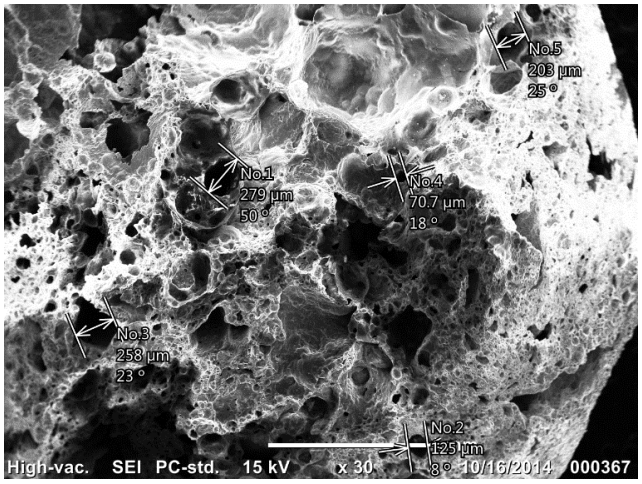

Рис 1. Микроструктура керамзитового гравия

Гранулы керамзита после обжига приобретали темно-коричневый цвет, имели плотную, спекшуюся корку, частично оплавленную с поверхности, обладали сложной нерегулярной структурой со средним размером пор 0,1-0,3 мм, рисунок 1.

В процессе выполнения работы определялся объёмный фазовый состав исходных и обожжённых гранул. При расчете фазового состава исходили из положения, что сумма объемных долей твердой жидкой и газообразной фаз равна единице [7]:

$$Кт + Кж + Кг = 1$$

Результаты определений представлены в таблице 3

Таблица 3

Фазовый состав материала на различных стадиях процесса

Этапы приготовления	*К*т	*К*г	*К*ж
Исходная масса	0,62	0,23	0,15
Сформованные гранулы	0,80	0,05	0,15
Высушенные гранулы	0,73	0,23	0,03
Вспученные гранулы	0,15	0,85	0,00

Таким образом, на основе исследуемого суглинка можно получать керамзитовый гравий с насыпной плотностью 300-350 кг/м^3 при коэффициенте вспучивания 4,86, который определяется из соотношения значений $К_т$ вспученных и сухих гранул. Установлено, что использование объёмных фазовых характеристик позволяет контролировать технологический процесс получения керамзита на различных стадиях.

Литература

1. Онацкий С.П. Производство керамзита. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1987. – 333 с.
2. Химический анализ и технология силикатов. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу: «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» - Томск. изд. ТПУ, 1994.- с.28
3. Колесников Е. А. Вспучивание легкоплавких глин // Стекло и керамика. 1974. - № 5. - С. 28 - 30.
4. Торопков Н.Е Зависимость физико-химических свойств глинистого сырья в технологии керамзитов // МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЖУРНАЛ ISSN 2303-9868. Екатеринбург - 2014
5. Лисецкий В.Н. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. / В.Н. Лисецкий, В.Н. Брюханцев, А.А. Андрейченко - Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 164с.
6. Горшков В. С. Термография строительных материалов. - М.:Стройиздат, 1968. - 238 с.
7. Лотов В.А Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: Учебное пособие

МОДИФИЦИРОВАННОЕ ЖИДКОСТЕКОЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ш.А. Хабибулин
Научный руководитель профессор В.А. Лотов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Благодаря склонности силикатных анионов к поликонденсации в водных растворах, жидкое стекло представляет собой типичную нанодисперсную систему [1]. Жидкое стекло обладает рядом ценных свойств: негорючестью и нетоксичностью, дешевизной и доступностью исходного сырья, и, главное, высокой адгезией по отношению к подложкам самой различной химической природы. Наряду с несомненными достоинствами, жидкое стекло обладает существенными недостатками – неспособностью к объемному твердению и низкой

водостойкостью композиционных материалов на его основе, которые обусловлены наличием подвижных катионов натрия [4]. Решение данных проблем позволит использовать жидкое стекло в качестве частичной замены такому широко используемому вяжущему материалу, как портландцемент, производство которого весьма энерго- и материалоемко, неэкологично и требует значительных капитальных затрат [2].

Целью настоящего исследования являлась разработка водостойкого вяжущего на основе жидкого стекла, обладающего способностью к объемному твердению и высокими адгезионно-когезионными характеристиками.

В настоящей работе использовалось натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3,0. Массовое содержание твердой фазы ($Na_2O{\cdot}3SiO_2$) составляло 44 % при плотности 1500 кг/м^3. В качестве кальцийсодержащей добавки выбран портландцемент марки М400Д20, содержащий 65 мас. % оксида кальция. Выбор кальцийсодержащей добавки обусловлен тем, что образцы композиционных материалов, полученные на основе жидкого стекла и портландцемента, показали наибольшую прочность по сравнению с аналогичными образцами на основе жидкого стекла, с добавкой оксида и гидроксида кальция.

Предварительная модификация портландцемента полярным этилсиликатом-40 позволяет временно гидрофобизировать и нейтрализовать поверхность высоко реакционноспособных частиц цемента, способствуя при этом равномерному распределению добавки цемента по объему жидкого стекла.

Вяжущее готовили смешением с жидким стеклом равных масс портландцемента и этилсиликата и после отверждения и сушки на воздухе исследовали методами физико-химического анализа веществ.

Взаимодействие в системе «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло» протекает, по-видимому, согласно следующей общей схеме.

Кремнийорганические оболочки первыми вступают в реакцию с жидким стеклом, образуя в результате гидролиза прослойки кремнегеля. Этот процесс временно ограничивает доступ компонентов жидкого стекла к поверхности частиц цемента.

При взаимодействии жидкого стекла с этилсиликатом протекает реакция щелочного гидролиза последнего [5], в результате чего образуется коллоидный кремнезем (кремнезоль):

$$(C_2H_5O)_4Si + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH. \quad (1)$$

Кремнезоль в щелочной среде склонен к поликонденсации с образованием кремнегеля, обладающего высокой клеящей способностью, по схеме:

$$nSi(OH)_4 \rightarrow (HO)_3Si(OSi(OH)_2)_{n-2}OSi(OH)_3 + n\text{-}1H_2O \quad (2)$$

Взаимодействие воды, входящей в состав жидкого стекла, с цементом протекает согласно реакциям [6]:

$$C_3S + H_2O \text{ (из жидк. стекла)} \rightarrow (0{,}8\text{-}1)CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}(1\text{-}1{,}5)H_2O + 2Ca(OH)_2 \quad (3)$$

Образующийся по реакции (1) гидроксид кальция взаимодействует с жидким стеклом по уравнению:

$$2(Na_2O{\cdot}3SiO_2) + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow Na_2Ca[Si_4O_{10}]{\cdot}4H_2O + \\ + (0{,}8\text{-}1)CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}(1\text{-}1{,}5){\cdot}H_2O + Si(OH)_4 + 2NaOH, \quad (4)$$

из которого следует, что наряду с простыми тоберморитоподобными гидросиликатами кальция (d=1,1125 нм; 0,3074 нм; 0,2844 нм; 0,1834 нм) образуются сложные гиролитоподобные натрий-кальциевые гидросиликаты (d=0,4245 нм; 0,3363 нм; 0,2854 нм; 0,1884 нм), а также кремнегель.

На дифференциальной термограмме вяжущего (рис. 1) присутствует широкий пик с максимумом при 60 °С, соответствующий удалению адсорбционной воды и этилового спирта. Дальнейшее нагревание приводит к постепенной дегидратации разнообразных продуктов реакции (1) с образованием ксерогеля. Потеря основной массы воды происходит до 500 °С, после чего масса образца остается неизменной вплоть до температуры более 1000 °С.

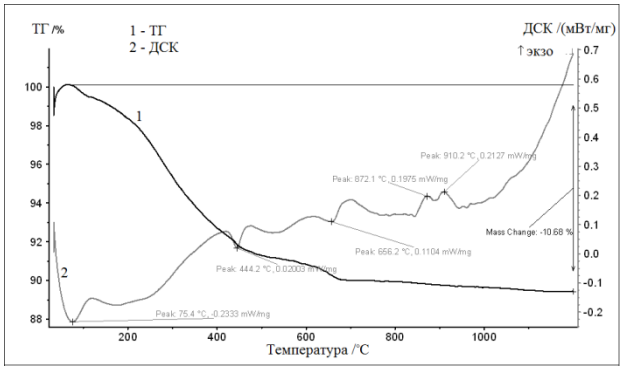

Рис. 1 Дериватограмма вяжущего после отверждения и сушки

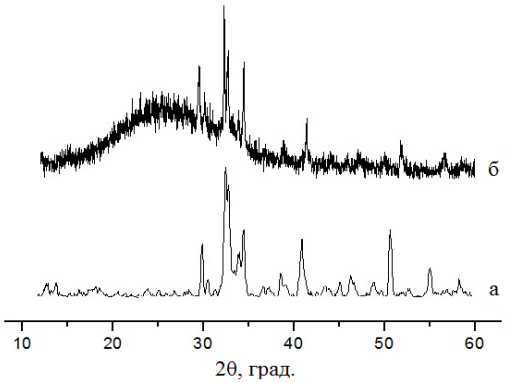

Рис. 2 Рентгенограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего после отверждения и сушки. а – портландцемент М500Д0; б – вяжущее

На рентгеновской дифрактограмме вяжущего (рис. 2) отсутствуют рефлексы при 0,490 нм, 0,3112 нм и 0,2628 нм, а на кривой ДТА отсутствует пик при 485 °С, соответствующий дегидратации свободного $Ca(OH)_2$ [3], что говорит о полном связывании кальция в водонерастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты, образующиеся по реакции (2).

В процессе сушки вяжущего происходит удаление свободной воды и образование кремнеземистого ксерогеля.

На основе разработанного вяжущего и различных заполнителей получен ряд композиционных материалов.

Образцы для испытаний размером 25×25×25 мм формовали в пресс-форме при удельном давлении 0,15 МПа, кроме образцов на основе песчаных заполнителей, которые формовали при удельном давлении 15 МПа. После предварительного твердения при температуре 25 ºС в течение 0,5 часа образцы подвергали сушке в течение 3 ч при температуре 200 °С.

Компонентный состав композиционных материалов на основе предлагаемого вяжущего, а также экспериментальные данные физико-механических свойств полученных образцов приведены в таблице.

Таблица

Компонентный состав и свойства экспериментальных образцов

Заполнитель	Содержание вяжущего, мас. %	Плотность изделий, кг/м^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	$R_{сж}$, МПа
Песок	19,7	1650	0,753	34
Песок молотый	19,5	1700	0,771	67
Песок 95 мас. % + опока 5 мас. %	27,1	1770	0,782	40
Песок 95 мас. % + маршаллит 5 мас. %	24,8	1750	0,778	52
Песок 95 мас. % + микрокремне-зем 5 мас. %	21,6	1820	0,795	56
Микросферы алюмосиликатные	43,1	370	0,214	2,5
Гранулы алюмосиликатные	37,7	500	0,289	3,5

Сырьевая смесь на основе разработанного вяжущего твердеет по объему, что позволяет изготавливать на ее основе широкий круг строительных материалов.

Благодаря относительно высокой скорости схватывания и набора прочности, изделия на основе предлагаемого вяжущего можно подвергать сушке уже через 30 минут после формования. Полный цикл изготовления изделий составляет 4 часа.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- при использовании в качестве добавки к жидкому стеклу комбинации портландцемента и этилсиликата-40 получено вяжущее, обладающее способностью к объемному твердению и хорошими адгезионно-когезионными характеристиками;

- введение этилсиликата-40 в состав вяжущего создает условия для полного связывания кальция в малорастворимые субмикрокристаллические кальциевые и натрий-кальциевые гидросиликаты, равномерно распределенные по объему водонерасворимого кремнегеля, являющегося основной клеящей субстанцией;

- оптимальные составы сырьевой смеси для получения водостойкого и объемно-твердеющего вяжущего содержат в качестве компонентов жидкое стекло – 82,6 мас. %, портландцемент – 8,7 мас. % и этилсиликат – 8,7 мас. %;

- сушка изделий при максимальной температуре до 200 °С приводит к улучшению структуры вяжущего за счет практически полного удаления органической составляющей этилсиликата, а также дегидратации кремнегеля, приводящей к образованию водонерастворимого ксерогеля.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицированное жидкое стекло может быть применено в качестве вяжущего при производстве самых различных строительных материалов.

Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Часть 1. – М.: Мир, 1982;
2. Василик Г.Ю. Цементная промышленность России в 2013 году // Цемент, 2013. – №6. – С. 20 – 33;
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981.
4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – С-Пб.: Стройиздат, 1996;
5. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Харьков, 1997;
6. Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А., Лукашевич О.Д. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки // Известия Томского политехнического университета. – Томск, 2011. – №3. – С. 36 – 39.