

УДК УДК691.115

Е.Ю. ГОРНОСТАЕВА, канд. техн. наук (egomostay@mail.ru),
И.А. ЛАСМАН, канд. техн. наук (i.lasman@mail.ru),
Е.А. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук (e.a.fedorenko@yandex.ru),
Е.В. КАМОЗА, магистрант (lena.kamoza@bk.ru)

Брянский государственный инженерно-технологический университет (241037, г. Брянск, пр-т Станке Димитрова, 3)

Древесно-цементные композиции с модифицированной структурой на макро-, микро- и наноровнях

Рассмотрена возможность улучшения физико-технических характеристик древесно-цементных композиций путем оптимизации структуры на макро-, микро- и наноровнях за счет регулирования размеров частиц древесного наполнителя, применения добавок микро- и нанодисперсного кремнезема. Установлено, что оптимизация зернового состава органического наполнителя позволяет получать древесно-цементные композиции с пределом прочности при сжатии 3,24 МПа, что на 45–49% превышает прочность образцов, изготовленных без оптимизации зернового состава наполнителя. Доказано, что максимальное увеличение предела прочности при сжатии до 9,4 МПа происходит при введении в состав композиции микрокремнезема в количестве 30%. Это вызвано двумя факторами: наличием диоксида кремния аморфной модификации в добавке микрокремнезема, вступающего в реакцию с гидроксидом кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция; уплотняющим действием микрочастиц, заполняющих пространство между частицами цемента в тесте и продуктами гидратации в цементном камне. Использование добавок обусловлено их способностью взаимодействовать с портландитом и другими продуктами гидратации цемента, образуя труднорастворимые смешанные соли, кольматирующие поры. Создаются структуры с более плотной упаковкой и, как следствие, получают ДЦК с высокими физико-техническими характеристиками.

Ключевые слова: микрокремнезем, древесно-цементные композиции, добавки с наноразмерными частицами, ультразвуковое диспергирование, золь-гель-метод.

E.Yu. GORNOSTAEVA, Candidate of Sciences (Engineering) (egomostay@mail.ru),
I.A. LASMAN, Candidate of Sciences (Engineering) (i.lasman@mail.ru),
E.A. FEDORENKO, Candidate of Sciences (Engineering) (e.a.fedorenko@yandex.ru),
E.V. KAMOZA, Master student (lena.kamoza@bk.ru)
Bryansk State Engineering-Technological University (3, Stanke Dimitrova Avenue, Bryansk, 241037, Russian Federation)

Wood-Cement Compositions with Structures Modified at Macro-, Micro-, and Nano-Levels

The possibility of improvement of physical-technical characteristics of wood-cement compositions (WCC) by optimizing the structure at micro-, macro-, and nano-levels due to the regulation of sizes of wood filler particles and the use of additives of micro- and nano-dispersed silica is considered. It is established that the optimization of the grain composition of an organic filler makes it possible to obtain wood-cement compositions with compressive strength of 3.24 MPa that exceeds the compressive strength of samples produced without optimizing the grain composition of the filler by 45–49%. It is proved that the maximum increase of the compressive strength up to 9.4 MPa takes place when 30% of micro-silica is introduced into the composition. This is caused by two factors: the presence of silicon dioxide of amorphous modification in the additive of micro-silica which reacts with calcium hydroxide with formation of low-basic calcium hydro-silicates; compacting action of micro-particles filling the space between cement particles in the paste and products of hydration in the cement stone. The use of additives is due to their ability to interact with Portlandite and other products of cement hydration forming hardly soluble mixed salts which seal the pores. The structures with more dense packing are created and, as a result, WCCs with high physical-technical characteristics are produced.

Keywords: micro-silica, wood-cement compositions, additives with nano-size particles, ultrasound dispersion, sol-gel method.

Для производства древесно-цементных композиций (ДЦК) в настоящее время применяются различные целлюлозосодержащие наполнители растительного происхождения. Органические наполнители наряду с присущими им ценными свойствами (малая средняя плотность, хорошая смачиваемость и др.) обладают рядом специфических свойств, оказывающих существенное влияние на процессы структурообразования, структурно-механические и строительные характеристики композитов.

Анализ литературных источников показал, что из всех специфических особенностей органических наполнителей наиболее хорошо изучена их агрессивность по отношению к цементу [1, 2].

Известно, что наиболее вредное воздействие оказывают легкорастворимые простейшие сахара: сахароза, глюкоза, фруктоза и часть гемицеллюлозы, способной в определенных условиях перейти в форму таких сахаров; в меньшей степени опасны крахмал, таннины и смолы.

С целью уменьшения отрицательного влияния водорастворимых экстрактивных и легкогидролизуемых веществ на прочность ДЦК были предложены различные способы и технологические приемы, сущность которых

заключалась в частичном удалении легкогидролизуемых веществ из древесного наполнителя, а также в переводе простейших сахаров в нерастворимые или безвредные для вяжущего соединения, а также в ускорении твердения, т. е. в сокращении времени воздействия сахаров на процессы твердения. Однако применяемые способы «минерализации» древесного наполнителя, хотя и повышают скорость нарастания прочности в начальный период, все же не позволяют получать достаточно прочный материал.

Еще одним недостатком является крупнопористая структура древесно-цементных композиций с незаполненным межзерновым пространством (80–90% объема твердого тела занимает древесный наполнитель, и только 10–20% приходится на цементный камень), характеризующаяся недостаточным для заполнения пустот между частицами органического целлюлозного наполнителя объемом цементного камня.

Целью работы являлось изучение возможности улучшения физико-технических характеристик древесно-цементных композиций путем оптимизации структуры на макро-, микро- и наноровнях за счет регулирования размеров частиц древесного наполнителя, применения добавок микро- и нанодисперсного кремнезема.

Таблица 1

Состав композиции	ρ_0 , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа
Контрольный состав – ДЦК (нефракционированный заполнитель)	720	2,17
ДЦК (смесь фракций от 10 до 20 мм, от 5 до 10 мм)	730	3,15
ДЦК (смесь фракций от 10 до 20 мм, от 2,5 до 5 мм)	731	3,2
ДЦК (смесь фракций от 20 до 40 мм, от 10 до 20 мм, от 5 до 10 мм, от 2,5 до 5 мм)	733	3,19
ДЦК (смесь фракций от 10 до 20 мм, от 5 до 10 мм, от 2,5 до 5 мм)	750	3,24

Одним из направлений улучшения физико-технических свойств древесно-цементных композиций является совершенствование их макроструктуры, направленное на уменьшение межзерновой пустотности. В основном это достигается путем подбора оптимального гранулометрического состава древесного заполнителя, при котором некоторая часть межзернового пространства заполняется древесными частицами меньших размеров, в результате чего увеличивается поверхность контакта отдельных зерен заполнителя в объеме материала.

В этой связи была произведена оптимизация зернового состава органического заполнителя с помощью математического и компьютерного моделирования с использованием пакета ModelVisionStudium (MvS, версия 4), позволяющего в динамическом режиме проанализировать и подобрать оптимальный зерновой состав древесного заполнителя.

Для этого использовали органический заполнитель следующего фракционного состава, полученного при помощи математического моделирования (табл. 1).

Анализ полученных результатов показывает, что оптимизация зернового состава органического заполнителя позволяет получать ДЦК с пределом прочности при сжатии 3,24 МПа, что на 45–49% превышает прочность образцов, изготовленных без оптимизации зернового состава заполнителя.

Среди активных минеральных добавок техногенного происхождения, применяемых в современной технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций, особое место принадлежит микрокремнезему (МК), который позволяет снизить расход цемента и получать материалы высокой прочности. Поэтому для улучшения физико-технических характеристик ДЦК в ее состав вводили добавку МК в количестве от 10 до 50% от массы цемента вместе с водой затворения (табл. 2).

Установлено, что микрокремнезем положительно влияет на свойства ДЦК. Максимальное увеличение предела прочности при сжатии 9,4 МПа происходит при введении в состав ДЦК микрокремнезема в количестве 30%, что вызвано двумя основными факторами: наличием диоксида кремния аморфной модификации в добавке микрокремнезема, вступающего в реакцию с гидроксидом кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, и уплотняющего действия микрочастиц, заполняющих пространство между частицами цемента в тесте и продуктами гидратации в цементном камне.

Оба фактора играют определенную роль в механизме действия МК на процессы гидратации и структурообразования цементного камня. Первый фактор способствует в основном пуццолановому процессу, который заключается в связывании диоксидом кремния свободной извести, образовавшейся при гидролизе C_3S . Второй

Таблица 2

Состав композиции	ρ_0 , кг/м ³	λ , (Вт/м·К)	$R_{сж}$, МПа	Влажность, %
ДЦК (контрольный)	747	0,322	3,2	56,5
ДЦК+МК (10%)	732	0,313	6,1	36,8
ДЦК+МК (20%)	799	0,353	7,8	30
ДЦК+МК (30%)	815	0,362	9,4	29,3
ДЦК+МК (40%)	840	0,377	7,1	25,2
ДЦК+МК (50%)	876	0,399	6,5	24,1

Таблица 3

Состав образца	Средний диаметр пор, мкм	Объем пор, см ³ /г	Общая площадь пор, см ² /г
Контрольный	0,011	0,066	16050
ДЦК+микрокремнезем	0,009	0,043	22560

фактор способствует в основном уплотнению структуры цементного теста и камня ультрадисперсными частицами [3–5].

Исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии подтвердили, что на образце контрольного состава древесно-цементной композиции (рис. 1, а) образующиеся гидросиликаты кальция неравномерно покрывают поверхность органического заполнителя. При введении в состав ДЦК добавки микрокремнезема кроме образования гидросиликатов кальция, равномерно и плотно покрывающих древесный заполнитель, наблюдаются шарообразные включения микрокремнезема (рис. 1, б), заполняющие пространство между новообразованными цементного камня и органическим заполнителем.

Методом ртутной порометрии установлено, что использование МК приводит к снижению среднего диаметра пор на 18%, объема пор на 35%, при этом общая площадь поверхности пор увеличивается от 16050 см²/г до 22560 см²/г, т. е. на 41% (табл. 3).

Для изучения возможности использования добавок с наноразмерными частицами кремнезема применяли: добавку с наноразмерными частицами кремнезема, получаемыми путем ультразвукового диспергирования микрокремнезема (НМК), и добавку с наноразмерными частицами кремнезема, получаемыми по золь-гель методу (НК), которые вводились в состав ДЦК вместе с водой затворения в количестве от 0,03 до 0,2% (в пересчете на сухое вещество).

Методом лазерной гранулометрии установлено, что содержание в добавке НК частиц размером 20–100 нм составляло 56% при диапазоне частиц от 33,43

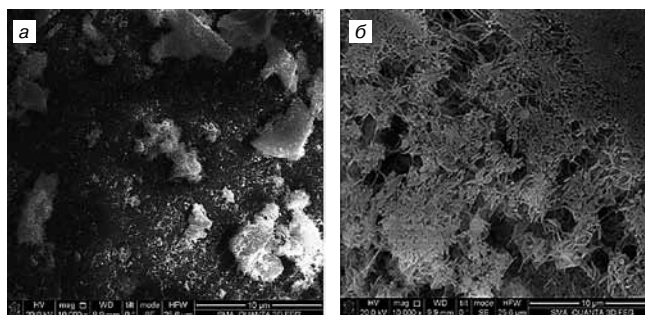


Рис. 1. Микроструктура древесно-цементной композиции: а – без добавок; б – с добавкой микрокремнезема

Таблица 4

Состав композиции	ρ_0 , кг/м ³	λ , (Вт/м·К)	$R_{сж}$, МПа	V_m , %
ДЦК (контрольный)	747	0,322	3,24	86,5
ДЦК+НМк (0,03%)	608	0,242	4,77	98,1
ДЦК+НМк (0,06%)	610	0,243	4,85	87,3
ДЦК+НМк (0,09%)	614	0,245	4,92	81
ДЦК+НМк (0,13%)	619	0,248	5,02	72,3
ДЦК+НМк (0,16%)	622	0,25	5,1	69,6
ДЦК+НМк (0,2%)	628	0,253	5,27	62,3
ДЦК+НК (0,03%)	712	0,302	5,86	49,2
ДЦК+НК (0,06%)	715	0,303	6,1	47,4
ДЦК+НК (0,09%)	734	0,314	6,49	46,9
ДЦК+НК (0,13%)	745	0,321	6,7	45,9
ДЦК+НК (0,16%)	757	0,328	6,76	44,1
ДЦК+НК (0,2%)	759	0,329	7,15	43,5

Таблица 5

Состав образца	Средний диаметр пор, мкм	Объем пор, см ³ /г	Общая площадь пор, см ² /г
Контрольный	0,011	0,066	16050
ДЦК+добавка НМк	0,012	0,017	25730
ДЦК+добавка НК	0,014	0,016	26540

до 497 нм, а в добавке НМк – колебался от 86,36 до 337,75 нм при среднем значении 258,2 нм (рис. 2).

Выявлено, что увеличение содержания добавки с наноразмерными частицами кремнезема в составе ДЦК, полученной ультразвуковым диспергированием, до 0,2% приводит к возрастанию предела прочности при сжатии на 63%, при этом водопоглощение древесно-цементных композиций снижается на 28% (табл. 4).

Для добавки НК при ее содержании 0,03% предел прочности возрастает на 81%, а водопоглощение снижа-

ется на 40%. При увеличении НК до 0,2% происходит увеличение прочности от 3,24 до 7,15 МПа, а водопоглощение снижается на 50%.

Исследования пористости ДЦК, модифицированных нанодисперсными добавками, показали, что при модифицировании структуры ДЦК добавкой НМк объем пор снижается на 74%, общая площадь поверхности пор увеличивается в 1,6 раза, а средний диаметр пор увеличивается в 1,1 раза по сравнению с контрольным образцом (табл. 5).

Для ДЦК с наноразмерными частицами кремнезема, получаемых золь-гель-методом, происходит снижение объема пор на 76%, увеличение общей площади поверхности пор в 1,7 раза, а средний диаметр пор при этом увеличивается в 1,3 раза.

Подобное влияние добавки НК на структуру цементного камня древесно-цементных композиций предположительно связано с тем, что побочным продуктом добавки с наноразмерными частицами кремнезема, полученной золь-гель-методом, является ацетат натрия, входящий в маточный раствор. При взаимодействии гидроксида кальция с ацетатом натрия образуется ацетат кальция, который вступает в реакцию

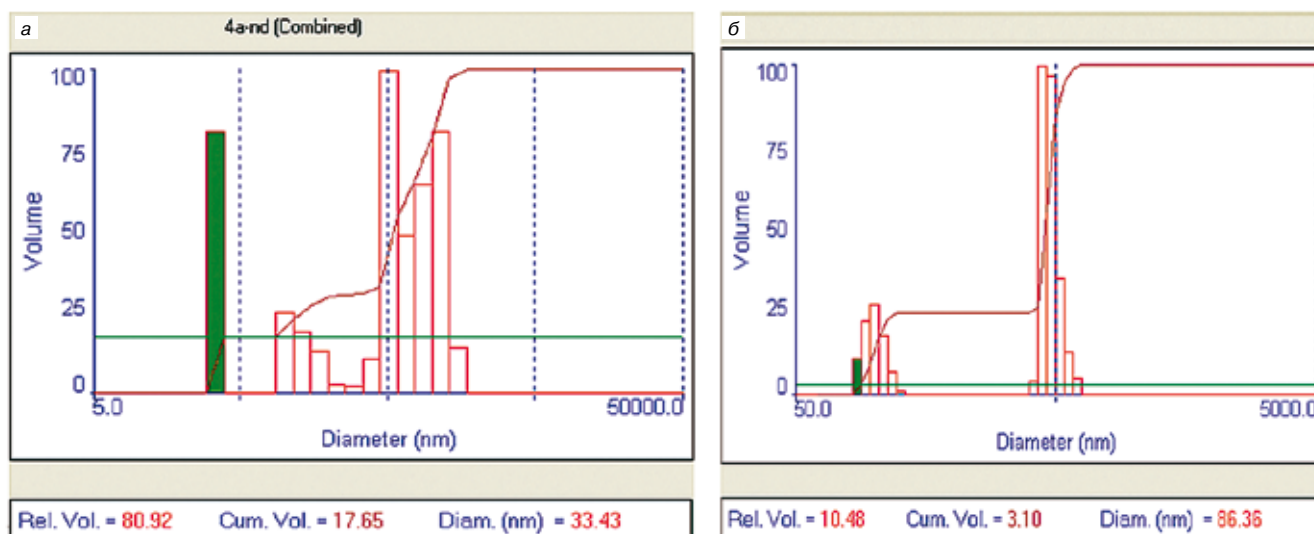


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц нанокремнезема по размерам в возрасте 3 мес: а – получаемых по золь-гель-технологии; б – полученного ультразвуковым диспергированием по размерам в водной среде ПАВ

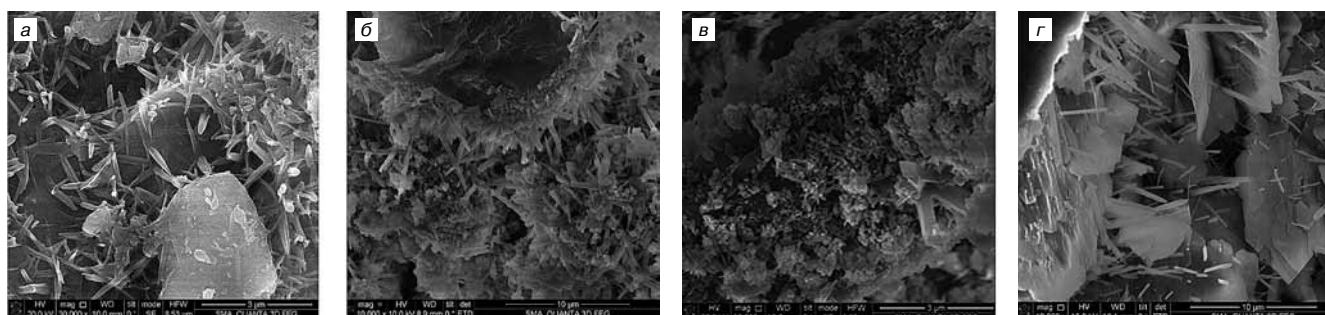


Рис. 3. Микроструктура древесно-цементной композиции: а, б – с добавкой НМк; в, г – с добавкой НК

присоединения с образованием труднорастворимых смешанных солей – гидратов [6, 7].

В начальный период гидратации скорость кристаллизации гидроацетоалюминатов и гидроацетосиликатов кальция выше скорости образования этtringита. Кристаллы этих образований оказывают микроармирующее действие на цементный камень, повышая его плотность и прочность. Золь кремниевой кислоты в сочетании с образующимися гидроацетоалюминатами кальция принимает непосредственное участие в формировании структуры цементного камня, кольматируя поры, и повышает непроницаемость ДЦК, а также приводит к образованию первичного каркаса, что обеспечивает кинетику набора прочности цемента на ранних сроках твердения.

Методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) установлено, что структура цементного камня, модифицированного нанодисперсными добавками, отличается от контрольного образца цементного камня наличием в микропорах дополнительного количества волоконистых столбчатых кристаллов, морфология которых характерна для гидросиликатов кальция типа CSH (I).

На рисунке 3 (б, в) видно, что поверхность пор кольматруется плоскими игольчатыми новообразованиями труднорастворимых смешанных солей – гидроацетоалюминатами кальция и пучками волокон с суживающимися концами, характерными для CSH. Также установлено, что поверхность древесного заполнителя полностью покрыта новообразованиями, характерными для CSH.

При отсутствии добавки НМк (контрольный состав ДЦК) образуются крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ориентированные параллельно поверхности заполнителя. Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция CSH, именно поэтому переходная зона является самым слабым местом в структуре конгломератов [3, 4]. Использование добавки НМк приводит к уплотнению структуры переходной зоны за счет заполнения свободного пространства. Поэтому уменьшается как величина кристаллов портландита, так и степень их ориентации относительно зерен заполнителя, что обуславливает улучшение переходной зоны.

Таким образом, доказана возможность улучшения физико-технических характеристик древесно-цементных композиций путем оптимизации структуры на макро-, микро- и наноуровнях за счет регулирования размеров частиц древесного заполнителя, применения добавок микро- и нанодисперсного кремнезема.

Список литературы

1. Наназашвили И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции. Л.: Стройиздат. 1990. 415 с.
2. Руденко Б.Д. Свойства древесно-цементной композиции при использовании прямоугольной стружки // *Лесной журнал*. 2009. № 1. С. 90–94.
3. Уголев Б.Н. Экспериментальные исследования влияния наноструктурных изменений древесины на ее деформативность // *Вестник МГУЛ*. 2012. Т. 90. № 7. С. 124–126.
4. Lukutsova N., Lukashov S., Matveeva E. Research of the fine-grained concrete modified by nanoadditive. // *SITA*. 2010. No. 3. Vol. 12, pp. 36–39.
5. Лукутцова Н.П., Горностаева Е.Ю., Поляков С.В., Петров Р.О. Модифицирование древесно-цементных композиций комплексными добавками // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2013. № 2. С. 13–16.
6. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификатора-

ми на основе техногенных отходов. Монография. М.: МГСУ, 2013. 204 с.

7. Доржиева Е.В. Исследования влияния золь-гель процессов на свойства цементного камня // *Нанотехнологии в строительстве*. 2011. № 6. С. 66–73.

References

1. Nanazashvili I.H. Stroitelnye materialy iz drevesno-tsementnoi kompozitsii [Building materials of wood-cement composition]. Leningrad: Stroyizdat. 1990. 415 p.
2. Rudenko B.D. Characteristics of wood-cement composite when using square chips. *Lesnoy Zhurnal*. 2009. No. 1, pp. 90–94. (In Russian).
3. Ugolev B.N. Experimental research of the influence of the nanostructure changes on wood deformability. *Vestnik MGUL*. 2012. Vol. 90. No. 7, pp. 124–126. (In Russian).
4. Lukutsova N., Lukashov S., Matveeva E. Research of the fine-grained concrete modified by nanoadditive. *SITA*. 2010. Vol. 12. No. 3, pp. 36–39.
5. Lukutsova N.P., Gornostaeva E.Y., Polyakov S.V., Petrov R.O. Modification of wood-cement compositions with complex additives. *Vestnik BGTU im V.G. Shukhova*. 2013. No. 2, pp. 13–16. (In Russian).
6. Bazhenov Y.M., Alimov L.A., Voronin V.V. Struktura i svoystva betonov s nanomodifikatorami na osnove tekhnogennykh otkhodov. Monografiya [The structure and properties of concrete with nanomodifiers based on anthropogenic wastes. Monograph]. Moscow: MGSU. 2013. 204 p.
7. Dorzhieva E.V. Effect studies of sol-gel processes on the properties of cement stone. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2011. No. 6, pp. 66–73. (In Russian).

Защита деревянных конструкций



Автор – А.Д. Ломакин, канд. техн. наук, ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко

М.: РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2013. 424 с.

В книге приведены результаты исследований, проведенных автором и разработанные им рекомендации по конструкционной и химической защите деревянных конструкций. Большое внимание уделено защите несущих ДКК и конструкций из ЛВЛ от эксплуатационных воздействий и возгорания.

Приведены известные и разработанные автором методы оценки защитных свойств покрытий для древесины, методика и результаты натуральных климатических испытаний покрытий на образцах и фрагментах конструкций. Описаны результаты мониторинга влажностного состояния несущих КДК в таких крупных объектах, как ЦВЗ «Манеж», крытый конькобежный центр в Крылатском в Москве и др., при проведении которого использована разработанная автором методика оценки влажности древесины с использованием модельных образцов.

Книга рассчитана на специалистов и научных работников, работающих в области защиты деревянных конструкций, технологов предприятий по производству КДК и заводов деревянного домостроения, сотрудников проектных организаций и преподавателей вузов. Она может быть полезна также и для организаций, занимающихся строительством зданий и сооружений с применением деревянных конструкций.

Цена 1000 р. без почтовых расходов.

Заявки для приобретения направлять по тел./факсу: (499) 976-20-36, 976-22-08
E-mail: mail@rifsm.ru