

ХАБИБУЛИН ШАМИЛЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО И
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Технология силикатов и наноматериалов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: Лотов Василий Агафонович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Горленко Николай Петрович
доктор технических наук, профессор
кафедры "Химии" ФГБОУ ВПО
«Томский государственный
архитектурно-строительный
университет» (ТГАСУ), г. Томск

Козлова Валентина Кузьминична
доктор технических наук, профессор
кафедры «Строительных материалов»
ФГБОУ ВПО «Алтайский
Государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»,
г. Барнаул

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский химико-
технологический университет имени
Д. И. Менделеева» (РХТУ им.
Д. И. Менделеева), г. Москва

Защита состоится «15» декабря 2015 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 43а, 117 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «__»_____2015 г.

И.о. учёного секретаря
диссертационного
совета Д 212.269.08

Ивашкина Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время основным вяжущим материалом является портландцемент, его производство является весьма материалоемким и энергозатратным. В связи огромными массами углекислого газа, выбрасываемого в атмосферу при обжиге клинкера, производство портландцемента является серьезной экологической проблемой мирового масштаба. Другим материалом, обладающим клеевыми и вяжущими свойствами, является жидкое стекло, его применение существенно ограничено в связи с низкой водостойкостью получаемых на его основе материалов. Исследование по получению водостойких вяжущих на основе жидкого стекла является актуальным.

Одним из наиболее перспективных способов устранения недостатков, присущих жидкому стеклу, является его модифицирование посредством введения различных добавок. Благодаря высокой доступности и эффективности применения, особое место в их ряду занимают кальцийсодержащие вещества. В настоящее время отсутствуют работы, посвященные комплексному решению проблем модифицирования жидких стекол добавками данного типа.

Жидкое стекло является типичной нанодисперсной системой, в связи с этим работа относится к критической технологии «технология получения и обработки конструкционных наноматериалов» приоритетного направления «индустрия наносистем» из Перечней критических технологий и приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ, утвержденных Указом Президента РФ № 899 от 07.07.2011 г.

Работа выполнена в рамках Госзадания «Наука» Минобрнауки РФ, тема № 3.3055.2011, № 1235 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов».

Степень разработанности. Исследования по проблемам жидкостекольных вяжущих и получению на их основе композиционных материалов ведутся научными коллективами МГУ им. Ломоносова г. Москва (И.Н. Тихомирова, Т.В. Скорина), МГСУ г. Москва (А.Н. Гришина, Е.В. Королев), САГМУ г. Самара (В.З. Абдрахимов, В.К. Семенычев, И.В. Ковков и др.), ВСГТУ г. Улан-Удэ (Е.В. Гончикова, Н.В. Архинчеева и др.), ФГУП "НПО РИ им. В.Г. Хлопина" г. Санкт-Петербург (В.А. Королёв, Ю.Н. Мищенко), ТГАСУ г. Томск (А.И. Кудяков, Н.Т. Усова) и др.

Цель работы: разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционных материалов на его основе.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Разработать оптимальные составы вяжущего на основе жидкого стекла и кальцийсодержащих добавок.
2. Исследовать возможность использования кремнийорганических жидкостей для пептизации кальцийсодержащих добавок в объеме жидкого стекла.
3. Установить оптимальные составы и параметры синтеза вяжущего на основе жидкого стекла и комплексного модификатора.
4. Изучить физико-химические процессы, протекающие при синтезе и твердении модифицированного жидкостекольного вяжущего.

5. Исследовать влияние природы заполнителей на свойства композиционных материалов на основе разработанного вяжущего.
6. Разработать составы и технологию изготовления композиционных материалов с заданными характеристиками на основе полученного вяжущего.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что катионы натрия жидкого стекла связываются в водонерастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты. В отвержденной и термически обработанной при 200 °С системе «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло» образуются продукты трех типов. Дегидратация основной массы затвердевшего вяжущего приводит к переходу кремнегеля в водонерастворимый ксерогель. Новообразования размером 20-80 мкм с общей формулой $\text{CaO} \cdot 1,35\text{SiO}_2 \cdot 0,27\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ являются продуктами гидратации минералов портландцемента. Новообразования размером 1-2 мкм с общей формулой $\text{CaO} \cdot 1,64\text{SiO}_2 \cdot 0,53\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой продукты взаимодействия жидкого стекла и гидроксида кальция, выделяющегося в процессе гидратации портландцемента.
2. Установлено, что наибольшей пептизирующей способностью по отношению к частицам портландцемента обладает кремнийорганическая жидкость этилсиликат-40. Введение от 20 мас. % этилсиликата-40 по отношению к портландцементу приводит к снижению поверхностной активности его частиц в 2,8-3,0 раза, что дает возможность тонко и равномерно диспергировать его в объеме жидкого стекла. Защитное действие кремнийорганических жидкостей основано на гидролизе их пленок, в результате которого частицы цемента покрываются тончайшими слоями кремнегеля.
3. Установлено, что гидроксид кальция, выделяющийся при гидратации портландцемента, полностью связывается в натрий-кальциевые гидросиликаты. Для достижения максимально водостойкой структуры твердения на один катион Na^+ жидкого стекла должен приходиться один катион Ca^{2+} кальцийсодержащей добавки, обработанной этилсиликатом-40.

Теоретическая значимость работы:

Впервые получены данные об изменении реакционной способности кальцийсодержащих добавок при обработке кремнийорганическими жидкостями, что обеспечивает синтез натрий-кальциевых гидросиликатов. Это позволило решить проблему низкой водостойкости жидкостекольных вяжущих, существенно расширив потенциальную сферу их применения.

Практическая значимость работы:

1. Предложен способ эффективного управления реакционной способностью кальцийсодержащих добавок, позволяющий, в частности, вводить в высокомодульные жидкие стекла такой высокоактивный агент, как портландцемент. Оптимальный состав модифицированного жидкостекольного вяжущего, мас. %: этилсиликат-40 - 1,4, портландцемент - 6,9, жидкое стекло - 91,7, позволяющий получать в случае использования в качестве заполнителя песка с удельной поверхностью 600 см²/г материалы, предел прочности при сжатии которых достигает 47,4 МПа, при коэффициенте размягчения, равном 0,88.

2. Предложены составы композиционных материалов на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего и заполнителей с различной кажущейся плотностью. В зависимости от применяемого заполнителя получены конструкционные, конструкционно-теплоизоляционные и теплоизоляционные материалы. Состав пресс-порошка для получения теплоизоляционных плит на основе разработанного вяжущего и вермикулита вспученного включает следующие компоненты, мас. %: портландцемент - 4,2, этилсиликат-40 - 1,2, жидкое стекло - 55,3, вермикулит вспученный - 39,3. На основе разработанных составов и технологии изготовлено 3200 плит (40 м³), продукция отправлена заказчику в г. Гусь-Хрустальный для кладки наружных слоев футеровки стекловаренных печей.

Методология и методы исследования. Методология работы включает установление оптимальных составов и параметров синтеза вяжущего на основе жидкого стекла, кальцийсодержащей добавки и кремнийорганической жидкости; комплексное изучение физико-химических процессов, протекающих при синтезе и твердении вяжущего; исследование влияния природы заполнителей на свойства композиционных материалов. Исследования выполнены с помощью комплекса физико-химических методов, включающих измерение коэффициента теплопроводности, удельной поверхности дисперсных образцов, комплексный термический анализ, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный методы анализа, сканирующую электронную микроскопию, вискозиметрию, адгезиметрию и калориметрию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность установленных с помощью научно обоснованных методик закономерностей формирования структуры и свойств материалов на основе жидкого стекла, кальцийсодержащих и кремнийорганических добавок.
2. Зависимость поверхностной активности кальцийсодержащих добавок от типа и количества вводимых кремнийорганических жидкостей;
3. Механизм физико-химических процессов, протекающих при синтезе и твердении системы «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло»

Степень достоверности. Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследований с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикациях в соответствующих журналах.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в обсуждении цели, задач и программы выполнения исследовательских работ, разработке структурно-методологической схемы работы, выполнении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов, подготовке публикаций и заявки на патент РФ на изобретение. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных и научно-практических конференциях и симпозиумах: XII Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Горный Алтай, б/о «Иволга», 2014); IV Международная научная конференция молодых ученых «Перспективные материалы в строительстве и технике» (Томск, 2014); Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2015); XIX Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2015).

Публикации:

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах всероссийских и международных конференций, в том числе 2 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК, получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 194 наименований. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 15 таблиц, 1 приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы, дано обоснование ее выбора, сформулирована цель и определены основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Анализ современных научных и практических достижений в области жидкостекольных вяжущих*) содержится обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященной жидкостекольным вяжущим, модифицированию жидкого стекла и способам синтеза кальциевых и натрий-кальциевых гидросиликатов.

Анализ литературных данных наводит на мысль о необходимости разработки в качестве частичной замены традиционных вяжущих недорогого экологически безвредного вяжущего материала, обладающего высокими техническими характеристиками. Таким вяжущим потенциально является жидкое стекло, однако его применение сильно ограничено в связи с неспособностью к объемному твердению и низкой водостойкостью получаемых на его основе материалов.

Введение в жидкое стекло различных модификаторов позволяет частично решить данные проблемы, однако до сих пор не найден эффективный модификатор, обладающий при этом высокой коммерческой доступностью и экологичностью. Выход из данного положения возможен благодаря применению кальцийсодержащих добавок. При введении их в жидкое стекло образуются сложные натрий-кальциевые гидросиликаты, а также малорастворимый в воде кремнегель, являющийся главной клеящей субстанцией и основой для получения водостойких структур твердения. Введение кальцийсодержащих добавок в жидкое стекло осложнено избыточной

поверхностной активностью их частиц. Это является основным препятствием для широкомасштабного применения кальцийсодержащих добавок.

Прочность и водостойкость композиционных материалов на основе жидкостекольных вяжущих прямо пропорциональны количеству кремнегеля в их структуре. Трудность усвоения жидким стеклом кристаллического кремнезема наводит на мысль о целесообразности введения дополнительных количеств SiO_2 в легкоусваиваемой форме, а именно, в виде химически нестойких соединений кремнезема. Наиболее доступными соединениями такого рода являются жидкие кремнийорганические моно- и олигомеры. Являясь веществами дифильного строения, многие кремнийорганические соединения существенно изменяют поверхностную активность пропитанных ими материалов.

На основе анализа литературных данных выдвинута следующая гипотеза: предварительная обработка кальцийсодержащих добавок кремнийорганическими жидкостями потенциально способна привести к снижению их поверхностной активности до приемлемого уровня.

На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе (Характеристика использованных сырьевых материалов, методы и методики исследования) представлена характеристика используемых в работе сырьевых материалов, приведены методы и методики исследования, а также описаны использованные для их осуществления приборы и оборудование.

В работе использованы следующие сырьевые материалы: жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем 2,85, плотностью 1470 кг/м^3 и содержанием растворенных веществ 42 мас. %; портландцемент Топкинского завода марок ЦЕМ-I-42,5Б и ЦЕМ-II/A-III-32,5Б (ГОСТ 31108-2003); песок строительный с модулем крупности 2,29; оксид, карбонат и сульфат кальция – химические реактивы марки «ч», гидроксид кальция – продукт гашения и последующей сушки оксида кальция; кремнийорганические жидкости: полиметилгидридсилоксан (ТУ 6-02-694-76), полиметилсиликонат калия (ТУ 6-00-04691277-191-97), тетраэтоксисилан - химический реактив марки «ч», этилсиликат-40 (ГОСТ 26371-84); опока; маршалит Елбашенского месторождения; микрокремнезем ОАО «Кузнецкие ферросплавы»; опилки древесные; микросферы алюмосиликатные зол Юргинской ТЭЦ; гранулы алюмосиликатного пеностекла ООО «Баскей Керамик»; вспученные перлит и вермикулит.

Измерение удельной поверхности образцов проводили по методу БЭТ с помощью прибора NOVA 2200e, а также по воздухопроницаемости на приборе ПСХ-2. Для проведения термического анализа образцов использовали прибор STA 449 F3 Jupiter. Рентгенофазовый анализ проводили в диапазоне $2\theta=6-60^\circ$ на приборе типа ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Р-312 и электронного марки JEOL JSM 6000, оснащенного приставкой рентгенофлуоресцентного анализа JED 2300. Динамическую вязкость образцов определяли с помощью вискозиметра Brookfield DV-II+ Pro. Адгезию вяжущего определяли с помощью измерителя адгезии ПСО-МГ4. Коэффициент

теплопроводности образцов определяли с помощью прибора ИТП-МГ4. Калориметрические измерения проводили с помощью дифференциального микрокалориметра конструкции В.А. Лотова.

В третьей главе (Исследование влияния кремнийорганических жидкостей на процессы взаимодействия жидкого стекла с кальцийсодержащими добавками) приведены результаты исследований по разработке оптимальных составов модифицированного жидкостеклового вяжущего и изучены физико-химические процессы, протекающие при его синтезе и твердении.

При исследовании образцов композиционных материалов на основе песка и жидкого стекла наибольший прирост предела прочности при сжатии в ряду кальцийсодержащих добавок дает введение портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б (рис. 1). Оптимальное содержание портландцемента составляет 2,5 мас. %, при этом предел прочности при сжатии образцов композиционных материалов достигает 13,4 МПа.

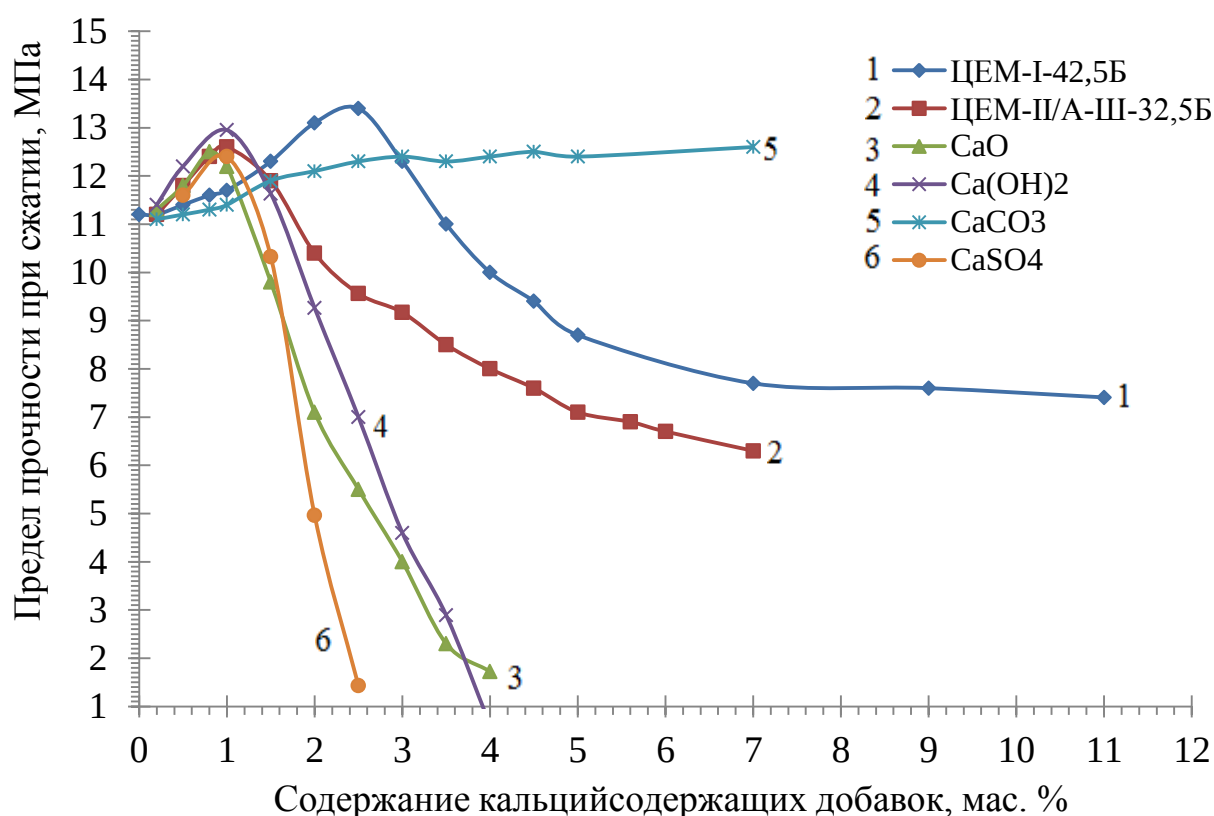


Рисунок 1. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе песка и жидкого стекла от типа и количества введенных кальцийсодержащих добавок

Введение в жидкое стекло даже относительно небольших количеств портландцемента приводит к мгновенному схватыванию смеси с образованием на дне сосуда слоя камнеподобных продуктов взаимодействия. Получаемые гетерогенные смеси не обладают способностью к затвердеванию.

Проблема избыточной поверхностной активности частиц портландцемента решается посредством химической модификации их поверхности. Исследовано влияние различных кремнийорганических жидкостей на характер пептизации

частиц портландцемента в жидком стекле. Готовили ряд композиций с плавно увеличивающимся содержанием кремнийорганических жидкостей при неизменном массовом соотношении портландцемент : жидкое стекло (1:13,286, т.е. 7 мас. % портландцемента). Это позволило установить минимальное массовое содержание кремнийорганических жидкостей по отношению к портландцементу, необходимое для получения гомогенной субстанции (табл. 1).

Таблица 1. Составы сырьевых смесей для получения гомогенных модифицированных жидкостекольных вяжущих

Тип кремнийорганической жидкости (КОЖ)	Содержание компонента, мас. %			Содержание КОЖ по отношению к цементу, мас. %
	Цемент	КОЖ	Жидкое стекло	
Полиметилгидридсилоксан	6,98	0,28	92,74	4
Полиметилсиликонат калия	6,93	0,97	92,10	14
Тетраэтоксисилан	6,67	4,67	88,66	70
Этилсиликат-40	6,90	1,38	91,72	20

При введении в жидкое стекло портландцемента, пропитанного полиметилгидридсилоксаном и тетраэтоксисиланом прочность композиционных материалов проходит через максимум при 6 мас. % цемента (рис. 2). Это может быть следствием преобладания разупрочняющего эффекта химической деструкции жидкого стекла над упрочняющим действием продуктов гидратации цемента, армирующих ксерогель.

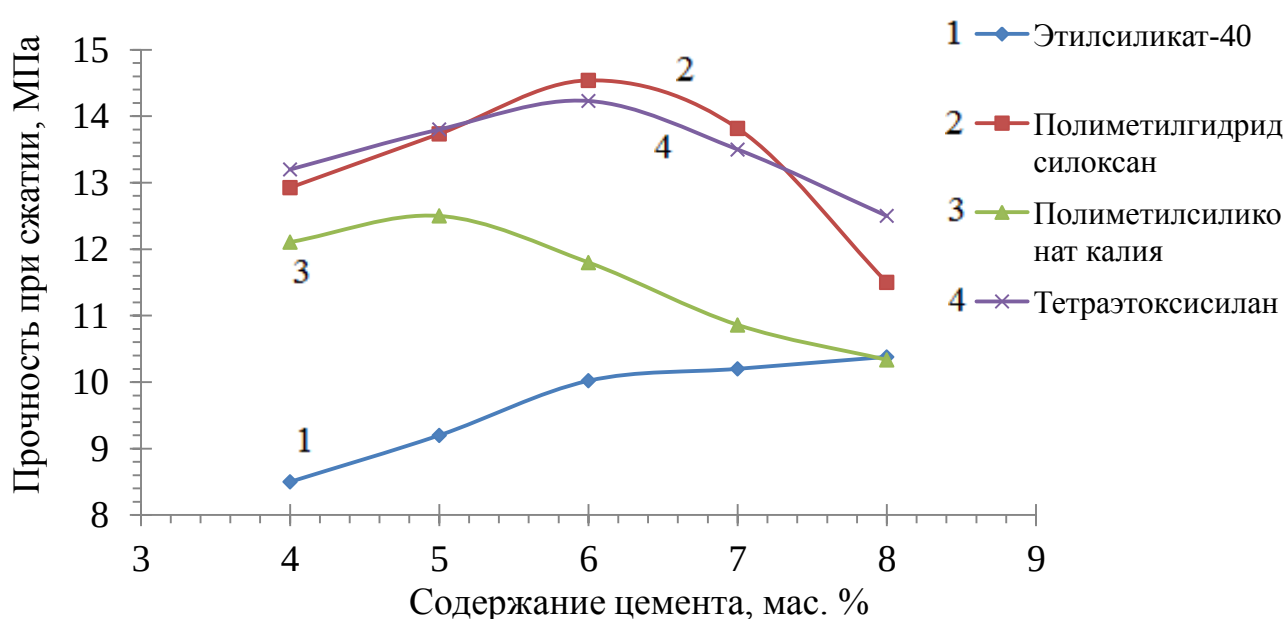


Рисунок 2. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе песка и жидкого стекла от типа кремнийорганической жидкости при различном содержании портландцемента

В случае полиметилсиликоната калия данный эффект еще более выражен, а в случае этилсиликата-40 наоборот, преобладает второй эффект. Это является следствием наиболее высокой пептизирующей активности этилсиликата, позволяющего более равномерно распределить частицы цемента в объеме жидкого стекла и, как следствие, получить практически линейный прирост прочности композиционных материалов при увеличении содержания цемента.

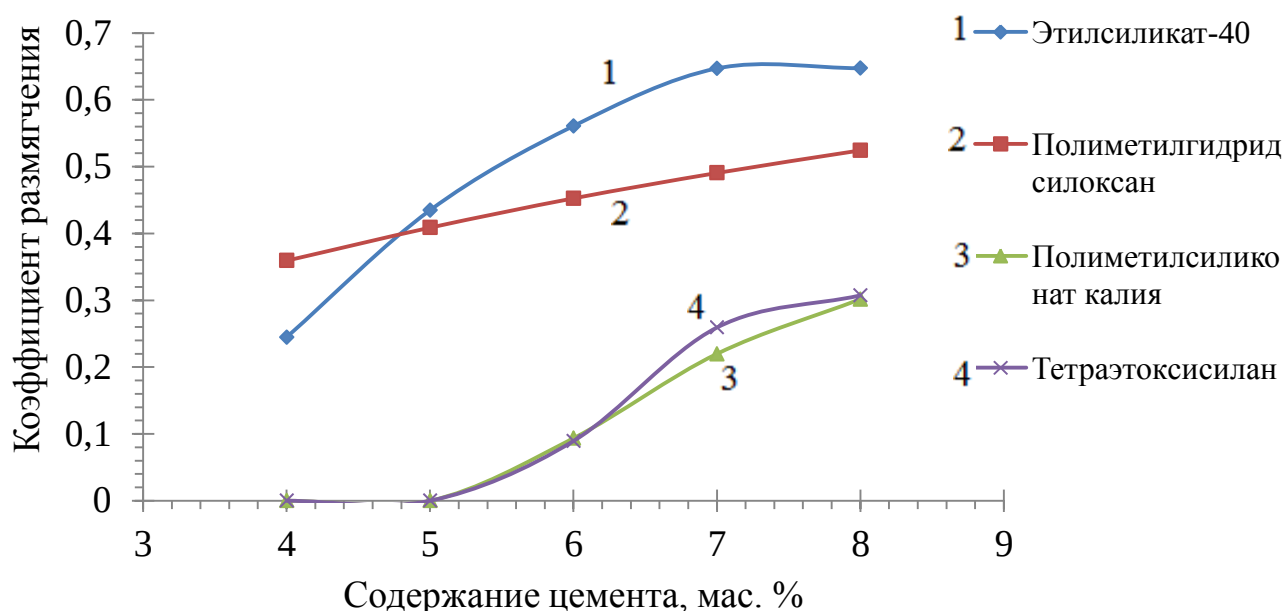


Рисунок 3. Зависимость коэффициента размягчения образцов на основе песка и жидкого стекла от типа кремнийорганической жидкости при различном содержании портландцемента

Водостойкость композиционных материалов на основе жидкостекольных вяжущих (рис. 3) определяется полнотой связывания Na^+ жидкого стекла в нерастворимые соединения. Наиболее благоприятные условия для связывания катионов натрия в натрий-кальциевые гидросиликаты создаются при использовании в качестве пептизаторов полиметилгидридсилоксана и этилсиликата-40.

Для выяснения причин, обуславливающих повышенную водостойкость композиционных материалов в случае применения этилсиликата-40 (рис. 3), проведен рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ образцов вяжущего состава: этилсиликат-40 - 1,4 мас. %, портландцемент - 6,9 мас. %, жидкое стекло - 91,7 мас. %.

Широкое гало на рентгеновских дифрактограммах образцов модифицированного жидкостекольного вяжущего, как и в случае жидкого стекла без добавок, свидетельствует о присутствии значительных количеств аморфных продуктов твердения (рис. 4). Практически все интенсивные рефлексы образцов соответствуют непрореагировавшим кристаллическим фазам портландцемента.

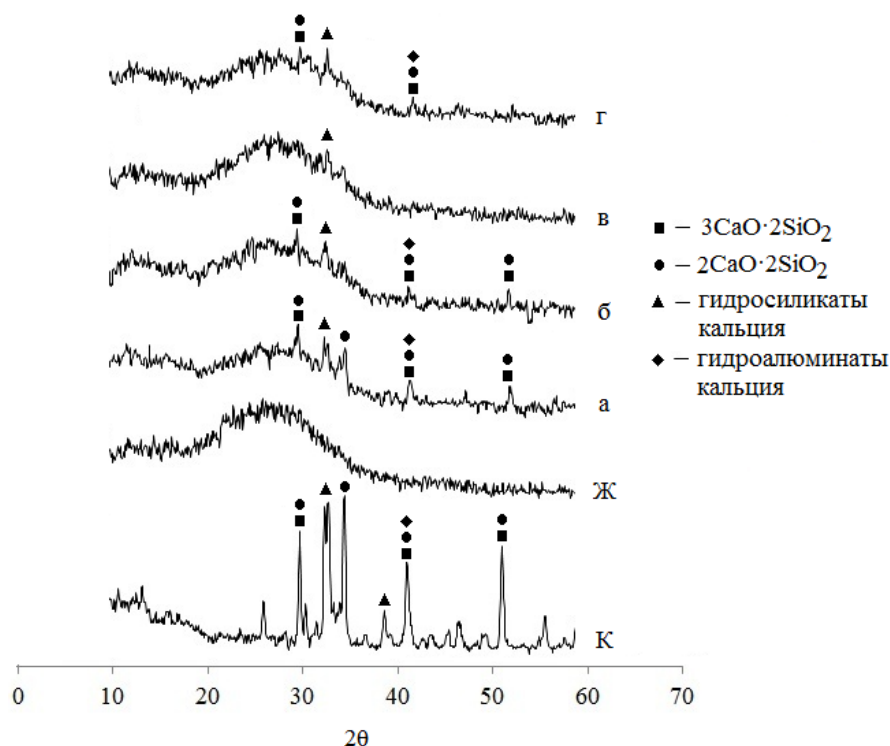


Рисунок 4. Рентгенограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего после отверждения и сушки. Тип кремнийорганической жидкости: а) полиметилгидридсилоксан; б) полиметилсиликонат калия; в) этилсиликат-40; г) тетраэтоксисилан; К – затворенный водой портландцемент марки ЦЕМ-I-42,5Б, возраст 1 сутки, В/Ц=0,5; Ж – жидкое стекло без добавок

На дифференциальной термограмме вяжущего присутствует эндоэффект с максимумом при $205,5^\circ\text{C}$, соответствующий дегидратации гидросиликатов кальция (рис. 5). Потеря массы на данном этапе составляет 3 %. Пик при $500\text{--}585^\circ\text{C}$, соответствующий разложению свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, на термограмме отсутствует, что свидетельствует о полном связывании портландита, выделяющегося при гидратации портландцемента.

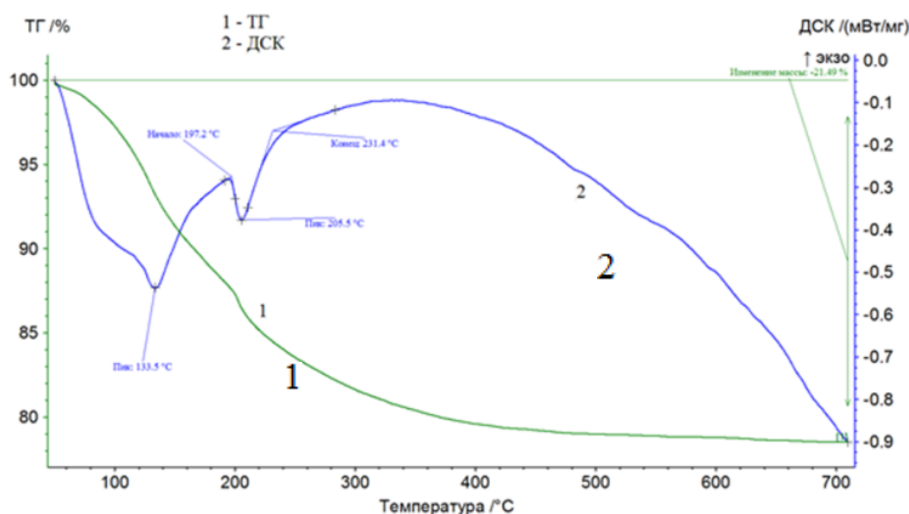


Рисунок 5. Дериватограмма вяжущего, полученного с использованием этилсиликата-40, после отверждения и сушки при комнатной температуре. Кривые: 1 – ТГ, 2 – ДСК

Взаимодействие в системе «портландцемент-этилсиликат- жидкое стекло» протекает, согласно следующей общей схеме (рис. 6 а-г).

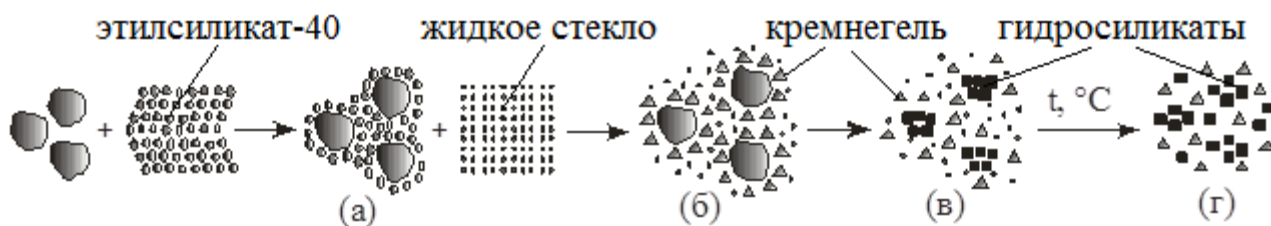
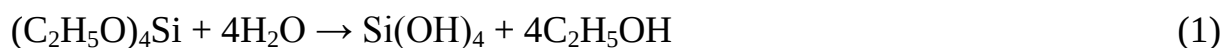


Рисунок 6. – Схема взаимодействия в системе «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло». а – Частицы цемента, смоченные этилсиликатом; б – прослойки кремнегеля, образовавшиеся в результате гидролиза этилсиликата жидким стеклом; в – схватывание как результат взаимодействия частиц цемента с жидким стеклом; г – окончательно сформированная в процессе сушки структура затвердевшего вяжущего

Перемешивание портландцемента и этилсиликата-40 приводит к образованию пастообразной дисперсной системы (рис. 6 а). Кремнийорганические оболочки первыми вступают в реакцию с жидким стеклом, образуя в результате гидролиза прослойки кремнегеля (рис. 6 б). Этот процесс временно ограничивает доступ воды к поверхности частиц цемента.

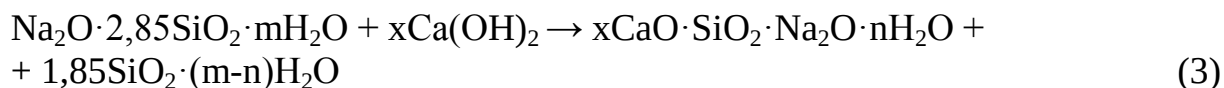
При взаимодействии воды, входящей в состав жидкого стекла, с этилсиликатом протекает реакция щелочного гидролиза, в результате чего образуется коллоидный кремнезем (кремнезоль):



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



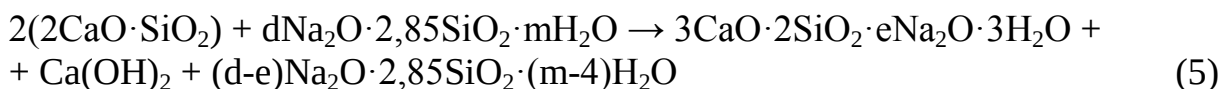
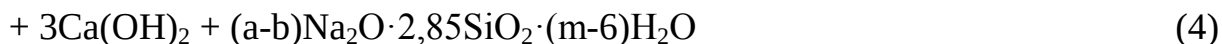
Усвоение катионов Na^+ протекает двумя путями. Сначала жидкое стекло реагирует с гидроксидом кальция, выделяющимся в значительных количествах в процессе гидратации трех- и двухкальциевого силиката:



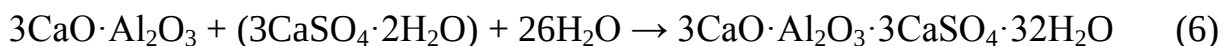
При этом образуются сложные натрий-кальциевые гидросиликаты, а также кремнегель (рис. 6 в).

Далее жидкое стекло реагирует с первичными продуктами гидратации трех- и двухкальциевого силиката - основных минералов портландцемента по реакциям:





Нельзя исключать также возможность захвата небольших количеств натрия продуктами гидратации трехкальциевого алюмината в присутствии гипса, а также четырехкальциевого алюмоферрита, протекающей в случае затворения цемента водой согласно уравнениям:



За счет необратимого связывания катионов натрия в натрий-кальциевые гидросиликаты обеспечивается повышение водостойкости материалов на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего. В процессе сушки вяжущего происходит удаление свободной воды и образование кремнеземистого ксерогеля (рис. 6 г).

Для более детального описания процессов, протекающих при синтезе и твердении модифицированного жидкостекольного вяжущего, исследована микроструктура образца на основе состава: этилсиликат-40 - 1,4 мас. %, портландцемент - 6,9 мас. %, жидкое стекло - 91,7 мас. %, высушенного при температуре 200 °С. В гелеобразной массе затвердевшего вяжущего видны новообразования двух типов: крупные, неправильной формы, размером 20-80 мкм (рис. 7 а) и россыпь мелких глобул, размером порядка 1-2 мкм, равномерно распределенных по объему вяжущего (рис. 7 б).

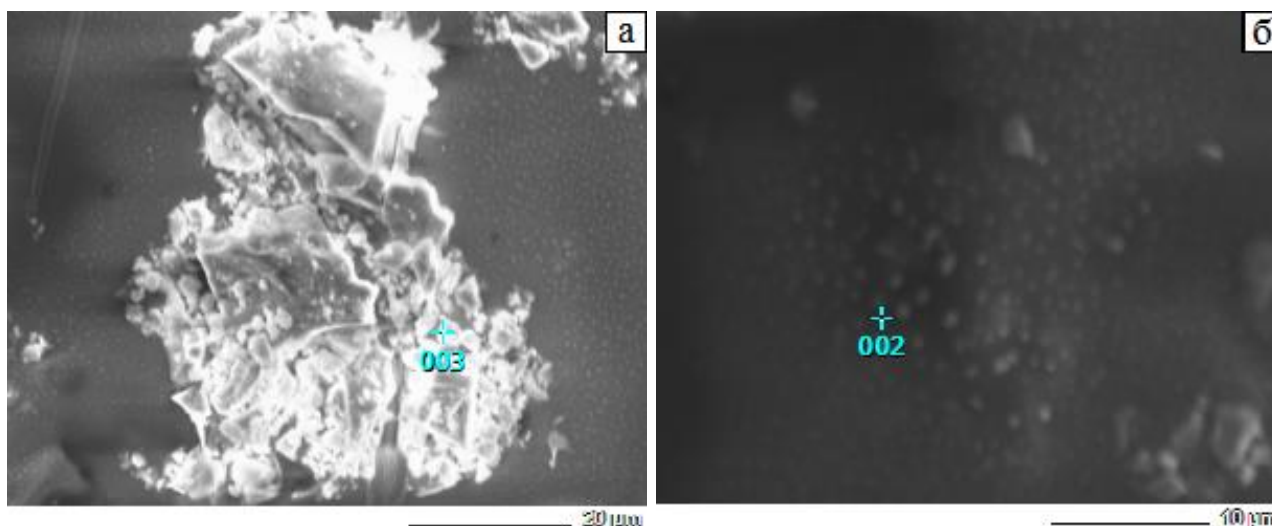
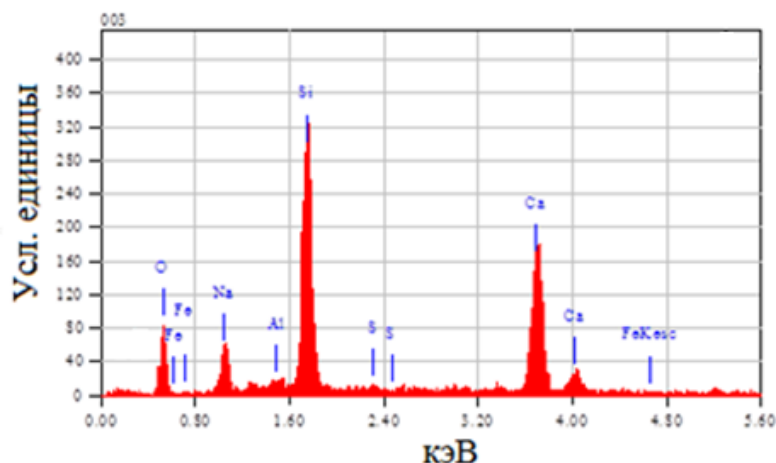


Рисунок 7. Микрофотографии затвердевшего вяжущего на основе жидкого стекла, портландцемента и этилсиликата-40 после сушки при температуре 200 °С. а) крупные новообразования; б) мелкие новообразования

Проведенный микроанализ элементного состава частиц новообразований (точки 003 и 002, рис. 7), результаты которого представлены на рис. 8 и 9, позволил установить их химический состав.

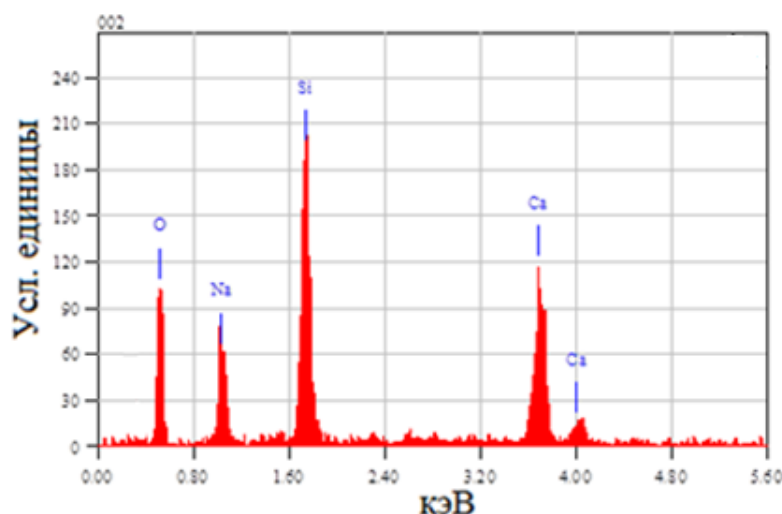
Химический состав частиц размером 20-80 мкм соответствует эмпирической формуле $\text{NaCa}_{1,85}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{7,57}\text{H}_m$. Исходя из этих данных, получена формула, отражающая состав данных включений в оксидном выражении: $\text{CaO} \cdot 1,35\text{SiO}_2 \cdot 0,27\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.



Элемент	Мас. %
O	41,42
Na	7,87
Al	0,58
Si	24,02
S	0,34
Ca	25,4
Fe	0,37

Рисунок 8. Результаты микроанализа элементного состава новообразований размером 20-80 мкм в точке 003 рис. 7 а

Химический состав новообразований размером 1-2 мкм соответствует эмпирической формуле $\text{Na}_{1,05}\text{CaSi}_{1,64}\text{O}_{4,8}\text{H}_n$. В оксидном выражении их состав выражается формулой $\text{CaO} \cdot 1,64\text{SiO}_2 \cdot 0,53\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Практически все наблюдаемые новообразования данного типа имеют одинаковый размер и существенно отличаются по форме от новообразований размером 20-80 мкм. Это, а также высокая равномерность распределения их в объеме затвердевшего вяжущего свидетельствует о различной природе формирования мелких и крупных включений.



Элемент	Мас. %
O	41,05
Na	12,98
Si	24,57
Ca	21,39

Рисунок 9. Результаты микроанализа элементного состава новообразований размером 1-2 мкм в точке 002 рис. 7 б

Новообразования размером 1-2 мкм представляют собой продукты взаимодействия жидкого стекла и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ согласно реакции (3), т.е. являются дегидратированными в процессе сушки вяжущего низкоосновными натрий-кальциевыми гидросиликатами. Высокая однородность распределения их по объему вяжущего является следствием отделения данных частиц от поверхности зерен цемента в момент, когда композиция еще не успела набрать достаточную вязкость.

Новообразования размером 20-80 мкм являются продуктами гидратации частиц портландцемента по реакциям (4-7), диспергированных по объему жидкого стекла благодаря защитному действию кремнийорганической жидкости. Поверхностный слой новообразований данного типа также представлен термически дегидратированными низкоосновными натрий-кальциевыми гидросиликатами.

На термограмме портландцемента без добавок (рис. 10 а) наблюдается интенсивное тепловыделение, что свидетельствует о высокой активности портландцемента по отношению к жидкому стеклу. Введение в портландцемент этилсиликата-40 приводит к уменьшению интенсивности экзотермического пика, соответствующего смачиванию и началу процессов гидратации цемента в 2,88 раза (рис. 10 б), что связано со снижением поверхностной активности частиц портландцемента.

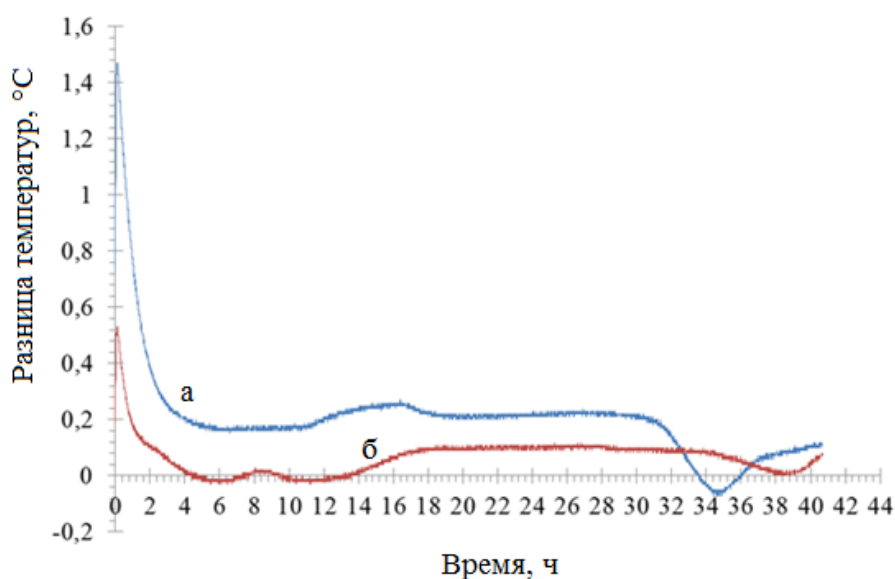


Рисунок 10 – Кривые тепловыделения системы «портландцемент-жидкое стекло»: а) без добавления в цемент этилсиликата-40; б) с добавлением в цемент этилсиликата-40

Принимая критерием оптимальности состава модифицированного жидкостекольного вяжущего максимальную водостойкость образцов композиционных материалов, можно рассчитать наиболее выгодное мольное соотношение между силикатом натрия жидкого стекла и оксидом кальция портландцемента. Образцы композиционных материалов на основе песка (85,4 мас. %) и вяжущего (14,6 мас. %) состава: этилсиликат-40 - 1,4 мас. %, портландцемент - 6,9 мас. %, жидкое стекло - 91,7 мас. % обладают наибольшей водостойкостью ($K_{\text{разм}}=0,647$, рис. 3). На 91,716 г жидкого стекла

($M=2,85$; $W_{\text{ТВ}}=42$ мас. %; $\rho=1470$ кг/м³) приходится 6,903 г портландцемента (64 мас. % CaO). Таким образом, для достижения максимально водостойкой структуры твердения на один катион Na^+ должен приходиться один катион Ca^{2+} .

Использование тетраэтоксисилана менее эффективно по сравнению с использованием этилсиликата-40 вследствие гораздо большей скорости гидролиза его молекул. Несмотря на различия в строении молекул полиметилсиликоната калия и полиметилгидридсилоксана, структура формирующихся гидрофобизирующих пленок на поверхности цемента практически идентична. Макромолекулы связываются с поверхностью цемента посредством кислородных мостиков, а их углеводородные фрагменты ориентируются в противоположную от частиц цемента сторону, придавая их поверхности гидрофобные свойства.

Увеличение удельной поверхности заполнителя от 300 до 600 см²/г приводит к росту предела прочности при сжатии (с 10,2 до 47,4 МПа) образцов на основе песка (85,4 мас. %) и вяжущего (14,6 мас. %) состава: этилсиликат-40 - 1,4 мас. %, портландцемент - 6,9 мас. %, жидкое стекло - 91,7 мас. % (рис. 11 а). Это обусловлено увеличением числа контактов в структуре композита. Снижение прочности при дальнейшем увеличении удельной поверхности заполнителя связано с нехваткой вяжущего, недостаточное количество которого не позволяет создать на поверхности частиц заполнителя пленки оптимальной толщины.

Водостойкость образцов при увеличении удельной поверхности заполнителя также резко увеличивается, достигая $K_{\text{разм}}=0,88$ (рис. 11 б), что является следствием образования существенно более плотной структуры твердения, препятствующей размыванию кремнегеля, являющегося основной клеящей субстанцией.

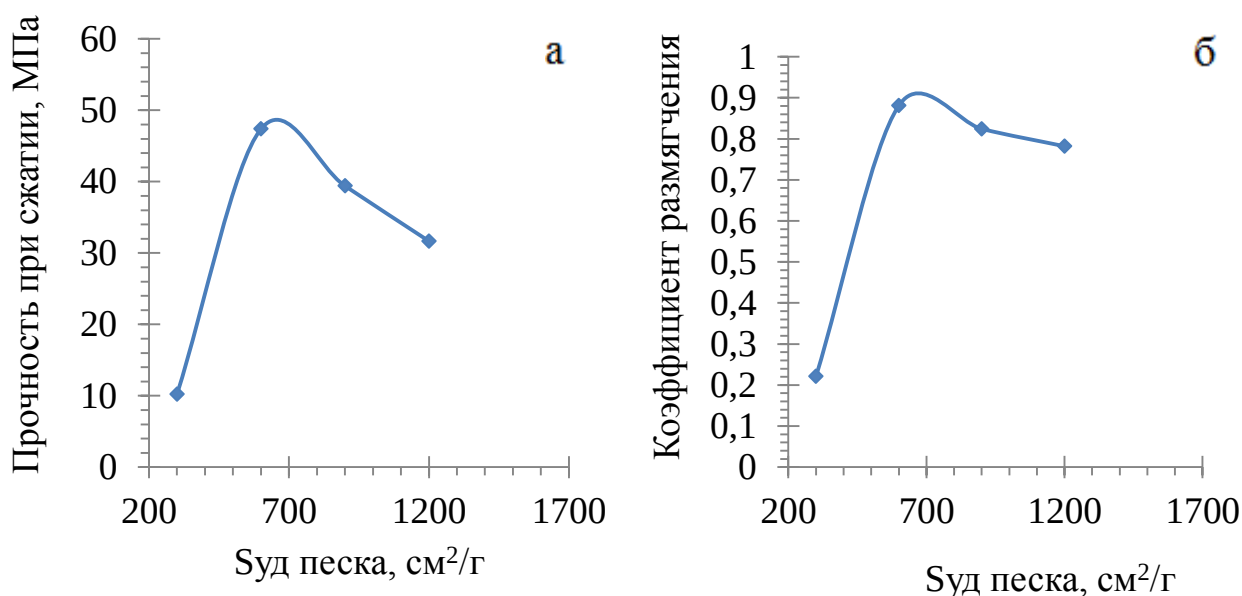


Рисунок 11. Зависимость предела прочности при сжатии (а) и коэффициента размягчения (б) образцов композиционных материалов на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего от удельной поверхности песка

По сравнению с жидким стеклом без добавок полученное вяжущее обладает значительно более высокими значениями скорости набора адгезионно-когезионной прочности. Так, к концу первых суток твердения, прочность склеивания на отрыв от стали составила в случае предлагаемого вяжущего 0,55 МПа, а в случае чистого жидкого стекла – 0,13 МПа. К концу пятых суток значения адгезионной прочности составили 1,0 МПа и 0,40 МПа соответственно. Это свидетельствует об объемном характере твердения вяжущего.

В четвертой главе (*Композиционные материалы на основе модифицированного жидкостеклового вяжущего и различных заполнителей*) описана технология получения и рассмотрены особенности свойств композиционных материалов, получаемых на основе разработанного вяжущего.

Использование модифицированного жидкостеклового вяжущего с заполнителями, обладающими относительно высокой плотностью, позволяет получать композиционные материалы, плотность, прочность при сжатии и водостойкость которых не уступают соответствующим характеристикам современных материалов конструкционного назначения.

Использование разработанного вяжущего позволяет получать достаточно прочные изделия на основе жидкостеклового вяжущего и песка без тонкого помола последнего. Вяжущее хорошо смачивает отдельные песчинки (рис. 12) и образует адгезионные контакты.

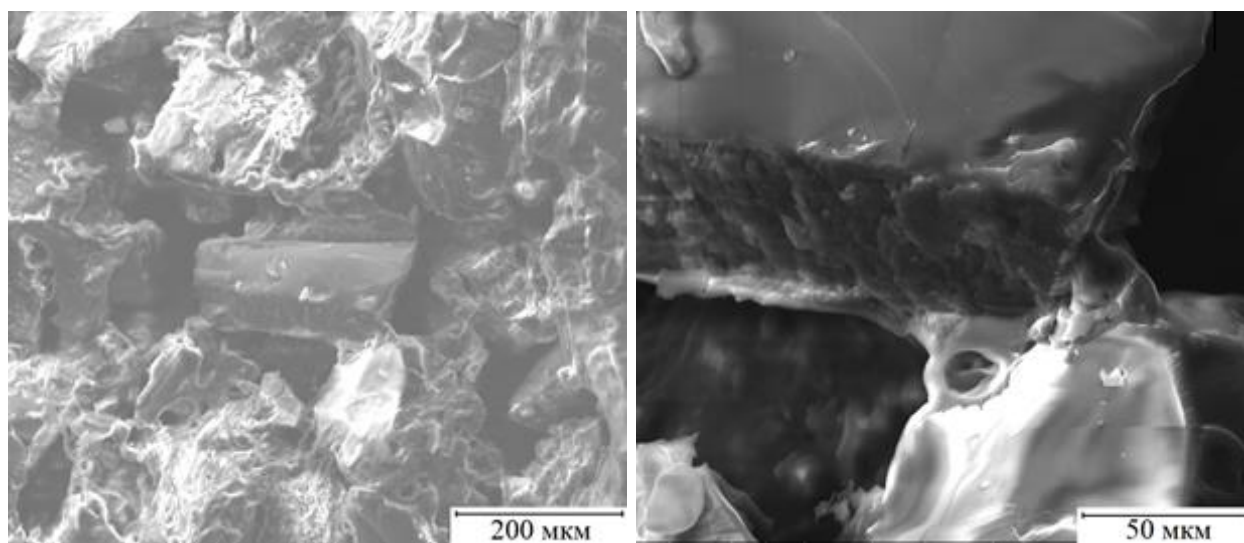


Рисунок 12. Микрофотографии скола образца на основе песка и модифицированного жидкостеклового вяжущего при различном увеличении

Использование заполнителей, обладающих низкой кажущейся плотностью, позволило получить образцы композиционных материалов, обладающих основными характеристиками теплоизоляционных или теплоизоляционно-конструкционных материалов.

Разрушение образцов на основе алюмосиликатных микросфер (рис 13 а) происходит по частицам заполнителя, что является следствием более высокой механической прочности прослоек вяжущего по сравнению с стеклокристаллическим материалом микросфер. Как видно из рис. 13 б,

вяжущее в момент смешения с наполнителем обладает достаточно высокой текучестью, что позволяет ему обволакивать поверхность его частиц.

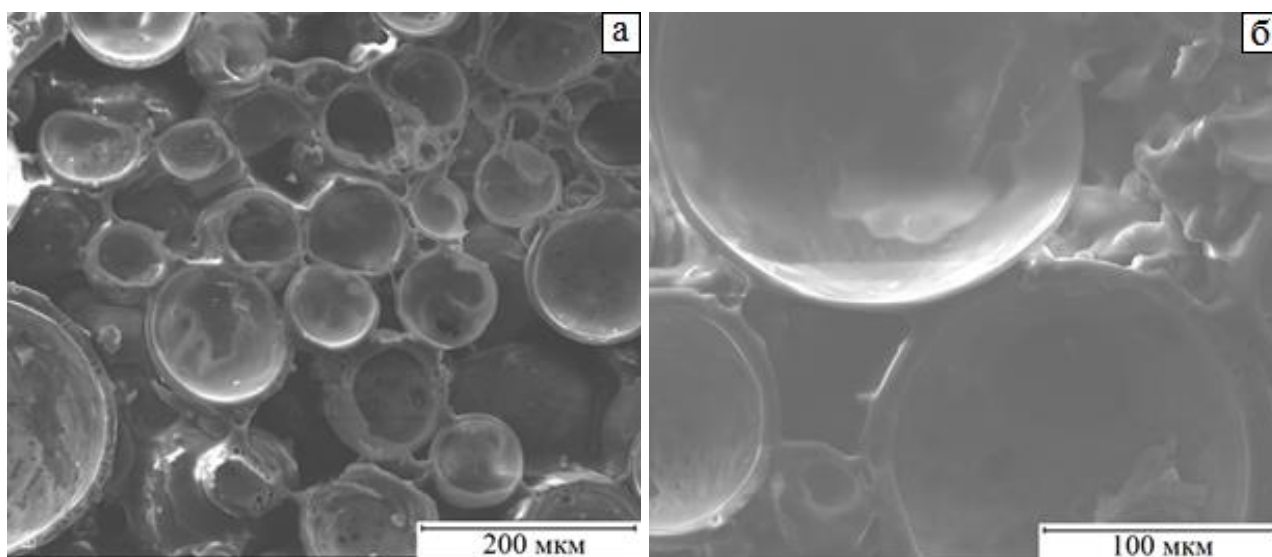


Рисунок 13. Микрофотографии скола образца на основе алюмосиликатных микросфер и модифицированного жидкостекольного вяжущего

Промышленность нашей страны испытывает постоянную потребность в дешевых и эффективных теплоизоляционных материалах. Одними из таких материалов являются вермикулитовые плиты – изделия на основе вермикулита вспученного и различных связующих. Использование жидкого стекла позволяет получать прочные изделия с малыми значениями кажущейся плотности и, соответственно, низкими значениями коэффициента теплопроводности.

Разработан состав пресс-порошка для получения вермикулитовых теплоизоляционных плит:

Таблица 2 – Компонентный состав пресс-порошка, мас. %:

Компонент	Содержание, мас. %
Жидкое стекло ($M=2,85$; $\rho=1470 \text{ кг/м}^3$)	55,34
Этилсиликат-40	1,20
Портландцемент (ЦЕМ-I-42,5Б)	4,16
Вермикулит вспученный ($\rho_{\text{каж}}=125 \text{ кг/м}^3$)	39,30

Полученные в работе результаты легли в основу для разработки технологии производства вермикулитовых теплоизоляционных плит, включающей стадии дозирования сырьевых компонентов, формирования пресс-порошка, полусухого прессования и сушки полуфабрикатов. В зависимости от параметров сушки, полный цикл изготовления вермикулитовых теплоизоляционных плит составляет 5-7 часов.

Разработанная технология позволяет изготавливать плиты с толщиной от 1,0 до 25,0 сантиметров и кажущейся плотностью от 200 до 1000 кг/м^3 . Свойства плит на основе вермикулита вспученного и модифицированного

жидкостекольного вяжущего (МЖСВ), изготовленных по технологии низкотемпературной сушки (120-150 °С) в сравнении с кремневермикулитовыми плитами, производимыми ООО «Вермикулит» (г. Красноярск), приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики плиты вермикулитовой теплоизоляционной на основе разработанного вяжущего в сравнении с кремневермикулитовой плитой производства ООО «Вермикулит» (г. Красноярск)

Характеристика	Плита на основе МЖСВ	Плита производства ООО «Вермикулит»
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, кг/м ³	350±50	350±75
Максимальная температура применения, °С	800	950
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,079	0,135
Предел прочности при сжатии, МПа	1,5	0,8
Предел прочности при изгибе, МПа	0,72	0,35
Коэффициент размягчения	0,41	0

Создана производственная линия и наработаны опытно-промышленные партии плит вермикулитовых теплоизоляционных (линейные размеры (д×ш×в), мм: 500±3×500±3×50±1). Изготовлено 3200 плит (40 м³), продукция отправлена заказчику в г. Гусь-Хрустальный для кладки наружных слоев футеровки стекловаренных печей.

В выводах сформулированы основные результаты работы.

ВЫВОДЫ

1. Обработка портландцемента кремнийорганическими жидкостями позволяет уменьшить химическую активность поверхности его частиц, что дает возможность пептизировать их в объеме жидкого стекла. Защитное действие кремнийорганических жидкостей основано на гидролизе их пленок, в результате которого частицы цемента покрываются пленками кремнегеля. Наибольшей пептизирующей способностью по отношению к частицам портландцемента обладает этилсиликат-40.
2. Для достижения максимально водостойкой структуры твердения на один катион Na^+ жидкого стекла должен приходиться один катион Ca^{2+} кальцийсодержащей добавки, обработанной этилсиликатом-40.
3. Оптимальный состав модифицированного жидкостекольного вяжущего, мас. %: этилсиликат-40 - 1,4, портландцемент - 6,9, жидкое стекло - 91,7. При использовании в качестве заполнителя песка с удельной поверхностью 600 см²/г предел прочности при сжатии образцов составляет 47,4 МПа, при этом коэффициент размягчения достигает 0,88.
4. В ряду кальцийсодержащих добавок наибольший прирост прочности высушенных при температуре 25 °С образцов обеспечивает портландцемент марки ЦЕМ-I-42,5Б. Оптимальное содержание портландцемента составляет 2,5

мас. %, при этом предел прочности при сжатии образцов достигает 13,4 МПа при полном отсутствии водостойкости. В отсутствие термообработки образцы на основе вяжущего данного состава не обладают водостойкостью. Сушка образцов при температуре до 200 °С позволяет увеличить коэффициент размягчения до 0,6 при содержании цемента 7,5 мас. %.

5. Гидроксид кальция, выделяющийся при гидратации портландцемента, полностью связывается в натрий-кальциевые гидросиликаты. Новообразования размером 20-80 мкм с общей формулой $\text{CaO} \cdot 1,35\text{SiO}_2 \cdot 0,27\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ являются продуктами гидратации минералов портландцемента. Новообразования размером 1-2 мкм с общей формулой $\text{CaO} \cdot 1,64\text{SiO}_2 \cdot 0,53\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой продукты взаимодействия жидкого стекла и гидроксида кальция, выделяющегося в процессе гидратации портландцемента.

6. Введение в портландцемент этилсиликата-40 приводит к резкому уменьшению интенсивности экзотермического пика на кривой тепловыделения системы «портландцемент-жидкое стекло», соответствующего смачиванию и началу процессов гидратации цемента, что свидетельствует о значительном снижении поверхностной активности частиц портландцемента.

7. Снижение прочности образцов при переходе от модуля $M=2,85$ к $M=2,0$ является следствием разрушения трехмерного кремнекислородного каркаса жидкого стекла. Увеличение прочности образцов при дальнейшем снижении модуля до $M=1,5$ можно объяснить снижением вязкости жидкого стекла, что приводит к достижению более плотной, и, как следствие, более прочной компоновки частиц заполнителя.

8. Разработанные составы на основе универсального модифицированного жидкостеклового вяжущего обеспечивают получение конструкционных, конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных материалов.

9. Прочность композиционных материалов определяется прочностью жидкостеклоной матрицы и прочностью частиц заполнителя. Образцы на основе перлита вспученного при кажущейся плотности 280 кг/м³ обладают следующими характеристиками: предел прочности при сжатии 1,5 МПа, коэффициент размягчения 0,67, коэффициент теплопроводности 0,082 Вт/(м·К). Использование вермикулита вспученного позволяет получать относительно водостойкие ($K_{\text{разм}}=0,41$) вермикулитовые теплоизоляционные плиты, в 2 раза превосходящие кремневермикулитовые плиты по прочности при сжатии и в 2,3 раза по прочности при изгибе. Состав включает следующие компоненты, мас. %: портландцемент - 4,2, этилсиликат-40 - 1,2, жидкое стекло - 55,3, вермикулит вспученный - 39,3.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. **Хабибулин Ш.А.** Применение модифицированного жидкостеклового вяжущего в производстве строительных материалов / В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 73-77.

2. **Хабибулин Ш.А.** Механизм твердения модифицированного жидкостеклового вяжущего и композиционные материалы на его основе / В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин // Химия и химическая технология. Известия ВУЗов. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 46-50.

Патент на изобретение:

3. **Хабибулин Ш.А.** Пат. 2551610 С1 Россия. МПК С04В12/04. Органоминеральное вяжущее / В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин. Заявлено 12.05.2014. Опубликовано 27.05.2015.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

4. **Хабибулин Ш.А.** Древесно-опилочный материал на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего / В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин, В.В. Власов, А.В. Ауль // XII Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». – Горный Алтай, б/о «Иволга». – 2014. – С. 52-55.

5. **Хабибулин Ш.А.** Использование жидкого стекла в качестве вяжущего материала при производстве строительных изделий / Ш.А. Хабибулин, В.А. Лотов // IV Международная научная конференция молодых ученых «Перспективные материалы в строительстве и технике». – ТГАСУ, г. Томск. – 2014. – С. 211-220.

6. **Хабибулин Ш.А.** Получение вяжущего на основе модифицированного жидкого стекла / Ш.А. Хабибулин // Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – ТПУ, г. Томск. – 2015. – С. 244-247.

7. **Хабибулин Ш.А.** Модифицированное жидкостекольное вяжущее и композиционные материалы на его основе / Ш.А. Хабибулин // XIX Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» – ТПУ, г. Томск. – 2015.

Подписано в печать 14.10.2015.

Формат 60x84/16.

Бумага «Svetocopy», «ColorCopy». Печать XEROX.

Усл.печ.л. 1,39. Уч. –изд.л. 1,02.

Заказ №7404. Тираж 120 экз.

ООО "Август", "Печатный двор", 634041 Томская область, г. Томск, ул. Советская
63. Тел. (3822) 556-481. E-mail: pd-tomsk@mail.ru Сайт: <http://pdtomsk.ru/>