущество теплоизоляции из материалов с естественной пористостью [Текст] / А.В. Беляков, С.Э. Иванов // Новые огнеупоры. – 2008. – № 7. – С. 41–44.
31. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии [Текст] / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. – Киев: Вища школа, 1976. – 186с.
32. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А. А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 431 с.
33. Бирюков, В. С Минеральные ресурсы России. Выпуск 1. Наиболее дефицитные виды минерального сырья (сера, калийные соли, каменная соль, фосфаты, плавиковый шпат, барит, бентонит, каолин) [Текст] / В.С. Бирюков, В.Г. Боков, Н.Ф. Габак. – М.: ВИЭМС, 1994. – 143 с.
34. Большаков, Э. Л. Сухие смеси для отделочных работ / Э.Л. Большаков // Строительные материалы. – 1997. – №7. – С. 8-9.
35. Бродский, Ю.А. Буровые растворы на углеводородной основе с применением органобентонита [Текст] / Ю.А. Бродский, И.З. Файнштейн, В. Заворотный // Нефть и капитал. – 2002. – № 12. – С. 41-43.
36. Бродский, Ю.А. Качественно вскрыть продуктивный пласт поможет буровой раствор с органобентонитом [Текст] / Ю.А. Бродский, И.З. Файнштейн // Нефтегазовая вертикаль. – 2002. – № 5. – С. 56-58.
37. Бродский, Ю.А. Органобентонит – ключ к повышению качества целого ряда технологий [Текст] / Ю.А. Бродский // Координатор инноваций. – 2003. – №1. – С. 27-28.
38. Бродский, Ю.А. Органобентонит – эффективная добавка при производстве лакокрасочных и других отделочных материалов [Текст] / Ю.А. Бродский, И.З. Файнштейн // Строительные материалы. – 2000. – №10. – С. 44.
39. Брыков, А.С. Метакаолин [Текст] / А.С. Брыков // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – С. 36-40.
40. Бузаева, М.В. Экологическая безопасность химически модифицированного диатомита [Текст] / М.В. Бузаева, Е.М. Булыжев, Е.С.Климов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, № 1. – С. 86 – 88.
41. Ванг Жи-Йинг Изучение структуры некоторых важнейших китайских диатомитов [Текст] / Ванг Жи-Йинг, Жанг Ли-Пинг, Янг Ю-Ксианг //Физика и химия стекла, 2009 – Т. 35, № 6 – С. 889.
42. Вдовенко, Н.В. Исследование адсорбции паров воды и бензола на органоамещенных глинистых минералах различного кристаллического строения [Текст] / Н.В. Вдовенко, Ф.Д. Овчаренко, В.Н. Морару, Н.С. Дьяченко, Ю.И. Тарасевич // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – Ч. 3. – С. 14-22.

43. Вдовенко, Н.В. Электронномикроскопическое исследование микростроения органоглин [Текст] / Н.В. Вдовенко, В.Н. Морару, Г.Г. Ильинская // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – № 3. – С. 27-30.
44. Вершинина, А.Д. Отделочные работы в строительстве [Текст] / А.Д. Вершинина. – М.: Стройиздат, 1988. – 656 с.
45. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы [Текст] / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М.: Высш. шк., 1989. – 287 с.
46. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства [Текст] / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
47. Волженский, А.В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия [Текст] / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1971. – 318 с.
48. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] / А.Д. Вознесенский. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263 с.
49. Власов, В.К. Механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителя [Текст] / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1988. – №10. – С. 9-11.
50. Волощук, В.М. Кинетическая теория коагуляции [Текст] / В.М. Волощук. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 185 с.
51. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии [Текст] / С.С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
52. Вялов, С.С. Реологические основы механики грунтов [Текст] / С.С. Вялов. – М.: Стройиздат, 1978. – 448 с.
53. Гальперина, М.К. Синтез волластонита из трепела [Текст] / М.К. Гальперина, О.С. Грум-Гржимайло, В.С. Митрохин, Н.П. Тарантул // Стекло и керамика. – 1982. – №2. – С. 16-17.
54. Гельфман, М.И. Коллоидная химия [Текст] / М. Гельфман, О. Ковалевич, В. Юстратов. – 3-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2005. – 332 с.
55. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст]: учебное пособие / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1987. – 704 с.
56. Гамеева, О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии [Текст] / О.С. Гамеева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1980. – 191 с.
57. Гладун, В.Д. Получение ксонотлита и перспективы его применения / В.Д. Гладун, О.В. Акатьева, Н.Н. Андреева, А.И. Холькин // Химическая технология. – 2000. – № 11. – С. 2-9.

58. Горчаков, Г.И. Трещиностойкость и водостойкость легких бетонов [Текст] / Г.И. Горчаков, Л.П. Орендлихер, Э.Г. Мурадов. – М.: Стройиздат, 1971. – 180 с.
59. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст]: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
60. Гельфман, М.И. Коллоидная химия [Текст] / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2008. – 336 с.
61. Гильбо, Е.В. Экономика и энергетика России: перспективы в условиях базовых природных ограничений [Электронный ресурс] / Е.В. Гильбо // Экологические системы. – 2003. – № 1. – Режим доступа: http://escosystems.narod.ru/2003_1/art03.htm.
62. Годовиков, А.А. Минералогия [Текст] / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 647 с.
63. Голубев, В.И. Новые продукты на рынке добавок для сухих строительных смесей и бетонов / В.И. Голубев, П.Г. Василик // Строительные материалы. – 2006. – № 3. – С. 24-25.
64. Гольдштейн, Л.Я. Минеральные добавки к цементам и методы определения их активности/ Л.Я. Гольдштейн // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2012. – № 2. – С. 22–29.
65. Горбачев, Б.Ф. Минеральное сырье. Каолин: Справочник [Текст] / Б.Ф. Горбачев, Н.С. Чуприна. – М.: Геоинформмарк, 1998. – 40 с.
66. Горегляд, С.Ю. Использование модифицирующих добавок при производстве сухих строительных смесей [Текст] / С.Ю. Горегляд // Строительные материалы. – 2001. – № 8. – С. 28-29.
67. Горчаков, Г.И. Состав, структура и свойства цементных бетонов [Текст] / Г.И. Горчаков [и др.]. – М.: Стройиздат, 1976. – 146 с.
68. Горчаков, Г.И. Трещиностойкость и водостойкость легких бетонов [Текст] / Г.И. Горчаков, Л.П. Орендлихер, Э.Г. Мурадов. – М.: Стройиздат, 1971. – 80 с.
69. Горшков, В.С. Вяжущие, керамика и стекло. Кристаллические материалы: структура и свойства: справочное пособие [Текст] / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1995. – 584 с.
70. ГОСТ 10277-90. Шпатлевки. Технические условия [Текст]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 14 с.
71. ГОСТ 15140-78*. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 11 с.
72. ГОСТ 18299-72. Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 10 с.
73. ГОСТ 19007-73* (СТ СЭВ 1442-78). Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.

74. ГОСТ 21216.2-93. Сырье глинистое. Метод определения тонкодисперсных фракций [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 8 с.
75. ГОСТ 23732-79. Вода для бетонов и растворов. Технические условия [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 7 с.
76. ГОСТ 29234.12-91. Пески формовочные. Метод определения формы зерен песка [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.
77. ГОСТ 5802-86. Растворы строительные методы испытания [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 22 с.
78. ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 13 с.
79. ГОСТ 9.403-80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей [Текст]. – Введ. 1982-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 10 с.
80. ГОСТ 9.407-84. Единая система защита от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида [Текст]. – Введ. 1985-07-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 13 с.
81. ГОСТ 6992-68. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях [Текст]. – Введ. 1968-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 6 с.
82. ГОСТ 9179-77. Известь строительная. Технические условия [Текст]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.
83. Гуляев, Б.Б. Специальные способы литья [Текст] / Б.Б. Гуляев, А.М. Липницкий, Ф.Д. Оболенцев. – Л.: Машиностроение, 1971. – 264 с.
84. Граунау, Э. Предупреждение дефектов в строительных конструкциях [Текст] / Э. Граунау; пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1980. – 214 с.
85. Данилов, А.М. Анализ показателей лакокрасочных покрытий методом главных компонент [Текст] / А.М. Данилов, В.И. Логанина, В.А. Смирнов // Известия КазГАСУ. – 2009. – № 9. – С. 243.
86. Демиденко, К.В. Вещественный состав и технические свойства бентонитоподобных глин Центрального региона России и оценка возможности повышения их качества для использования в наиболее важных отраслях современного производства [Электронный ресурс] / К.В. Демиденко, Г.В. Ладыгина, В.Н. Лыгач, В.В. Наседкин // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. – 2011. – № 4. – Режим доступа:
87. http://www.actualresearch.ru/nn/2011_4/Article/geo/demidenok20114.htm
88. Демьянова, В.С. Высокоэффективные сухие смеси различного ассортимента и назначения [Текст] / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Н.М. Дубошина // Строительные материалы и изделия: Материалы XXIX науч.-техн. конф. – 1997. – Ч. 2. – С. 30.
89. Демьянова, В.С. Сухие растворные смеси для штукатурных работ / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, А.А. Борисов, Н.И. Попов // Материалы XXVIII науч.-техн. конф. – 1995. – Ч. 2. – С. 66.

90. Демьянова В.С. Сухие строительные смеси на основе местных материалов [Текст] / В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина // Современное строительство: материалы междунар. науч.-техн. конф. – 1998. – С. 60-61.
91. Дергунов, С.А. Проектирование составов сухих строительных смесей [Текст] / С.А. Дергунов, В.Н. Рубцова. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008. – 97 с.
92. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 279 с.
93. Дистанов, У.Г. Минеральное сырье. Сорбенты природные [Текст] / У.Г. Дистанов, Т.П. Колюхова. – М.: Геоинформмарк, 1999. – 42 с.
94. Дорошенко, Ю.М. Процессы структурообразования и свойства цементного камня с полимерными модификаторами / Ю.М. Дорошенко, Ж.И. Шанаев // Тезисы докладов научн. конф. 12-16 июня 1989. – 1989. – С. 273-276.
95. Дубошина, Н.М. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных материалов [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Н.М. Дубошина. – Пенза, 1999. – 18 с.
96. Думанский, А.В. Избранные труды: коллоидная химия [Текст] / А.В. Думанский. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1990. – 344 с.
97. Еремин, А.А. Сухие смеси ускоряют производство работ [Текст] / А.А. Еремин // Сельское строительство. – 1998. – № 9. – С. 19.
98. Завражин, Н.Н. Производство отделочных работ в строительстве [Текст] / Н.Н. Завражин. – М.: Стройиздат, 1987. – 310 с.
99. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание [Текст] / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 414 с.
100. Зимон, А.Д. Мир частиц: коллоидная химия для всех [Текст] / А.Д. Зимон. – М.: Наука, 1988. – 192 с.
101. Зевин, Л.С. Рентгеновские методы исследования строительных материалов [Текст] / Л.С. Зевин, Д.М. Хейкер. – М.: Стройиздат, 1965. – 362 с.
102. Зоткин, А.Г. Применение наполнителей в строительных смесях [Текст] / А.Г. Зоткин // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 3. – С. 66-68.
103. Иванов, И.А. К методике оценки влияния пластифицирующих добавок на технологические и реологические свойства цементных композиций [Текст] / И.А. Иванов, В.И. Калашников, Ю.С. Кузнецов, В.Н. Шнурко // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тез. докл. III всесоюз. Симпоз. – 1979. – С. 179-182.
104. Иванов, С.Э. Диатомит и области его применения [Текст] / С.Э. Иванов, А.В. Беляков // Стекло и керамика. – 2008. – № 2. – С. 18 – 21.
105. Иванов, И.А. Местные строительные материалы [Текст] / И.А. Иванов, А.В. Кондрашов. – Пенза: Приволжское книжное изд-во: Пензенское отделение, 1970. – 169 с.

106. Ивлиев, А.А. Отделочные строительные работы [Текст] / А.А. Ивлиев, А.А. Кальгин, О.М. Скок. – 2-е изд., стер. – М.: ИРПО; Изд. центр «Академия», 1999. – 488 с.

107. Ильинский, В.М. Строительная теплофизика: ограждающие конструкции и микроклимат зданий [Текст]: учебное пособие / В.М. Ильинский. – М.: Высшая школа, 1974. – 272 с.

108. Илюхин, В.В. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия [Текст] / В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачёв, В.С. Бакшутлов. – М.: Наука, 1979. 184 с.

109. Калашников, В.И. Сухие строительные смеси на основе местных материалов / В.И. Калашников, В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 30-33.

110. Карякина, М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий [Текст] / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1970. – 215 с.

111. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов [Текст] / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – №4. – С. 16-20.

112. Каргин, В.А. Коллоидные системы и растворы полимеров: избранные тр. [Текст] / В.А. Каргин. – М.: Наука, 1978. – 330 с.

113. Кленин, В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем [Текст] / В.И. Кленин, С.Ю. Щеголев, В.И. Лаврушин. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977. – 177 с.

114. Клочанов, П.Н. Рецептурно-технологический справочник по отделочным работам [Текст] / П.Н. Клочанов, А.Е. Суржаненко, И.Ш. Эйдинов. – М.: Стройиздат, 1973. – 320 с.

115. Клюковский, Г.И. Физическая и коллоидная химия, химия кремния [Текст] / Г.И. Клюковский, Л.А. Мануйлов, Ю.Л. Чичагова. – М.: Высш. шк., 1979. – 336 с.

116. Козлов, В.В. Отделка железобетонных и бетонных изделий [Текст] / В.В. Козлов, О.А. Ремейко. – М.: Стройиздат, 1987. – 184 с.

117. Козлов, В.В. Сухие строительные смеси [Текст] / В.В. Козлов. – М.: Изд-во АСВ, 2000. – 96 с.

118. Комохов, П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита [Текст] / П.Г. Комохов // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С. 14-15.

119. Комохов, П.Г. Нанотехнология радиационностойкого бетона [Текст] / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 5. – С. 22-23.

120. Корнеев, В.И. Производство и применение растворимого стекла: жидкое стекло [Текст] / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – Л.: Стройиздат. Ленинградское отд-ние, 1991. – 176 с.

121. Король, Е.А. Использование нанотехнологий в строительстве и производстве строительных материалов [Текст] / Е.А. Король // Строи-

тельные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 2. – С. 58-59.

122. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 383 с.

123. Кузнецова, Г.А. Качественный рентгонофазовый анализ методические указания [Текст] / Г.А. Кузнецова. – Иркутск, 2005. – 29 с.

124. Классическая финишная штукатурка Рунит [Электронный ресурс]: информация о продукции ООО Ажиопроект // Сухие строительные смеси Ажио: [сайт]. – Режим доступа: <http://www.agioproject.ru/products/243/>.

125. Кокин, А.Д. Отделочные работы в строительстве: справочник строителя [Текст] / А.Д. Кокин [и др.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 656 с.

126. Корнеев, В.И. Словарь «Что» есть «что» в сухих строительных смесях: терминологический словарь [Текст] / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля. – СПб.: НП «Союз производителей сухих строительных смесей», 2004. – 312 с.

127. Корнеев, В.И. Сухие строительные смеси на основе портландцемента [Текст] / В.И. Корнеев, Л.А. Крашенинникова // Цемент. – 1998. – № 3. – С. 27-31.

128. Кристаллоструктурные параметры [Электронный ресурс] // WWW Минкрисст. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. – М., 1997-____. Режим доступа:

129. Куковский, Е.Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой [Текст] / Е.Г. Куковский // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1968. – Ч.1. – С. 14-19.

130. Ларионова, З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона [Текст] / З.М. Ларионова. – М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1971. – 161 с.

131. Лебедева, Л.М. Справочник штукатурка [Текст] / Л.М. Лебедева. – 5-е изд., стер. – М.: Высшая школа; Изд. Центр «Академия» 2000. – 206 с.

132. Леденёв, А.А. Структурно-реологические свойства строительных смесей [Текст] / А.А. Леденёв, С.М. Усачёв, В.Т. Перцев // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 68-70.

133. Лесовик, В.С. Формирование структуры и свойств известково-реставрационных композитов [Текст] / В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова // Вестник БГТУ им.В.Г.Шухова. – 2010. – № 2. – С.41-45.

134. Логанина, В.И. Искусство интерьера. Современные материалы для отделки [Текст]: учебное пособие / В.И. Логанина, С.Н. Кислицина, С.М. Саженко. – Ростов н/Д: Феникс, 2006. – 252 с.

135. Логанина, В.И. Влияние поверхностной активности наполнителя на структурообразование отделочных покрытий на основе сухих смесей [Текст] / В.И. Логанина, И.С. Великанова // Известия вузов. Строительство. – 2005. – № 5. – С. 58 – 60.

136. Логанина, В.И. Влияние активации диатомита на свойства известковых композиций [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Известия вузов. Строительство. – 2011. – № 3. – С. 20–24.

137. Логанина, В.И. Влияние технологии синтеза силикатных наполнителей на свойства известковых и отделочных составов [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Папшева(Сергеева) // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – №2. – С.66-69.

138. Логанина, В.И. Закономерности синтеза тонкодисперсных наполнителей на основе гидросиликатов кальция [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Папшева(Сергеева) // Науковий вісник Будівництва. – Харків ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2011. – 64. – С.102-107.

139. Логанина, В.И. Влияние режимов синтеза на свойства наполнителей на основе гидросиликатов кальция [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Папшева(Сергеева) // Сухие строительные смеси. – 2011. – №3(23). – С.42-44.

140. Логанина, В.И. Исследование закономерностей влияния золя кремниевой кислоты на структуру и свойства диатомита [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Строительные материалы. – 2011. – №12. – С. 63 – 66.

141. Логанина, В.И. Применение добавки на основе гидросиликатов кальция в сухих строительных смесях [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Сергеева // Сухие строительные смеси. – 2012. – №1(27). – С.16-18.

142. Логанина, В.И. Структура и свойства тонкодисперсных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Сергеева // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – №2(31). – С.167-169.

143. Логанина, В.И. Повышение водостойкости покрытий на основе известковых отделочных составов [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, С. Н. Кислицина, К.А. Сергеева // Известия высших учебных заведений. Строительство – 2012. – №1(637). – С.41-47.

144. Логанина, В.И. Повышение водостойкости известковых составов [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Сергеева // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – №1. – С.42-46.

145. Логанина, В.И. Влияние органо-минеральной добавки на свойства полистирольных красок [Текст] / В.И. Логанина, Н.Г. Вилкова, Н.А. Петухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 5. – С. 37-40.

146. Логанина, В.И. Известковые составы для реставрации и отделки зданий и сооружений [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, О.В. Карпова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 4. – С. 280-283.

147. Логанина, В.И. Модификация рецептуры полистирольного красочного состава дисперсными частицами органоглины [Текст] / В.И. Логанина,

нина, Н.А. Петухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 8. – С. 25-27.

148. Логанина, В.И. Новые отделочные сухие смеси / А.П. Прошин, В.И. Логанина, А.М. Данилов, И.А. Гарькина, И.С. Великанова // Строительные материалы. – 2006. – № 1. – С. 38-40.

149. Логанина, В.И. Перспективы изготовления органо-минеральной добавки на основе отечественного сырья [Текст] / В.И. Логанина, Н.А. Петухова, В.Н. Горбунов, Т.Н. Дмитриева // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2009. – № 9. – С. 36-39.

150. Логанина, В.И. Полистирольные краски, содержащие органо-минеральные добавки [Текст] / В.И. Логанина, Н.А. Петухова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 4. – С. 25-29.

151. Логанина, В.И. Сухие смеси для отделки стен зданий [Текст] / В.И. Логанина, А.М. Пичугин, С.А. Болтышев, Л. П. Орендлихер // Жилищное строительство. – 2003. – № 5. – С. 24-25.

152. Логанина, В.И. Сухие смеси для отделки стен зданий на базе местных материалов [Текст] / Л.П. Орендлихер, В.И. Логанина, А.М. Пичугин, Р.Ю. Пучков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2001. – № 7. – С. 39.

153. Логанина, В.И. Сухие отделочные смеси на базе местных материалов [Текст] / В.И. Логанина, Р.Ю. Пучков, Т.А. Глебова // Жилищное строительство. – 2003. – № 8. – С. 20-21.

154. Лопаткин, А.А. Теоретические основы физической адсорбции [Текст] / А.А. Лопаткин. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 339 с.

155. Мамедов, Х.С. Кристаллическая структура волластонита [Текст] / Х.С. Мамедов, Н.В. Белов // Доклады Академии наук СССР. 1956. – Т. 107, № 3. – С. 463-466.

156. Монастырев, А.В. Производство извести [Текст] / А.В. Монастырев. – М.: Стройиздат, 1972. – 207 с.

157. Макаревич, М.С. Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / М.С. Макаревич. – Томск, 2005. – 22 с.

158. Маневич, В.Е. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе диатомового сырья [Текст] / В.Е. Маневич [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 18–21.

159. Мартиросян, Г.Г. Исследование адсорбционно-структурных свойств природных и обработанных диатомитов [Текст] / Г.Г. Мартиросян, А.Г. Манукян, Э.Б. Овсепян, К.А. Костанян // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 4. – С. 551–555.

160. Микитаев, А.К. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин [Текст] / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев, М.А. Микитаев // Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 45-50.

161. Монастырев, А.В. Производство извести [Текст] / А.В. Монастырев. – М.: Стройиздат, 1972. – 207 с.

162. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела [Текст] / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
163. Москвитин, Н.И. Склеивание полимеров [Текст] / Н.И. Москвитин. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.
164. Наседкин, В.В. Бентонит в промышленности России [Текст] / В.В. Наседкин, Ф.С. Квапта, В.В. Стаханов – М.: ГЕОС, 2000. – 120 с.
165. Нажарова, Л.Н. Влияние диатомита и продуктов его переработки на обжиговые свойства керамических изделий [Текст] / Л.Н. Нажарова, Е.Н. Филиппович, А.В. Скворцов, А.Р. Валиуллова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012 – Т. 15. – № 20. – С. 87 – 89.
166. Новикова, Л.А. Определение типа активных центров на поверхности глинистых минералов в реакции конверсии метилбутинола [Текст] / Л.А. Новикова, Л.И. Бельчинская, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, № 6. – С. 806-815.
167. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная фотоэлектронная спектроскопия [Текст] / В.И. Нефедов. – М.: Знание, 1983. – 64 с.
168. Недома, И. Расшифровка рентгенограмм порошков [Текст] / И. Недома; под ред. Л.Н. Расторгуева. – М.: Металлургия, 1975. – 423с.
169. Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов [Текст] / Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 291 с.
170. Овчаренко, Ф.Д. Изучение ионообменной адсорбции бутиламмонийхлорида на катионзамещенных формах монтмориллонита [Текст] / Ф.Д. Овчаренко [и др.] // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – № 3. – С. 8-13.
171. Овчаренко, Ф.Д. Лиофильность и физико-химическая механика дисперсий глинистых минералов [Текст] / Ф.Д. Овчаренко, Н.Н. Круглицкий, Ю.И. Тарасевич, С.П. Ничипоренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1968. – Ч.1. – С. 3-13.
172. Овчаренко, Ф.Д. Современные аспекты коллоидной химии дисперсных минералов [Текст] / Ф.Д. Овчаренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – Ч.3. – С. 3-8.
173. Овчаренко, Г.И. Цеолиты в строительных материалах [Текст] / Г.И. Овчаренко, В.Л. Свиридов, Л.К. Казанцева. – Новосибирск: Ин-т минералогии и петрографии СО РАН, 2000. – 320 с.
174. Оккерс, К. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов [Текст] / К. Оккерс; пер. с англ.; под ред. Б. Г. Лингсена. – М.: Мир, 1973. – 653 с.
175. Орендлихер, Л.П. Защитно-декоративные покрытия бетонных и каменных стен [Текст]: справочное пособие / Л.П. Орендлихер, В.И. Логанина. – М.: Стройиздат, 1993. – 136 с.
176. Отделочные композиции для выравнивания поверхности бетона (произв.-аналитический и науч.-исслед. обзор) [Текст] / В.М. Хрулев [и др.]. – Абакан: Хакасск. книжное изд., 1997. – 48 с.

177. Отделочные работы в строительстве [Текст]: справ. строителя / под ред. А.Д. Кокина, В.Е. Байера. – М.: Стройиздат, 1988. – 656 с.

178. Орлова, Н.А. Применение природного минерала игольчатого типа волластонита в сухих строительных смесях [Текст] / Н.А. Орлова, А.М. Белоусов // Ползуновский вестник. – 2008. – № 1-2. – С.94-96.

179. Паплавскис, Я. О нормируемых характеристиках штукатурных составов для наружной отделки стен из ячеисто-бетонных блоков [Текст] / Я.О. Паплавскис // Строительные материалы. – 2009. – № 1. – С. 18-20.

180. Пат. 2278839. Российская Федерация, МПК С04В024/38 С04В022/08. Комплексная добавка [Текст] / Л.Б. Сватовская (RU), Д.В. Герчин (RU), А.В. Бородуля (RU), Ю.Н. Темников (RU); заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Петербургский гос. ун-т путей сообщения М-ва путей сообщения Российской Федерации» (RU). – 3 с.

181. Пат. 2364576. Российская федерация, МПК С04В24/38, С04В103/30 (2006.01) Комплексная модифицирующая добавка для строительных растворов [Текст] / И.И. Зоткин. – № 2007146683/03, заявл.14.12.2007, опубл. 20.08.2009.

182. Пат. 2439016. Российская федерация, МПК С04В24/24, С04В11/00, С04В28/14, С04В111/20. Комплексная добавка для модификации гипсовых вяжущих [Текст] / В.А. Долгорев. – № 2010120485/03, заявл. 24.05.2010, опубл. 10.01.2012.

183. Пат. 2134246. Российская федерация, МПК С04В12/04, С01В33/32. Способ получения гидратированного щелочного силиката [Текст] / В.М. Бусыгин; Р.Г. Валеев; Л.Г. Гайсин; К.С. Галимов; Ф.А. Закиров; Н.А. Мочалов; И.Х. Мухаметов; Ю.А. Поддубный; С.И. Свиридов; Т.Д. Тихонова; А.А. Федурин. – №98109878/03, заявл. 29.05.1998, опубл. 10.08.1999.

184. Пат. 2133218. Российская федерация, МПК С01В33/12. Способ получения высокодисперсных порошков [Текст] / Томский политехнический университет. – №98104373/25, заявл. 17.02.1998, опубл. 20.07.1999.

185. Пашенко, А.А. Вяжущие материалы [Текст] / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, А.А. Старчевская. – Киев: Издательское объединение «Вища школа», 1975. – 443с.

186. Пат. 2008147453 Российской Федерации. Способ получения шихты для синтеза волластонита и её состав [Текст] / Т.В. Вакалова (RU), В.М. Погребенков. (RU), Н.П. Шляева (RU) // Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет (RU), 2010

187. Пат. 2008138138. Российской Федерации. Технологическая добавка для резиновых смесей [Текст] / В.К. Битюков (RU), С.Г. Тихомиров (RU), И.А. Осошник (RU), Л.В. Попова (RU), О.В. Карманова (RU), Т.В. Тарасевич (RU) // Общество с ограниченной ответственностью «СОВТЕХ» (RU), 2010.

188. Пат. 3607854. Российской Федерации. Способ получения высококремниземистого цеолита [Текст] / Н.А. Купина (RU), К.Г. Ионе (RU),

Г.Г. Сидоренко (RU), Л.В. Пирютко (RU), Л.С. Аладко (RU) // Институт катализа СО АН СССР(RU), 1999.

189. Пат. 2244301. Российской Федерации. Способ определения степени уплотнения и заполнения крупнозернистых фракций мелкозернистыми [Текст] / В.А. Миронов (RU) , А.И. Голубев (RU) // В.А. Миронов (RU), 2003.

190. Пат. 2278839. Российской Федерации. Комплексная добавка [Текст] / Л.Б. Сватовская (RU), Д.В. Герчин (RU), А.В. Бордуля (RU), Ю.Н. Темников (RU) // ГОУ ВПО «Петербургский гос.ун-т путей сообщения М-ва путей сообщения Российской Федерации» (RU), 2008.

191. Пат. 2004115715. Российской Федерации. Добавка для модификации гипсовых вяжущих, строительных растворов и бетонов на их основе [Текст] / П.А. Ефимов (RU), А.П. Пустовгар (RU) // Пустовгар А. П. (RU), 2005.

192. Пат. РФ 2297991. Российской Федерации. Сухая строительная смесь [Текст] /В.П.Селяев (RU), Л.И.Куприяшкина(RU), А.А.Болдырев(RU) // Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева(RU), 2007.

193. Пат. 2009123596. Российской Федерации. Способ получения аморфного диоксида кремния [Текст] / В.В.Наседкин (RU), В.И. Лукашов (RU) // Наседкин В.В. (RU), Лукашов В.И. (RU), 2010.

194. Пат. 2326085. Российской Федерации. Способ снижения высолообразования на поверхности кирпичной кладки на цементном растворе [Текст] / Н.Г.Чумаченко(RU), Е.В.Мироненко(RU) //Самарский государственный университет архитектуры и строительства.(RU) 2006.

195. Пат. 2394006. Украины.Состав теплоизоляционной штукатурной смеси для внешних и внутренних работ [Текст] / Ю.М.Сидоренко(UA), О.А.Макаренко (UA), В.Ю.Синельников (UA), 2008.

196. Пат. 2002104643. Российской Федерации. Способ изготовления пористого заполнителя [Текст] / В.В. Иваницкий (RU), А.В. Бортников (RU), А.Ф. Бурьянов (RU), Ю. В. Гудков (RU), Н. А. Сапелин (RU) // ОАО «ВНИИСТРОМ им. П. П. Будникова»(RU), 2005.

197. Пивинский, Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Том I [Текст] / Ю.Е. Пивинский. – СПб.: Стройиздат СПб., 2003. – 544 с.

198. Пустовгар, А. П. Применение метакаолина в сухих строительных смесях [Текст] / А. П. Пустовгар, А. Ф. Бурьянов, Е. В. Васильев // Жилищное строительство. – 2010. – № 10. – С. 78-81.

199. Пухаренко, Ю. В. Реставрация исторических объектов с применением современных сухих строительных смесей [Текст] / Ю.В. Пухаренко, А.М. Харитонов, Н.Н. Шангина, Т.Ю. Сафонова // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 1. – С. 98-103.

200. Пустовгар, А.П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях [Текст] / А.П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2006. – №4. – С. 2–4.
201. Радаев, С.С. Применение диатомитов в производстве строительных материалов [Текст] / С.С. Радаев, К.С. Иванов, О.И. Селезнёва, Н.З.Рясная//Приволжский научный журнал. – 2011.– № 2. – С. 48 – 52.
202. Ребиндер, П.А. Избранные труды: поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия [Текст] / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
203. Родионов, Р.Б. Инновационные нанотехнологии для строительной отрасли [Текст] / Р.Б. Родионов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 10. – С. 57-59.
204. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел [Текст] / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
205. Рейнер, М. Реология[Текст] / М. Рейнер; пер. с англ; под ред. Э. И. Григолюка. – М.: Наука, 1965. – 224 с.
206. Росс, Х. Штукатурка. Материалы, техника производства, предотвращение дефектов: практическое руководство [Текст] / Х. Росс, Ф. Шталь; пер. с нем.; под общ. ред. П. В. Зозуля. – СПб.: РИА «Квинтет», 2006. – 300 с.
207. Рубцова, В. Н. Оптимизация минеральной части сухих строительных смесей / В. Н. Рубцова, С. А. Дергунов // Сборник тезисов докладов 3 Международной конференции BaltiMix. – 2003. – С. 41-46.
208. Сажнева, Н.Н. Защитные системы для отделки ячеистого бетона пониженной плотности / Н.Н. Сажнева, Н.П. Сажнев, Е.А. Урецкая // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С. 17-19.
209. Санявин, М.М. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов [Текст] / М.М. Санявин [и др.]. – М.: Наука, 1972. – 172 с.
210. Садыков, Р.К. Минерально-производственный комплекс Пензенской области [Текст] / Р.К. Садыков, П.П. Сенаторов, Р.З. Рахимов. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та. Казань, 2002. – 128 с.
211. Сергеев, А.М. Применение местных материалов в строительстве [Текст] / А.М. Сергеев, Г.Д. Дибров, Е.И. Шмитько. – Киев: Будивельник, 1975. – 184 с.
212. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с
213. Смолеговский, А.М. Развитие представлений о структуре силикатов [Текст] / А.М. Смолеговский. – М.: Наука, 1979. – 231 с.
214. Саснаускас, К.И. Синтез гидросиликатов кальция [Текст] / К.И. Саснаускас, А.А. Развадаускас, А.А. Баландис, А.И. Аугонис // Научные тр. высших учебных заведений Литовской ССР. Сер.: Химия и химическая технология. – 1973. – Вып. 15. – С. 385-405.

215. Сергеева, К.А. Преимущества наполнителей на основе гидросиликатов кальция для сухих строительных смесей [Текст] / К.А. Сергеева// Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сборник докладов. – Пенза, 2011. – С. 202-206.

216. СП 82-101-98. Свод правил по проектированию и строительству. Приготовление и применение растворов строительных [Текст]: – Введ. 1998–07–15. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 35 с.

217. Справочник мастера-строителя [Текст] / Д.В. Коротеев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 440 с.

218. Справочник строителя. Строительная техника, конструкции и технологии [Текст] / под ред. Х. Нестле. – 2-е изд., испр. – М.: Техносфера, 2008. – 856 с.

219. Справочник специалиста стройиндустрии «Строитель» [Текст]. – М.: Стройинформ, 2004. – №2. – 356 с.

220. СНиП 23-01-99. Строительная климатология. Государственный комитет Российской Федерации по строительству и жилищно-коммунальному комплексу (Госстрой России) [Текст]. – М., 2000. – 57 с.

221. СНиП 23-02-2003. Тепловая защита зданий. Государственный комитет Российской Федерации по строительству и жилищно-коммунальному комплексу (Госстрой России) [Текст]. – М., 2004. – С.25.

222. СНиП 23-01-99. Строительная климатология. Государственный комитет Российской Федерации по строительству и жилищно-коммунальному комплексу (Госстрой России) [Текст]. – М., 2000. – С. 57.

223. СП 23-101-2004. Проектирование тепловой защиты зданий. Федеральное государственное унитарное предприятие «Центр проектной продукции в строительстве» (ФГУП ЦПП) [Текст]. – М., 2004. – С. 139.

224. Стандарт DIN 18550. Штукатурные работы и штукатурные системы [Текст].

225. Сулименко, Л.М. Технология минеральных вяжущих и изделий на их основе [Текст] / Л.М. Сулименко. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2000. – 303 с.

226. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1986. – 202 с.

227. Тюльнин, В.А. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения [Текст] / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. – М.: Руда и металлы, 2003. – 152с.

228. Шульце, В. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих [Текст] / В.Шульце, В. Тишер, В.-П. Эттель; под ред. М.М.Сычова. – М.: Стройиздат, 1990. – 239 с.

229. Тарасевич, Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов [Текст] / Ю. И. Тарасевич. – Киев.: Наукова думка, 1988. – 247 с.

230. Телешов, А.В. Новые заводы по производству сухих смесей [Текст] / А. В. Телешов // Строительные материалы. – 2003. – № 11. – С.12-15.

231. Троицкий, А.А. Энергоэффективность как фактор влияния на экономику, бизнес, организацию энергосбережения [Текст] / А.А. Троицкий // Электрические станции. Энергопрогресс. – 2005. – №1. – С. 11-16.
232. Троицкий, В.Н. Буровые растворы на углеводородной основе с применением органобентонита [Текст] / В. Н. Троицкий, А. М. Файнштейн // Бурение и нефть. – 2010. – № 3. – С. 42-43.
233. Удачкин, И.Б. Защита ячеистых бетонов от коррозии [Текст] / И.Б. Удачкин, Г.Г. Александров. – Киев: Будівельник, 1982. – 80 с.
234. Урьев, Н.Б. Физико химические основы технологии дисперсных систем и материалов [Текст] / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1988. 256 с.
235. Фокин, К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий [Текст] / К.Ф. Фокин. – 5-е изд., пересмотр. – М.: АВОК-ПРЕСС, 2006. – 256 с.
236. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
237. Фрейдин, А.С. Свойства и расчет адгезионных соединений [Текст] / А.С. Фрейдин, Р.А. Турусов. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
238. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
239. Черкасов, В.Д. Активная минеральная добавка на основе химически модифицированного диатомита [Текст] / В.Д. Черкасов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2011. – № 12. – С. 50–55.
240. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
241. Шангина, Н.Н. Особенности производства и применения сухих строительных смесей для реставрации памятников архитектуры [Текст] / Н.Н. Шангина, А.М. Харитонов // Сухие строительные смеси. – 2011. – №4. – С.16-19.
242. Шильд, Е. Строительная физика [Текст] / Е. Шильд, Х. Ф. Кассельман, Г. Дамен, Р. Полейц; пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1982. – 296 с.
243. Шишелова, Т.И. Рациональное недропользование – путь к процветанию [Текст] / Т.И. Шишелова, М.Н. Самусева // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 11. – С. 63-65.
244. Шумков, А.И. Бесклинкерное известково-алюмосиликатное гидравлическое вяжущее естественного твердения [Текст] / А.И. Шумков // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 3. – С. 20-21.
245. Шумков, А.И. Местные вяжущие, получаемые по энергосберегающим технологиям [Текст] / А.И. Шумков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1993. – № 11-12. – С. 26-30.
246. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 [Текст] / С.Б. Ярусова. – Владивосток, 2010. – 28 с.
247. Muse, J.K. Paper mill boiler ash and lime by-products as soil liming materials / J.K. Muse, C.C. Mitchell // Agronomy Journal. – 87: 432-438 (1995)

248. Adams, F. W. Effect of particle size on the hydration of lime. *Industrial and engineering chemistry*. no. 5. – (1997). – pp. 589-591.

249. Allen, W. I. Lime as a building material. *The structural engineer* / W.I. Allen, L.A. McDonald // no. 17. – (2003). – p.317.

250. Ashurst, J. Is lime a problem for sandstone? In *The conservation and repair of ecclesiastical buildings*. Cathedral Communications, Tisbury (1998) pp. 27-28.

251. Ashurst, J. The technology and use of hydraulic lime. *Lime news* – no.5 (1997). – pp. 51-58.

252. ASTM (American Society for Testing and Materials). *The reaction parameters of lime: A symposium presented at the seventy-second annual meeting, American Society for Testing and Materials. Atlantic City, New Jersey, 22-27 June 1989* (1990). – 227p.

253. ASTM (American Society for Testing and Materials). *Standard specification for finishing hydrated lime*. West Conshohocken. – (1997). – 2p.

254. DIN 18550 Штукатурные работы и штукатурные системы. – Введ. 1991-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1991. – 13 p.

255. Krumnacher, Paul J. *Lime and cement technology: transition from traditional to standardized treatment methods*. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg. – (2001). –90p.

256. Loganina, V.I. Waterproofing of lime composites on the basis of finely dispersed silicate fillers/V.I. Loganina, L.V. Makarova, K.A. Sergeeva // *European Science and Technology Materials of the ii international research and practice conference vol. Ii. Technical sciences*. – Wiesbaden, 2012, – P.297-301.

257. Pat. 63-330810, JP, C 01 B 33/26, Process for producing clay mineral of chain structure / Mizutani; Tadashi, Fukushima; Yoshiaki, Doi; Haruo, Kamigaito; Osami. – №07/457,835, iss. 27.12.1989.

258. Pat. 1221060, GB, IPC C04B 28/18, C04B 28/00. Improvements in and relating to calcium silicate insulation/Laidler Thomas Gordon, Booth Dennis. – №19670058651 19671227, dec. 1967-12-27, iss: 1971-02-03.

259. Cachim, P. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions / P. Cachim, A. Velosa, F. Rocha // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24. – P. 71-78.

260. DIN EN 1308:2007 Растворы и клеи для керамической плитки. Определение сползания. – М.: Стандартинформ, 2010. – 10 p.

261. DIN V 18550 (2005-04) Штукатурка и штукатурные системы. – 30 p.

262. Dubey, A. Influence of high reactivity metakaolin and silica fume on the flexural toughness of high performance steel fiber reinforced concrete / A. Dubey, N. Banthia // *ACI Materials Journal*. – 1998. – № 3. – P. 284.

263. Frias, M. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C / M. Frias, J. Cabrera // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – Vol. 31, Issue 4. P. – 519-527.

264. Fortes-Revilla, C. Modelling of slaked lime–metakaolin mortar engineering characteristics in terms of process variables / C. Fortes-Revilla,

S. Martínez-Ramírez, M. Blanco-Varela // *Cement and Concrete Composites*. – 2006. Vol. 28, Issue 5. – P. 458-467.

265. Güngör, N. Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems / N. Güngör, S. Karaođlan // *Materials Letters*. – 2001. – Vol. 48, Issues 3–4. – P. 168-175.

266. Günister, E. Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions / E. Günister, S. İřçi, N. Öztekin, F. B. Erim, Ö. I. Ece, N. Güngör // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 303, Issue 1. – P. 137-141.

267. Hedley, C. B. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants / C. B. Hedley, G. Yuan, B. K. G. Theng // *Applied Clay Science*. – 2007. – Vol. 35, Issues 3–4. – P. 180-188.

268. İřçi, S. Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant / S. İřçi, F. S. Güner, Ö. I. Ece, N. Güngör // *Progress in Organic Coatings*. – 2005. – Vol. 54, Issue 1. – P. 28-33.

269. Kim Hong Sam. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin / Kim Hong Sam, Lee, Sang Ho, Moon Han Young // *Construction and Building Materials Journal*. – 2007. – № 1. – P. 128.

270. Klimesch, D. DTA–TGA of unstirred autoclaved metakaolin–lime–quartz slurries. The formation of hydrogarnet / D. Klimesch, A. Ray // *Thermochimica Acta*. – 1998. – Vol. 316, Issue 2. – P. 149-154.

271. Konan, K. L. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions / K. L. Konan, C. Peyratout, A. Smith // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 339, Issue 1. – P. 103-109.

272. Luckham, P. F. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions / P. F. Luckham, S. Rossi // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 82, Issues 1–3. – P. 43-92.

273. Lu Li. Dispersion stability of organoclay in octane improved by adding nonionic surfactants / Lu Li, Jingchun Zhang, Haigang Sun, Jian Xu, Dejun Sun // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – Vol. 415. – P. 180-186.

274. Maes, A. Electron density distribution as a parameter in understanding organic cation exchange in montmorillonite / L. V. Leemput, A. Cremers, J. Uytterhoeven // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1980. – Vol. 27, № 5. – P. 14-20.

275. Reschke, Th. Einflub der Granulometrie der Feinstoffe auf die Festigkeits – und Gefugeentwicklung Von Mortel und Beton. 14 Internationale Baustofftagung IBAUSIL / Th. Reschke, G. Thielen. – Weimar, 2000. – S. 1-0289-1-0299.

276. Saikia, N. J. Cementitious properties of metakaolin normal portland cement mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge / N. J. Saikia, P. Sengupta, P. K. Gogoi, P. C. Borthakur // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32, Issue 11. – P. 1717-1724.

277. Sarier, N. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams / N. Sarier, E. Onder // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 510, Issues 1–2. – P. 113-121.

278. Schoonheydt, R.A. Smectite-type clay minerals as nanomaterials / R. A. Schoonheydt // *Clay and Clay Minerals*. – 2002. – № 4. – P. 411-420.

279. Sepulcre-Aguilar, A. Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry / A. Sepulcre-Aguilar, F. Hernández-Olivares // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Vol. 40, Issue 1. – P. 66-76.

280. Siddique, R. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review / R. Siddique, J. Klaus // *Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 43, Issues 3-4. – P. 392-400.

281. Stark, U. Neue Methoden zur Messung der Korngröße und Kornform von Mikro bis Marko. 15 Internationale Baustofftagung IBAUSIL / U. Stark, M. Reinold, A. Muller. – Weimar, 2003. – S. 1-1369-1-1380.

282. Vejmelková, E. Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar / E. Vejmelková, M. Keppert, P. Rovnaníková, Z. Keršner, R. Černý // *Cement and Concrete Composites*. – 2012. – Vol. 34, Issue 4. – P. 486-492.

283. Vejmelková, E. Effect of hydrophobization on the properties of lime–metakaolin plasters / E. Vejmelková, D. Koňáková, M. Čáchová, M. Keppert, R. Černý // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 37.– P. 556-561.

284. Vejmelková, E. Mechanical, fracture-mechanical, hydric, thermal, and durability properties of lime–metakaolin plasters for renovation of historical buildings / E. Vejmelková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, R. Černý // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 31. – P. 22-28.

285. Ventolà, L. Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics / L. Ventolà, M. Vendrell, P. Giraldez, L. Merino // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25, Issue 8. – P. 3313-3318.

286. Wen-Yih Kuo. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars / Wen-Yih Kuo, Jong-Shin Huang, Chi-Hsien Lin // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Vol. 36, Issue 5. – P. 886-895.

Научное издание

Логанина Валентина Ивановна

**ИЗВЕСТКОВЫЕ СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ
ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ И ОТДЕЛКИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ**
Монография

В авторской редакции
Верстка Н.А. Сазонова

Подписано в печать 10.12.14. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 18,6. Уч.-изд.л. 20,0. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ №3.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.