

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

ХАБИБУЛИН ШАМИЛЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
д.т.н., профессор
Лотов В.А.**

Томск – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ	11
1.1 Производство вяжущих материалов на современном этапе	11
1.2 Структура, свойства и методы получения промышленных жидких стекол ..	12
1.3 Способы модифицирования жидких стекол	20
1.4 Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	25
1.5 Состав и структура соединений, образующихся в системе «жидкое стекло- кальцийсодержащая добавка»	29
1.6 Управление поверхностной активностью частиц кальцийсодержащих добавок	36
1.7 Постановка цели и задач работы	38
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1 Характеристика использованных материалов	41
2.1.1 Жидкое стекло	41
2.1.2 Портландцемент	42
2.1.2 Песок строительный	42
2.1.3 Оксид, гидроксид, карбонат и сульфат кальция	43
2.1.4 Кремнийорганические жидкости.....	43
2.1.5 Заполнители с низкой кажущейся плотностью	44
2.2 Методология работы, методы и методики исследования состава и свойств материалов	46
2.2.1 Методология работы.....	47
2.2.2 Физико-химические методы исследования	49
2.2.3 Методика калориметрического исследования систем «цемент-жидкое стекло» и «цемент-кремнийорганическая жидкость-жидкое стекло».....	51
2.2.4 Методика исследования влияния типа кремнийорганической жидкости на характер пептизации портландцемента в жидком стекле.....	51

2.2.5 Методика изготовления экспериментальных образцов композиционных материалов	51
2.2.6 Методики испытаний физико-механических характеристик экспериментальных образцов	52
2.2.7 Методика определения максимальной температуры применения образцов композиционных материалов	53
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ	54
3.1 Влияние природы кальцийсодержащих добавок и температурно-временных параметров сушки на прочностные характеристики образцов	54
3.2 Исследование возможности пептизации портландцемента в объеме жидкого стекла посредством введения кремнийорганических жидкостей	64
3.3 Исследование влияния типа кремнийорганической жидкости на прочностные характеристики образцов	69
3.4 Предлагаемый механизм пептизирующего действия этилсиликата-40 и тетраэтоксисилана	73
3.5 Предлагаемый механизм пептизирующего действия полиметилгидридсилоксана и полиметилсиликоната калия	84
3.6 Исследование влияния модуля жидкого стекла и удельной поверхности заполнителя на прочностные характеристики образцов	88
3.7 Выводы по главе	93
4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОСТЕКОЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО И РАЗЛИЧНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ	95
4.1 Композиционные материалы на основе заполнителей с высокой насыпной плотностью	95
4.2 Композиционные материалы на основе заполнителей с низкой насыпной плотностью	99
4.3 Разработка составов и технологии изготовления вермикулитовых теплоизоляционных плит на основе разработанного вяжущего	103
4.4 Выводы по главе	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111

ВЫВОДЫ	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115
ПРИЛОЖЕНИЕ	136

ВВЕДЕНИЕ

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.

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. Королёв), 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 жидкостеклового 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 жидкостеклового 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 $600 \text{ см}^2/\text{г}$ 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 и технология 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 м^3), 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.

1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

1.1 Производство вяжущих материалов на современном этапе

В настоящее время в строительстве наиболее широко используют такие вяжущие материалы, как портландцемент, известь и гипс [13, 19, 29].

Портландцемент является основным вяжущим материалом, широко используемым при производстве самых разнообразных строительных изделий, зданий и сооружений. По данным [14], в России в 2013 году было произведено 66,45 млн. т цемента. В период до 2020 года планируется довести уровень производства цемента в России до 92 млн. т в год [28].

Производство цемента является материалоемким и энергоемким. На производство 1 т цемента расходуется около 1,8 т природного и техногенного сырья, при среднем удельном расходе условного топлива на обжиг клинкера 185 кг (5420,5 МДж) на тонну клинкера и удельном расходе электроэнергии 115 кВт·ч/т цемента. Для получения 1 т клинкера необходимо приготовить 1,5 т сырьевой смеси, содержащей примерно 75 мас. % карбонатного компонента (известняка, мела, мрамора), при обжиге которой выделяется примерно 450 кг диоксида углерода. С учетом доли клинкера (87,2 %) в объеме произведенного цемента, выбросы диоксида углерода составляют ориентировочно 26 млн. т в год, что является серьезной экологической проблемой производства цемента [11, 14, 55].

Использование гидротермальной обработки в технологии известково-кремнеземистых вяжущих позволяет отказаться от применения традиционных вяжущих – цемента и гипса [34, 133, 166]. Однако необходимость поддержания высоких давлений (1,2-1,6 МПа) в течение достаточно длительного времени (5-8 часов) усложняет и удорожает производство. В связи с этим, объем производства силикатного кирпича в России в 2012 году составил лишь 3,28 млрд. шт. усл.

кирпича в год (для сравнения, в 1990 году на территории РСФСР выпуск силикатного кирпича составил 9,9 млрд. шт. усл. кирпича в год [9]). Средняя загрузка производственных мощностей за период с 2006 по 2012 годы упала с 70 % до 50,4 % [9, 142, 149].

Для технологии строительного гипса характерна относительная дешевизна сырья и невысокие удельные затраты энергии [13, 15, 17, 19, 141]. Однако данное вяжущее не обладает высокими эксплуатационными качествами. Так, прочность при сжатии строительного гипса в зависимости от сорта находится в пределах 3,5-5,5 МПа [19, 81], а коэффициент размягчения составляет 0,3-0,5 [13].

Анализ приведенных данных наводит на мысль о необходимости разработки в качестве частичной замены данным вяжущим недорогого экологически безвредного вяжущего материала, обладающего высокими адгезионно-когезионными свойствами.

1.2 Структура, свойства и методы получения промышленных жидких стекол

«Жидкое стекло» - водные растворы щелочных силикатов независимо от типа щелочного катиона, полимерного строения и концентрации кремнезема, а также способа получения [44]. Согласно виду катиона жидкие стекла подразделяют на натриевые, калиевые, литиевые и аммонийные. Являясь продуктами основного неорганического синтеза, жидкие стекла производятся практически во всех промышленно развитых странах мира. Жидкое стекло применяется во многих отраслях промышленности, крупнейшими его потребителями являются лакокрасочная промышленность [86, 87, 89, 91, 99, 103], производство сварочных электродов [5, 41, 84, 98, 132], строительство и машиностроение [33, 52, 57, 90, 93, 100, 104, 130, 136, 160, 164]. Промышленностью России выпускаются в основном натриевое жидкое стекло, и в значительно меньших масштабах – остальные виды. Это обусловлено сравнительно большей доступностью и дешевизной как карбоната, так и

гидроксида натрия по сравнению с соответствующими соединениями калия, лития или аммония.

Благодаря высоким вяжущим качествам и способности при затвердевании формировать прочный материал, одним из основных направлений использования жидких стекол, является получение искусственных силикатных камней. При этом жидкое стекло смешивают с различными заполнителями (песок, молотые горные породы, древесные опилки), после чего придают форму полученной дисперсной системе. Жидкое стекло само по себе не обладает способностью к объемному отверждению, в связи с чем в состав сырьевых смесей вводят отвердители либо кратковременно погружают полуфабрикаты в раствор хлорида кальция, который вызывает отверждение жидкого стекла и придает тем самым изделиям требуемую прочность [94, 112, 121, 123, 124, 128].

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 [92, 102, 111, 117, 118, 122, 165, 137]. Будучи крупнотоннажным продуктом неорганического синтеза, натриевое жидкое стекло находит широкое применение в качестве связки, компонента синтетических моющих средств [53, 76, 77, 115, 119, 126, 127, 134], материала для изготовления покрытий и различных композитов, а также при синтезе таких кремнеземсодержащих веществ, как силикагель, белая сажа и цеолиты [61, 62, 69, 78, 80, 171, 176, 177].

Наряду с несомненными достоинствами, жидкое стекло обладает существенными недостатками – неспособностью к объемному твердению и низкой водостойкостью композиционных материалов на его основе. 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 [44].

Натриевое жидкое стекло, наряду с остальными видами жидких стекол, стекловидными силикатами и кристаллическими либо аморфными силикатами и гидросиликатами (т.н. растворимыми силикатами) относятся к низкомолекулярным силикатам с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1-4$. Существует группа высокомолекулярных жидких стекол (силикатный модуль 4-25) – полисиликатов щелочных металлов, являющихся переходной областью составов от жидких стекол до стабилизированных щелочью кремнезольей.

Жидкое стекло представляет собой водный раствор силикатов натрия. Безводная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ может быть описана диаграммой [182], приведенной на рис. 1.1.

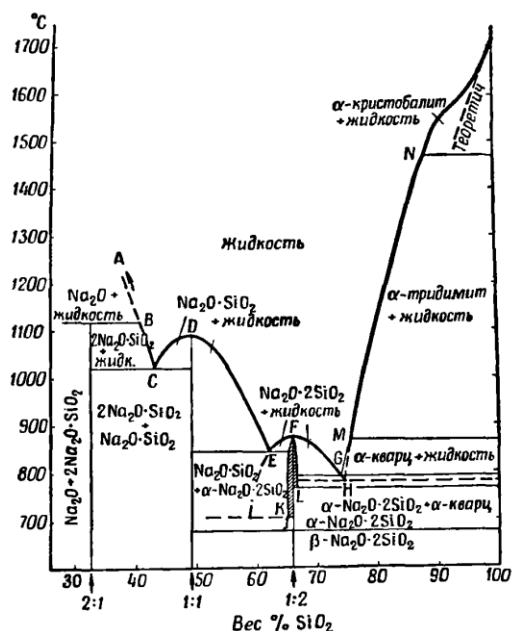
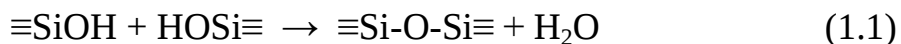


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Для данной системы характерно наличие трех бинарных соединений. Ортосиликат натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ плавится инконгруэнтно при 1118 °С, метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ плавится конгруэнтно при 1086 °С и дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ плавится конгруэнтно при 874 °С. При сплавлении соответствующих количеств соды и кремнезема с минимальным содержанием примесей удастся получать прозрачные стекловидные сплавы, которые в случае медленного охлаждения кристаллизуются в соответствующие бинарные

соединения. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ присутствуют три эвтектики при 1022 °С, 846 °С и 793 °С. Наиболее низкая температура появления расплава в данной системе 793 °С. В высокощелочной области диаграммы система изучена слабо из-за трудностей исследования высокощелочных расплавов [24].

В системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется большое количество разнообразных кристаллогидратов. В их основе лежит замещенная ортокремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$. Известны силикаты натрия всех степеней ее замещения, каждый из которых образует широкий ряд кристаллогидратов, содержащих до 8 молекул воды. Помимо этого кремнекислота может вступать в реакцию поликонденсации с образованием разнообразных поликремниевых кислот:



Промышленные кристаллические гидросиликаты натрия поступают в продажу в виде порошков. Наибольшее значение имеет $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющий силикатный модуль 1 и относительно небольшое количество связанной воды. В меньших количествах производят $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Собственно водные растворы силикатов натрия - жидкие стекла представляют собой сложные нанодисперсные системы [3, 4]. С повышением модуля увеличивается склонность щелочных силикатов к метастабильным состояниям. В высокомодульных жидких стеклах содержание воды может изменяться от 0 до 100 мас. % без потери их гомогенности. Чем ниже модуль системы, тем более она динамична, тем более она склонна к кристаллизации, и, соответственно, переходу в гетерофазное состояние. С понижением температуры ниже 100 °С скорость достижения равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существенно падает, поэтому при комнатных температурах системы с высоким содержанием кремнезема вообще не достигают равновесия и образуют множество термодинамически неравновесных состояний, многие из которых практически значимы [44].

В основе классификации силикатов лежит кремнекислородный тетраэдр, при этом образование силоксановой связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ создает основу для их

сочленения. При этом, в зависимости от способа соединения этих тетраэдров между собой существуют различные структурные типы силикатов (табл. 1.1).

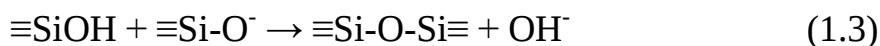
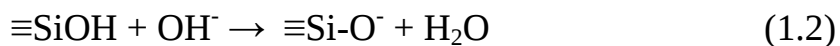
Таблица 1.1. Структурные типы силикатов [172]

Структура силикатов	Основная структурная единица	Анион	O/Si	Заряд иона на 1 атом Si
Островные силикаты	Тетраэдр	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	4	4
Групповые силикаты	Линейная группа тетраэдров	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$	3-3,5	2-3
Циклосиликаты	Кольцо	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	3	2
Цепочечные силикаты	Цепь	$[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$	3	2
Ленточные силикаты	Двойная цепь	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$	2,75	1,5
Слоистые силикаты	Слой	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-\infty}$	2,5	1
	Сдвоенное кольцо	$[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$	2,5	1
		$[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$		
Каркасные силикаты	Каркас	$[\text{SiO}_2]_{\infty}$	2	0

С помощью такого параметра, как связность Q можно классифицировать сложные силикатные системы. Q – число силоксановых связей, приходящееся на один атом кремния. Связность в группе, образуемой островными силикатами, равна нулю, т.е. в ней полностью отсутствуют связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Дисиликаты типа $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ имеют на каждый кремнекислородный тетраэдр одну связь $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и, соответственно, $Q=1$. В группу с $Q=2$ входят цикло- и цепочечные силикаты, в структуре которых на один кремнекислородный тетраэдр приходится две силоксановые связи. За структурообразующую единицу в данной группе можно формально принять метасиликат-ион SiO_3^{2-} . Сдвоенные циклосиликаты и слоистые силикаты имеют $Q=3$, у них на каждый кремнекислородный тетраэдр

приходится три силоксановые связи. Каркасные силикаты образуют группу со связностью $Q=4$. В структуре таких силикатов отсутствуют другие формы связей, кроме силоксановых.

Щелочные силикаты являются типичными электролитами, практически нацело диссоциируя в водных растворах. Основной особенностью химического строения жидкого стекла является его анионный состав, находящийся в сильной зависимости от таких факторов, как pH, кремнеземистый модуль, концентрация. Химическое взаимодействие в системе в основном протекает согласно реакциям кислотно-основного типа:



Реакция (1) – протолитическая, в прямом направлении при взаимодействии с основаниями сопровождается выделением кремнезема в ионизированных формах, в обратном – увеличением pH жидкого стекла за счет гидролиза ионных форм кремнезема. Реакция (1.3) – обмен лиганда в силикатном комплексе [159], полимеризация-деполимеризация. Прямая реакция приводит к образованию полисиликатов и коллоидных систем, обратная приводит к растворению кремнезема. Высокомолекулярные соединения, образующиеся по реакции (1.3), обыкновенно имеют сферическое строение и при росте формируют в растворе отрицательно заряженные коллоидные частицы. Если не созданы условия для их коагуляции, отрицательный заряд препятствует им вступать во взаимодействие между собой. Размеры таких коллоидных частиц регулируются процессом внутренней перегонки, суть которого заключается в том, что растворимость частиц с увеличением их размеров понижается, что приводит к некоторому выравниванию размеров частиц [44].

Силикатный модуль в значительной степени определяет среднюю молекулярную массу по кремнезему растворов жидкого стекла. Результаты анализа низкомолекулярных жидких стекол методом светорассеяния показывают, что при $M < 1$ силикатная составляющая представлена в растворе мономерной

формой ($M_r \text{ SiO}_2 = 60$). С увеличением модуля M_r также растет и при $M = 3,3$ средняя степень полимеризации SiO_2 составляет 6-8. Концентрированные жидкие стекла с $M > 2$ содержат SiO_2 в высокополимерной и высокосвязной форме. Данные полимеры являются коллоидными частицами, поэтому справедливо деление кремнезема высокомодульных жидких стекол на растворенный и коллоидный. В жидких стеклах степень полимеризации имеет тенденцию к увеличению при возрастании концентрации SiO_2 и росте pH среды [170].

Наличие ряда аномалий растворов жидкого стекла с концентрацией более 1-2 массовых процентов позволяет заключить, что кремнезем находится в разных химических формах – в виде дискретных силикатных ионов, полисиликатных цепочек, макромолекул и т.д. В связи с этим, компоненты жидкого стекла можно условно классифицировать на низко-, средне- и высокомолекулярные [3, 4].

Компоненты жидкого стекла находятся в равновесии друг с другом, при этом, чем выше концентрация силиката, тем выше содержание среднемолекулярной и, особенно, высокомолекулярной компонент.

Низкомолекулярная компонента представляет собой водный раствор орто- и метасиликатов щелочного металла (натрия, калия или лития), находящихся в частично ионизированной форме. Размер данных частиц не превышает нескольких десятых долей нанометра.

Среднемолекулярная компонента представлена в основном олигосиликатами, такими как, например, тетра- и октасиликаты щелочного металла.

Высокомолекулярная компонента по своему характеру значительно отличается от остальных компонент. Она представляет собой коллоидные частицы, основную массу которых составляет аморфный кремнезем. Поверхность таких частиц состоит из силанольных групп, придающих ей отрицательный заряд в щелочной среде и делающих ее в целом сильно гидрофильной. Крупность частиц коллоидной компоненты жидких стекол колеблется в широком интервале от 3-5 нм вплоть до 300-500 нм.

В зависимости от силикатного модуля и концентрации компонентный состав жидкого стекла существенно различается. Для жидкостекольных систем с очень низким модулем ($M=0,5$) и достаточно высокой концентрацией, чтобы pH раствора был порядка 11, анионный состав представлен только ионами SiO_4^{4-} . При увеличении модуля в соответствии с реакцией (1.2) в растворе появляются ионы типа HSiO_4^{3-} и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.

До тех пор, пока кремнезем присутствует в растворе только в виде ионных форм, относительная молекулярная масса анионов, рассчитанная по нему, останется равной 60. При повышении силикатного модуля жидкого стекла от 0,5 к 1 относительная молекулярная масса начинает повышаться. При некоторой пониженной концентрации OH^- в растворе происходит глубокий гидролиз кремнеземистых ионов (обратная реакция (1.2)) и появляются незаряженные молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$, которые вступают в реакцию (1.3) с образованием полимерных форм кремнезема. Уже на ранних стадиях они принимают пространственное строение – при длине цепи, равной 4-5 звеньев начинается образование кольцевых структур, которые затем растут уже в трех измерениях.

Весьма велика зависимость полимерного состава жидкого стекла от его концентрации. Так, если жидкое стекло с $M=2$ и концентрацией SiO_2 0,1 моль/л состоит из мономеров на 50 %, а димеров и тетрамеров – на 30 %, то раствор жидкого стекла такого же модуля с концентрацией 1,5 моль/л на 85 % состоит из полимеризованных молекул, при этом степень полимеризации > 10 [44].

В настоящее время жидкое стекло производят по так называемым «сухому» и «мокрому» способам. Примерно 90 % жидкого стекла в России производится по «сухому» способу.

«Сухой» способ производства жидкого стекла заключается в гидротермальном растворении заранее сваренного натриевого силикатного стекла, так называемой силикат-глыбы. Силикат-глыба – крупнотоннажный промышленный продукт, получающийся при высокотемпературном сплавлении кремнезема с карбонатом или сульфатом натрия и последующим охлаждением

полученного расплава. Силикат-глыбу и воду загружают во вращающийся автоклав, подают насыщенный водяной пар под давлением порядка 0,5-0,6 МПа, по истечении нескольких часов давление опускают до атмосферного и сливают готовое жидкое стекло [42, 96, 101, 110, 113, 129].

Сравнение технологий получения портландцемента и силикат-глыбы с модулем $m=3$ показывает снижение расхода тепла в 2,08 раза, выделения диоксида углерода до 153,8 кг на 1 т силикат-глыбы, а если учесть, что в составе жидкого стекла содержится 45-50 % твердой фазы, то доля диоксида углерода, приходящаяся на 1 т жидкого стекла составляет 70-77 кг [14, 28].

Производство жидкого стекла «мокрым» способом подразумевает гидротермальное растворение тонкодисперсного кремнезема в крепком водном растворе едкой щелочи. На производство 1 т жидкого стекла с $M=3,0$ затрачивается 210 МДж тепла или 58 кВт·ч электроэнергии. Это в 25,8 раз меньше, чем в случае производства 1 т портландцемента, и в 12,9 раза меньше, чем в случае производства 1 т жидкого стекла «сухим» способом. Данная технология получения жидкого стекла позволяет полностью решить проблему выбросов углекислого газа, и дает возможность получать жидкое стекло в больших объемах из доступного сырья [16, 36, 74, 95, 97, 105-109, 147].

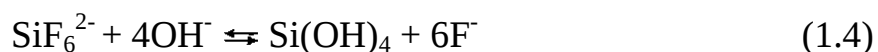
1.3 Способы модифицирования жидких стекол

Под термином «модифицирование» жидкого стекла будем понимать введение в состав жидкого стекла специальных добавок, вызывающих переход его в твердое состояние. При этом, помимо модифицирования, жидкое стекло может быть отверждено еще двумя способами – сушкой при обычной температуре, и при температурах, превышающих 100 °С [191]. Модифицирование жидкого стекла позволяет существенно изменять основные его параметры, получая, по существу, новое вяжущее [179-181, 184, 185, 187, 189, 190, 192-194]. Согласно авторам [44], все добавки, применяемые для модифицирования жидкого

стекла, могут быть разделены на шесть типов: кислые, осаждающие, высаливающие, гидрофильные, сшивающие и кремнийсодержащие.

Кислые (золеобразующие) добавки понижают основность системы и способствуют формированию полисиликатных ионов, увеличивая таким образом модуль жидкого стекла. К добавкам такого класса относят вещества, имеющие pH ниже, чем у жидкого стекла, т.е. менее 11. К кислым добавкам относят органические и неорганические кислоты, кислые соли, пиросоли, соли, гидролизующиеся с образованием кислой среды, кислотные оксиды и сложные эфиры, а также кислые газы, такие как SO₂, CO₂, HCl или газовые смеси, содержащие кислые компоненты [32, 88, 116, 120]. Жидкие стекла помимо гидроксильных анионов содержат в своем составе ионы $\equiv\text{SiO}^-$, также проявляющие основные свойства, т.е. способность реагировать с частицами кислотного характера.

В ряду кислых модификаторов наиболее широко применяемыми являются фторсиликаты натрия и калия [145, 158, 168]. Их преимущество состоит в том, что помимо связывания щелочи, при разложении они выделяют кремнекислоту, которая заметно уплотняет твердеющую систему. Реакция между фторсиликатными и гидроксильными ионами протекает согласно уравнению:



Введение порошка Na₂SiF₆ в жидкое стекло как и в случае с другими кислыми отвердителями, приводит к мгновенной коагуляции жидкого стекла вокруг зерен модификатора. В связи с этим, кремнефторид натрия перед введением в жидкое стекло обычно предварительно смешивают с наполнителем. В литейном деле обычно используют 8 % водный раствор кремнефтористой кислоты, при этом из-за высокой скорости протекания реакции нейтрализации щелочи жидкого стекла, кислоту берут в двух-четырёхкратном недостатке по отношению к стехиометрии реакции (1.4).

Для оценки способности жидкого стекла к отверждению применяют понятие «порог коагуляции», который соответствует массовой доле Na₂O,

нейтрализация которого вызывает коагуляцию жидкого стекла. С увеличением концентрации силикатов в жидком стекле и с уменьшением его модуля порог коагуляции увеличивается. Для натриевого жидкого стекла он соответствует достижению pH 10 и $M=4$.

При использовании большинства кислых модификаторов кислотно-основная реакция нейтрализации анионов, присутствующих в жидком стекле, протекает в диффузионном режиме, т.е. лимитирующей стадией такого процесса является скорость смешения реагентов. Это приводит к тому, что на границе раздела фаз возникают прослойки скоагулировавшей кремнекислоты, затрудняющие процесс смешения реагентов.

Процессы гелеобразования в жидком стекле в сильнейшей степени зависят от pH [3, 4]. При относительно высокой кислотности среды ($pH < 6$) происходит поликонденсация нейтральных молекул силикатов до образования трехмерных частиц, имеющих радиус порядка 2-3 нм. Далее рост частиц замедляется, происходит объединение их в цепочечные и сетчатые структуры без изменения концентрации в объеме жидкого стекла, т.е. образуется гель. При $pH=6$ над процессом гелеобразования превалирует процесс осаждения кремнезема. При повышении pH вплоть до 10 в присутствии ионов Na^+ превалирует процесс коагуляции кремнезема, сопровождающийся помутнением жидкого стекла вследствие образования крупных агломератов. В случае, если катионы натрия постепенно связывают либо выводят посредством, например, ионного обмена – образуется прозрачный золь с частицами диаметром порядка 2-3 нм. При pH жидкого стекла > 11 процессы агрегирования частиц золя затруднены вследствие их взаимного отталкивания благодаря наличию отрицательного заряда на поверхности.

В результате нейтрализации жидкого стекла, как правило, не происходит расслоения системы с образованием водного и гелевого слоев, а образуется высокообводненный гель или, иначе, гидрогель [82, 167]. При высыхании гидрогеля происходит уменьшение объема системы, сопровождающееся ростом

внутренних напряжений, что значительно ухудшает вяжущие свойства образующегося ксерогеля. Для минимизации подобных явлений целесообразно использовать наиболее концентрированные жидкие стекла. При высыхании гидрогеля содержащиеся в водной фазе катионы натрия мигрируют вслед за ней в поверхностные слои геля, где вызывают кристаллизацию солей в поровом пространстве. Внутренние слои геля, в свою очередь, обедняются натрием, что в значительной степени увеличивает водостойкость образующегося кремнеземистого ксерогеля.

В литейном деле находит широкую практику применение CO_2 в качестве кислого модификатора жидких стекол, при этом изделия, получаемые на основе смеси песка и небольшого количества жидкого стекла, подвергаются продувке углекислым газом в течение 0,5-2 минут [33, 37, 58]. Такой способ отверждения жидкого стекла приемлем только при получении изделий относительно небольшого формата. При получении крупноформатных изделий, а также поточном производстве мелкоформатной продукции наиболее приемлемым агрегатным состоянием модификатора является жидкое.

К классу осаждающих модификаторов относят соединения, образующие силикаты с меньшей растворимостью, чем щелочные силикаты. К таким добавкам относят оксиды, гидроксиды, соли, органические соединения поливалентных металлов. Наиболее важными представителями данного класса модификаторов являются кальцийсодержащие вещества, такие как оксид и гидроксид кальция, доменный шлак, нефелиновый шлак, портландцемент и т.д. Применение кальцийсодержащих веществ при модифицировании жидких стекол позволяет получать составы с самыми разнообразными технологическими свойствами, устраняя такие фундаментальные недостатки немодифицированного жидкого стекла, как отсутствие способности к объемному твердению и низкая водостойкость [21, 26, 35, 47].

Сшивающие добавки представляют собой полифункциональные органические соединения, которые связываются с поверхностными группами

кремнекислородных олигомеров с помощью водородных связей, сшивая молекулы поликремниевой кислоты. В качестве сшивающих добавок используют такие неионные водорастворимые органические соединения как спирты, простые эфиры, кетоны, амины и амиды [51, 52, 60, 157].

Высаливающие добавки вызывают перераспределение сольватной воды между частицами компонентов жидкого стекла, снижая его агрегативную устойчивость. Уменьшение толщины сольватных оболочек анионов способствует поликонденсации с выделением низкоосновных щелочных силикатов и кремнегеля. При введении в жидкое стекло модификаторов данного типа происходит разделение системы на два слоя. В «водной» фазе концентрируются электролиты, в «органической» - силикаты с повышенным модулем относительно исходного жидкого стекла. Кремнезем из «органического» слоя может быть извлечен и сконцентрирован в виде геля. К модификаторам высаливающего типа относят соли щелочных металлов [22, 30, 45, 114].

Гидрофильные добавки физически или химически связывают воду жидкого стекла, повышая таким образом концентрацию растворов щелочных силикатов, что способствует поликонденсации силикат-ионов. К гидрофильным добавкам относят вещества, образующие кристаллогидраты, а также тонкодисперсные или тонкопористые наполнители типа цеолитов.

Кремнийсодержащие вещества способствуют полимеризации компонентов жидкого стекла, т.к. при взаимодействии с ним повышают концентрацию силикат-ионов. В качестве кремнийсодержащих веществ наиболее часто используются активный SiO_2 , фторсиликаты и силициды, галогениды кремния, а также силикатные стекла.

При приготовлении сырьевых масс на основе модифицированного жидкого стекла и каких-либо заполнителей необходимо соблюдать два условия. Во-первых, сырьевая смесь должна обладать достаточно высокой живучестью, достаточной для придания ей необходимой формы. Во-вторых, после формования сырьевая смесь должна быстро схватываться и набирать прочность. Далеко не все

типы модификаторов позволяют соблюсти одновременно оба условия, поэтому наибольшее применение нашли кислые модификаторы как наиболее доступные и сшивающие как наиболее эффективные.

1.4 Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Начало работ по изучению продуктов в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ было положено авторами [169], исследовавшими гидросиликаты кальция, полученные из пересыщенных при 30 °C растворов гидроксида кальция и кремневой кислоты. При этом авторами продукты взаимодействия были представлены преимущественно ортосиликатами. Ряд последующих работ был успешно обобщен Х.Ф.У. Тейлором в монографии [154].

С учетом полиморфных модификаций к настоящему времени описано более 30 различных кристаллических гидросиликатов кальция [38, 154], содержащих 0,5-3 моль оксида кальция на 1 моль кремнезема, причем 11 из них встречаются в природе [8, 54]. При этом содержание прочносвязанной воды находится в пределах 2-4 моль на 1 моль кремнезема.

Далеко не все известные гидросиликаты кальция обнаружены в природе. Значительная часть может быть получена лишь в гидротермальных условиях [49].

Изучение гидросиликатов кальция сопряжено с рядом проблем, главными из которых являются высокая их дисперсность в момент образования, аморфная природа, многообразие одновременно образующихся соединений [156].

Гидросиликаты кальция представляют собой соединения переменного химического состава, что обусловлено множеством путей разложения твёрдых растворов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Причиной их нестабильности является склонность к образованию пересыщенных растворов.

Многообразие гидросиликатов кальция объясняется, по-видимому, способностью анионов диортокремневой кислоты к поликонденсации, что приводит к появлению в растворе огромного количества различных силикатных

анионов, которые, связывая катионы кальция, образуют множество одновременно сосуществующих фаз [43]. В связи с этим исследователи, как правило, имеют дело со сложными, трудноразделяемыми смесями продуктов.

В основе классификации гидросиликатов кальция, предложенной Х.Ф.У. Тейлором, лежит их структура, в соответствии с которой их разделяют на пять групп: группа гиролита, тоберморита, волластонита, γ - Ca_2SiO_4 , а также другие соединения [154].

В настоящее время принято считать, что все гидросиликаты, образующиеся при гидратации портландцемента («C-S-H»), являются структурными аналогами природного минерала тоберморита, имеющего состав $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (содержание воды варьируется от двух до восьми молекул) [59] и обозначаемого в специальной литературе как «CSH», т.е. без использования тире между буквами [22]. Искусственные тоберморитоподобные гидросиликаты могут быть получены с использованием не только цемента, но и различных техногенных отходов [173, 174, 186]. На диаграмме состояния системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, выполненной [6] на основе анализа работ [154, 156] хорошо видны обширные области существования гидросиликатов кальция типа C-S-H (рис. 1.2), при этом светлые области на диаграмме соответствуют областям существования инвариантных соединений.

В зависимости от мольного соотношения CaO:SiO_2 существует два варианта обозначения тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. Низкоосновные гидросиликаты ($\text{CaO:SiO}_2 < 1,5$) принято обозначать как C-S-H (I), а гидросиликаты с большим содержанием CaO обозначают как C-S-H (II). Гидросиликаты типа C-S-H (I) обычно имеют форму тонких пластинок, а C-S-H (II) выглядят как отдельные волокна и пучки волокон.

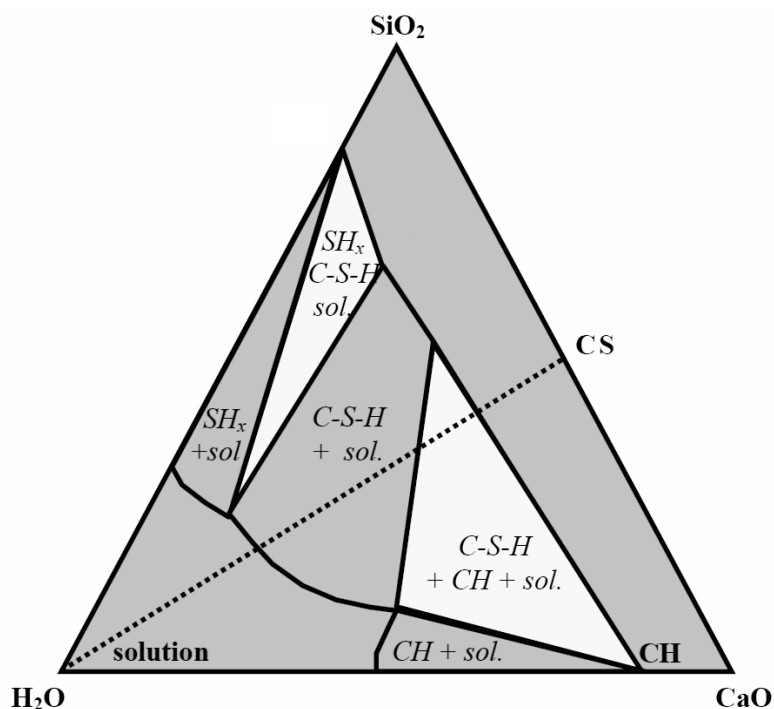


Рисунок 1.2. Диаграмма состояния системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

В основе классификации гидросиликатов кальция, предложенной В.К. Козловой, лежат такие показатели, как вид силикатного аниона-основы рассматриваемого гидросиликата, а также тип соли, образующей данную фазу [43]. В рамках данной классификации выделено 6 типов силикатных анионов, включающих с учетом их химического строения от 1 до 6 кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В отличие от классификации по Х.Ф.У. Тейлору, такая классификация позволяет характеризовать плохо закристаллизованные и аморфные гидросиликаты кальция.

При температурах ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении при гидратации цементных минералов или непосредственном взаимодействии CaO и SiO_2 в водной среде образуются аморфные гидросиликаты кальция [63, 65]. Переход продуктов из аморфного состояния в кристаллическую форму возможен в гидротермальных условиях, т.е. при повышенных температуре и давлении. Такие условия, в частности, имеют место в технологии силикатного кирпича [155].

По данным [6], при различных температурах в зависимости от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ наиболее устойчивы следующие гидросиликаты (табл. 1.2):

Таблица 1.2. Термодинамическая устойчивость гидросиликатов кальция

Соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$	Температурный интервал	Наиболее устойчивый гидросиликат
(3:2)...(4:3)	любая	фошагит ($\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$)
1:1	$\leq 80\text{ }^\circ\text{C}$	пломбиерит ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{11}$) и тоберморит ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$)
	$> 90\text{...}100\text{ }^\circ\text{C}$	ксонотлит ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$)
5:6	$\leq 50\text{ }^\circ\text{C}$	пломбиерит ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{11}$)
	$50\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$	тоберморит ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$)
	$> 220\text{ }^\circ\text{C}$	ксонотлит ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$)
2:3	любая	гиллебрандит (C_2SH)
2:3, 1:2, 1:3	$\leq 230\text{...}240\text{ }^\circ\text{C}$	гиролит ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$)
	$> 230\text{...}240\text{ }^\circ\text{C}$	ксонотлит ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$)

Будучи неорганическими полимерами, гидросиликаты кальция характеризуются малой растворимостью в воде и слабой способностью к кристаллизации. Другой характерной особенностью гидросиликатов кальция является их склонность к карбонизации во влажном воздухе под действием углекислого газа, приводящей к образованию смеси карбоната кальция и аморфного кремнезема.

Тоберморитоподобные гидросиликаты кальция обладают высокой удельной поверхностью, составляющей порядка $50\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$ (адсорбция азота) [178].

Нагрев гидросиликатов приводит к непрерывному их обезвоживанию вплоть до температур $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении. На кривых ДТА с увеличением содержания кальция в составе гидросиликата максимум экзотермического эффекта при $830\text{ }^\circ\text{C}$ смещается в сторону более высоких температур [12].

1.5 Состав и структура соединений, образующихся в системе «жидкое стекло-кальцийсодержащая добавка»

Проблеме модифицирования жидких стекол кальцийсодержащими добавками посвящено множество работ [1, 7, 25, 27, 39, 61, 71, 73, 85, 131, 146, 148, 153], при этом не со всеми добавками были достигнуты положительные результаты. Так, несмотря на многочисленные попытки, портландцемент в наиболее распространенные высокомолекулярные жидкие стекла ввести не удалось.

Существуют две основные гипотезы, объясняющие механизм твердения жидкого стекла, модифицированного кальцийсодержащими добавками [12]. Согласно одной, твердение смеси происходит за счет образования малорастворимых гидросиликатов кальция. Согласно другой гипотезе, основной клеящей субстанцией в системе является гель кремниевой кислоты.

По-видимому, первая гипотеза справедлива для составов, содержащих значительные количества кальцийсодержащих добавок (50-100 мас. %) по отношению к жидкому стеклу. Вторая гипотеза справедлива для составов, содержащих значительно меньшие количества кальцийсодержащих добавок.

К числу наиболее распространенных и доступных кальцийсодержащих добавок можно отнести соли (CaCl_2 , CaSO_4), оксид, гидроксид, силикаты кальция, портландцемент и гипс.

По мнению [44], на первой стадии взаимодействия жидкого стекла с солями кальция и других двухвалентных металлов протекает реакция гидролиза:



При нейтрализации заряда анионов происходит мгновенная коагуляция на межфазной границе «жидкое стекло-соль двухвалентного металла», что, как правило, приводит к очень быстрому схватыванию композиции [25, 46, 79]. В связи с этим, применение солей двухвалентных металлов, в частности, хлорида кальция, возможно лишь для решения узкого круга задач, например, получения гранул на основе жидкостекольных связок [56, 125, 135, 140].

В последних работах [161, 163], посвященных поведению оксида и гидроксида кальция в смесях с жидким стеклом показано, что наибольшей прочностью при сжатии обладают композиционные материалы на основе песка с добавлением 3,7-18,7 мас. % оксида кальция по отношению к жидкому стеклу ($M=3$, $\rho=1460 \text{ кг/м}^3$). При введении в жидкое стекло 3,7; 7,1 и 13 мас. % CaO прочность композиционных материалов на основе модифицированного жидкого стекла и песка составила соответственно 29,2; 33,7; и 13,0 МПа. Также было показано, что введение равных с CaO массовых количеств диатомита (по 7,1 мас. % в составе вяжущего на основе смеси оксида кальция, диатомита и жидкого стекла) приводит к увеличению предела прочности при сжатии образцов на 6 % и коэффициента водостойкости на 8 %.

Авторами [162] выдвинута гипотеза о возможности получения низкоосновных кальциевых гидросиликатов типа C-S-H (I) в результате замедленного взаимодействия CaO и жидкого стекла через промежуточную стадию образования Ca(OH)_2 . Предложено описывать реакцию между оксидом кальция и жидким стеклом с помощью уравнения:



Исходя из данного уравнения, найдено, что максимальная прочность композиционных материалов (33,7 МПа) достигается при введении оксида кальция в недостатке по отношению к стехиометрии (7,1 мас. % CaO, остальное – жидкое стекло, т.е. коэффициент нестехиометрии $K_{\text{нестех}} = 0,79$). Это приводит к замедлению скорости протекания обменных реакций и получению низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H (I) и кремнегеля, обладающего вяжущими качествами. Коэффициент размягчения образцов состава: песок – 86 мас. %, жидкое стекло – 13 мас. %, CaO – 1 мас. % достигает 0,77 при принятой повсеместно нижней границе водостойкости 0,8.

Было исследовано [162] изменение прочности при сжатии образцов композиционных материалов состава: песок – 83 мас. %, жидкое стекло – 13 мас. %, железоксидный пигмент – 3 мас. %, CaO – 1 мас. % в зависимости от

силикатного модуля жидкого стекла. Отмечено увеличение прочности от 33,3 до 36 и далее до 38,6 МПа при снижении модуля от 2,5 до 2 и 1,5 соответственно. Данная закономерность, по мнению авторов, объясняется изменением структуры кремнекислородного каркаса от трехмерной при модуле жидкого стекла $M=3$ до ленточной при $M=2$ и цепочечной при $M=1$ [152]. Показано, что снижение модуля жидкого стекла приводит к увеличению плотности образцов, что объясняется уменьшением толщины прослоек кремнегеля в образцах за счет уменьшения доли кремнезема в системе.

Методами ДТА, РФА и электронной микроскопии [162] исследованы образцы затвердевших вяжущих, представленных системами $\text{CaO-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca(OH)}_2\text{-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, приготовленные при комнатной температуре смешением с жидким стеклом ($M=3$, $\rho=1,47 \text{ г/см}^3$) оксида или гидроксида кальция, взятых с $K_{\text{нестех}}=0,79$.

На кривых ДТА обеих систем помимо эндоэффектов при 109 и 118 °С, сопряженных с потерями массы и соответствующих процессам дегидратации, зафиксированы эндоэффекты с максимумами при 420 и 430 °С, а также 705 и 731 °С для систем, полученных с использованием CaO и Ca(OH)_2 соответственно. Данные термические эффекты, сопряженные с потерей массы, авторы относят к реакциям разложения остатка Ca(OH)_2 , не вступившего во взаимодействие с жидким стеклом, а также CaCO_3 , образовавшегося в системах под воздействием атмосферного углекислого газа.

На рентгеновских дифрактограммах данных систем идентифицированы фазы кальцита и портландита, а также рефлексы, типичные для слабо закристаллизованных гелей гидросиликатов кальция, относящихся к тоберморитовой группе. При этом наиболее интенсивный базальный рефлекс при 1,1 нм соответствует толщине элементарного слоя гидросиликата, лежащей, по данным [156], в интервале 0,9-1,4 нм. Рентгенофазовый анализ термообработанной при 200 °С системы состава: песок – 83 мас. %, жидкое стекло – 13 мас. %, железоксидный пигмент – 3 мас. %, CaO – 1 мас. % показал

уменьшение до 0,792 нм ширины рефлекса, соответствующего межплоскостным расстояниям гидросиликатов кальция.

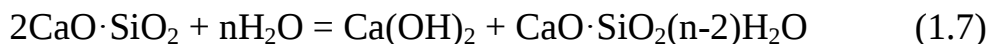
На микрофотографиях системы $\text{CaO-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ зафиксированы высокодисперсные скопления бесформенных частиц гидросиликатов кальция, оксида и гидроксида кальция, а также пластинчатые кристаллические образования, по данным рентгенофлуоресцентного анализа соответствующие гиrolитоподобному натрий-кальциевому гидросиликату состава $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

По данным электронной микроскопии, в составе затвердевшей системы $\text{CaO-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ также присутствуют высокодисперсные продукты, состоящие из частиц гидросиликатов кальция, карбоната и гидроксида кальция, а также небольшое количество более крупных глобул, являющихся, по-видимому, гидросиликатами кальция.

Авторами [163] предложена схема физико-химических превращений, протекающих в системе при введении CaO в жидкое стекло. Образующийся гидроксид кальция диссоциирует с отщеплением иона Ca^{2+} , который разрушает трехмерные анионы жидкого стекла с образованием гиrolитоподобного натрий-кальциевого гидросиликата, тоберморитоподобных гидросиликатов кальция и кремнегеля. Выделяющийся из жидкого стекла аморфный кремнезем обуславливает процессы схватывания и твердения композиций. Далее новообразования склеивают между собой частички песчаного заполнителя, а на стадии термообработки ускоряются процессы дегидратации и формирования кристаллизационной структуры.

Наиболее широкое применение в качестве модификаторов жидкого стекла в металлургии – главном потребителе жидкостекольных композиций нашли богатые двухкальциевым силикатом отходы алюминиевого и металлургического производств – нефелиновый шлак ($\approx 80\text{--}85$ мас. % C_2S) и саморассыпающийся феррохромовый шлак (≈ 70 мас. % C_2S). Это обусловлено как относительной их доступностью, так и удовлетворительными технологическими качествами

получаемых на их основе жидкостекольных композиций. Взаимодействие высокомодульных жидких стекол ($M \approx 3$) с чистым двухкальциевым силикатом сопровождается выраженным индукционным периодом, при этом гидратация протекает по уравнению [144]:



Выделяющийся гидроксид кальция реагирует с жидким стеклом с образованием соответствующего гидросиликата, обладающего меньшей растворимостью, чем гидроксид кальция, что обуславливает его выпадение в осадок из пересыщенного раствора.

В общем виде реакция взаимодействия C_2S с жидким стеклом по данным [12] может быть представлена следующим образом:



По данным [12], увеличение содержания кальцийсодержащей добавки (двухкальциевый силикат) по отношению к жидкому стеклу приводит к сокращению индукционного периода. При повышении модуля жидкого стекла от 2,5 до 3,4 уменьшается индукционный период, при этом скорость твердения и конечные прочности значительно увеличиваются (от 0,8 до 2 МПа соответственно).

Установлено, что при введении в жидкое стекло значительных количеств двухкальциевого силиката происходит поглощение из жидкого стекла как кремнезема, так и оксида натрия.

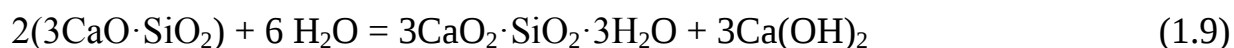
С помощью химического и рентгенофазового анализов установлено, что низкотемпературный тоберморитоподобный гидросиликат кальция, выпавший в осадок при взаимодействии C_2S с жидким стеклом с $M=3,4$, имеет аморфную природу и состав $\text{CaO} \cdot 1,83\text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$. Независимо от типа использованного кальцийсодержащего агента (C_2S , C_3S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), при содержании исходных компонентов в смеси, близком к стехиометрическому, конечными продуктами взаимодействия являются малорастворимые низкоосновные тоберморитоподобные гидросиликаты [12].

Внешняя форма частиц натрий-кальциевого гидросиликата находится в зависимости от отношения SiO_2/CaO . Так, иголочная структура, характерная для гидросиликата состава $\text{CaO} \cdot 0,59\text{SiO}_2 \cdot 0,012\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$, при повышении отношения до 1 постепенно переходит в пластинчатую ($\text{CaO} \cdot 1,02\text{SiO}_2 \cdot 0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$), характерную для С-S-H (I). Дальнейшее увеличение отношения SiO_2/CaO до 1,8-2 приводит к скручиванию пластинок в волокна ($\text{CaO} \cdot 1,805\text{SiO}_2 \cdot 0,378\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$, $\text{CaO} \cdot 2,02\text{SiO}_2 \cdot 0,45\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$), а при 2,5 и более волокна переходят в частицы неправильной формы ($\text{CaO} \cdot 2,46\text{SiO}_2 \cdot 0,54\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$).

На кривых ДТА натрий-кальциевых гидросиликатов с повышением основности температура максимума экзотермического эффекта повышается от 730 °C ($\text{CaO} \cdot 0,735\text{SiO}_2 \cdot 0,235\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$) до 850 °C ($\text{CaO} \cdot 1,44\text{SiO}_2 \cdot 0,238\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$) [12].

При твердении типовых составов жидких самотвердеющих смесей, используемых в металлургии для производства стержней и литейных форм (массовое соотношение жидкое стекло ($M=2,96$; $\rho=1,48 \text{ г/см}^3$) : феррохромовый шлак (70 мас. % C_2S ; $S_{\text{уд}}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$) составляло 1,2:1) равновесный состав образовавшегося гидросиликата соответствовал формуле $\text{CaO} \cdot 1,35\text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ [12]. При этом, по данным авторов, вследствие непрерывного поглощения кремнезема из жидкой фазы модуль ее в конце твердения падал до 0,5. При этом авторы допускают возможность выпадения кристаллов ряда гидратированных метасиликатов различного состава ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=9, 6, 5$) в процессе сушки системы.

При смешении трехкальциевого силиката с жидким стеклом с $M=3$ композиции твердеют мгновенно в процессе их перемешивания, что обусловлено очень высокой поверхностной активностью C_3S . По данным [144] гидролиз трехкальциевого силиката протекает согласно следующему уравнению:



Показано, что при использовании C_3S кремнезем делится примерно поровну между жидкой и твердой фазами [44].

Применение с высокомолекулярными ($M \approx 3$) жидкими стеклами такого общедоступного кальцийсодержащего агента как портландцемент невозможно в связи с тем, что структурообразование в таких композициях начинается в момент смешения, что приводит к образованию смесей, практически не обладающих вяжущими свойствами [12]. Столь высокая реакционная способность цемента обусловлена наличием в его составе трехкальциевого силиката и алюминатов кальция. Данные минералы обуславливают отсутствие индукционного периода, вызывая частичное схватывание смеси с образованием комочков. В связи с этим получаемые на основе жидкого стекла и портландцемента композиции очень медленно твердеют и набирают прочность.

По данным [50, 72], введение фосфатов в качестве замедлителей твердения позволяет использовать портландцемент в составе композиций с жидким стеклом с $M \approx 3$. При этом для достижения эффекта необходимо вводить порядка 2,5 мас. % фосфата натрия либо фторида калия, являющихся взрыво- и пожароопасными веществами II класса опасности. Подтверждая, что с высокомолекулярным жидким стеклом портландцемент реагирует мгновенно, авторы [12] указывают на возможность использования различных видов цемента (обычного, низкотемпературного, сульфатостойкого) с низкомолекулярным жидким стеклом без использования модификаторов поверхности цемента [175, 183, 188].

По данным авторов [68, 70], в водной среде процесс гидратации цемента протекает следующим образом. Практически сразу после смачивания начинается гидратация поверхности частиц цемента, которая приводит к быстрому диспергированию исходных частиц до размеров около 3-10 нм. При этом диспергирование частиц цемента происходит как в поверхностном, так и во внутренних слоях благодаря способности протона (H^+) проникать глубоко в кристаллическую решетку минералов в силу своего чрезвычайно малого радиуса. Вся свободная вода в системе адсорбируется продуктами гидратации цемента, имеющими очень высокую удельную поверхность ($S_m = 350-450 \text{ м}^2/\text{г}$) [13]. После заполнения свободного порового пространства продуктами гидратации

значительно увеличиваются давление внутри пор, что стимулирует перекристаллизацию низкоплотных (1500 кг/м^3) первичных продуктов гидратации в компактное высокоплотное кристаллическое состояние с плотностью порядка $2400\text{-}2600 \text{ м}^3$. Этот процесс сопровождается уменьшением объема твердой фазы и соответственно, появлением порового пространства, в котором появляется свободная вода, вновь вступающая во взаимодействие с негидратированной частью зерен цемента. Таким образом, процесс гидратации портландцемента носит топохимический циклический характер.

Необходимо отметить, что помимо химической природы кальцийсодержащей добавки, на скорость взаимодействия между ней и жидким стеклом значительное влияние оказывает ее дисперсность, характеризуемая удельной поверхностью. Увеличение удельной поверхности кальцийсодержащей добавки наряду с повышением скорости набора прочности и сокращает продолжительность индукционного периода. Так, увеличение $S_{\text{уд}}$ феррохромового шлака от 2000 до $5500 \text{ см}^2/\text{г}$ привело к сокращению продолжительности затвердевания его смеси с жидким стеклом с 90 минут до 20. Домол феррохромового шлака до $S_{\text{уд}}=8300 \text{ см}^2/\text{г}$ привел к невозможности использования его в смесях с жидким стеклом – схватывание, как и в случае с портландцементом, произошло мгновенно.

1.6 Управление поверхностной активностью частиц кальцийсодержащих добавок

В связи с гораздо более высокой реакционной способностью жидкого стекла по сравнению с водой, не все кальцийсодержащие добавки могут быть использованы в композициях с ним. При этом доступные кальцийсодержащие добавки, применение которых возможно в промышленности, часто не позволяют достичь необходимых технологических качеств композиционного вяжущего – живучести, текучести и т.д. Это наводит на мысль о необходимости

использования в составе жидкостекольных композиций специальных модификаторов, уменьшающих поверхностную активность частиц кальцийсодержащих агентов.

По данным [143], регуляторы твердения по механизму действия подразделяются на следующие классы:

1. Вещества, изменяющие растворимость кальцийсодержащей добавки, но не образующие с ней труднорастворимых пленок.
2. Вещества – «затравки», играющие роль центров кристаллизации.
3. ПАВ, адсорбируемые поверхностью твердой фазы и снижающие скорость формирования зародышей кристаллизации.
4. Вещества, образующие с кальцийсодержащей добавкой труднорастворимые осадки.
5. Добавки, являющиеся комбинацией из классов 1-4.

Замедлители твердения входят в 1, 3 и 4 классы. Одними из наиболее эффективных добавок являются представители 4 класса – бораты и фосфаты, образующие на кристаллах кальцийсодержащей добавки (в частности, двуводного гипса) тонкие труднорастворимые пленки. Эффективными замедлителями и регуляторами твердения могут быть также сульфитно-дрожжевая бражка и бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Кальцийсодержащие добавки в жидком стекле растворяются гораздо быстрее, чем в воде, и скорость растворения растет в ряду C_2S , C_3S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [12]. Растворимость кальцийсодержащих добавок от модуля жидкого стекла практически не зависит и увеличивается при увеличении концентрации добавки. В связи с этим, потенциально большую роль должны играть регуляторы скорости топохимических взаимодействий – поверхностно-активные вещества (ПАВ).

ПАВ представляют собой соединения дифильного строения, способные концентрироваться на межфазных границах, снижая при этом величину поверхностного натяжения [2, 40].

Введение ПАВ в смеси типа «жидкое стекло-кальцийсодержащая добавка» увеличивает индукционный период, снижает скорость твердения и прочность смесей. Уменьшение индукционного периода, по мнению [12], является следствием адсорбции ПАВ на поверхностях кальцийсодержащих добавок, а также на поверхностях новообразований, что замедляет процесс формирования прочностных качеств. Как показали исследования [12], снижение прочности смесей на основе жидкого стекла и феррохромового шлака в присутствии ПАВ типа натриевых солей алкилбензолсульфокислот происходит преимущественно за счет экранирования контактов срастания новообразований молекулами ПАВ. Некоторое снижение прочности образцов происходит также за счет увеличения пористости вследствие повышенного пенообразования при введении ПАВ.

Помимо таких традиционно важных характеристик, как эффективность и коммерческая доступность, при выборе ПАВ необходимо учитывать их химическое поведение на всех основных стадиях производства и эксплуатации композиционных материалов. При этом, зачастую, свойства ПАВ, считающиеся полезными на одних этапах технологического процесса, оказываются вредными на других. Так, значительная химическая устойчивость большинства промышленных ПАВ приводит к негативным последствиям на этапе эксплуатации материалов вследствие вымывания из них различных компонентов. Напротив, недостаточная химическая стойкость ПАВ может привести к непредсказуемым последствиям на этапе получения материала. Поэтому наиболее предпочтительно использовать ПАВ, обладающее достаточной химической стойкостью и образующее при разложении только те продукты, которые приводят к улучшению свойств композиционного материала.

1.7 Постановка цели и задач работы

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.

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

Для достижения цели работы поставлены и 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 жидкостеклового 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.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе приводятся характеристики сырьевых материалов, использованных при получении экспериментальных образцов композиционных материалов. Кроме этого, в главе содержится описание методологии, методов и методик, использовавшиеся при проведении работы.

2.1 Характеристика использованных материалов

При оптимизации компонентного состава вяжущего в качестве заполнителя для получения образцов композиционных материалов использовали песок Асиновского месторождения. При изготовлении образцов композиционных материалов на основе разработанного вяжущего использовали вермикулит вспученный, перлит вспученный, алюмосиликатные микросферы, опилки древесины и другие заполнители.

2.1.1 Жидкое стекло

В настоящей работе использовалось натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81), производимое компанией ООО "Ротекс" (г. Новосибирск) посредством автоклавного растворения силикат-глыбы. Силикатный модуль 2,85. Массовое содержание твердой фазы ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,85\text{SiO}_2$) составляло 42 % при плотности 1470 кг/м³. Вязкость жидкого стекла находилась в пределах 0,34-0,36 Па·с при pH 11,60-11,65 (pH-метр Seven Multi-A).

Посредством растворения в навесках данного жидкого стекла соответствующих количеств гидроксида натрия получали также низкомолекулярные жидкие стекла с $M=2,0$ и $1,5$ при массовым содержанием твердой фазы 42-43 % и плотности 1460-1470 кг/м³.

2.1.2 Портландцемент

В работе использовали портландцемент марок ЦЕМ-I-42,5Б и ЦЕМ-II/A-Ш-32,5Б производства Топкинского цементного завода (ГОСТ 31108-2003). Удельная поверхность цемента, определенная по методу БЭТ, составляла 1,36 и 1,21 м²/г соответственно (прибор Quantachrome NOVA 2200). Химический и минералогический составы портландцементов, использованных в работе, приведены в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1. Химический состав портландцемента марок ЦЕМ-I-42,5Б и ЦЕМ-II/A-Ш-32,5Б производства Топкинского цементного завода

Марка цемента	Содержание компонентов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Шлак доменный	Δm _{прк}
ЦЕМ-I-42,5Б	21,36	5,51	4,15	64,15	1,35	1,35	-	0,24
ЦЕМ-II/A-Ш-32,5Б	20,15	5,15	3,26	50,00	3,00	2,31	15,43	0,7

Таблица 2.2. Минералогический состав клинкера портландцемента марок ЦЕМ-I-42,5Б и ЦЕМ-II/A-Ш-32,5Б производства Топкинского цементного завода

Содержание минералов, мас. %				
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{своб}
65,4	14,5	7,5	12,4	0,20

2.1.2 Песок строительный

В работе использовали песок строительный Асиновского месторождения (Томская область). Химический и гранулометрический составы песка приведены в табл. 2.3 и 2.4. Песок относится к группе средних песков (модуль крупности $M_k = 2,29$, полный остаток на сите № 063 = 33,08). Удельная поверхность песка, определенная по воздухопроницаемости, составила 300 см²/г.

Таблица 2.3. Химический состав песка строительного Асиновского месторождения

Содержание компонентов, мас. %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Δm _{прк}
93,72	2,02	1,57	1,66	0,83	0,2

Таблица 2.4. Гранулометрический состав песка строительного

Фракция, мм	> 2,5	2,5-1,25	1,25-0,63	0,63-0,315	0,315-0,16	< 0,16
Содержание фракции, мас. %	11,01	12,97	9,08	32,15	29,78	5,01

2.1.3 Оксид, гидроксид, карбонат и сульфат кальция

Оксид кальция CaO – марки «ч».

Гидроксид кальция Ca(OH)₂ – продукт гашения и последующей сушки оксида кальция.

Карбонат кальция CaCO₃ – марки «ч».

Сульфат кальция CaSO₄ – марки «ч».

2.1.4 Кремнийорганические жидкости

Полиметилгидридсилоксан

Полиметилгидридсилоксан (ГКЖ 94М, 136-157М) – гидрофобная смесь кремнийорганических олигомеров, предназначенная для придания гидрофобных свойств различным тканям, бумаге и коже. Хорошо растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, легко желируется при действии аминов, аминоспиртов, сильных кислот и щелочей. Не растворяется в низших спиртах и воде. Продукт соответствует ТУ 6-02-694-76, поставляется ООО «Уралхиминвест».

Полиметилсиликонат калия (ГКЖ 11К) - гидрофильная смесь кремнийорганических олигомеров, используемая в качестве гидрофобизирующей, воздухововлекающей и слабопластифицирующей добавки в бетоны. Продукт соответствует ТУ 6-00-04691277-191-97, поставляется ООО «Уралхиминвест».

Тетраэтоксисилан (ТЭС), $(C_2H_5O)_4Si$ - сложный эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта, подвижная жидкость с характерным запахом. Хорошо смешивается с органическими растворителями, водой, водными растворами кислот. В работе использован ТЭС марки «ч».

Этилсиликат-40 (ЭТС) - сложная смесь олигоэтоксисилоксанов с разной степенью конденсации, растворимая в воде и нерастворимая в органических жидкостях. Продукт соответствует ГОСТ 26371-84, поставляется ООО «СЕЛЛЕНА».

2.1.5 Заполнители с низкой кажущейся плотностью

Опока

Опока - высококремнеземистая осадочная порода, сложена более чем на 50 % опалом. Встречаются примеси глин, кремнеземистых остатков живых организмов, а также мелких обломков полевых шпатов и кварца.

Маршалит

Маршалит представляет собой светлую рыхлую или слабоуплотненную горную породу, представленную в основном тонкодисперсными зернами кварца. В работе был использован маршалит Елбашенского месторождения (Новосибирская область).

Таблица 2.5. Химический состав маршалита Елбашенского месторождения

Содержание компонентов, мас. %				
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaO + MgO$	$\Delta m_{прк}$
95,7	2,1	0,27	1,4	0,53

Микрокремнезем

Микрокремнезем – техногенное сырье, побочный продукт производства ферросилиция. Представляет собой ультрадисперсную (0,1-0,4 мкм) пыль SiO_2 , содержание которого в микрокремнеземе достигает 94-98 мас. %. В работе был использован микрокремнезем ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (г. Новокузнецк). Удельная поверхность использованного в работе микрокремнезема находится в пределах 15-30 м²/г.

Таблица 2.6. Химический состав микрокремнезема ОАО «Кузнецкие ферросплавы»

Содержание компонентов, мас. %							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	C	$\Delta m_{\text{прк}}$
94-98	0,1-0,4	0,02-0,15	0,08-0,3	0,3-0,9	0,1-0,4	0,2-1,3	0,53

Опилки древесные

Опилки древесные – техногенное сырье, получаемое в результате механической обработки (пиления) древесины. В работе использованы опилки мягких пород древесины с абсолютной влажностью до 30 мас. % и крупностью менее 5 мм.

Микросферы алюмосиликатные

Микросферы алюмосиликатные представляют собой полые стеклокристаллические шарики со средним диаметром порядка 100 мкм и насыпной плотностью 580-690 кг/м³, образующиеся при высокотемпературном факельном сжигании угля. В работе использованы алюмосиликатные микросферы, извлеченные из зол Юргинской ТЭЦ (г. Юрга).

Гранулы алюмосиликатного пеностекла

Гранулы алюмосиликатного пеностекла - пеноматериал с насыпной плотностью от 180 до 400 кг/м³, получаемый из трепелов Потанинского месторождения посредством введения щелочи и последующей термической обработки гранулированных полуфабрикатов [83]. В работе использованы гранулы алюмосиликатного пеностекла производства ООО «Баскей Керамик».

Перлит вспученный

Вспученный перлит представляет собой измельченное и термообработанное вулканическое стекло – перлит. При температуре порядка 900-1100 °С перлит переходит в пиропластическое состояние и вспучивается под давлением паров находящейся в структуре воды. В работе использован перлит строительной фракции 0,16-1,25 мм с насыпной плотностью порядка 120 кг/м³.

Вермикулит вспученный

Вспученный вермикулит – термообработанный минерал из группы гидрослюд. Благодаря нахождению воды между тончайшими пластинками вермикулита, при термообработке происходит вспучивание материала, сопровождающееся резким увеличением его объема. Вермикулит вспученный широко используется в качестве теплоизоляционного материала, компонента легких бетонов, штукатурок, шпатлевок, красок, а также в качестве разрыхлителя почв и кормовой добавки. В работе использован вермикулит вспученный (г. Красноярск) двух фракций: с крупностью зерен 0,5-1 мм при насыпной плотности 150 кг/м³ и с крупностью зерен 2-4 мм и насыпной плотности 125 кг/м³.

2.2 Методология работы, методы и методики исследования состава и свойств материалов

В рамках выполнения данной работы проводили комплексное исследование модифицированного жидкостекольного вяжущего, а также полученных на его

основе образцов композиционных материалов. В большинстве случаев применяли широко распространенные методы и методики исследования физико-химических свойств материалов.

2.2.1 Методология работы

Для проведения исследований принята структурно-методологическая схема, представленная на рисунке 2.1.

На первом этапе проводится установление оптимальных составов и параметров синтеза вяжущего на основе жидкого стекла и кальцийсодержащей добавки. Критерием оптимальности составов и параметров синтеза вяжущего приняты наибольшие значения прочности и водостойкости образцов композиционных материалов.

Далее проводится установление возможности диспергирования кальцийсодержащих добавок в объеме жидкого стекла посредством их пропитки различными кремнийорганическими жидкостями. Установление оптимальных составов и параметров синтеза модифицированного жидкостекольного вяжущего проводится на основе анализа зависимости прочности и водостойкости образцов от типа кремнийорганической жидкости и количества кальцийсодержащей добавки.

Вслед за комплексным изучением физико-химических процессов, протекающих при синтезе и твердении модифицированного жидкостекольного вяжущего, проводится исследование влияния природы заполнителей на свойства композиционных материалов.

На заключительном этапе исследования разрабатываются составы и технологии изготовления композиционных материалов с заданными характеристиками на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего.

Рисунок 2.1. Структурно-методологическая схема работы



2.2.2 Физико-химические методы исследования

Удельная поверхность

Измерение удельной поверхности образцов проводили по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), а также по воздухопроницаемости.

Определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ проводили с помощью прибора Quantachrome NOVA 2200e. В качестве адсорбируемого агента использовали газообразный азот в условиях термостатирования ячеек жидким азотом.

С помощью прибора Саминского-Ходакова (ПСХ-2) определяли удельную поверхность образцов по их воздухопроницаемости.

Комплексный термический анализ

Использование одновременно дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа позволяет получить важные сведения относительно как характера процессов, протекающих в материале при нагревании, так и о структуре самого материала. Для проведения термического анализа образцов использовали прибор STA 449 F3 Jupiter.

Рентгенофазовый анализ

Для исследования образцов методом рентгенофазового анализа использовали дифрактометр рентгеновский общего назначения типа ДРОН-3М, оснащенный рентгеновской трубкой типа БСВ-24 с CuK_α -излучением. Условия съемки: $2\theta=6-60^\circ$, чувствительность съемки 1000 и 2000, скорость вращения гониометра 4 °/мин, напряжение 35 кВ, анодный ток 25 мА. Обработку дифрактограмм проводили с помощью компьютерной программы CSM Crystallographica.

Микроскопия и элементный анализ

Микроструктуру образцов исследовали с помощью микроскопов двух типов – оптического и электронного. Работу на оптическом микроскопе ПОЛАМ Р-312 производства ОАО «ЛОМО» производили как в проходящем, так и в отраженном свете. Тонкую структуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6000. С помощью входящей в его комплект приставки рентгенофлуоресцентного анализа JED 2300 проводили бесстандартный количественный элементный анализ материала образцов.

Вискозиметрия

Динамическую вязкость образцов определяли с помощью вискозиметра ротационного типа Brookfield DV-II+ Pro в диапазоне загрузки шпинделей 25-85 %.

Адгезиметрия

Адгезию вяжущего по отношению к стали, а также характер разрушения клеевых швов определяли с помощью измерителя адгезии ПСО-МГ4 производства ООО СКБ “Стройприбор”.

Теплопроводность

Коэффициент теплопроводности образцов композиционных материалов, выполненных в виде плиток размерами 10×10×2 см, определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «100» производства ООО СКБ “Стройприбор”.

Микрокалориметрия

Измерение количества тепла, выделяющегося при контакте цемента с жидким стеклом определяли с помощью дифференциального микрокалориметра конструкции В.А. Лотова [138]. Действие прибора основано на фиксации с помощью термометров сопротивления разницы температур между двумя теплоизолированными друг от друга калориметрическими ячейками. Полученный

сигнал направляется после аналогово-цифрового преобразователя в персональный компьютер, снабженный специализированным программным обеспечением «CementProcess».

2.2.3 Методика калориметрического исследования систем «цемент-жидкое стекло» и «цемент-кремнийорганическая жидкость-жидкое стекло»

В ячейку сравнения дифференциального микрокалориметра вводят навеску $1 \pm 0,01$ г портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б. В рабочую ячейку вводят $0,1 \pm 0,01$ г портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б либо смесь $0,08 \pm 0,01$ г цемента и $0,02 \pm 0,01$ г этилсиликата-40 (20 мас. %), после чего вводят $0,9 \pm 0,01$ г жидкого стекла с массовым содержанием растворенных веществ $W_{\text{ТВ}}=21$ %.

2.2.4 Методика исследования влияния типа кремнийорганической жидкости на характер пептизации портландцемента в жидком стекле

В стеклянный стакан емкостью 200 мл загружали навеску $6 \pm 0,05$ г портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б, после чего вводили заданное количество кремнийорганической жидкости и перемешивали до образования пастообразной дисперсной системы. Затем вводили $94 \pm 0,05$ г жидкого стекла и интенсивно перемешивали полученную композицию стеклянной палочкой в течение 1 минуты. Далее визуально оценивали степень гомогенности композиции, выливая ее на плоскую поверхность. Результат считали положительным при отсутствии в смеси видимых невооруженным глазом комков.

2.2.5 Методика изготовления экспериментальных образцов композиционных материалов

В работе изготавливали образцы-кубики композиционных материалов с различными заполнителями. В ступку насыпали кальцийсодержащую добавку, вводили при перемешивании кремнийорганическую жидкость, затем приливали жидкое стекло. Полученную композицию тщательно перемешивали в течение 1

минуты. Далее вводили заполнитель, перемешивали еще 1 минуту и засыпали полученный порошок в стальную пресс-форму. Образцы размером 25×25×25 мм формовали при удельном давлении 0,15 МПа, кроме образцов на основе песка, которые формовали при удельном давлении 15 МПа. Отформованные образцы подвергали сушке на сетчатых поддонах в сушильном шкафу. Сырьевые смеси получали отдельно для каждого образца.

2.2.6 Методики испытаний физико-механических характеристик экспериментальных образцов

Предел прочности при сжатии образцов определяли с помощью специализированного малогабаритного прессы ПМ-5МГ4 производства ООО СКБ “Стройприбор”. Значение предела прочности при сжатии в МПа определяли по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{S},$$

где P – разрушающая нагрузка, МН; S – площадь поверхности плиты прессы, контактирующей с образцом, m^2 .

Предел прочности при изгибе образцов определяли, помещая в вышеуказанный пресс специальное приспособление для трехточечного нагружения образцов. Значение предела прочности при изгибе в МПа определяли по формуле:

$$R_{изг} = \frac{3Pl}{h2bh},$$

где P – разрушающая нагрузка, МН; l – расстояние между осями опор, м; b – ширина образца, м; h – высота образца посередине пролета без выравнивающего слоя, м.

Водостойкость образцов оценивали с помощью коэффициента размягчения $K_{разм}$, который равен отношению предела прочности при сжатии насыщенного водой материала к таковому для сухого материала. Насыщение образцов водой при определении коэффициента размягчения $K_{разм}$ проводили в течение 12 ч при температуре 22 °С.

Для каждого типа испытаний из каждого экспериментального состава изготавливали по 3 образца, при этом полученные значения физико-механических характеристик образцов анализировали. При расхождении результатов параллельных испытаний более чем на 5 % изготавливали дублирующие образцы. Значение характеристик принимали равным среднему арифметическому от трех близких результатов испытаний.

2.2.7 Методика определения максимальной температуры применения образцов композиционных материалов

Образец композиционного материала, выполненный в виде куба с ребром 50 мм, помещают в безградиентную печь с возможностью нагрева до 900 °С. Через крышку печи с зазором 0,5 мм вертикально продет стальной прут, площадь поверхности нижнего торца которого равна 1 см². Масса прута вместе со стоящим на нем пригрузом составляла $1 \pm 0,001$ кг. Образец для испытания помещают таким образом, чтобы стоящий на нем прут опирался точно в центр, и начинают нагрев печи со скоростью 50 °С/час, а при достижении температуры 500 °С скорость нагрева снижают до 20 °С/час. Максимальную температуру применения данного композиционного материала определяли по началу его высокотемпературной ползучести под удельным давлением 0,1 МПа, выразившейся в погружении прута в образец более чем на 0,5 мм после начала испытания. Отсчет глубины погружения прута проводили с помощью специальных рисок, нанесенных на прут и крышку печи.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

3.1 Влияние природы кальцийсодержащих добавок и температурно- временных параметров сушки на прочностные характеристики образцов

Наряду с несомненными достоинствами, жидкое стекло обладает существенными недостатками – неспособностью к объемному твердению и низкой водостойкостью композиционных материалов на его основе. 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 [14].

Указанные недостатки жидкого стекла обусловлены наличием подвижных катионов натрия, связывание которых в нерастворимые соединения осуществляется введением анионов фтора по технологии кислотоупорных цементов [31], либо с помощью кальцийсодержащих добавок, как это сделано в работе [162]. Введение кальцийсодержащих добавок (оксид, либо гидроксид кальция) в сухом, тонкодисперсном состоянии позволило замедлить скорость протекания обменной реакции с жидким стеклом, продуктами которой являются различные гидросиликаты кальция и кремнегель, обладающие способностью образовывать прочные и водостойкие адгезионно-когезионные контакты между частицами наполнителя.

Исследовали зависимость предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов на основе песка и модифицированного жидкостекольного вяжущего (далее – МЖСВ) от количества введенной кальцийсодержащей добавки при постоянном объемном содержании МЖСВ.

Расчет компонентного состава сырьевых смесей проводили следующим образом. При неизменном для всех экспериментальных образцов на основе песка удельном давлении прессования 15 МПа кажущаяся плотность образцов-кубиков без связующего составляла $\rho_{\text{каж}}=1,72 \text{ г/см}^3$. Истинная плотность использованного в работе песка составляет $\rho_{\text{ист}}=2,66 \text{ г/см}^3$, поэтому объемная доля твердой фазы K_t для образцов без связующего составляла:

$$K_t = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} = \frac{1,72}{2,66} = 0,647.$$

Объемная доля газовой фазы $K_{г1}$ соответственно равна:

$$K_{г1} = 1 - K_t = 1 - 0,647 = 0,353.$$

При получении композиционных материалов заполнение всего свободного порового пространства, т.е. 35,3 % объема образца маловязким жидкостекольным вяжущим приводит к самопроизвольному разрушению полуфабрикатов. В случае образцов-кубиков с ребром 2,6 см и объемом $17,576 \text{ см}^3$ на основе песка и немодифицированного жидкого стекла максимально допустимое количество жидкого стекла, приходящееся на 1 образец, составило 3,4 мл. Исходя из этого, рассчитаны значения объемной доли жидкой фазы $K_{ж}$ и объемной доли незаполненного порового пространства $K_{г2}$ при том, что объемная доля твердой фазы K_t при введении связующего не изменилась и составляла 0,647. Объемная доля жидкой фазы $K_{ж}$ равна:

$$K_{ж} = \frac{V_{\text{жидкой фазы}}}{V_{\text{образца}}} = \frac{3,4 \text{ см}^3}{17,576 \text{ см}^3} = 0,193.$$

Объемная доля газовой фазы, т.е. незаполненного порового пространства $K_{г2}$ равна:

$$K_{г2} = 1 - K_t - K_{ж} = 1 - 0,647 - 0,193 = 0,16$$

Доля заполненного связующим порового пространства образца составила:

$$\frac{K_{ж}}{K_{г1}} = \frac{0,193}{0,325} = 0,594.$$

В ходе работы значения объемных фазовых характеристик экспериментальных образцов композиционных материалов поддерживали

неизменными, т.е. во всех случаях объем вяжущего, приходящийся на 1 образец, был равен 3,4 мл.

Способность МЖСВ при твердении образовывать прочные пленки позволяет вводить относительно небольшие его количества по сравнению другими вяжущими. В связи с этим, наиболее перспективным способом формования образцов композиционных материалов на основе МЖСВ и различных заполнителей является полусухое прессование.

В связи с высокой реакционной способностью кальцийсодержащих добавок, введение их в жидкое стекло в сухом, тонкодисперсном состоянии возможно лишь при малых объемах смеси при интенсивном растирании ее в ступке.

Исследовали зависимость прочностных характеристик образцов композиционных материалов от типа и количества введенной кальцийсодержащей добавки (рис. 3.1). Образцы для испытаний получали прессованием сырьевой смеси на основе песка, жидкого стекла и таких кальцийсодержащих добавок, как портландцемент марок ЦЕМ-I-42,5Б и ЦЕМ-II/A-Ш-32,5Б, оксид, гидроксид, а также карбонат и сульфат кальция. Испытывали предел прочности при сжатии образцов-кубиков с ребром 25 мм в возрасте 1 суток воздушно-сухого твердения. Экспериментальные значения предела прочности при сжатии образцов колебались в пределах ± 1 МПа.

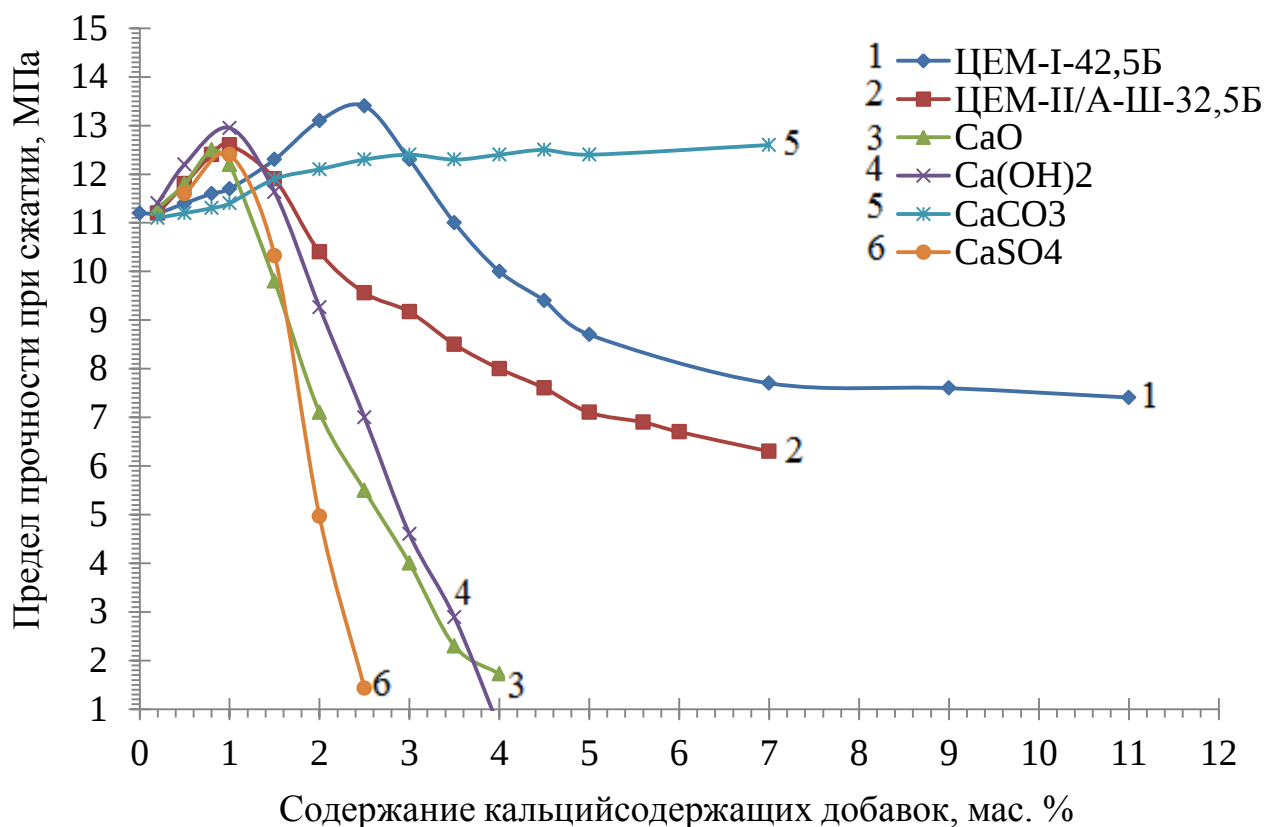


Рисунок 3.1. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе песка и жидкого стекла от типа и количества введенных кальцийсодержащих добавок

Наибольший прирост предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов дает введение в жидкое стекло портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б. Оптимальное содержание портландцемента составляет 2,5 мас. %, при этом предел прочности при сжатии образцов композиционных материалов достигает 13,4 МПа.

В связи с малым возрастом искусственного камня основной вклад в его прочность принадлежит кремнегелю. При дальнейшем увеличении содержания цемента массовая доля кремнегеля в смеси уменьшается, что, по всей видимости, и приводит к постепенному снижению прочности композиционных материалов.

Высушенные при комнатной температуре образцы композиционных материалов, полученные на основе песка и жидкого стекла без добавок, не обладают водостойкостью. Переход водорастворимого кремнеземистого

гидрогеля в нерастворимый ксерогель в случае жидкого стекла без добавок должен происходить при температуре порядка 200 °С и выше, что связано с потерей структурой большей части воды (рис. 3.2).

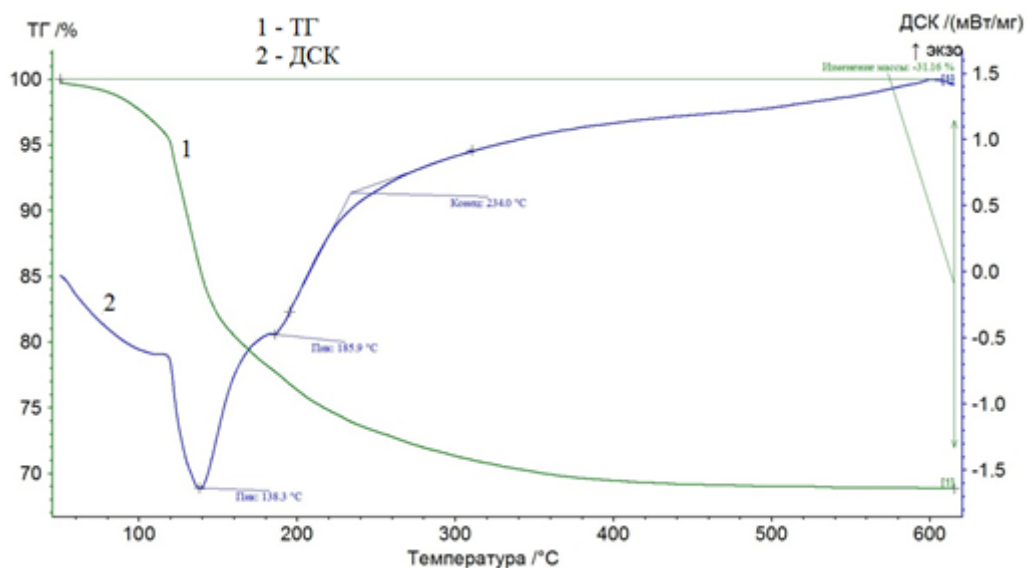


Рисунок 3.2. Дериватограмма натриевого жидкого стекла ($M=2,85$, $\rho=1470$ кг/м³), высушенного при комнатной температуре. 1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДСК

На дифференциальной термограмме натриевого жидкого стекла потеря массы (5 %) в интервале 25-100 °С соответствует удалению физически связанной воды. Широкий эндоэффект с максимумом при 138,3 °С соответствует дегидратации кремнегеля и образованию ксерогеля. Потеря массы образца при этом составляет 15 %. Дальнейшее нагревание образца до 400 °С приводит уменьшению его массы ещё на 10 % за счет удаления структурно связанной воды, после чего масса образца остается неизменной вплоть до температуры более 600 °С.

Сушка изделий на основе жидкого стекла без добавок при температуре 200 °С не приводит к достижению ими водостойкости, что связано с наличием в структуре ксерогеля значительных количеств свободных катионов натрия. Сольватация Na^+ молекулами воды приводит к быстрому разрушению ксерогеля, и, как следствие, всего изделия.

Образцы композиционных материалов, полученные на основе кальцийсодержащих добавок и жидкого стекла и высушенные при комнатной температуре, также не обладают водостойкостью. Это связано с хорошей растворимостью кремнеземистых гидрогелей, являющихся основной клеящей субстанцией в данной системе.

Исследовали характер зависимости потери массы образцов композиционных материалов на основе песка и МЖСВ, полученного введением в жидкое стекло 2,5 мас. % портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5, от температурно-временных параметров сушки. При температуре сушки 50 °С масса образцов уменьшается на 4,89 % в течение 4 часов, и далее меняется незначительно. Повышение температуры сушки до 100, 150 и 200 °С приводит к уменьшению массы образцов еще на 1,77, 0,40 и 0,19 % соответственно. При этом во всех случаях для достижения постоянной массы оказалось достаточно 2 часов выдержки при соответствующей температуре. Суммарные потери массы образцов при сушке по схеме 50 °С – 100 °С – 150 °С – 200 °С (4+2+2+2 часа) составляют 7,25 %.

Изучили характер влияния температурно-временных параметров сушки на прочностные характеристики композиционных материалов. Серию идентичных образцов загружали в сушильный шкаф, после чего выводили его на соответствующий температурный режим и извлекали по 3 образца на каждом этапе сушки (рис. 3.3, 3.4).

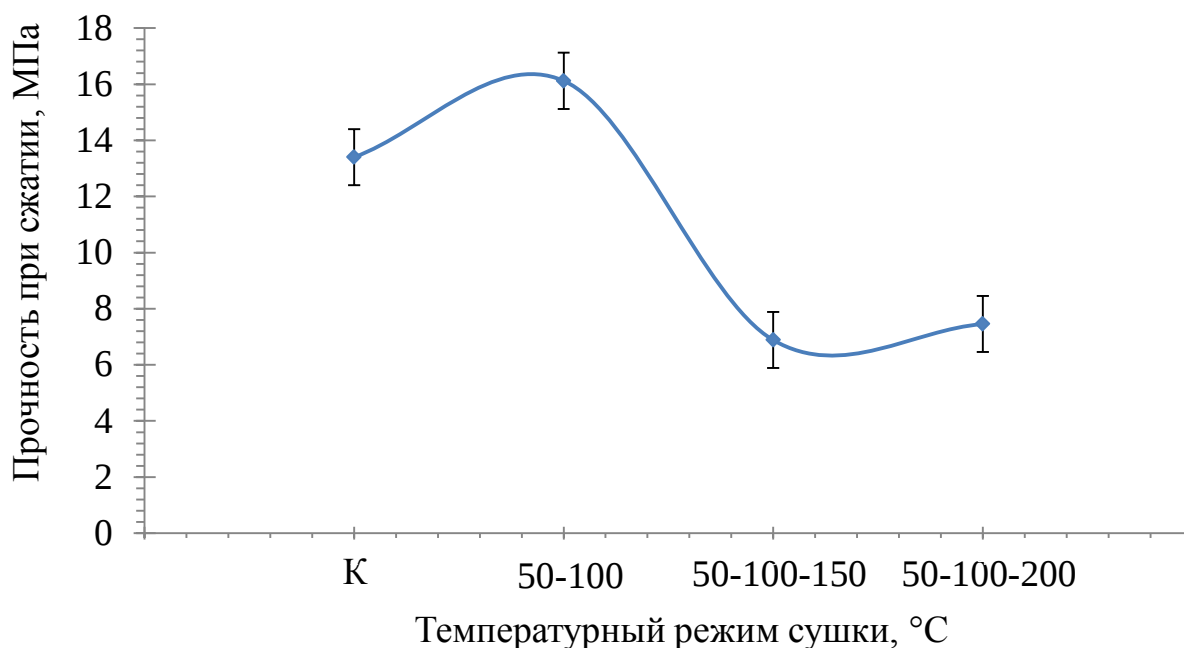


Рисунок 3.3. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе песка, жидкого стекла и портландцемента от температурно-временных параметров сушки по схеме: 50 °C – 100 °C – 150 °C – 200 °C (4+2+2+2 часа). К – контрольные образцы, сушка при 25 °C в течение 1 суток

Сушка образцов при температуре 100 °C приводит к достижению ими предела прочности при сжатии в 16,1 МПа, что несколько превышает прочность контрольных образцов, высушенных при комнатной температуре в течение 1 суток. Это является следствием упрочнения микроструктуры вяжущего за счет удаления излишков заключенной в объеме геля воды. Дальнейшее увеличение температуры сушки приводит к резкому уменьшению прочности образцов, что может быть следствием частичного разрыхления структуры ксерогеля парами воды. Повышение температуры сушки от 150 до 200 °C сопровождается небольшим увеличением прочности, что может быть следствием дальнейшего совершенствования структуры кремнегеля после удаления большей части воды. Увеличение максимальной температуры сушки образцов выше 200 °C технологически и экономически нецелесообразно.

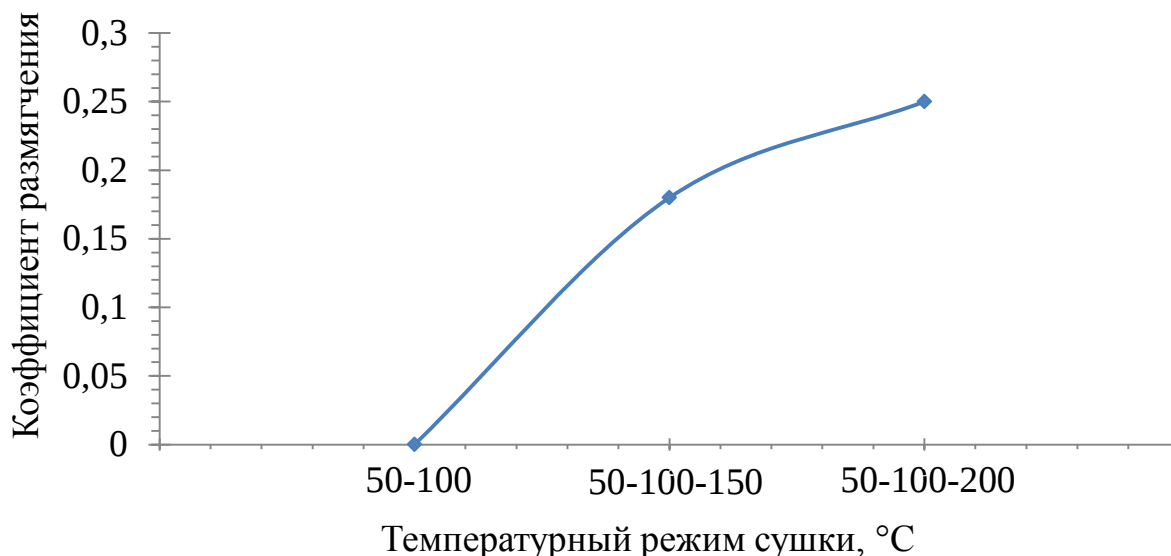


Рисунок 3.4. Зависимость коэффициента размягчения образцов на основе песка, жидкого стекла и портландцемента от температурно-временных параметров сушки по схеме: 50 °C – 100 °C – 150 °C – 200 °C (4+2+2+2 часа)

Образцы, высушенные при максимальной температуре 100 °C, как и контрольные образцы, высушенные при комнатной температуре в течение 1 суток, водостойкостью не обладают и самопроизвольно разрушаются через непродолжительное время после погружения в воду. Повышение температуры сушки до 150 и 200 °C резко увеличивает водостойкость образцов. После 1 суток выдержки в воде коэффициент размягчения для данных температур сушки составляет 0,18 и 0,25 соответственно. Некоторое увеличение коэффициента размягчения образцов можно рассматривать как одно из следствий перехода кремнеземистого гидрогеля в ксерогель, растворимость которого в воде сравнительно мала [3, 4]. При этом очевидно, что в структуре затвердевшего вяжущего при содержании цемента, равном 2,5 мас. %, доля несвязанных катионов натрия весьма значительна, чем и объясняется очень низкая водостойкость образцов.

На основании анализа полученных данных выбрана оптимальная схема сушки образцов композиционных материалов, заключающаяся в ступенчатом подъеме температуры по схеме: 50 °C – 100 °C – 150 °C – 200 °C (4+2+2+2 часа).

При этом предел прочности при сжатии образцов уменьшается по сравнению с контрольными образцами в 1,78 раза и составляет 7,5 МПа, а коэффициент размягчения увеличивается от нуля до 0,25.

Исследована зависимость прочности и водостойкости образцов композиционных материалов, высушенных согласно принятой схеме, от количества введенного в жидкое стекло портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б (рис. 3.5, 3.6). Экспериментальные значения предела прочности при сжатии образцов колебались в пределах ± 1 МПа.

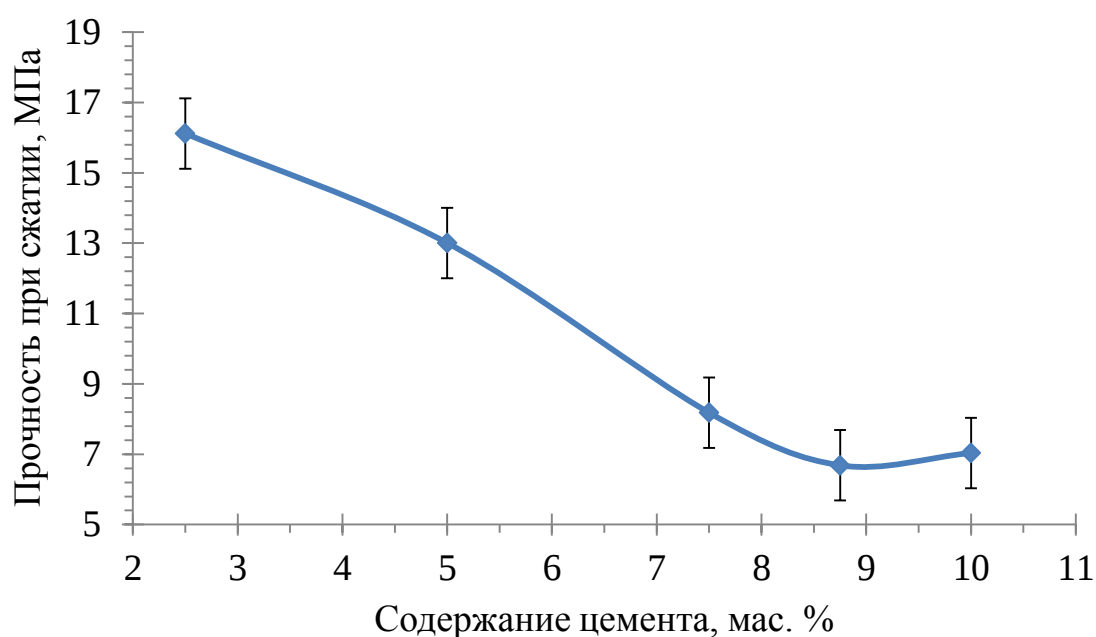


Рисунок 3.5. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе песка и жидкого стекла от количества введенного портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б

Увеличение количества вводимого в жидкое стекло портландцемента приводит к значительному уменьшению прочности композиционных материалов. Так, предел прочности при сжатии образцов при содержании цемента 9-10 мас. % составляет лишь 7 МПа. Это связано с ростом степени гетерогенности композиции, что является следствием невозможности равномерного диспергирования частиц цемента в объеме жидкого стекла. Увеличение

количества и размеров агломератов цемента не приводит к образованию пространственной сетки продуктов его гидратации внутри кремнеземистого геля.

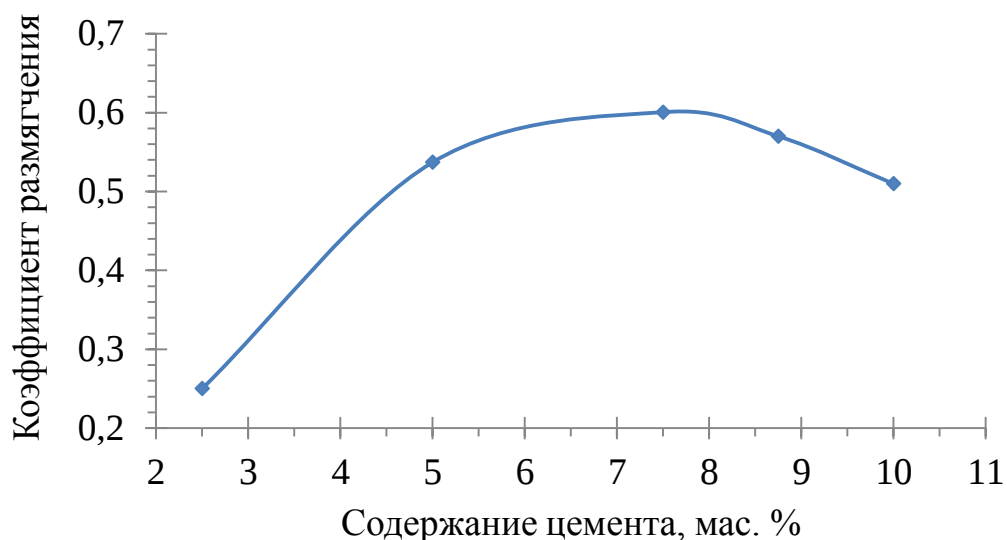


Рисунок 3.6. Зависимость коэффициента размягчения образцов на основе песка и жидкого стекла от количества введенного портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б

Повышение содержания портландцемента в высушенных образцах композиционных материалов приводит к существенному увеличению их водостойкости. Максимальный коэффициент размягчения соответствует содержанию цемента порядка 7,5 мас. %, и составляет 0,6. При данном массовом соотношении «цемент-жидкое стекло» значительная доля катионов натрия жидкого стекла связывается в нерастворимые соединения, что и обуславливает относительно высокую водостойкость образцов. Дальнейшее увеличение содержания цемента приводит к уменьшению коэффициента размягчения, что может являться следствием непрерывно снижающейся степени гомогенности композиций.

3.2 Исследование возможности пептизации портландцемента в объеме жидкого стекла посредством введения кремнийорганических жидкостей

Поверхность частиц цемента обладает высокой реакционной способностью, препятствующей равномерному их распределению по объёму жидкого стекла и образованию структур твердения. Смешение цемента с жидким стеклом практически в любом соотношении приводит к образованию быстротвердеющих смесей, не позволяющих приготовить исходные формовочные смеси и придать необходимую форму изделиям.

Введение в жидкое стекло даже относительно небольших количеств портландцемента (7 мас. %) приводит к мгновенному схватыванию смеси с образованием на дне сосуда слоя камнеподобных комков (рис. 3.7). Получаемые гетерогенные смеси не обладают способностью к затвердеванию.



Рисунок 3.7. Внешний вид продуктов взаимодействия жидкого стекла и портландцемента марки ЦЕМ-I-42,5Б

Проблема избыточной поверхностной активности частиц портландцемента может быть решена посредством химической модификации его поверхности. При

этом возможно сформулировать ряд требований к потенциальным добавкам-модификаторам. Во-первых, добавка должна эффективно регулировать поверхностную активность цемента, способствуя равномерной пептизации его частиц в объеме жидкого стекла, не снижая при этом технические характеристики вяжущего и получаемых на его основе композиционных материалов. Во-вторых, потенциальная добавка не должны быть токсична, как и возможные продукты ее распада. В-третьих, добавка должна быть коммерчески доступной.

Данным требованиям потенциально соответствуют кремнийорганические жидкости. Будучи широко применяемыми в металлургии и строительстве агентами, кремнийорганические жидкости отличаются высокой поверхностной активностью, сочетающейся с низкой токсичностью как собственно кремнийорганических жидкостей, так и продуктов их гидролиза.

Исследовано влияние различных кремнийорганических жидкостей на характер пептизации частиц портландцемента в жидком стекле. В качестве кремнийорганических жидкостей выбраны следующие агенты: ГКЖ-94М (136-157М, полиметилгидридсилоксан), ГКЖ-11К (полиметилсиликонат калия), тетраэтоксисилан, этилсиликат-40.

Готовили ряд композиций с плавно увеличивающимся содержанием кремнийорганических жидкостей при неизменном массовом соотношении портландцемент : жидкое стекло (1:13,286, т.е. 7 мас. % портландцемента), что позволило установить минимально необходимое для получения визуально гомогенной субстанции массовое содержание кремнийорганических жидкостей по отношению к портландцементу. Минимальное количество кремнийорганической жидкости, достаточное для получения внешне гомогенных композиций, существенно различается в зависимости от типа кремнийорганических жидкостей (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Составы сырьевых смесей для получения визуально 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

В связи с относительно высокой вязкостью полиметилгидридсилоксана и полиметилсиликоната калия приготовление их смесей с цементом осложняется трудоемкой стадией растирания образующихся комков. Наиболее легко портландцемент поддается пропитке маловязкими кремнийорганическими жидкостями типа тетраэтоксисилана и этилсиликата-40. В первом случае образуется паста с небольшим избытком жидкости, а во втором – полусухой порошок.

На основании анализа микрофотографий композиций (рис. 3.8 а-г) можно сделать вывод о том, что тип кремнийорганической жидкости оказывает влияние на способность микроскопических цементных агломератов к пептизации по объему жидкого стекла.

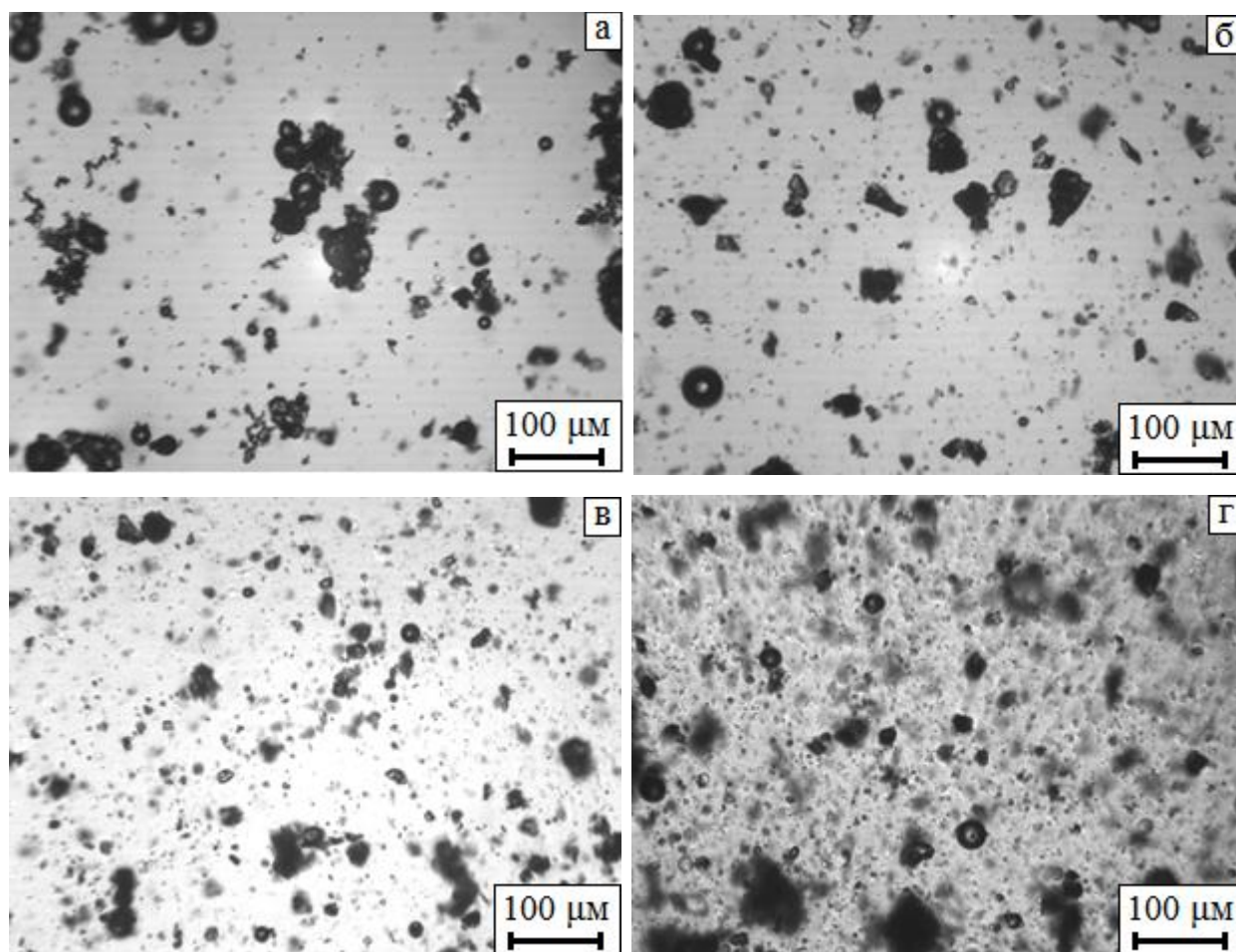


Рисунок 3.8. Микрофотографии вяжущего на основе жидкого стекла, портландцемента и различных кремнийорганических жидкостей. а) полиметилгидридсилоксан; б) полиметилсиликонат калия; в) тетраэтоксисилан; г) этилсиликат-40

При смешении гидрофобизированного цемента с жидким стеклом образуется полидисперсная система, в которой тонкая фракция представлена частицами с размером порядка 10 мкм, а частицы грубой фракции имеют размер до 100 мкм.

Вязкость приготовленных МЖСВ существенно зависит как от типа использованной кремнийорганической жидкости, так и от возраста композиций даже при условии их хранения в закрытой таре (рис. 3.9). Перед каждым измерением вязкости композиции тщательно перемешивали.

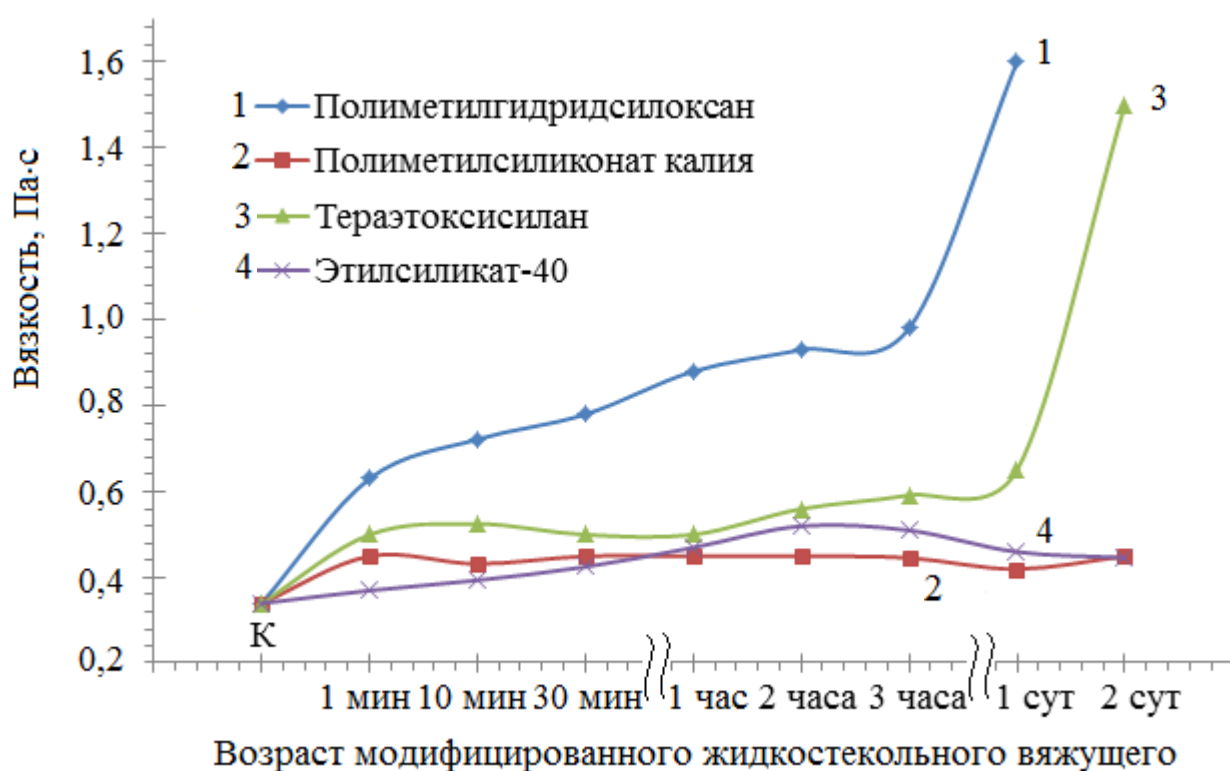


Рисунок 3.9. Вязкость композиций при использовании различных кремнийорганических жидкостей

Введение в жидкое стекло гидрофобизированного портландцемента существенно увеличивает вязкость смеси по сравнению с контрольным образцом жидкого стекла без каких-либо добавок (0,34 Па·с, точка К на рис. 3.9).

Во всех случаях происходит постепенное расслоение композиций, причем в случае использования полиметилсиликоната калия, тетраэтоксисилана и этилсиликата-40 наблюдается образование осадка, а в случае использования полиметилгидридсилоксана формируется пористая корка, плавающая на поверхности смеси. Очевидно, что и осадок, и корка представлены частично гидратированными зернами цемента, при этом лишь в случае использования полиметилгидридсилоксана создаются условия для их всплытия на поверхность, т.к. наблюдается характерное выделение пузырьков газа около частиц цемента. Осадки появляются спустя несколько часов после приготовления смесей и существенно различаются в зависимости от типа кремнийорганической жидкости.

Так, при отсутствии регулярного перемешивания в случае полиметилсиликоната калия и тетраэтоксисилана уже к концу 1 суток осадки приобретают камнеподобные свойства, а в случае этилсиликата-40 схватывание осадка происходит не ранее, чем через 3 суток.

При условии перемешивания смесей не реже 2 раз в сутки живучесть МЖСВ на основе полиметилгидридсилоксана и составляет порядка 1 суток, тетраэтоксисилана – 2 суток, а полиметилсиликоната калия и этилсиликата-40 – до 3 суток.

Для пептизации цемента по объему жидкого стекла требуются различные количества кремнийорганических жидкостей в зависимости от их типа. Характер пропитки цемента, а также размеры локализуемых в объеме жидкого стекла микроскопических агломератов также зависят от типа кремнийорганической жидкости.

3.3 Исследование влияния типа кремнийорганической жидкости на прочностные характеристики образцов

Изучен характер зависимости предела прочности при сжатии и коэффициента размягчения образцов композиционных материалов от типа кремнийорганической жидкости при различном содержании портландцемента.

Принимая сумму масс цемента $M_{\text{ц}}$ и жидкого стекла $M_{\text{жс}}$ за 100 г, рассчитывали с помощью данных таблицы 3.1 необходимую для пропитки цемента массу кремнийорганической жидкости $M_{\text{кож}}$, после чего находили общую массу смеси $M_{\text{см}}$:

$$M_{\text{см}} = M_{\text{ц}} + M_{\text{жс}} + M_{\text{кож}}$$

Затем находили массовую долю каждого компонента $W_{\text{комп}}$:

$$W_{\text{комп}} = \left(\frac{M_{\text{комп}}}{M_{\text{см}}} \right)$$

Далее находили плотность смеси $\rho_{\text{см}}$:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{\left(\frac{M_{\text{ц}}}{\rho_{\text{ц}}}\right) + \left(\frac{M_{\text{КОЖ}}}{\rho_{\text{КОЖ}}}\right) + \left(\frac{M_{\text{ЖС}}}{\rho_{\text{ЖС}}}\right)}$$

После чего находили массу 3,4 мл вяжущего $M_{\text{вяж}}$ (1 образец-кубик):

$$M_{\text{вяж}} = 3,4 \times \rho_{\text{см}}$$

Далее рассчитывали массу каждого компонента $M_{\text{комп}}$, приходящуюся на 3,4 мл вяжущего (1 образец-кубик)

$$M_{\text{комп}} = W_{\text{комп}} \times M_{\text{вяж}}$$

Полученные значения масс каждого компонента смеси увеличивали в требуемое количество раз. Компонентные составы вяжущего приведены в таблице 3.2.

Полученное вяжущее вводили в песок, при этом для всех составов на 1 образец-кубик приходилось 3,4 мл вяжущего и 30,23 г песка с кажущейся плотностью $\rho_{\text{каж}} = 1,72 \text{ г/см}^3$. Таким образом, объемная доля жидкой фазы оставалась постоянной и равной $K_{\text{ж}} = 0,193$ при объемной доле твердой фазы $K_{\text{т}} = 0,647$ и объемной доле незаполненного порового пространства $K_{\text{г2}} = 0,16$.

Таблица 3.2. Компонентные составы вяжущего в пересчете на 100 г сырьевой смеси при различных типах кремнийорганической жидкости

Тип кремнийорганической жидкости (КОЖ)	№ смеси	Содержание цемента по отношению к жидкому стеклу (ЖС), мас. %	Масса цемента, г	Масса КОЖ, г	Масса ЖС, г	Плотность вяжущего, г/см^3
полиметилгидридсилоксан	1	4	3,993	0,160	95,847	1,499
	2	5	4,990	0,200	94,810	1,507
	3	6	5,986	0,239	93,775	1,515
	4	7	6,980	0,279	92,741	1,522
	5	8	7,974	0,319	91,707	1,530
полиметилсиликонат калия	6	4	3,978	0,557	95,465	1,496
	7	5	4,965	0,695	94,340	1,503
	8	6	5,950	0,833	93,217	1,510
	9	7	6,932	0,970	92,098	1,517
	10	8	7,911	1,108	90,981	1,524
этилсиликат-40	11	4	3,968	0,794	95,238	1,495
	12	5	4,950	0,990	94,060	1,501

тетраэтоксисилан	13	6	5,929	1,186	92,885	1,507
	14	7	6,903	1,381	91,716	1,513
	15	8	7,874	1,575	90,551	1,520
	16	4	3,891	2,724	93,385	1,480
	17	5	4,831	3,381	91,788	1,483
	18	6	5,758	4,031	90,211	1,485
	19	7	6,673	4,671	88,656	1,488
	20	8	7,576	5,303	87,121	1,490

Исследовали характер изменения предела прочности при сжатии и коэффициента размягчения образцов в зависимости от типа кремнийорганической жидкости при различном содержании цемента по отношению к жидкому стеклу (рис. 3.10, 3.11).

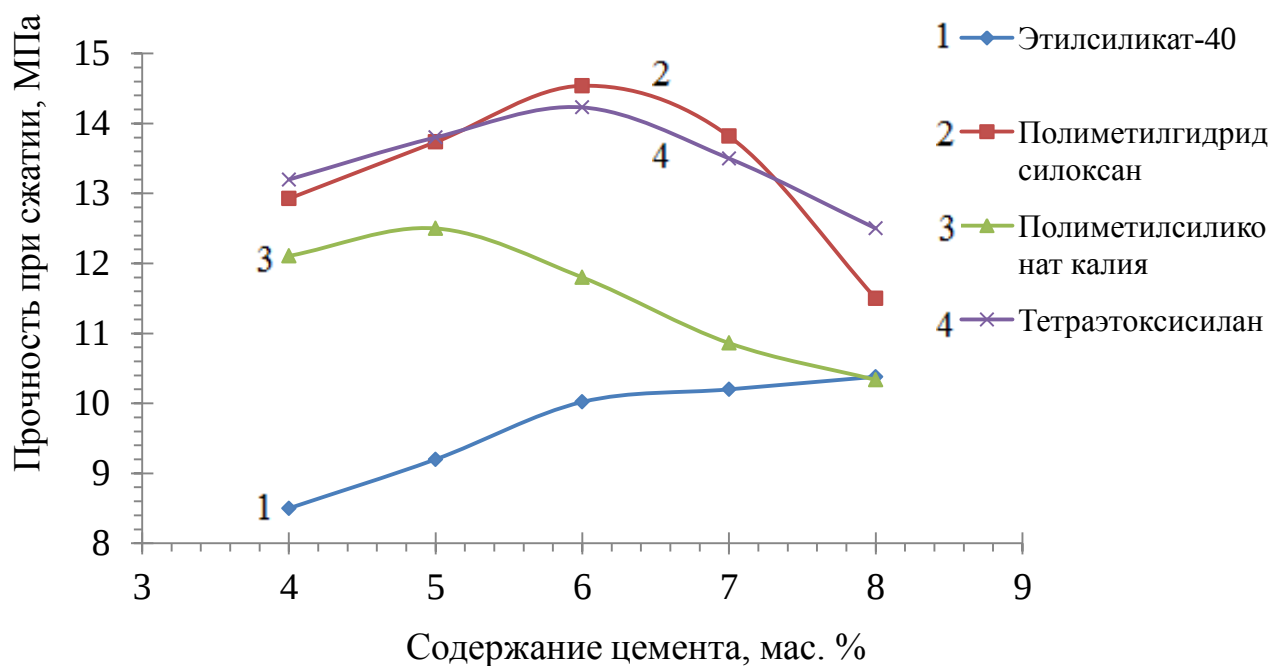


Рисунок 3.10. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе песка и жидкого стекла от типа кремнийорганической жидкости при различном содержании портландцемента

При введении в жидкое стекло портландцемента, пропитанного полиметилгидридсилоксаном и тетраэтоксисиланом прочность композиционных материалов проходит через максимум при 6 мас. % цемента. Это может быть

следствием преобладания разупрочняющего эффекта химической деструкции жидкого стекла над упрочняющим действием продуктов гидратации цемента, армирующих ксерогель. В случае полиметилсиликоната калия этот 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.

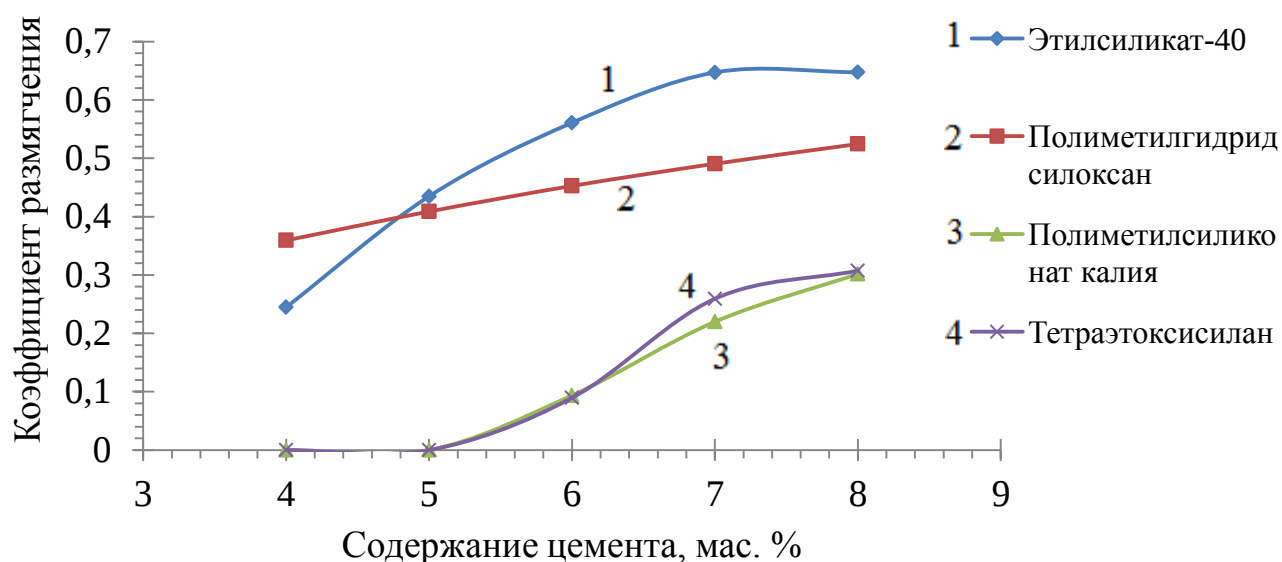


Рисунок 3.11. Зависимость коэффициента размягчения образцов на основе песка и жидкого стекла от типа кремнийорганической жидкости при различном содержании портландцемента

Согласно [44], водостойкость композиционных материалов на основе жидкостекольных вяжущих определяется полнотой связывания Na^+ жидкого стекла в нерастворимые соединения. Наиболее благоприятные условия для связывания катионов натрия в нерастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты создаются при использовании в качестве пептизаторов полиметилгидридсилоксана и этилсиликата-40. При этом, если в случае применения полиметилгидридсилоксана прирост коэффициента размягчения при

увеличении содержания цемента практически линейно, то в случае этилсиликата-40 наблюдается максимум при 7 мас. % цемента (смесь 14, табл. 3.2), соответствующий $K_{\text{разм}}=0,65$. Низкая водостойкость образцов композиционных материалов в случае применения полиметилсиликоната калия и тетраэтоксисилана является следствием как разупрочняющего эффекта химической деструкции жидкого стекла, так и низкой активности цемента по отношению к Na^+ из-за слабого пептизирующего действия данных кремнийорганических жидкостей.

3.4 Предлагаемый механизм пептизирующего действия этилсиликата-40 и тетраэтоксисилана

Методом рентгенофазового анализа исследованы образцы МЖСВ, полученных с использованием различных кремнийорганических жидкостей и высушенных при температуре 200 °С (рис. 3.12 б-д). Широкое гало на дифрактограммах образцов МЖСВ, как и в случае жидкого стекла без добавок (рис. 3.12 Ж), свидетельствует о присутствии значительных количеств аморфных продуктов твердения [23]. Практически все интенсивные рефлексы образцов МЖСВ соответствуют непрореагировавшим кристаллическим фазам портландцемента (дифрактограмма «К», рис. 3.12), однако ряд пиков также может быть отнесен к гидросиликатам и гидроалюминатам кальция.

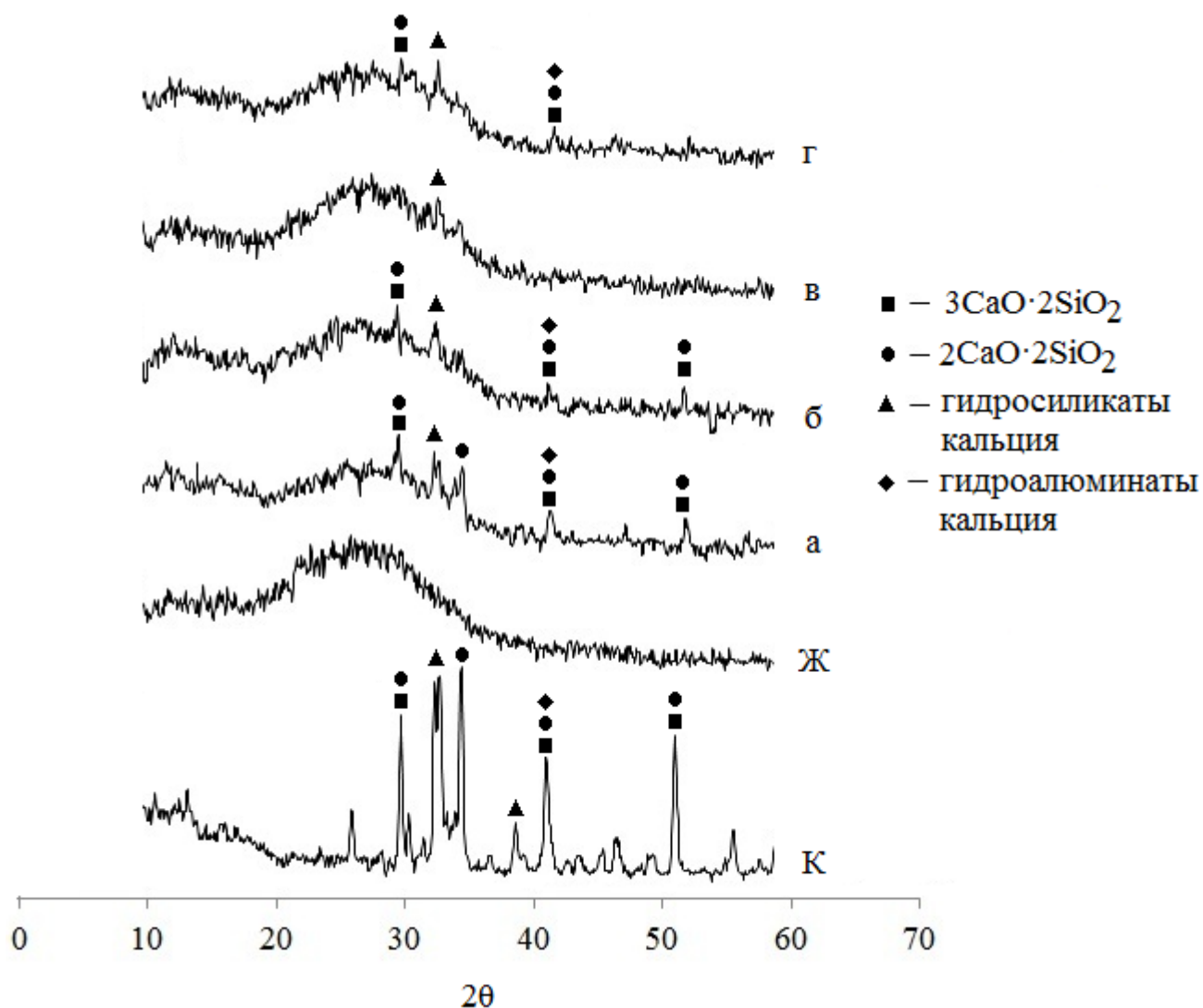


Рисунок 3.12. Рентгенограмма модифицированного жидкостеклового вяжущего после отверждения и сушки. Тип кремнийорганической жидкости: а) полиметилгидридсилоксан; б) полиметилсиликонат калия; в) этилсиликат-40; г) тетраэтоксисилан; К – затворенный водой портландцемент марки ЦЕМ-I-42,5Б, возраст 1 сутки, В/Ц=0,5; Ж – жидкое стекло без добавок

На дифференциальной термограмме МЖСВ, полученного с использованием этилсиликата-40 (рис. 3.13) присутствует широкий пик с максимумом при 133,5 °С, соответствующий дегидратации кремнегеля и образованию ксерогеля. Потеря массы образца при этом составляет 12 %. Эндозффект с максимумом при 205,5 °С соответствует дегидратации гидросиликатов кальция [23], потеря массы на данном этапе составляет 3 %. Необходимо отметить, что пик при 500-585 °С,

соответствующий разложению свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [23], на термограмме отсутствует, что свидетельствует о полном связывании портландита, выделяющегося при гидратации портландцемента. Дальнейшее нагревание образца до 400 °С приводит уменьшению его массы ещё 5 % за счет удаления структурно связанной воды, после чего масса образца остается неизменной вплоть до температуры более 700 °С.

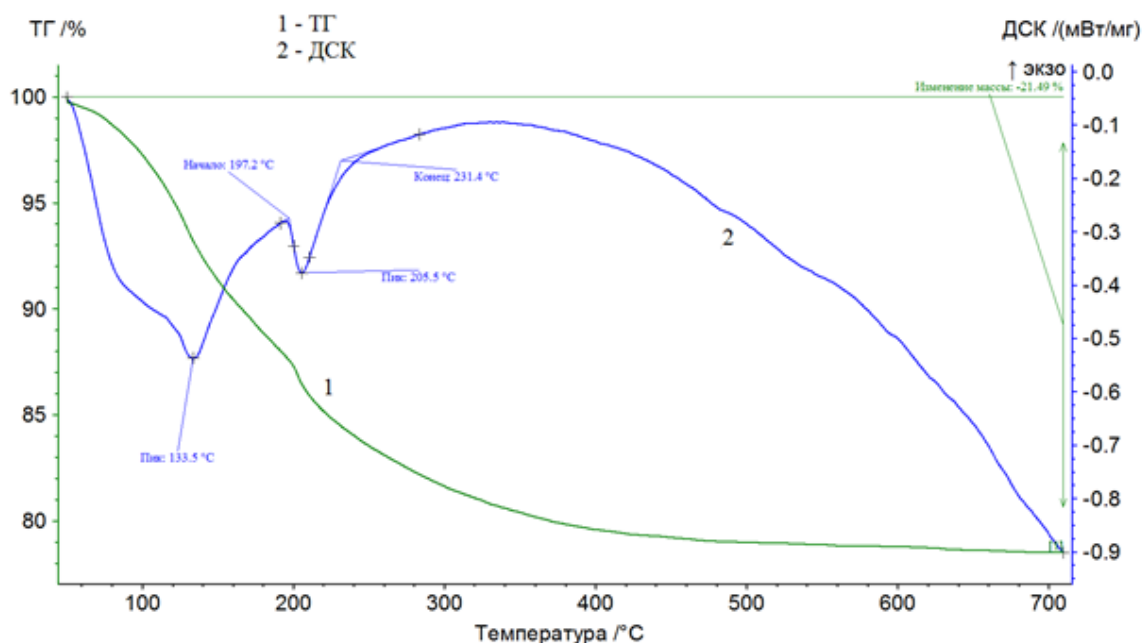


Рисунок 3.13. Дериватограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего, полученного с использованием этилсиликата-40, после отверждения и сушки при комнатной температуре

Взаимодействие в системе «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло» протекает согласно следующей общей схеме (рис. 3.14 а-г).

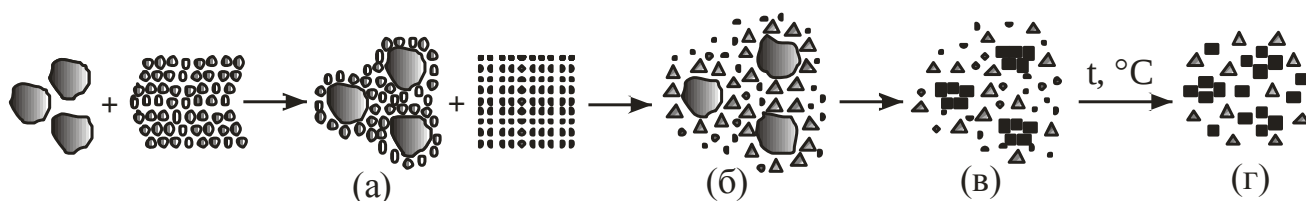


Рисунок 3.14. Схема взаимодействия в системе «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло». а – Частицы цемента, смоченные этилсиликатом; б – прослойки

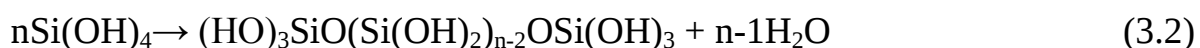
кремнегеля, образовавшиеся в результате разложения этилсиликата жидким стеклом; в – схватывание как результат взаимодействия частиц цемента с жидким стеклом; г – окончательно сформированная в процессе сушки структура затвердевшего вяжущего. Условно обозначены частицы: о - этилсиликата; . - жидкого стекла; ▲ - кремнегеля; ■ - кальциевых и натрий-кальциевых гидросиликатов

Перемешивание портландцемента и этилсиликата-40 приводит к образованию пастообразной дисперсной системы (рис. 3.14 а). Кремнийорганические оболочки первыми вступают в реакцию с жидким стеклом, образуя в результате гидролиза прослойки кремнегеля (рис. 3.14 б). Этот процесс временно ограничивает доступ воды к поверхности частиц цемента.

При взаимодействии с этилсиликатом воды, входящей в состав жидкого стекла протекает реакция щелочного гидролиза [150], в результате чего образуется коллоидный кремнезем (кремнезоль):

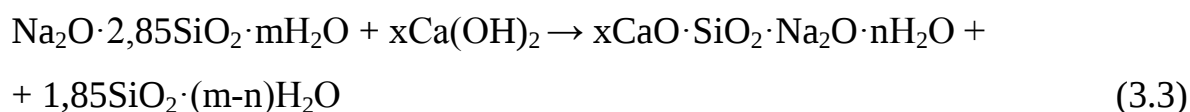


Кремнезоль в щелочной среде склонен к поликонденсации с образованием кремнегеля, обладающего высокой клеящей способностью, по схеме:



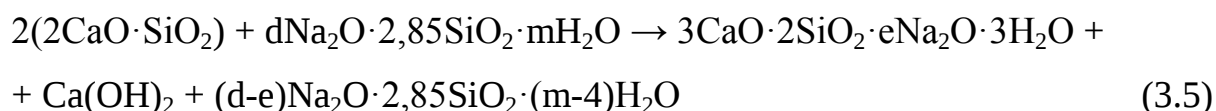
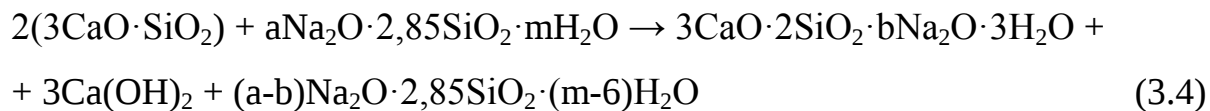
По данным [12], взаимодействие кальцийсодержащих добавок с жидким стеклом приводит к образованию богатых натрием продуктов – натрий-кальциевых гидросиликатов.

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

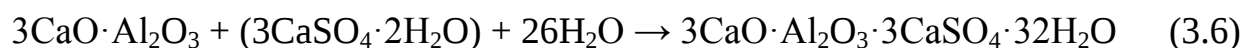


При этом образуются сложные натрий-кальциевые гидросиликаты, а также кремнегель (рис. 3.14 в).

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



Нельзя исключать также возможность захвата небольших количеств натрия продуктами гидратации трехкальцевого алюмината в присутствии гипса, а также четырехкальцевого алюмоферрита, протекающей в случае затворения цемента водой согласно уравнениям [151]:



За счет необратимого связывания катионов натрия в натрий-кальциевые гидросиликаты обеспечивается повышение водостойкости материалов на основе МЖСВ. В процессе сушки вяжущего происходит удаление свободной воды и образование кремнеземистого ксерогеля (рис. 3.14 г).

Исследована микроструктура образца МЖСВ на основе состава №14 (табл. 3.2), высушенного при температуре 200 °С. В гелеобразной массе затвердевшего вяжущего видны новообразования двух типов: крупные, неправильной формы, размером 20-80 мкм (рис. 3.15 а, б) и россыпь мелких глобул, размером порядка 1-2 мкм, равномерно распределенных по объему вяжущего (рис. 3.15 а, в).

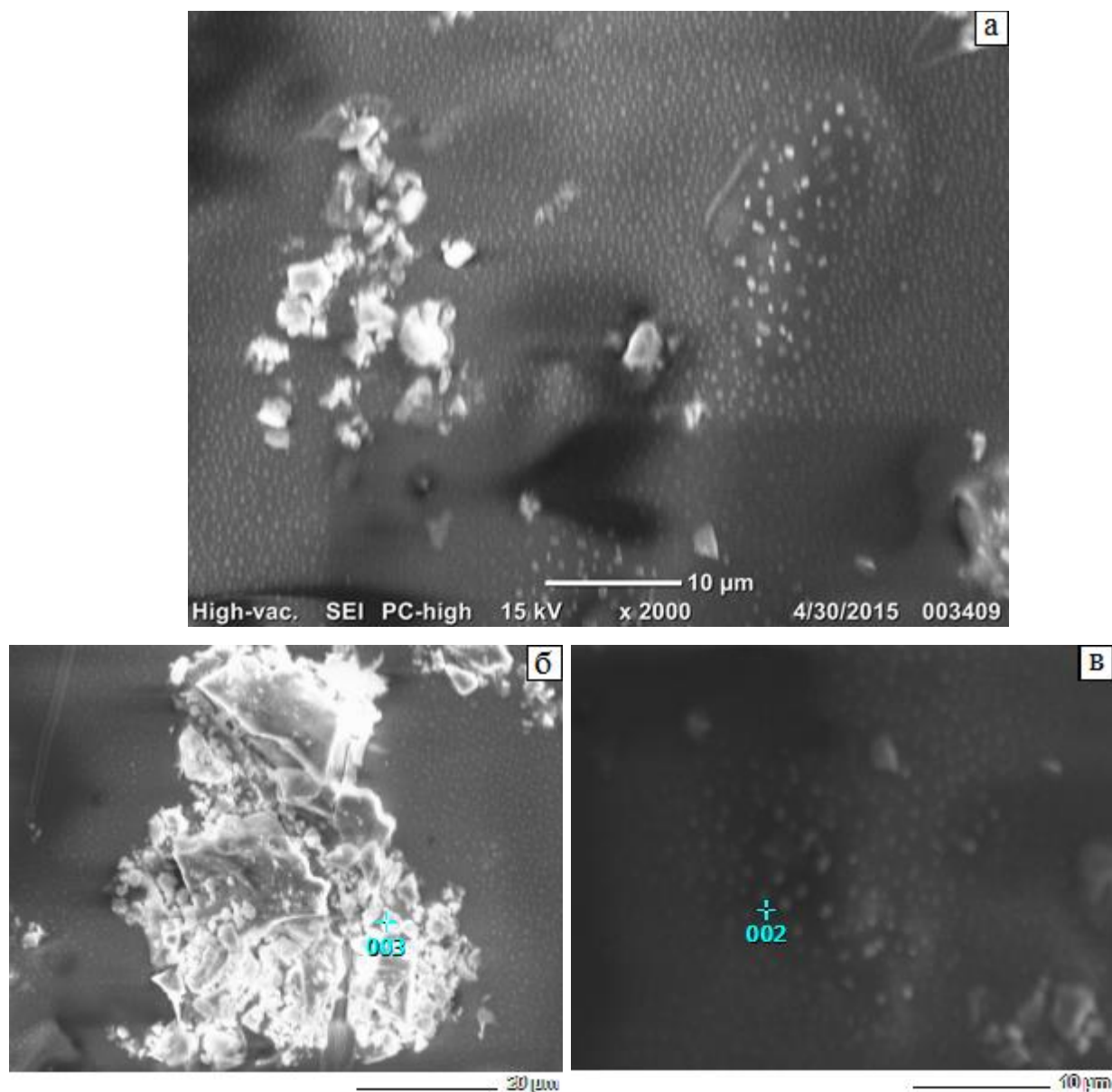
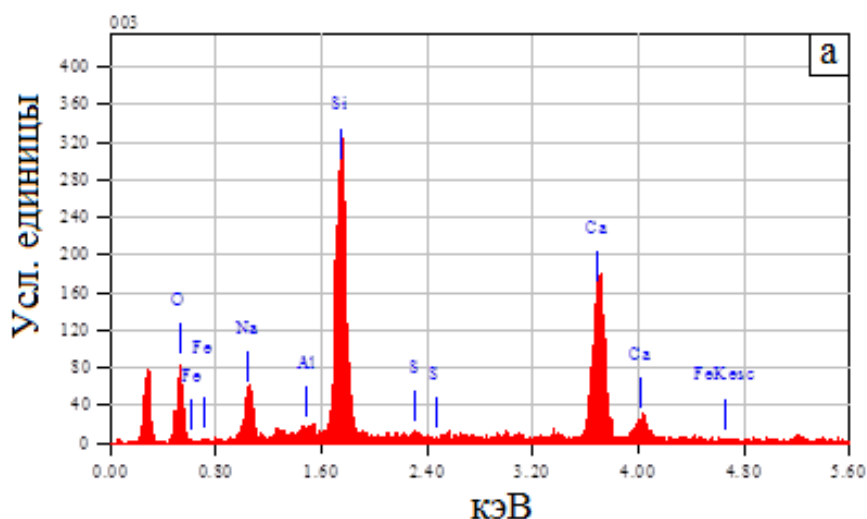


Рисунок 3.15. Микрофотографии затвердевшего вяжущего на основе жидкого стекла, портландцемента и этилсиликата-40 после сушки при температуре 200 °С. а) общий вид вяжущего; б) крупные новообразования; в) мелкие новообразования

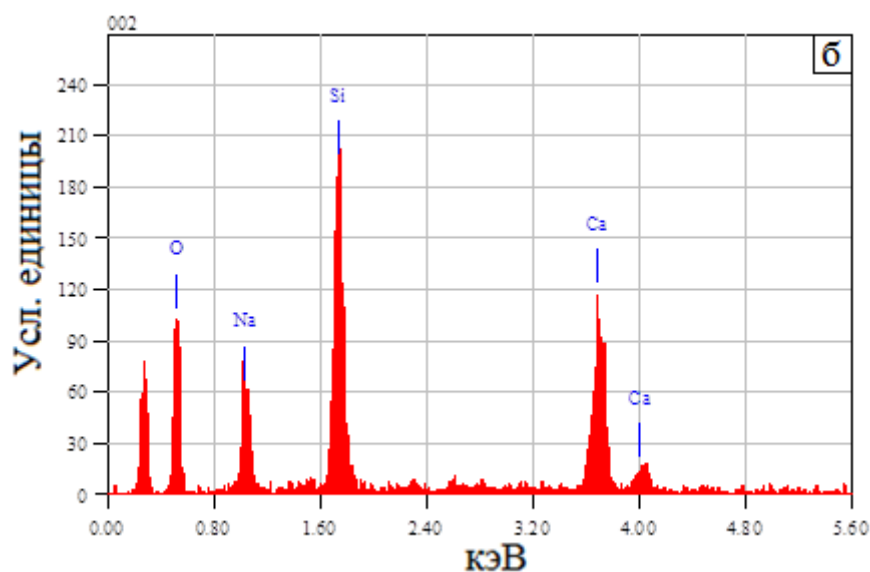
Проведен микроанализ элементного состава частиц новообразований (точки 003 и 002, рис. 3.15), результаты представлены на рис. 3.16 и 3.17.



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

Рисунок 3.16. Результаты микроанализа элементного состава новообразований размером 20-80 мкм в точке 003 рис. 3.14

Химический состав новообразований размером 20-80 мкм может быть представлен в виде эмпирической формулы $\text{NaCa}_{1,85}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{7,57}\text{H}_m$. Исходя из этих данных, получена формула, отражающая состав данных включений в оксидном выражении: $\text{CaO} \cdot 1,35\text{SiO}_2 \cdot 0,27\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, находящаяся в хорошем соответствии с результатами, полученными авторами [12] при взаимодействии жидкого стекла ($M=3,14$) с чистым трехкальциевым силикатом.



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

Рисунок 3.17. Результаты микроанализа элементного состава новообразований размером 1-2 мкм в точке 002 рис. 3.14.

Химический состав новообразований размером 1-2 мкм может быть представлен в виде эмпирической формулы $\text{Na}_{1,05}\text{CaSi}_{1,64}\text{O}_{4,8}\text{H}_n$. 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 наводит на мысль о различной природе формирования мелких и крупных включений.

Новообразования размером 1-2 мкм, по-видимому, представляют собой продукты взаимодействия жидкого стекла и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ согласно реакции (3.3), 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 могут являться продуктами гидратации частиц портландцемента, диспергированных по объему жидкого стекла благодаря защитному действию кремнийорганической жидкости. Как минимум поверхностный слой новообразований данного типа также представлен термически дегидратированными низкоосновными натрий-кальциевыми гидросиликатами.

На термограмме портландцемента без добавок (рис. 3.18 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. 3.18 б). Это однозначно говорит о значительном снижении поверхностной активности частиц портландцемента.

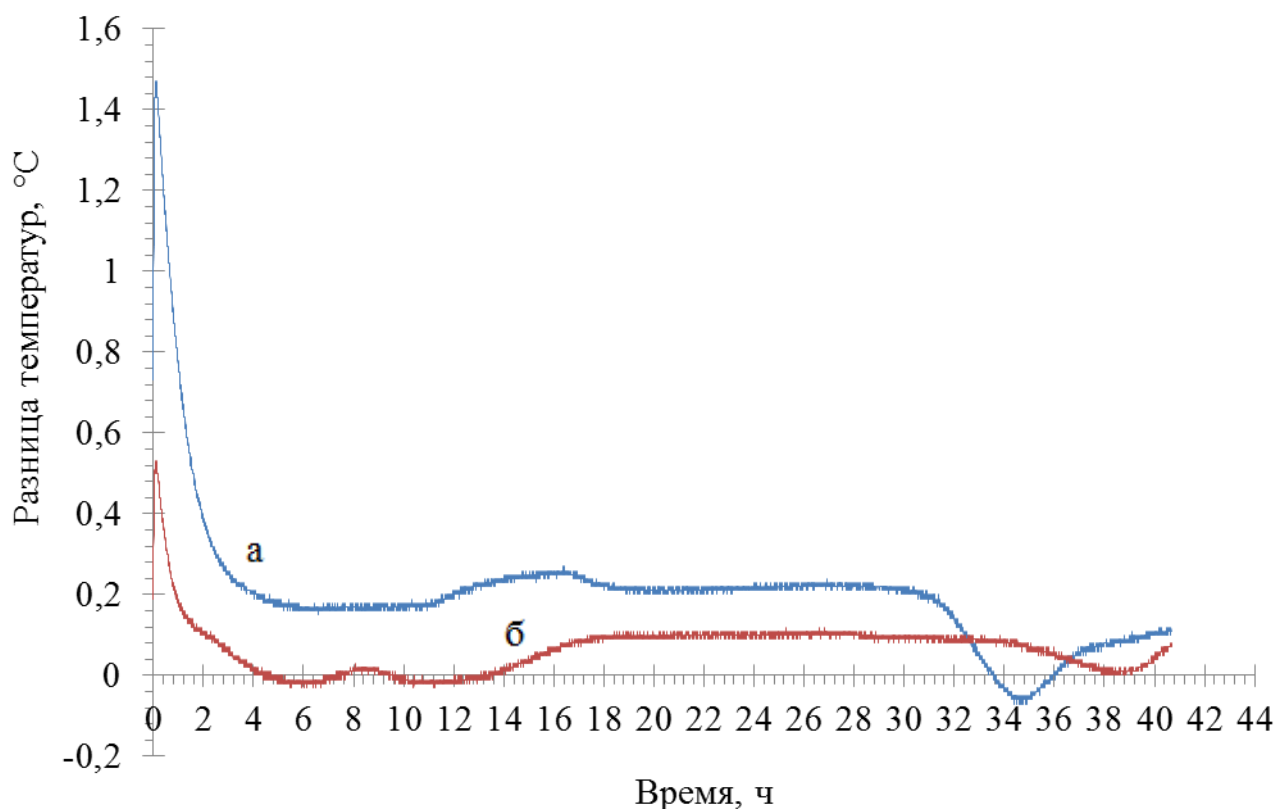


Рисунок 3.18. Кривые тепловыделения системы «цемент-жидкое стекло»: а) без добавления в цемент этилсиликата-40; б) с добавлением в цемент этилсиликата-40

Принимая критерием оптимальности состава МЖСВ 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 состава №14 (табл. 3.2) обладают наибольшей водостойкостью ($K_{\text{разм}}=0,647$, рис. 3.11), при этом 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). Разделив массу силиката натрия (38,521г) и оксида кальция (4,418 г) на их мольные массы, получим мольное соотношение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,85\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 2,09$. Таким образом, для достижения максимально водостойкой структуры твердения на один катион Na^+ должен приходиться один катион Ca^{2+} .

В связи с поверхностно-объемным характером твердения, МЖСВ обладает достаточно высокой живучестью (рис. 3.19). Экспериментальные значения предела прочности при сжатии образцов колебались в пределах $\pm 0,2$ МПа.

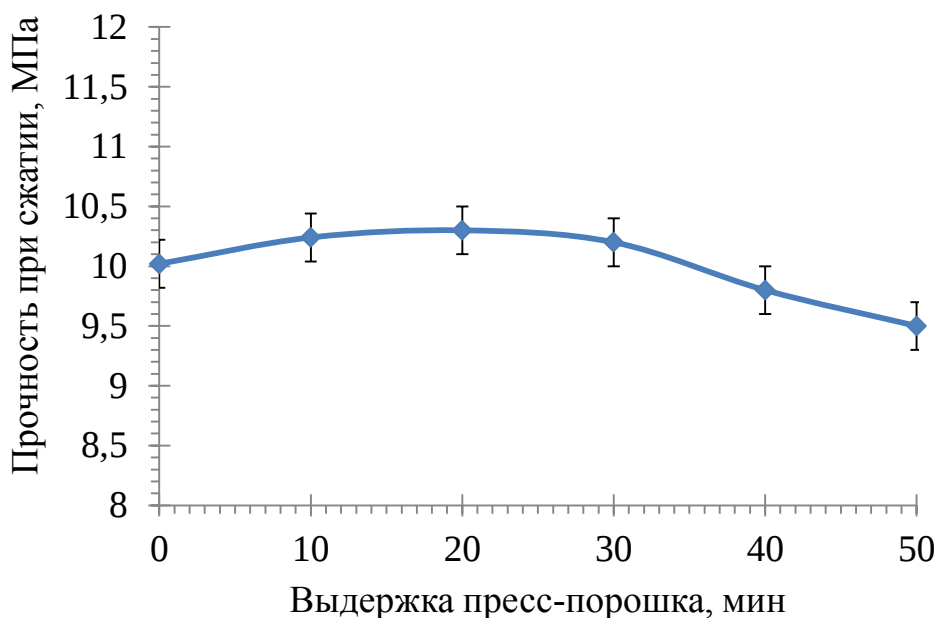


Рисунок 3.19. Зависимость предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов от возраста пресс-порошка на основе песка и модифицированного жидкостеклянного вяжущего

Выдержка в закрытой таре в течение 30 минут пресс-порошка на основе песка и МЖСВ (смесь 14, табл. 3.2) после приготовления практически не приводит к ухудшению прочностных характеристик образцов композиционных материалов. Увеличение возраста пресс-порошка свыше 30 минут приводит к некоторому снижению прочности образцов, что связано, по-видимому, с формированием структур твердения в массе неформованного пресс-порошка.

Благодаря значительному химическому родству тетраэтоксисилана и этилсиликата-40 дифференциальная термограмма МЖСВ, полученного с его использованием, во многом идентична термограмме вяжущего на основе этилсиликата-40 (рис. 3.20). Однако, рефлексy с максимумами при 127,7 °C и 206,9 °C выражены менее четко, что может быть следствием меньшей степени сформированности структуры продуктов твердения.

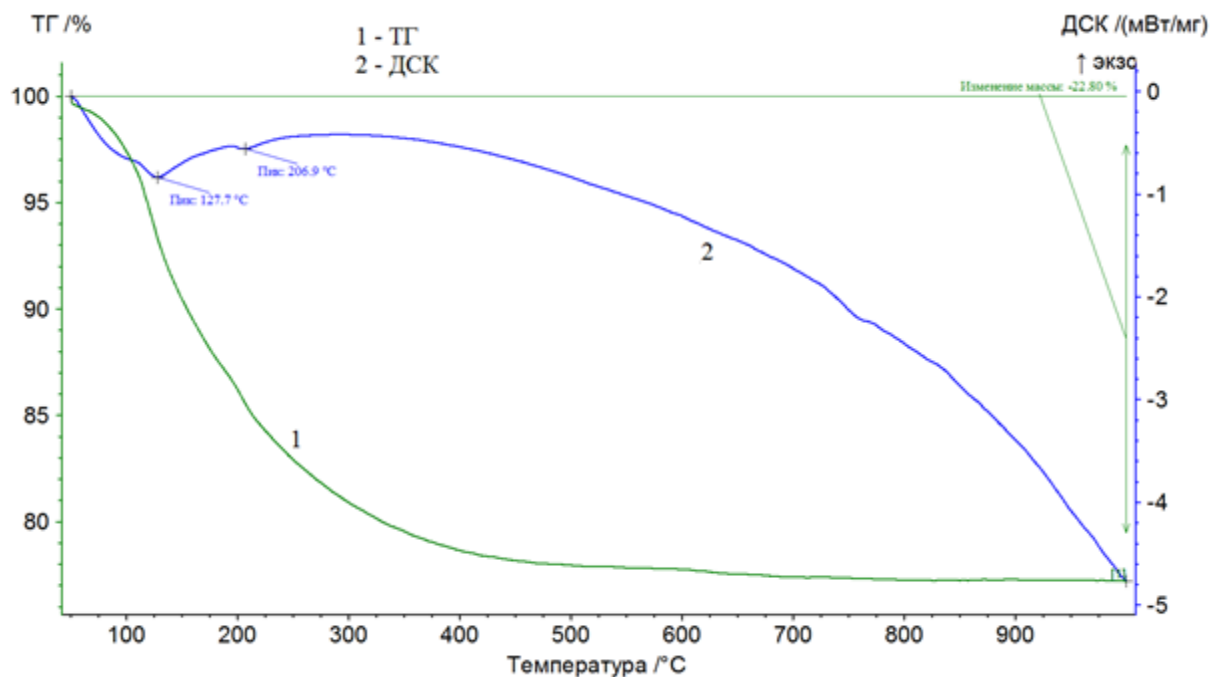


Рисунок 3.20. Дериватограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего, полученного с использованием тетраэтоксисилана, после отверждения и сушки при комнатной температуре

Использование тетраэтоксисилана в качестве пептизатора-замедлителя схватывания портландцемента характеризуется значительно меньшей эффективностью по сравнению с использованием этилсиликата-40. Это может быть следствием гораздо большей скорости гидролиза малых молекул тетраэтоксисилана по сравнению с олигомерной составляющей этилсиликата-40, содержание которой достигает в нем 85-90 мас. %. Также вязкость тетраэтоксисилана (0,012 Па·с) более чем вдвое меньше вязкости этилсиликата (0,033 Па·с), что благоприятствует более высокой скорости диффузии и распада «защитной оболочки» из молекул кремнийорганической жидкости, окружающей частицы цемента. Данные факторы являются основными причинами необходимости использования для пептизации цемента более чем втрое большей массы тетраэтоксисилана по сравнению с этилсиликатом-40, а также низкой водостойкости высушенного вяжущего на его основе.

3.5 Предлагаемый механизм пептизирующего действия полиметилгидридсилоксана и полиметилсиликоната калия

По данным [10], гидратация клинкерных минералов и портландцемента при введении их в водную суспензию полиметилгидридсилоксана на ранних стадиях значительно замедляется, а на поздних характер продуктов мало отличается от такового в отсутствие добавок. В обоих случаях на ранних сроках гидратация трех- и двухкальциевого силиката приводит к образованию гелеобразных продуктов взаимодействия, склеивающих частицы цемента. Автор также отмечает выраженное пептизирующее действие полиэтилсиликоната натрия по отношению к частицам цемента в случае затворения последнего водой, содержащей раствор данной кремнийорганической жидкости в количестве 0,1-10 от массы цемента. При этом полиметилгидридсилоксан, наоборот, оказывал флокулирующее действие, т.е. способствовал сцеплению частиц цемента между собой.

Жидкое стекло обладает существенно более высокой реакционной способностью по сравнению с водой, поэтому пептизирующая активность как полиметилгидридсилоксана, так и полиметилсиликоната натрия недостаточна для эффективного разрушения цементных агрегатов.

На дифференциальной термограмме МЖСВ, полученного с использованием полиметилгидридсилоксана (рис. 3.21), присутствует широкие экзоэффекты с максимумом при 110 и 155 °С. Первый соответствует удалению адсорбционной воды, а второй - разложению гидросиликатов кальция. Характерно, что потери основной массы воды протекают с гораздо меньшей интенсивностью, чем в случае тетраэтоксисилана или этилсиликата-40. Это может быть следствием меньшей степени сформированности продуктов взаимодействия.

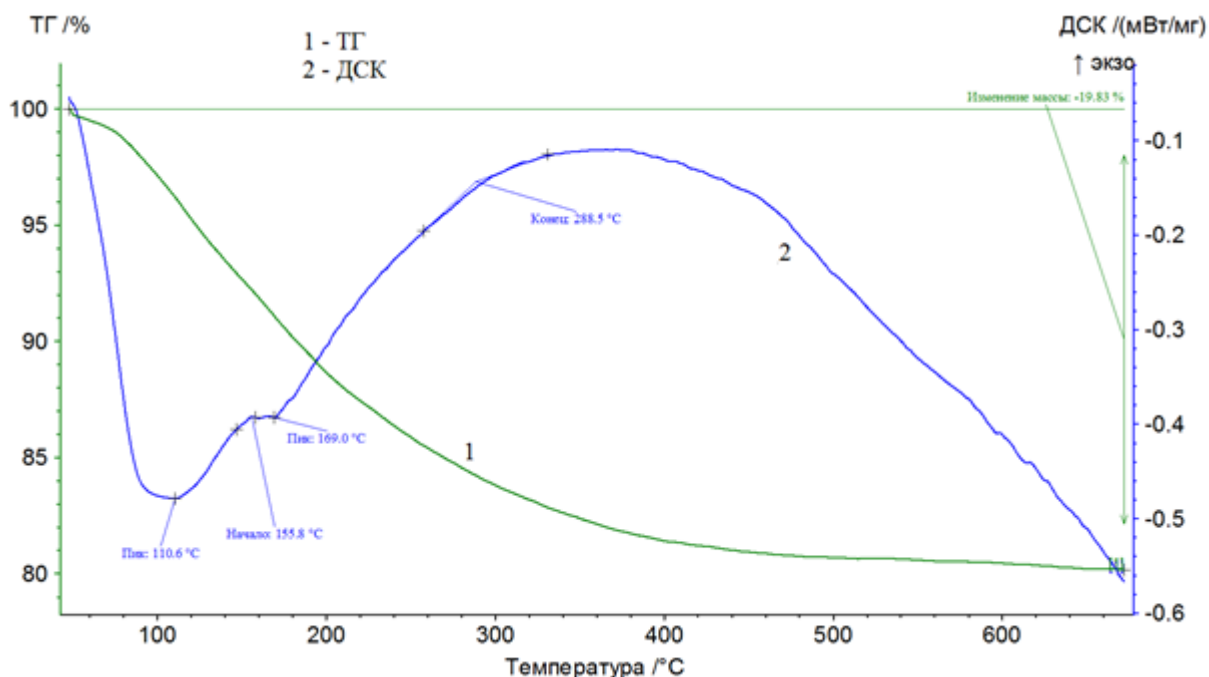
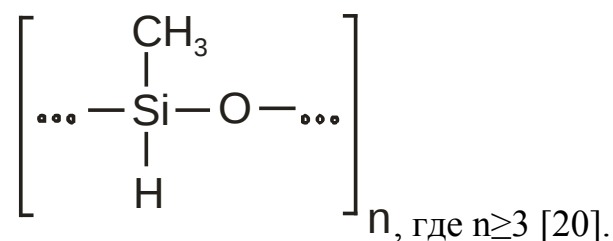


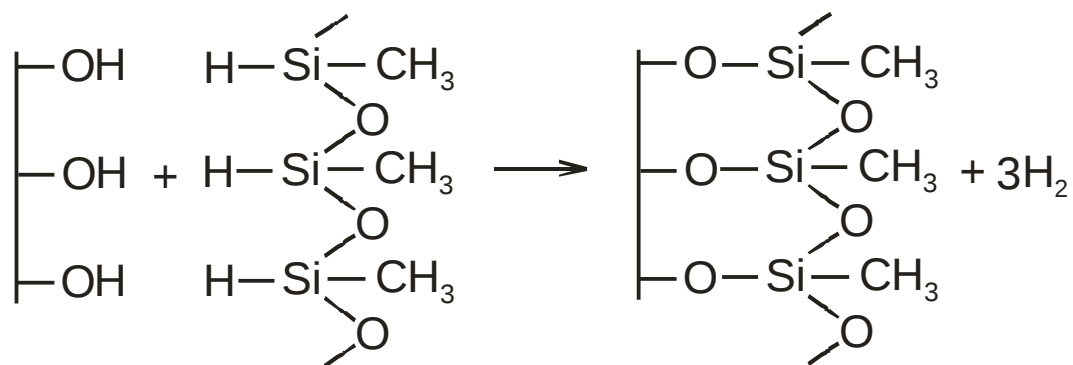
Рисунок 3.21. Дериватограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего, полученного с использованием полиметилгидридсилоксана, после отверждения и сушки

Полиметилгидридсилоксан представляет собой полимер линейного строения, описываемый общей формулой:



Благодаря наличию в структуре большого числа углеводородных фрагментов полиметилгидридсилоксан растворяется лишь в органических жидкостях. Не смешиваясь с водой, он способен образовывать с ней эмульсии. Соединенные с кремнием атомы водорода способны легко замещаться, образуя прочную химическую связь с какой-либо поверхностью.

Пропитка цемента полиметилгидридсилоксаном приводит, по всей видимости, к химическому модифицированию поверхности его частиц по схеме:



За счет того, что метильные группы при этом обращаются в противоположную от частиц цемента сторону, последние приобретают гидрофобный характер. Наличие на поверхности частиц цемента слоя функциональных групп углеводородов жирного ряда приводит к значительному ослаблению межчастичных сил.

Пленка на основе привитых молекул полиметилгидридсилоксана существенно снижает химическую активность поверхности частиц цемента, что дает возможность пептизировать их в объеме жидкого стекла.

Малоразмерные молекулы воды постепенно проникают к поверхности частиц цемента, что приводит к образованию продуктов его гидратации, и, как следствие, разрыхлению поверхности и окончательному удалению защитного слоя.

Далее происходит взаимодействие жидкого стекла с цементом и гидроксидом кальция согласно реакциям (3.3)-(3.7), при этом оторванные от поверхности молекулы защитного слоя равномерно распределяются по объему твердеющего вяжущего.

Сушка вяжущего приводит к окислительному разложению полиметилгидридсилоксана до углекислого газа и воды, постепенно выделяющихся сквозь поры водонерастворимого кремнеземистого ксерогеля.

Дифференциальная термограмма МЖСВ, полученного с использованием полиметилсиликоната калия (рис. 3.22), характеризуется наличием размытого эндозффекта с максимумом около 100 °С, соответствующего удалению

адсорбционной воды. Эндоэффект с максимумом при 152,1 °С соответствует, по-видимому, разложению гидросиликатов кальция.

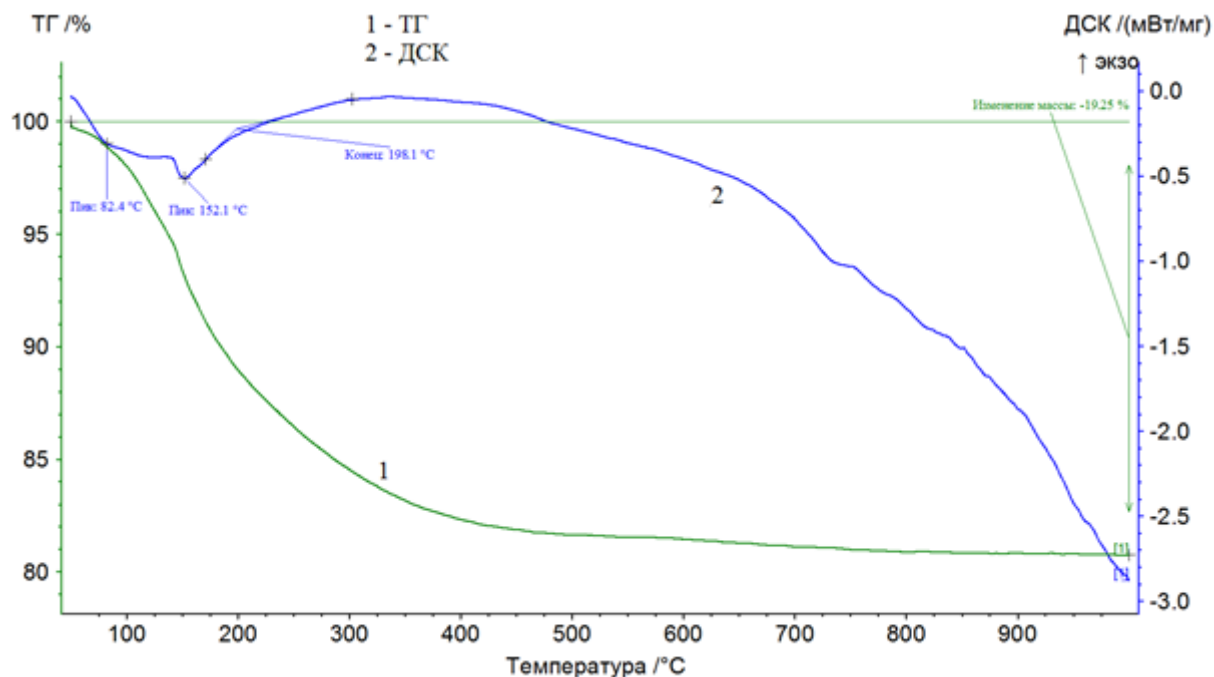
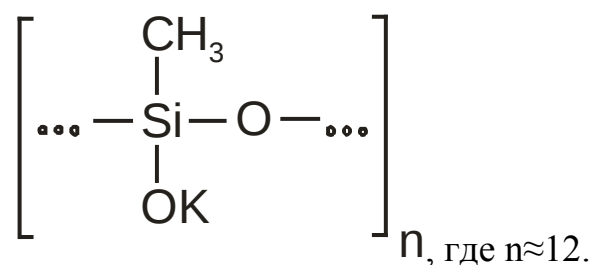


Рисунок 3.22. Дериватограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего, полученного с использованием полиметилсиликоната калия, после отверждения и сушки

Полиметилсиликонат калия представляет собой полимер линейного строения, описываемый общей формулой:

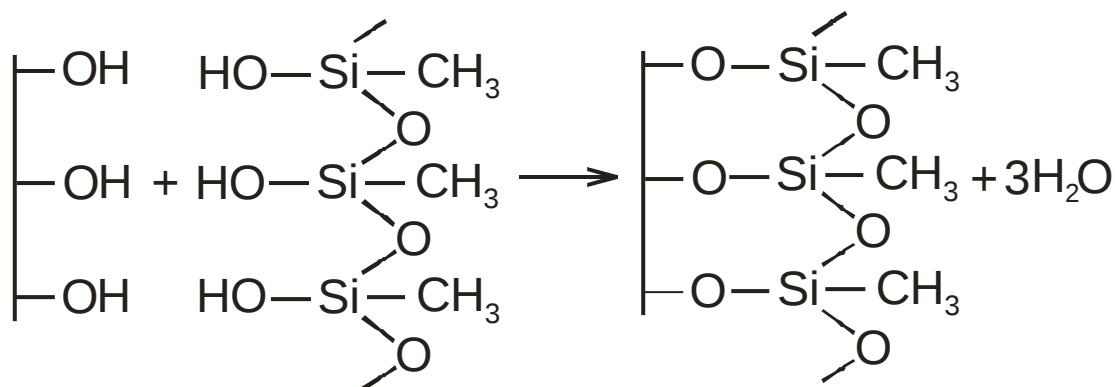


В водных растворах полиметилсиликонат калия существует главным образом в виде мономерных или димерных молекул ($n=1,2$) [20].

Взаимодействуя с содержащимся в воздухе углекислым газом, растворы полиметилсиликоната калия разлагаются по схеме:



Образующиеся при этом алкилсилантриолы ($n=1$) и полиалкилсилоксанола ($n \geq 2$) вступают в реакции конденсации с активными группами поверхности частиц цемента. Если такими группами являются гидроксильные, то процесс гидрофобизации поверхности описывается схемой:



Полиметилсиликонат калия способен химически связываться с поверхностью цемента также за счет обменных реакций с содержащимся в его составе гипсом согласно схеме [20]:



В результате данных реакций метильные группы полимера ориентируются в противоположную от частиц цемента сторону, в связи с чем последние приобретают гидрофобный характер.

Несмотря на различия в строении молекул полиметилсиликоната калия и полиметилгидридсилоксана, структура формирующихся гидрофобизирующих пленок на поверхности цемента должна быть практически идентичной. В связи с этим, дальнейшее взаимодействие в системе «гидрофобизированный портландцемент – жидкое стекло» протекает для данных кремнийорганических жидкостей аналогично.

3.6 Исследование влияния модуля жидкого стекла и удельной поверхности заполнителя на прочностные характеристики образцов

Структура кремнекислородного каркаса полианионов жидкого стекла находится в зависимости от соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$. По данным [152],

кремнеземистому модулю жидкого стекла $M=3,0$ соответствует трехмерная структура полианиона $(\text{Si}_3\text{O}_7)^{2-}$, модулю $M=2,0$ – ленточная структура со звеном $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, а при $M=1,0$ полианион $(\text{SiO}_3)^{2-}$ имеет цепочечную структуру.

Введением соответствующих количеств гидроксида натрия в жидкое стекло с плотностью 1470 кг/м^3 и модулем $M=2,85$ получены жидкие стекла с $M=2,0$ и $1,5$. Использование низкомолекулярных жидких стекол при получении композиционных материалов на основе песка и МЖСВ (компонентный состав аналогичен смеси 14, табл. 3.2) приводит к существенному изменению прочности и водостойкости образцов (рис. 3.23, 3.24).

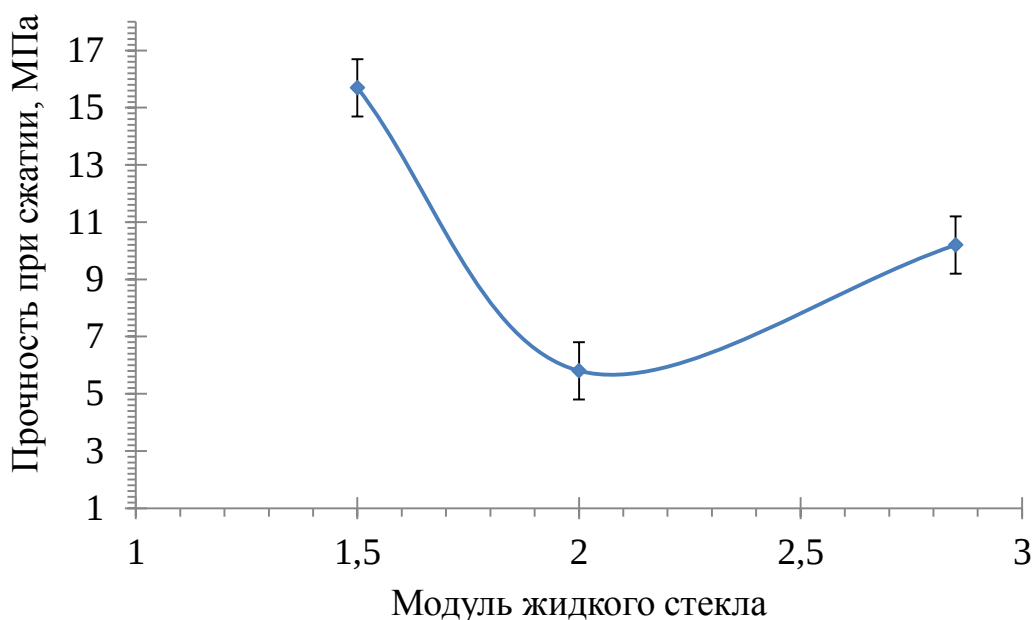


Рисунок 3.23. Зависимость предела прочности при сжатии образцов от модуля жидкого стекла

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.

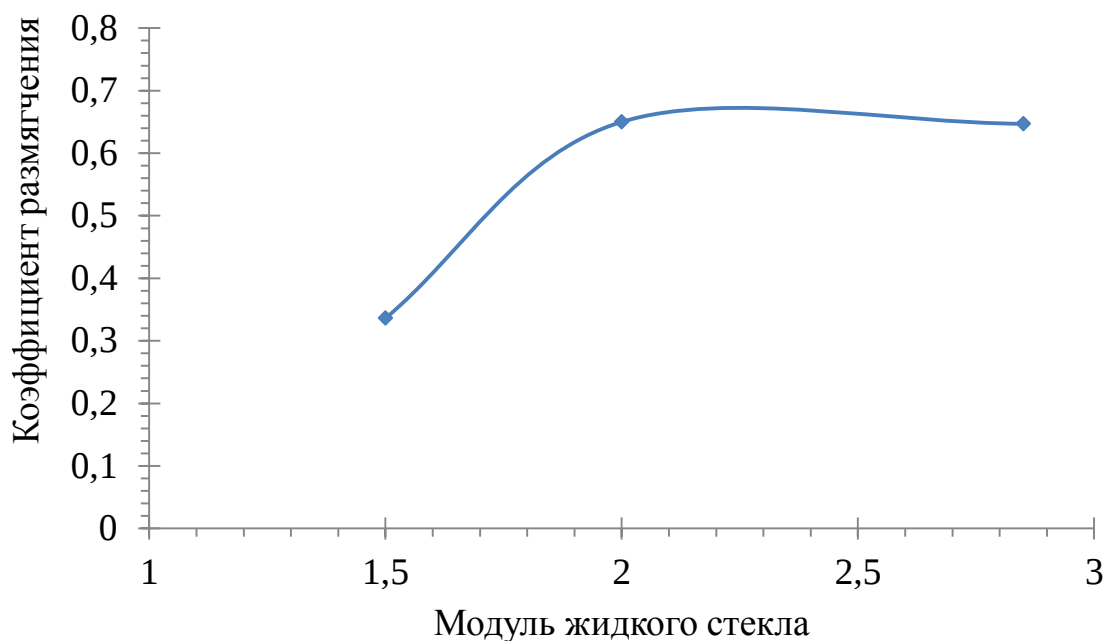


Рисунок 3.24. Зависимость коэффициента размягчения образцов от модуля жидкого стекла

Резкое снижение водостойкости образцов при переходе к модулю $M=1,5$ можно объяснить появлением в системе значительных количеств свободных катионов натрия, не связанных в малорастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты.

С целью изучения влияния удельной поверхности заполнителя на прочностные характеристики образцов были подготовлены модельные составы песка с заданной удельной поверхностью, определяемой по воздухопроницаемости. Удельную поверхность песка изменяли (рис. 3.25) путем его помола в шаровой мельнице с металлическими мелющими телами.

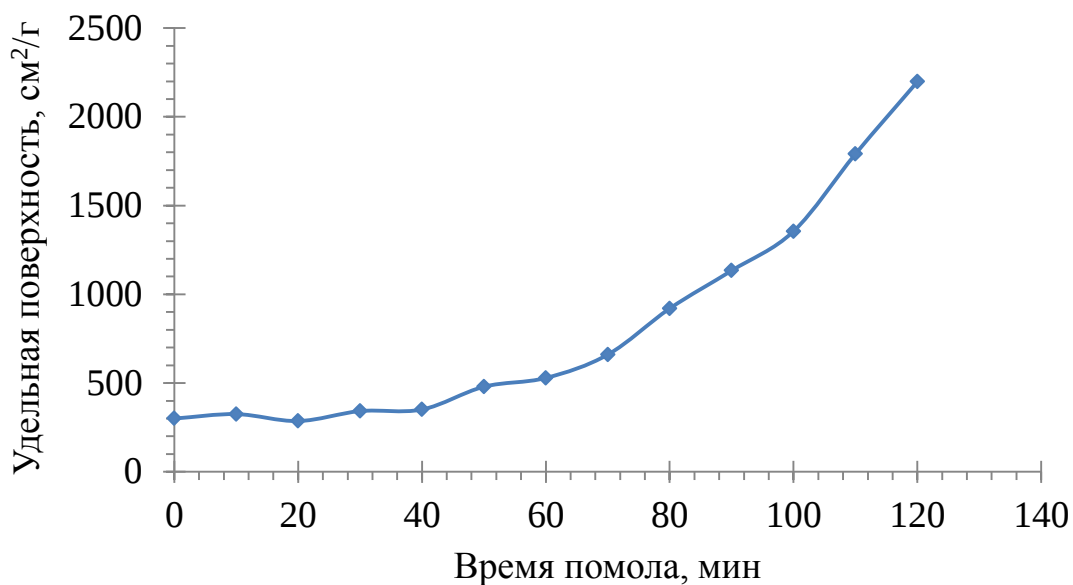


Рисунок 3.25. Зависимость удельной поверхности песка от времени помола

Получены образцы композиционных материалов на основе МЖСВ и песка с различной удельной поверхностью (компонентный состав образцов аналогичен смеси 14, табл. 3.2). Прочность и водостойкость образцов композиционных материалов существенно зависят от удельной поверхности заполнителя (рис. 3.26, 3.27).

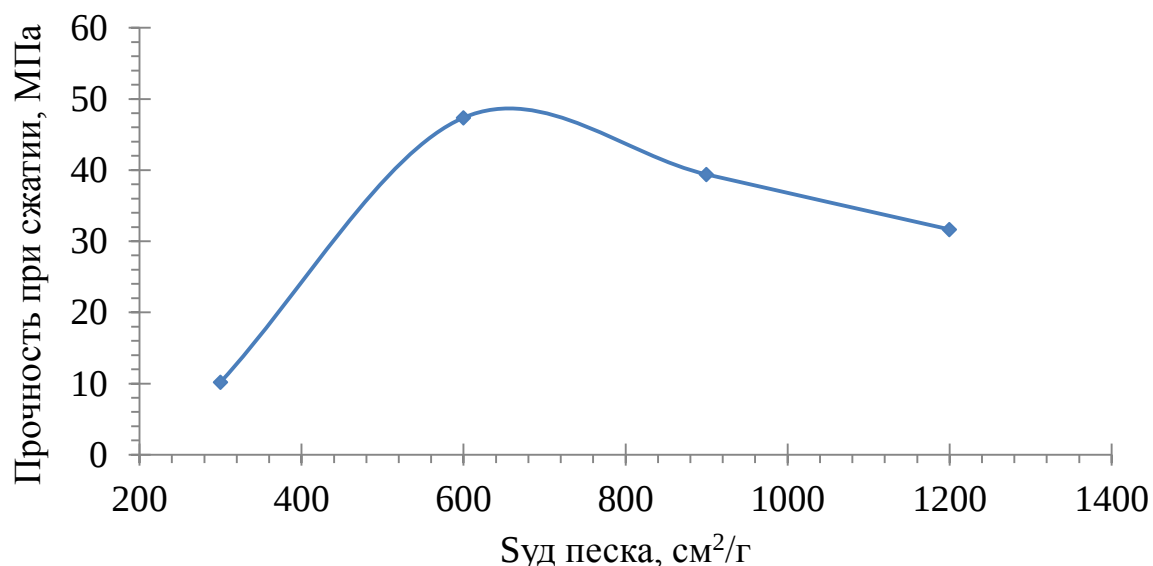


Рисунок 3.26. Зависимость предела прочности при сжатии образцов композиционных материалов на основе модифицированного жидкостеклового вяжущего от удельной поверхности песка

Практически пятикратное увеличение предела прочности при сжатии образцов при увеличении удельной поверхности заполнителя от 300 до 600 $\text{см}^2/\text{г}$ обусловлено ростом числа контактов в структуре композита. Отсутствие роста прочности при дальнейшем увеличении удельной поверхности заполнителя может быть связано с нехваткой вяжущего, недостаточное количество которого не позволяет создать на поверхности частиц заполнителя пленки оптимальной толщины.

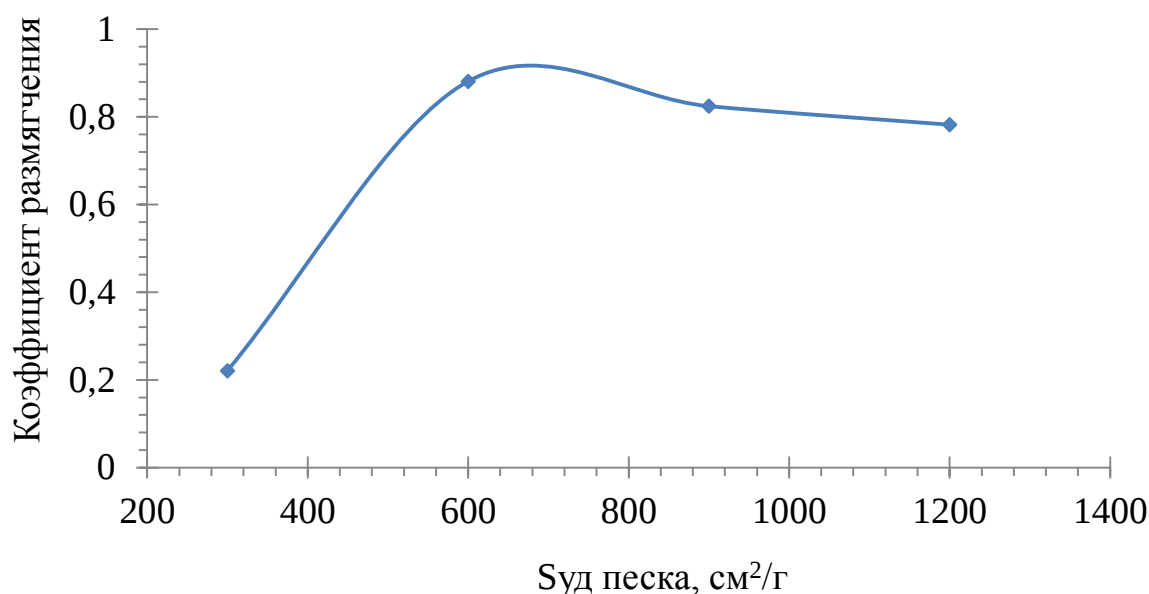


Рисунок 3.27. Зависимость коэффициента размягчения образцов композиционных материалов на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего от удельной поверхности песка

Появление значительных количеств тонкой фракции заполнителя при росте его удельной поверхности приводит к увеличению водостойкости образцов. Это может быть следствием образования существенно более плотной структуры твердения, препятствующей размыванию кремнегеля, являющегося основной клеящей субстанцией.

Хорошее смачивание материалов вяжущим обуславливает хорошую его адгезию в затвердевшем состоянии. По сравнению с чистым жидким стеклом

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.

3.7 Выводы по главе

1. Наибольшей пептизирующей способностью по отношению к частицам портландцемента обладает этилсиликат-40. Для достижения максимально водостойкой структуры твердения на один катион Na^+ жидкого стекла должен приходиться один катион Ca^{2+} кальцийсодержащей добавки, обработанной этилсиликатом-40.
2. 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 $600 \text{ см}^2/\text{г}$ предел прочности при сжатии образцов составляет 47,4 МПа, при этом коэффициент размягчения достигает 0,88.
3. В ряду кальцийсодержащих добавок наибольший прирост прочности высушенных при температуре 25°C 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°C позволяет увеличить коэффициент размягчения до 0,6 при содержании цемента 7,5 мас. %.
4. Гидроксид кальция, выделяющийся при гидратации портландцемента, полностью связывается в натрий-кальциевые гидросиликаты.

5. Защитное действие кремнийорганических жидкостей основано на гидролизе их пленок, в результате которого частицы цемента покрываются пленками кремнегеля.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО И РАЗЛИЧНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

4.1 Композиционные материалы на основе заполнителей с высокой насыпной плотностью

Как известно, свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от свойств используемого заполнителя [18]. Исследовано влияние заполнителей с различными физико-химическими характеристиками на свойства композиционных материалов на основе разработанного вяжущего (состав №14, табл. 3.2). Компонентный состав композиционных материалов, а также результаты испытания физико-механических свойств полученных образцов приведены в табл. 4.1.

Использование разработанного вяжущего позволяет получать высокопрочные изделия на основе жидкостеклового вяжущего и песка без тонкого помола последнего [75]. Вяжущее хорошо смачивает отдельные песчинки (рис. 4.1) и образует адгезионные контакты, что позволяет легко получать прочную структуру.

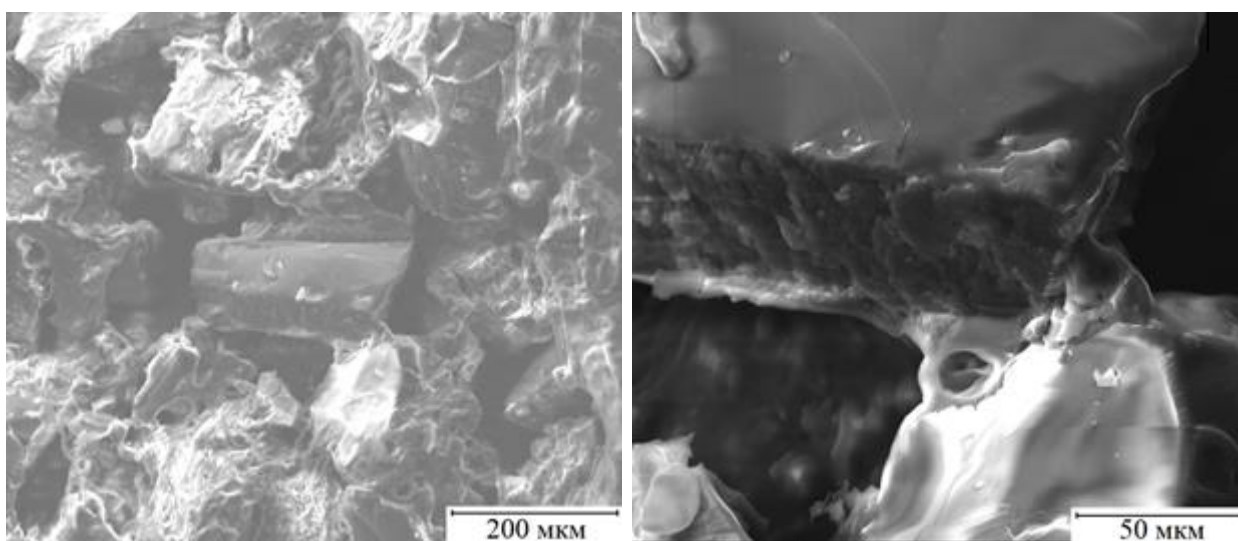


Рисунок 4.1. Микрофотографии скола образца на основе песка и модифицированного жидкостеклового вяжущего при различном увеличении

Таблица 4.1. Компонентный состав и свойства экспериментальных образцов на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего и заполнителей с высокой насыпной плотностью

Заполнитель	Содержание, мас. %		Кажущаяся плотность изделий, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	R _{сж} , МПа	K _{разм}
	Заполнитель	МЖСВ				
Песок (S _{уд} = 300 см ² /Г)	85,4	14,6	1650	0,753	10	0,65
Песок молотый (S _{уд} = 600 см ² /Г)	85,4	14,6	1700	0,771	47	0,88
Песок (S _{уд} = 300 см ² /Г) 95 мас. % + опока 5 мас. %	72,9	27,1	1770	0,782	40	0,82
Песок (S _{уд} = 300 см ² /Г) 95 мас. % + маршалит 5 мас. %	75,2	24,8	1750	0,778	52	0,83
Песок (S _{уд} = 300 см ² /Г) 95 мас. % + микрокремнезем 5 мас. %	78,4	21,6	1820	0,795	56	0,81
Песок (S _{уд} = 300 см ² /Г) 95 мас. % + опилки древесные 5 мас. %	71,0	29,0	1300	0,573	7,5	0,65

Использование промытого песка с малым содержанием тонкой фракции не позволяет получать прочные и водостойкие изделия. Песок обладает гораздо большим пределом прочности при сжатии, чем отвержденное МЖСВ, поэтому прочность образцов композиционных материалов определяется, в основном, прочностью жидкостекольной матрицы.

При помоле песка скачкообразно растут прочность и водостойкость изделий (рис. 3.26, 3.27, табл. 4.1), что может являться следствием резкого увеличения числа межчастичных контактов. В качестве дополнительно вводимой тонкой фракции может выступать как молотый песок, так и различные тонкодисперсные порошки.

Вместе с тем, введение излишних количеств тонких фракций заполнителя затрудняет получение гомогенных пресс-порошков, что приводит к формированию очагового характера распределения вяжущего в структуре композита (рис. 4.2 а, б).

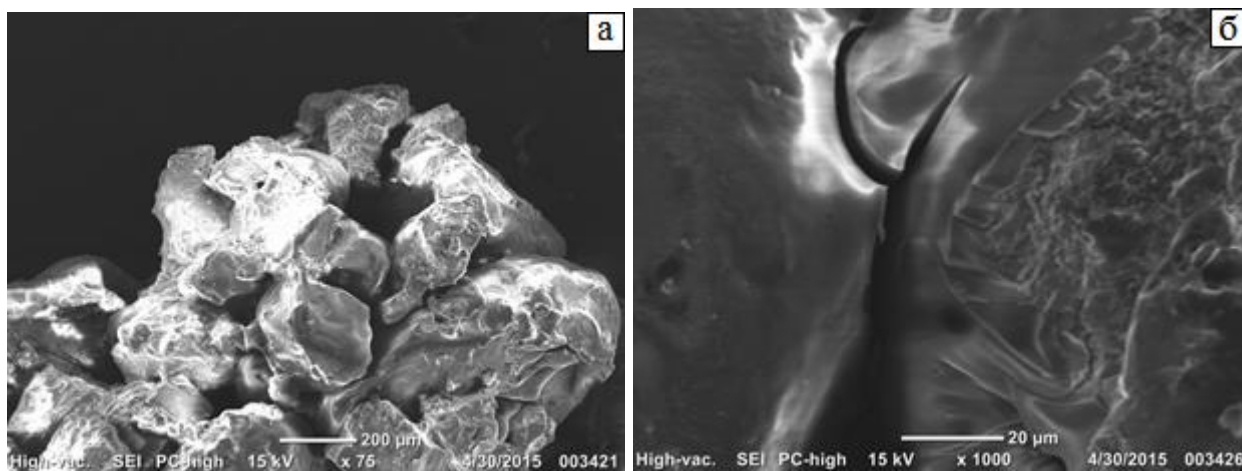


Рисунок 4.2. Микрофотографии скола образца на основе молотого песка и модифицированного жидкостекольного вяжущего

Введение в заполнитель тонкодисперсных высококремнеземистых добавок потребовало увеличения количества вяжущего пропорционально их удельной поверхности до достижения необходимых формовочных качеств пресс-порошков. При этом введение в состав сырьевых смесей одинаковых

количеств различных высококремнеземистых добавок приводит к получению композиционных материалов с различными значениями прочности и водостойкости (табл. 4.1). Так, введение опоки приводит к существенному снижению данных показателей, по-видимому, вследствие излишне высокой удельной поверхности добавки, приводящей к недостатку жидкой фазы в структуре композита. Напротив, введение маршалита и, особенно, микрокремнезема приводит к существенному улучшению прочности и водостойкости образцов. Это может быть следствием как роста числа контактов, так и результатом химического взаимодействия данных добавок с компонентами МЖСВ, приводящего к существенному росту адгезии.

Технология производства кирпича на основе песка и модифицированного жидкостекольного вяжущего имеет ряд преимуществ в сравнении с классической технологией силикатного кирпича (табл. 4.2.)

Таблица 4.2. Основные технологические показатели производства кирпича на основе песка и модифицированного жидкостекольного вяжущего в сравнении с силикатным кирпичом

Показатель	Кирпич на основе МЖСВ	Силикатный кирпич
Длительность цикла изготовления изделий, ч	5-7	9-10
Удельный расход пара на 1 тыс. шт. усл. кирпича, кг	-	424 (P=0,8 МПа) 469 (P=1,2 МПа)
Общий расход пара, кг	-	6540-7220
Удельный расход тепла на 1 тыс. шт. усл. кирпича, кДж	$3,6 \cdot 1000 \cdot (0,84 \cdot 0,915 + 4,23 \cdot 0,085) \cdot 180 = 731041$	$424 \cdot 2035 = 862840$ $469 \cdot 1970 = 923930$
Расход песка, кг	$3,6 \cdot 1000 \cdot 0,854 = 3074,4$	$3,6 \cdot 0,92 \cdot 1000 = 3312$

Расход СаО, кг	-	$3,6 \cdot 0,08 \cdot 1000 = 288$
Расход цемента, кг	$3,6 \cdot 1000 \cdot 0,146 \cdot 0,069 = 32,26$	-
Расход этилсиликата-40, кг	$3,6 \cdot 1000 \cdot 0,146 \cdot 0,014 = 7,358$	-
Расход жидкого стекла, кг	$3,6 \cdot 1000 \cdot 0,146 \cdot 0,917 = 481,97$	-

Технология производства кирпича на основе МЖСВ в сравнении с технологией силикатного кирпича менее энергозатратна и не требует значительных капитальных затрат на создание парогенераторов и автоклавов.

Использование МЖСВ с заполнителями, обладающими относительно высокой плотностью, позволяет получать композиционные материалы, плотность, прочность при сжатии и водостойкость которых сравнимы со свойствами современных материалов конструкционного назначения.

4.2 Композиционные материалы на основе заполнителей с низкой насыпной плотностью

Для традиционной технологии легких бетонов (пеновермикулитовые, пеноперлитовые плиты) характерны высокие расходы портландцемента из-за склонности последнего к образованию толстых пленок на поверхности частиц заполнителя. Это приводит, как правило, к получению композиционных материалов с излишне высокими значениями плотности, и, соответственно, теплопроводности [48]. Благодаря уникальной химической природе жидкого стекла, образующего тончайшие пленки на самых различных поверхностях, МЖСВ лишено данных недостатков.

Использование заполнителей, обладающих низкой кажущейся плотностью, позволило получить образцы композиционных материалов, обладающих основными характеристиками теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Компонентный состав и свойства экспериментальных образцов на основе модифицированного жидкостекольного вяжущего и заполнителей с низкой насыпной плотностью

Заполнитель	Крупность частиц заполнителя, мм	Содержание, мас. %		Плотность изделий, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	R _{сж} , МПа	K _{разм}
		Заполнитель	МЖСВ				
Перлит вспученный	≤ 0,3	55,2	44,8	280	0,082	1,5	0,67
Микросферы алюмосиликатные	≤ 0,10	56,9	43,1	370	0,214	2,5	0,68
Опилки древесные	≤ 5,0	60,6	39,4	340	0,112	2,0	0,55
Гранулы алюмосиликатного пеностекла	0,315-0,63	62,3	37,7	500	0,289	3,5	0,60
Вермикулит вспученный	≤ 2	60,5	39,5	350	0,078	1,5	0,61
Вермикулит вспученный	≤ 1	63,0	37,0	400	0,085	1,8	0,63

Низкая плотность заполнителей зачастую связана с высокими значениями удельной поверхности и адсорбционной емкости, что приводит к значительным удельным расходам вяжущего.

Разрушение образцов на основе алюмосиликатных микросфер (рис 4.3 а) происходит по частицам заполнителя, что является следствием более высокой механической прочности прослоек вяжущего по сравнению с стеклокристаллическим материалом микросфер. Как видно из рис. 4.3 б, вяжущее в момент смешения с заполнителем обладает достаточно высокой текучестью, что позволяет ему обволакивать поверхность его частиц.

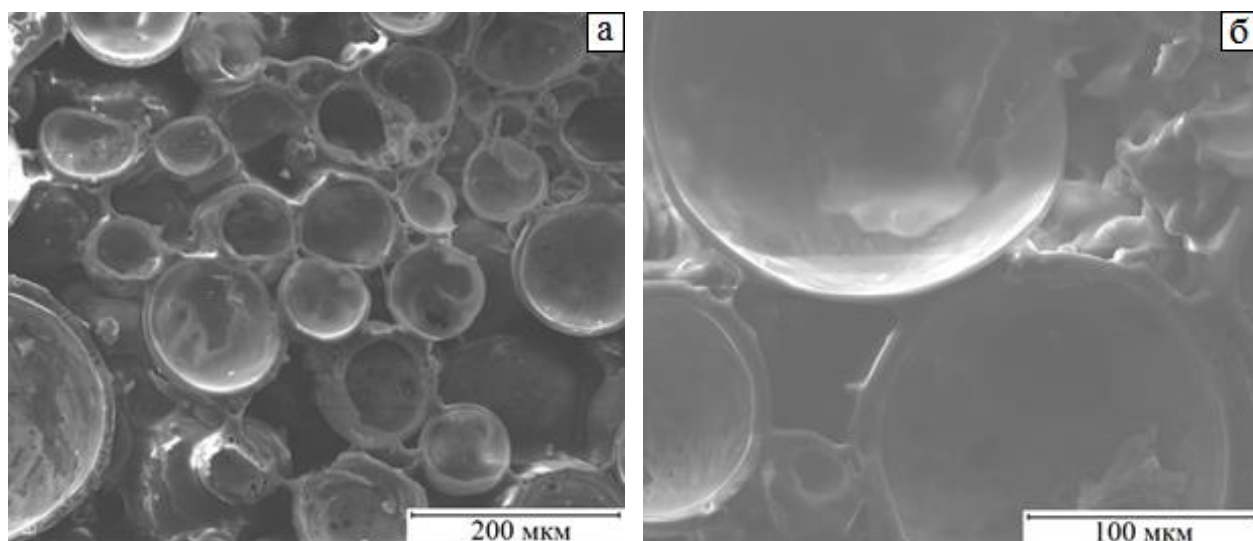


Рисунок 4.3. Микрофотографии скола образца на основе алюмосиликатных микросфер и модифицированного жидкостекольного вяжущего

Использование гранул алюмосиликатного пеностекла различной крупности позволило получить ряд прочных и водостойких тепло- и шумоизоляционных материалов. Достаточно высокая химическая активность как МЖСВ, так и поверхности гранул алюмосиликатного пеностекла приводит к размытию границ раздела фаз (рис. 4.4 а, б), что отражается на свойствах материала. Образцы после сушки приобретают высокую прочность при сжатии, превышающую таковую для гранул без связующего, при постукивании издают характерный звон.

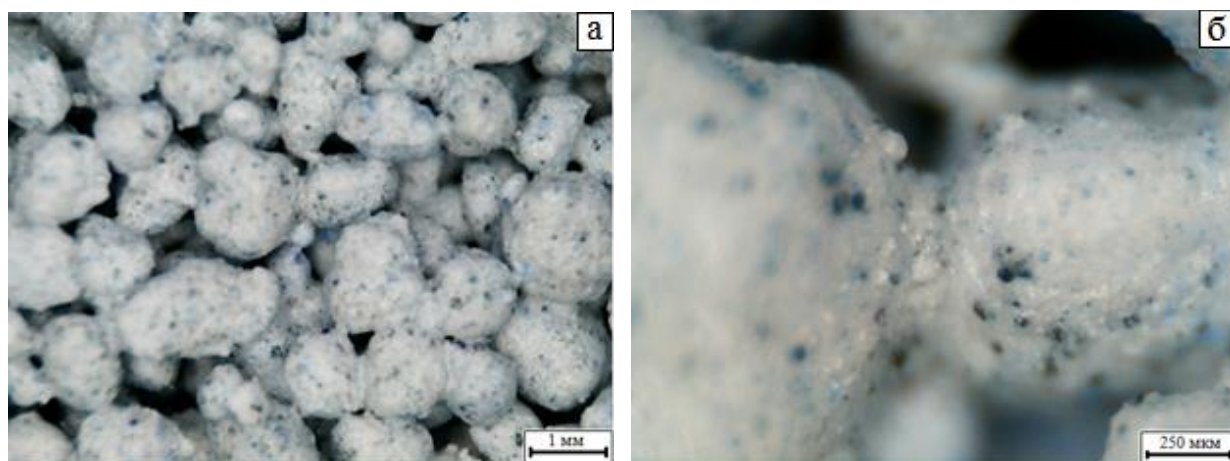


Рисунок 4.4. Микрофотографии скола образца на основе гранул алюмосиликатного пеностекла и модифицированного жидкостекольного вяжущего

Относительно высокая водостойкость изделий на основе МЖСВ по сравнению с использованием жидкого стекла без добавок, а также поверхностно-объемный характер его твердения позволяют изготавливать широкий круг строительных материалов, в том числе древесно-опилочные брусья и стеновые панели для быстровозводимого жилья (рис. 4.5).

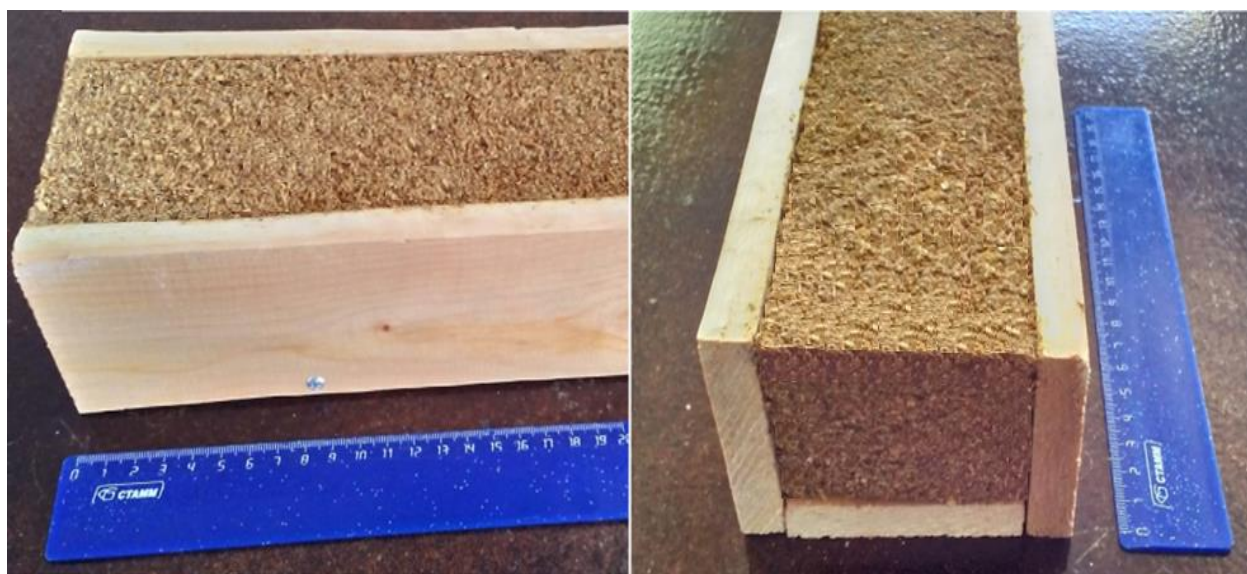


Рисунок 4.5. Брус на основе древесных опилок и модифицированного жидкостекольного вяжущего

Полученное вяжущее вещество можно использовать в качестве водостойкого клея для склеивания самых различных материалов – древесины, кирпича, пеностекла и т.д.

4.3 Разработка составов и технологии изготовления вермикулитовых теплоизоляционных плит на основе разработанного 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. Несмотря на относительно невысокую максимальную температуру применения (до 800 °С), данные плиты с успехом используют для кладки внутренних слоев футеровки тепловых агрегатов, работающих при температурах до 500-700 °С.

В настоящее время существуют 2 принципиально различные технологии производства вермикулитовых плит. Классическая технология [93] включает следующие стадии: приготовление сырьевой смеси; придание ей определенной формы с помощью прессования; сушка полуфабрикатов. В связи с излишне высокими адгезионными свойствами немодифицированного жидкого стекла использование его для получения пресс-порошков сопряжено с проблемами налипания их на рабочие органы смесителей и прессов. Отверждение изделий на основе немодифицированного жидкого стекла происходит очень медленно по мере сушки. Радикальное решение, заключающееся в продувке полуфабрикатов углекислым газом, не позволяет решить проблему длительной и энергетически затратной стадии сушки. Готовые изделия на основе немодифицированного жидкого стекла не обладают водостойкостью, разрушаясь сразу же после погружения в воду.

Неклассическая технология [64], основанная на термической поризации жидкостекольных композиций, включает стадии приготовления сырьевой смеси, уплотнения ее в разборной металлической форме и термической обработки. Исключение из технологического процесса таких затратных стадий, как прессование полуфабрикатов и их сушка, приводит к сокращению длительности производственного цикла до 10 раз. Удельный расход тепла сокращается в 3-5 раз, однако процесс термической поризации жидкостекольных композиций протекает при температурах порядка 500-550 °С вместо максимальных 160-190 °С в случае классической технологии (сушка полуфабрикатов). В связи с необходимостью использования металлических форм производство вермикулитовых плит по неклассической технологии весьма металлоемко и с трудом поддается автоматизации. Использование модифицирующих добавок, повышающих водостойкость жидкостекольных вяжущих и, соответственно, изделий на его основе, невозможно в связи с потерей модифицированными жидкими стеклами способности к термической поризации.

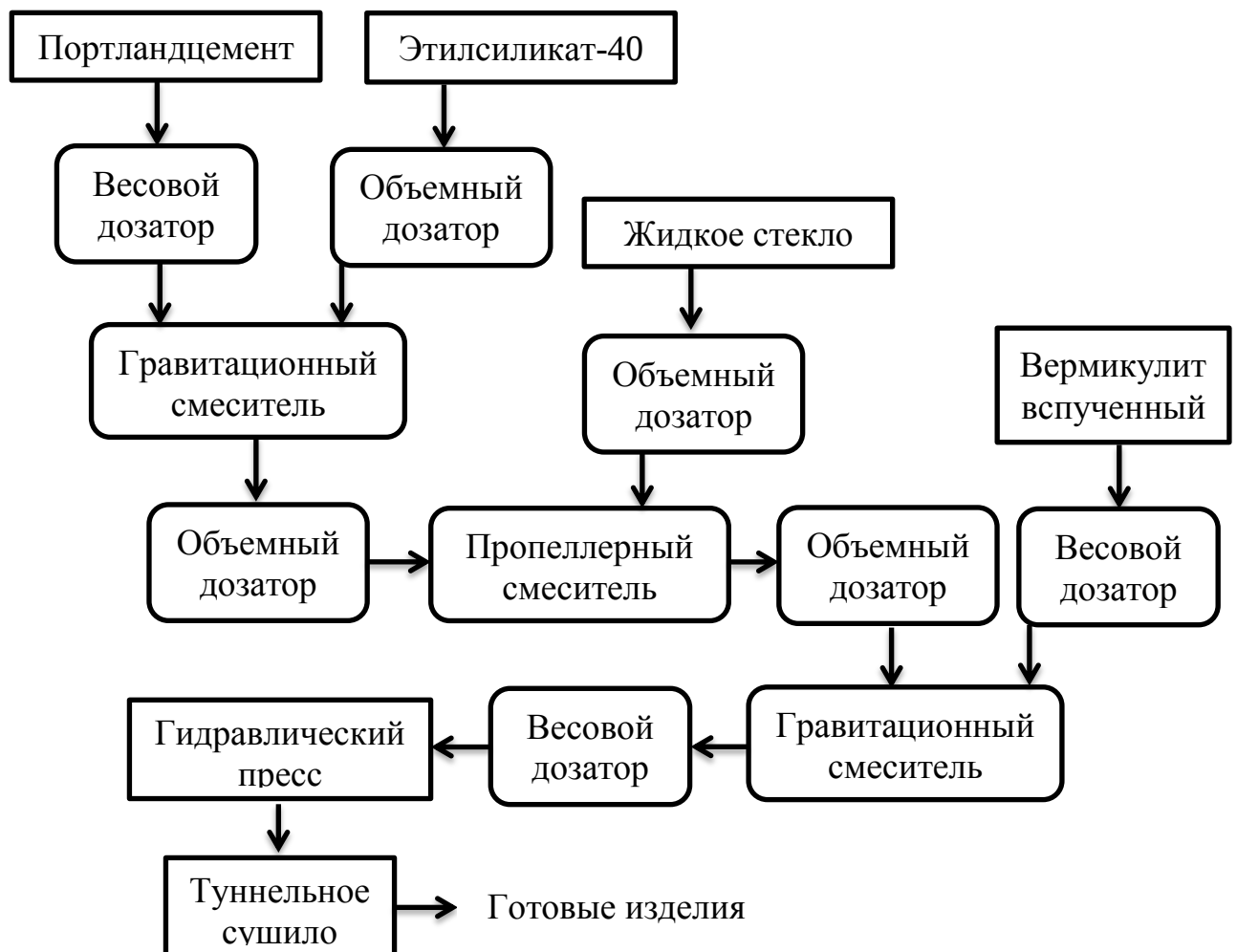
На основе МЖСВ (состав №14, табл. 3.2) и вермикулита вспученного разработан состав пресс-порошка для получения вермикулитовых теплоизоляционных плит по классической технологии (табл. 4.4).

Таблица 4.4. 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 технологической схемы производства вермикулитовых теплоизоляционных плит:

Рисунок 4.6. Технологическая схема получения вермикулитовых теплоизоляционных плит



В гравитационный смеситель загружают порции портландцемента и этилсиликата-40, откуда композиция поступает в пропеллерный смеситель, где перемешивается с жидким стеклом. Полученное МЖСВ смешивают в гравитационном смесителе с вермикулитом вспученным. С помощью гидравлического пресса пресс-порошок формуют в стальной разборной пресс-форме с отделяемой пятой. Каждую вермикулитовую плиту формуют на отдельной пяте, служащей далее в качестве поддона для сушки. Полуфабрикаты сажают вилочным садчиком в сушильные вагонетки по 5 штук на каждую, вагонетки непрерывно вводят в туннельное сушило по мере его разгрузки.

Сушильным агентом выступают продукты сгорания природного газа, теплоноситель поступает противотоком по отношению к движению вагонеток, при этом температура его на выходе из сушила находится в интервале 120-200 °С. По выходу из сушила вагонетки с плитами остужают, разгружают, дефектные изделия отбраковывают.

Благодаря модифицирующему действию портландцемента, обработанного кремнийорганической жидкостью, МЖСВ, в отличие от жидкого стекла без добавок, не имеет склонности к вспучиванию при повышенных температурах. Это позволяет сушить изделия сразу же после формования. В зависимости от параметров сушки, полный цикл изготовления вермикулитовых теплоизоляционных плит составляет 5-7 часов.

Сушка полуфабрикатов при температуре 120-150 °С, в отличие от сушки при температуре 180-200 °С, не позволяет получать водостойкие изделия, однако приводит к существенной экономии тепла.

На основе ряда теоретических и практических результатов работы получен патент на изобретение «Органоминеральное вяжущее» № 2551610.

При поддержке ООО «СибЭкоВер» на основе разработанных составов и технологии создана производственная линия и наработаны опытно-промышленные партии плит вермикулитовых теплоизоляционных (рис. 4.7, 4.8). Плиты изготовлены с использованием состава, приведенного в табл. 4.3. по технологии низкотемпературной сушки (120-150 °С).



Рисунок 4.7. Плиты вермикулитовые теплоизоляционные на сушильных вагонетках

Разработанная технология позволяет изготавливать плиты с толщиной от 1,0 до 25,0 сантиметров и кажущейся плотностью от 200 до 1000 кг/м³. Свойства плит на основе вермикулита вспученного и МЖСВ в сравнении с кремневермикулитовыми плитами, производимыми ООО «Вермикулит» (г. Красноярск) (ТУ 5767-014-01-2006), приведены в таблице:

Таблица 4.5. 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»
Линейные размеры (д×ш×в), мм	500±3×500±3×50±1	500±3×500±3×50±3
Крупность частиц вермикулита, мм	≤ 2	≤ 1
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, кг/м ³	350±50	350±75
Максимальная температура	800	950

применения, °С		
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

Использование разработанного вяжущего позволяет получать на основе вермикулита вспученного теплоизоляционные плиты, практически не уступающие по основным параметрам кремневермикулитовым изделиям. При этом прочностные характеристики изделий на основе МЖСВ вдвое превышают аналогичные показатели кремневермикулитовых плит. Использование более грубодисперсного заполнителя позволило при практически одинаковой кажущейся плотности получить изделия с оптимальной поровой структурой, обладающие меньшей теплопроводностью.

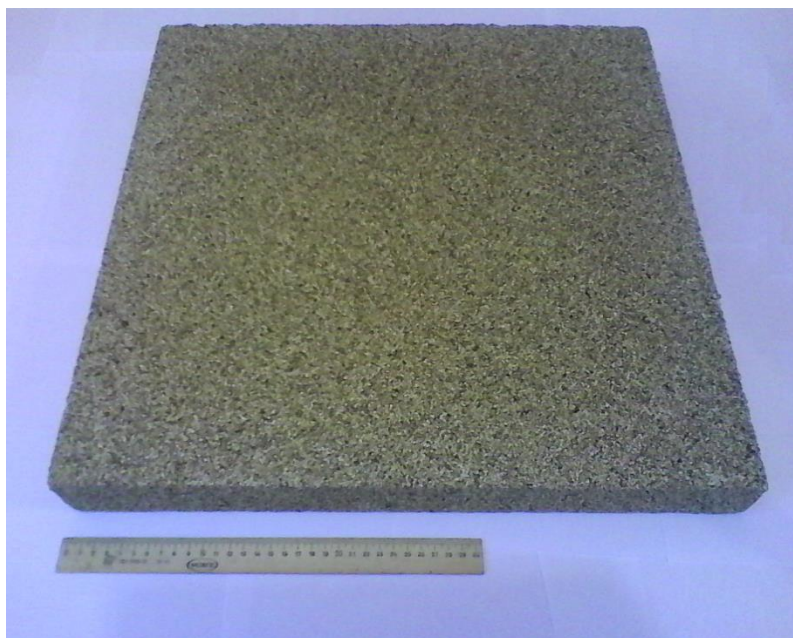


Рисунок 4.8. Внешний вид плиты теплоизоляционной на основе вермикулита вспученного и модифицированного жидкостекольного вяжущего

Благодаря значительным количествам кремнеземистого ксерогеля, а также натрий-кальциевых гидросиликатов в составе высушенного МЖСВ, вермикулитовые теплоизоляционные плиты на основе последнего обладают существенной водостойкостью по сравнению с кремневермикулитовыми плитами, которые, будучи помещенными в воду, практически мгновенно разрушаются.

На основе разработанных составов и технологии изготовлено 3200 плит (40 м^3), продукция отправлена заказчику в г. Гусь-Хрустальный для кладки наружных слоев футеровки стекловаренных печей.

Получение МЖСВ не требует наличия токсичных, дефицитных или дорогостоящих сырьевых компонентов. Модифицирование жидкого стекла портландцементом, обработанным кремнийорганической жидкостью, позволяет изготавливать самые разнообразные композиционные материалы, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками [66, 67].

4.4 Выводы по главе

1. Разработанные составы обеспечивают получение конструкционных, конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных материалов.
2. Использование разработанного универсального модифицированного жидкостекольного вяжущего позволяет на основе предложенной технологии получать достаточно прочные изделия из песка.
3. Благодаря способности разработанного вяжущего образовывать тонкие пленки на самых различных поверхностях, получены образцы композиционных материалов с относительно низкой кажущейся плотностью. Так, при кажущейся плотности 280 кг/м^3 образцы на основе перлита вспученного обладают следующими характеристиками: предел прочности при сжатии 1,5 МПа, коэффициент размягчения 0,67, коэффициент теплопроводности $0,082 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.
4. 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 пресс-порошка включает следующие компоненты, мас. %: портландцемент - 4,2, этилсиликат-40 - 1,2, жидкое стекло - 55,3, вермикулит вспученный - 39,3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного комплексного исследования впервые получены данные о возможности управления реакционной способностью кальцийсодержащих агентов посредством их обработки кремнийорганическими жидкостями. Эффективное блокирование поверхности кальцийсодержащих добавок позволило решить проблему введения в высокомолекулярные жидкие стекла такого высокоактивного агента, как портландцемент. Это дало возможность существенно увеличить водостойкость жидкого стекла, полноценно используя потенциальные возможности кальцийсодержащих агентов, решив, таким образом, одну из наиболее фундаментальных проблем данного класса вяжущих материалов. При этом оптимальный состав модифицированного жидкостекляного вяжущего содержит относительно небольшое количество добавок, что позволяет использовать такие преимущества данных вяжущих материалов, как высокая адгезия по отношению к самым различным поверхностям, способность к формированию тонких пленок, а также значительная химическая стойкость.

Полученные данные об особенностях физико-химических процессов, протекающих при схватывании и твердении модифицированных жидкостекляных вяжущих, закономерностях их синтеза существенно расширили наши познания о такой уникальной субстанции, как жидкое стекло.

Разработанное модифицированное жидкостекляное вяжущее в полной мере удовлетворяет критериям универсальности. Предложенные составы и технология получения композиционных материалов на основе его и заполнителей с различной кажущейся плотностью позволяют производить материалы с самыми разнообразными характеристиками по ресурсоэффективной технологии без применения каких-либо дефицитных или экологически небезопасных материалов. В зависимости от применяемого заполнителя получены материалы,

удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к материалам конструкционного, конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного назначения.

Одним из итогов работы стало создание производственной линии, где были наработаны опытно-промышленные партии плит вермикулитовых теплоизоляционных – изделий на основе разработанного вяжущего и вермикулита вспученного. Полученный композиционный материал гораздо прочнее и обладает значительно большей водостойкостью по сравнению с ближайшим аналогом, кремневермикулитовыми композитами. Результаты апробации изготовленных плит в футеровке стекловаренных печей покажут в ближайшем будущем возможность широкого использования разработанного материала.

Одним из наиболее существенных итогов проведенного исследования следует считать создание реальных предпосылок для значительного расширения сферы применения жидкого стекла, традиционно ограниченной в связи с его низкой водостойкостью.

По итогам работы можно сделать предположение о дальнейших перспективах развития данного направления. Во-первых, это углубление исследований, направленных на понимание физико-химической сути процессов, протекающих при синтезе и твердении модифицированных жидкостекольных вяжущих за счет применения самых совершенных физико-химических методов анализа структуры материалов. Во-вторых, это расширение номенклатуры как кальцийсодержащих добавок, так и кремнийорганических жидкостей, и, в перспективе, поиск новых агентов, не уступающих им в эффективности применения. Наконец, одной из важнейших перспектив данного направления является масштабное внедрение в практическую деятельность полученных результатов – создание производств эффективных композиционных материалов, что со временем позволит осуществить выполнение основного закона диалектики – перехода количества в качество.

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 $600 \text{ см}^2/\text{г}$ 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°C 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°C 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 жидкостекольного вяжущего обеспечивают получение конструкционных, конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных материалов.

9. Прочность композиционных материалов определяется прочностью жидкостекольной матрицы и прочностью частиц заполнителя. Образцы на основе перлита вспученного при кажущейся плотности 280 кг/м^3 обладают следующими характеристиками: предел прочности при сжатии $1,5 \text{ МПа}$, коэффициент размягчения $0,67$, коэффициент теплопроводности $0,082 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимов, В.З. Использование жидкого стекла и техногенного сырья в производстве огнеупорных водостойких теплоизоляционных материалов / В.З. Абдрахимов, В.З. Семенычева, И.В. Ковкое, Д.Ю. Денисов, В.А. Куликов, Е.В. Вдовина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 3. – С. 29-35.
2. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон, Г.М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
3. Айлер, Р. Химия кремнезёма. Часть 1. Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 416 с.
4. Айлер, Р. Химия кремнезёма. Часть 2. Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 416 с.
5. Айтуреев, М.Ж. Исследование оптимизации физико-химических характеристик жидких стекол, используемых в композициях электродных покрытий / М.Ж. Айтуреев, Б.О. Есимов, А.А. Естауова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – № 7. – С. 75-77.
6. Акатьева, Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов. дис. докт. техн. наук: 05.17.11 / Акатьева Лидия Викторовна. – Москва, 2014. – 328 с.
7. Артамонова, А.В. Вяжущие вещества на основе шлаков электросталеплавильного производства / А.В. Артамонова // Строительные материалы. – 2011. – № 5. – С. 11-13.
8. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 286 с.
9. Баринаова, Л.С. Силикатный кирпич в России: современное состояние и перспективы развития / Л.С. Баринаова, Л.И. Куприянов, В.В. Миронов // Строительные материалы. – 2008. – №11. – С. 4-9.

10. Батраков, В.Г. Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров / В.Г. Батраков. – М.: Издательство литературы по строительству, 1968. – 135 с.
11. Борисов, И.Н. Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента при комплексном использовании техногенных материалов / И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2009. – № 6. – С. 50-58.
12. Борсук, П.А. Жидкие самотвердеющие смеси / П.А. Борсук, А.М. Лясс. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
13. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
14. Василик, Г.Ю. Цементная промышленность России в 2013 году / Г.Ю. Василик // Цемент. – 2013. – №6. – С. 20-33.
15. Веденеев, А.В. Производство строительного гипса / А.В. Веденеев, Е.В. Коробкин, И.П. Моисеев // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 16-19.
16. Везенцев, А.И. Энергосберегающий синтез нанодисперсного аморфного силиката натрия для производства жидкого стекла / А.И. Везенцев, И.Д. Тарасова, Е.Л. Проскурина, А.П. Польшин // Стекло и керамика. – 2008. – №8. – С. 3-7.
17. Ветегрове, Х. Инновационное производство гипса на GIPS AD / Х. Ветегрове // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 36-40.
18. Вишняков, Л.Р. Композиционные материалы. Справочник / Л.Р. Вишняков, Т.В. Грудина, В.Х. Кадыров. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
19. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
20. Воронков, М.Г. Водоотталкивающие покрытия в строительстве / М.Г. Воронков, Н.В. Шорохов. – Рига: Изд-во АН ЛатССР, 1963. – 190 с.
21. Глуховский, В. Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев: Будивельник, 1978. – 184 с

22. Гончикова, Е.В. Натрийсиликатные вяжущие и материалы на их основе / Е.В. Гончикова, Н.В. Архинчеева, Е.В. Доржиева, А.В. Цыремпилова // Строительные материалы. – 2010. – № 11. – С. 42-43.
23. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
24. Григорьев, П.Н. Растворимое стекло (получение, свойства и применение) / Григорьев П.Н., Матвеев М.А. – М.: Госуд. изд-во лит-ры. по строит. материалам, 1956. – 443 с.
25. Гришина, А.Н. Плотность и пористость наполненных жидкостекольных композитов, отвержденных хлоридом бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 4 (41). – С. 218-225.
26. Гришина, А.Н. Прочность жидкостекольных композитов, отвержденных ферроборовым шлаком / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2012. – № 6. – С. 66-68.
27. Гришина, А.Н. Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло-хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2009. – № 4. – С. 70-77.
28. Гузь, В.А. Цемент в России: производственные мощности, выпуск, потребление / В.А. Гузь, В.И. Жарко, А.А. Кабанов // Цемент. – 2014. – №1. – С. 22-26.
29. Дворкин, Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2013. – 544 с.
30. Денисов, Д.Ю. Получение композиционных теплоизоляционных материалов из жидкого стекла, модифицированного хлоридом натрия / Д.Ю. Денисов, В.З. Абдрахимов, И.В. Ковков, В.А. Куликов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 4-5. – С. 58-63.

31. Домокеев, А.Г. Строительные материалы / А.Г. Домокеев. – М.: Высшая школа, 1989. – 495 с.
32. Ещенко, Л.С. Исследование процесса и продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло - фосфорная кислота / Л.С. Ещенко, Г.М. Жук, А.И. Сумич // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Т. 1. – № 3. – С. 56-59.
33. Жуковский, С.С. Современные процессы изготовления стержней в литейном производстве России / С.С. Жуковский // Литейщик России. – 2011. – № 9. – С. 20-27.
34. Зейфман, М.И. Изготовление силикатного кирпича и силикатных ячеистых материалов / М.И. Зейфман. – М.: Стройиздат, 1990. – 184 с.
35. Иванов, М.Ю. Особенности формирования структуры и свойств модифицированной жидкостекольной композиции / М.Ю. Иванов // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 3 (19). – С. 156-163.
36. Иванов, Н. К. Энергосберегающая технология получения жидкого стекла и теплоизоляционных материалов из диатомитов и опоков месторождений Тюменской и Свердловской областей / Н.К. Иванов, С. С. Радаев, С. М. Шорохов // Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. – 1997. – С. 3.
37. Илларионов, И.Е. Жидкостекольные смеси, отверждаемые продувкой углекислым газом / И.Е. Илларионов, Н.В. Петрова // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2011. – № 2. – С. 208.
38. Илюхин, В.В. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев, В.С. Бакшутков. – М.: Наука, 1979. – 184 с.
39. Исакулов, Б.Р. Исследование свойств шлакощелочных вяжущих / Б.Р. Исакулов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 6. – С. 177-180.

40. Калашников, В.И. Высокогидрофобные строительные материалы на минеральных вяжущих / В.И. Калашников, М.Н. Мороз, В.А. Худяков, П.Г. Василик // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 81-83.
41. Калинин, В.Т. Изучение взаимодействия компонентов сварочных материалов с жидким стеклом / В.Т. Калинин, А.И. Николаев, В.В. Рыбин, Ю.Д. Брусницын, В.А. Малышевский, В.Б. Петров // Вопросы материаловедения. – 2008. – № 3. – С. 31-40.
42. Кетов, П.А. Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стекол при утилизации стеклобоя / П.А. Кетов, С.И. Пузанов, В.С. Корзанов // Строительные материалы. – 2007. – №5. – С. 66-67.
43. Козлова, В.К. Продукты гидратации кальцево-силикатных фаз цемента и смешанных вяжущих веществ: монография / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, Ю.А. Ильевский; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – 183 с.
44. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб: Стройиздат, 1996. – 216 с..
45. Коробков, А.М. Применение золь-гель технологии для получения ультра- и нанодисперсных композиций на основе жидкого натриевого стекла / А.М. Коробков, А.В. Беляков, А.А. Хайруллина, Л.А. Кипрова, Р.А. Ильясов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 17. – С. 83-85.
46. Королёв, В.А. Материалы на основе оксидов металлов и жидкого стекла для хранения или изоляции РАО. I. Прочностные характеристики / В.А. Королёв, Ю.Н. Мищенко, Г.Н. Пузакова, Н.И. Тихонова, О.В. Шмидт // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. – № 2. – С. 19-23.
47. Королев, Е.В. Модель структуры жидкостекольных композиционных материалов специального назначения / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 14-19.

48. Коротаев, Э.И. Производство строительных материалов из древесных отходов / Э.И. Коротаев, В.И. Симонов. – Москва: Лесная промышленность, 1972. – 144 с.
49. Кржеминский, С. А. Автоклавная обработка силикатных изделий. / С. А. Кржеминский, Н.К. Судина, Л.А. Кройчук, В.П. Варламов. – М.: Стройиздат, 1974. – 160 с.
50. Кривенко, П.В. Супербыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и бесклинкерные цементы / П.В. Кривенко, А.Р. Блажис, Г.С. Ростовская // Цемент. –1994. – № 4. – С.27-29.
51. Кудина, Е.Ф. Исследование процесса гелеобразования в системах жидкое стекло – акриламид / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович // Пластические массы. – 2012. – № 1. – С. 27-29.
52. Кудяков, А.И. Зернистые теплоизоляционные материалы на основе силикат-натриевых композиций с добавками продуктов сульфатно-целлюлозной переработки древесины / А.И. Кудяков, М.Ю. Иванов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 4. – С. 78-88.
53. Кузьменков, М.И. Промышленная технология гидратированных силикатных порошков из жидких стекол / М.И. Кузьменков, С.И. Масюк, А.М. Гречный, А.М. Козел // Строительные материалы. – 2013. – №10. – С. 26-29.
54. Куколев, Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов: учебник для вузов / Г.В. Куколев. – М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.
55. Лашина, В.В. Анализ экологических аспектов развития цементного производства в российской федерации / В.В. Лашина, А.И. Петрова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – № 3. – С. 390-393.
56. Лейченко, И.Я. Сверхлегкий минеральный гранулированный материал стеклопор / И.Я. Лейченко, А.П. Меркин, Е.С. Фирскин, Ю.П. Горлов // Строительные материалы. – 1976. – № 9. – С. 23-25.

57. Леушин, И.О. Новый способ изготовления высокотехнологичных литейных стержней на жидкостекольном связующем / И.О. Леушин, К.А. Маслов, А.Ю. Субботин, Д.Г. Чистяков // Черные металлы. – 2010. – № 12. – С. 18-20.
58. Леушин, И.О. Теоретические аспекты некоторых методов повышения технологичности жидкостекольных стержневых смесей, отверждаемых по CO_2 -процессу / И.О. Леушин, К.А. Маслов, А.Ю. Субботин // Литейщик России. – 2010. – № 6. – С. 36-38.
59. Либау, Ф. Структурная химия силикатов / Ф. Либау. – М.: Мир, 1988. – 416 с.
60. Логанина, В.И. Получение наполнителей для известковых составов с применением технологии низкотемпературного синтеза / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Вестник ВГАСУ. – 2011. – № 2. – С. 68-72.
61. Лотов, В.А. Защитные и ремонтные составы на основе шлакощелочных вяжущих для бетона / В.А. Лотов, В.А. Кутугин, Е.А. Сударев, Н.А. Митина, В.В. Ревенко // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т.18. – № 3. – С. 2-4.
62. Лотов, В.А. Использование водных растворов жидкого стекла при тушении пожаров / В.А. Лотов // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 32-34.
63. Лотов, В.А. Использование метода АВГ для изучения продуктов гидратации вяжущих материалов / В.А. Лотов, Я.А. Белихмаер, В.П. Игнатов, Ю.В. Пасечников. VIII Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии цемента. – М.: НИИ Цемент. – 1991.
64. Лотов, В.А. Использование термической поризации смесей при получении плит из вспученного вермикулита / В.А. Лотов, В.А. Кутугин // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 89-91.
65. Лотов, В.А. Капиллярная пропитка и прочность цементного камня. / В.А. Лотов, Ю.В. Пасечников. VIII Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии цемента. – М.: НИИ Цемент. – 1991.
66. Лотов, В.А. Механизм твердения модифицированного жидкостекольного 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.

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

68. Лотов, В.А. Тепловыделение в системе цемент-вода при гидратации и твердении / В.А. Лотов, Е.А. Сударев, Ю.А. Иванов // Строительные материалы. – 2011. – №11. – С.35-37.

69. Лотов, В.А. Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла / В.А. Лотов, В.А. Кутугин, В.В. Ревенко // Стекло и керамика. – 2009. – № 11. – С. 19-22.

70. Лотов, В.А. Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения цемента / В.А. Лотов // Техника и технология силикатов. – 2014. – Т.21. – № 2. – С. 23-26.

71. Лохова, Н.А. Легкий заполнитель на основе модифицированного жидкого стекла и дисперсных отходов металлургии и теплоэнергетики / Н.А. Лохова, Н.В. Боева // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – № 1. – С. 139-143.

72. Лугинина, И.Г. Гидратация цемента при добавках силиката и фосфата натрия / И.Г. Лугинина, М.А. Путренко // Цемент. – 1987. – № 1. – С. 16-17.

73. Макаренко, С.В. Исследование физико-химических свойств зол ТЭЦ-9 и новой иркутской ТЭЦ для применения в золощелочных вяжущих / С.В. Макаренко, Н.П. Коновалов // Строительные материалы. – 2011. – № 6. – С. 60-62.

74. Мелконян, Р.Г. Технология получения калиевого и натриевого жидких стекол путем гидротермально-щелочной переработки аморфных горных пород / Р.Г. Мелконян // Техника и технология силикатов. – 2012. – Т.19. – №4. – С. 20-26.

75. Михайленко, Н.Ю. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекольных композитов строительного назначения / Н.Ю. Михайленко, Н.Н. Клименко // Стекло и керамика. – 2013. – №5. – С. 11-17.

76. Михаличенко, Н.Ю. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Часть 1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов / Н.Ю.Михаличенко, Н.Н. Клименко, П.Д. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 4. – С. 25–28.
77. Михаличенко, Н.Ю. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Часть 2. Типы и виды строительных материалов на основе жидкого стекла и перспективы их развития / Н.Ю. Михаличенко, Н.Н. Клименко, П.Д. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 5. – С. 2–10.
78. Мурсалова, М.А. Гелеобразующие составы для ограничения водопритока в скважинах / М.А. Мурсалова, М.Ф. Асадов // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2011. – № 1. – С. 55-57.
79. Набиев, А.Т. Экспериментальное исследование взаимодействия сульфата кадмия с жидким стеклом в водных растворах / А.Т. Набиев, Р.Д. Асадуллина, А.А. Гашникова, К.Р. Хаматъярова, С.В. Пестриков // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т.16. – № 4. – С. 25-31.
80. Нажарова, Л.Н. Получение микрочастиц «белой сажи» из кислых зол / Л.Н. Нажарова, Д.И. Галимбекова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 284-287.
81. Нечаева, Е.Ю. Модификация свойств строительного гипса / Е.Ю. Нечаева, Р.А. Тугушев, В.М. Уруев // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2009. – № 1-2. – С. 107-113.
82. Нигматуллин, Э.Н. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликатов натрия при действии кислот / Э.Н. Нигматуллин, Х.И. Акчурин, Л.Е. Ленченкова // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 3. – С. 375-383.
83. Никитин, А.И. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения / А.И. Никитин, Г.И. Стороженко, Л.К. Казанцева, В.И. Верещагин // Строительные материалы. – №8. – 2014. – С. 34-36.

84. Николаев, А.И. Взаимодействие компонентов электродных покрытий с жидким стеклом при нагревании / А.И. Николаев, С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, В.В. Семушин, Л.Ф. Кузьмич, Д.Л. Рогачев, Н.Л. Михайлова, Ю.Д. Брусницын, В.В. Рыбин // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 3 (59). – С. 397-403.
85. Пат. 1169259 А1 Россия. МПК В22С1/00. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / А.С. Сорокин, М.А. Майсурян, Е.Н. Гращенко, В.П. Трубченко Заявлено 28.12.1981. Опубликовано 27.01.1997.
86. Пат. 2007430 С1 Россия. МПК С09Д1/04. Силикатная краска / Л.Г. Матвеев, В.В. Лазарева, В.Г. Шкуро, А.И. Федотов. Заявлено 05.08.1991. Опубликовано 15.02.1994.
87. Пат. 2034810 С2 Россия. МПК С04В28/26, С09Д1/02, С04В26/04, С04В26/04, С04В14:28, С04В14:30, С04В24:12. Способ приготовления строительной силикатной краски / В.А. Игнатов, П.Б. Разговоров, С.М. Алексеев, Н.И. Пелевина, А.В. Моргунов, Е.К. Михальцов. Заявлено 16.06.1992. Опубликовано 10.05.1995.
88. Пат. 2041178 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ активации жидкого стекла / Г.С. Дудин, Ч.В. Усачева, А.К. Шубина. Заявлено 22.06.1993. Опубликовано 09.08.1995.
89. Пат. 2041900 С1 Россия. МПК С09Д1/04, С04В41/49. Силикатная краска / П.Б. Разговоров, В.А. Игнатов, С.М. Алексеев, В.К. Шубный, Ю.М. Черезов, Н.И. Пелевина. Заявлено 24.05.1993. Опубликовано 20.08.1995.
90. Пат. 2049299 С1 Россия. МПК F27D1/16. Смесь для изготовления защитной футеровки обжиговых печей периодического действия / В.Г. Баланов, А.Н. Митрущенко, В.В. Тузенков, Ю.В. Носков, В.В. Рязанцев. Заявлено 20.07.1992. Опубликовано 27.11.1995.
91. Пат. 2066336 С1 Россия. МПК С09Д1/02, В05Д1/34. Состав для получения защитного покрытия и способ получения защитного покрытия / Ю.Я. Полехин, Л.А. Попова, Г.П. Полехина, Т.А. Шутикова, И.И. Сыпин, В.В. Кордов, Л.Е.

Моторный, Е.Б. Эпштейн, А.И. Лебедев, С.Р. Краус. Заявлено 12.11.1991. Опубликовано 10.09.1996.

92. Пат. 2124485 С1 Россия. МПК С04В7/153. Вяжущее / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова. Заявлено 22.04.1996. Опубликовано 10.01.1999.

93. Пат. 2126776 С1 Россия. МПК С04В28/26, С04В111:20, С04В38/08. Сырьевая смесь для огнезащитных теплоизоляционных плит и способ их изготовления / В.О. Бржезанский, В.Ф. Молоков, Ю.Н. Павшенко. Заявлено 16.07.1998. Опубликовано 27.02.1999.

94. Пат. 2130911 С1 Россия. МПК С04В28/26, С04В28/26, С04В18:26, С04В18:10, С04В111:20. Способ изготовления арболита / В.А. Бабкин, С.Г. Дьячкова, Ю.К. Святкин, Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова, М.А. Семенов, И.В. Платинин. Заявлено 18.07.1997. Опубликовано 27.05.1999.

95. Пат. 2132817 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла гидротермальным методом / В.А. Лотов, В.И. Верещагин, В.И. Косинцев, Ю.В. Пасечников. Заявлено 17.02.1998. Опубликовано 10.07.1999.

96. Пат. 2133715 С1 Россия. МПК С04В12/04, С01В33/32, В01F1/00. Способ получения жидкого стекла и реактор для получения жидкого стекла / В.М. Бусыгин, Р.Г. Валеев, Л.Г. Гайсин, К.С. Галимов, Р.Я. Дебердеев, Ф.А. Закиров, Н.А. Мочалов, И.Х. Мухаметов, Ю.А. Поддубный, Т.Д. Тихонова, А.А. Федурин. Заявлено 29.05.1998. Опубликовано 27.07.1999.

97. Пат. 2135410 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / В.В. Шарова, Е.Н. Подвольская. Заявлено 23.03.1998. Опубликовано 27.08.1999.

98. Пат. 2138379 С1 Россия. МПК В23К35/365, В23К9/14. Покрытие электродов для ручной дуговой сварки / В.Н. Никифоров, Р.Д. Шефер, Е.В. Ашихмин, А.П. Волохов, М.М. Лозовский. Заявлено 22.10.1998. Опубликовано 27.09.1999.

99. Пат. 2139309 С1 Россия. МПК С09D109/08, С09D5/02, С09D1/04. Водно-дисперсионная краска / В.Л. Аброшиков, О.Ю. Никишин, Р.В. Соловьев, А.В. Тимин, О.А. Тимин. Заявлено 05.09.1996. Опубликовано 10.10.1999.

100. Пат. 2148464 С1 Россия. МПК В22С1/02. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / В.Г. Гурлев, В.А. Смолко, Ю.С. Дворяшина, Б.Н. Виноградов, В.В. Пакулев. Заявлено 21.06.1999. Опубликовано 10.05.2000.
101. Пат. 2148553 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / Н.А. Дубинин, С.В. Дигонский, Е.Д. Кравцов, В.В. Тен. Заявлено 25.05.1998. Опубликовано 10.05.2000.
102. Пат. 2150439 С1 Россия. МПК С04В12/04, С04В7/32. Вяжущее / Н.Г. Чумаченко, В.В. Тюрников, Д.В. Кириллов. Заявлено 22.02.1999. Опубликовано 10.06.2000.
103. Пат. 2160753 С2 Россия. МПК С09Д1/04, С04В28/26. Композиционная силикатная краска / П.Б. Разговоров, В.А. Игнатов, С.М. Алексеев, О.М. Месник, Т.А. Крылова, Н.И. Пелевина. Заявлено 29.02.1996. Опубликовано 20.12.2000.
104. Пат. 2167021 С2 Россия. МПК В22С1/00. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / В.В. Спасский, В.А. Дурнев, Н.В. Кистенева, Ю.Д. Пальченков, Р.Н. Горелов. Заявлено 17.06.1997. Опубликовано 10.06.1999.
105. Пат. 2171221 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения высококомодульного жидкого стекла / Т.Н. Радина, М.А. Калинина. Заявлено 20.03.2000. Опубликовано 27.07.2001.
106. Пат. 2171223 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / В.В. Шарова, А.А. Шихалеева, Е.Н. Подвольская. Заявлено 16.12.1999. Опубликовано 27.07.2001.
107. Пат. 2187457 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.Е. Лапин, Е.П. Ушакова, Н.З. Ляхов, В.В. Карпан, О.А. Эунап. Заявлено 20.04.2001. Опубликовано 20.08.2002.
108. Пат. 2188155 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ изготовления жидкого стекла / В.И. Гернер, В.В. Обрезков, С.А. Никифоров, И.М. Магидсон, А.П. Никифоров, А.М. Сунчаков. Заявлено 24.05.2001. Опубликовано 27.08.2002.
109. Пат. 2189941 С2 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / В.А. Сырых, Г.И. Залдат. Заявлено 10.03.2000. Опубликовано 27.09.2002.

110. Пат. 2194011 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / А.А. Вишневский, А.А. Вишневский, А.Н. Балин. Заявлено 21.03.2001. Опубликовано 10.12.2002.
111. Пат. 2199502 С2 Россия. МПК С04В28/26. Клеевая композиция для строительных изделий / В.А. Рахманов, Г.В. Топильский, Л.Н. Фролова. Заявлено 1.05.2000. Опубликовано 27.02.2003.
112. Пат. 2206536 С1 Россия. МПК С04В28/26, С04В111:20. Способ изготовления строительных изделий / П.В. Рыков, А.Н. Кондратенко. Заявлено 14.06.2002. Опубликовано 20.06.2003.
113. Пат. 2207321 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ получения жидкого стекла / М.Ф. Гнатенко, А.В. Булат, Е.П. Кузнецов. Заявлено 30.10.2001. Опубликовано 27.06.2003.
114. Пат. 2211196 С2 Россия. МПК С04В14/24, С04В38/00. Композиция для производства пористого заполнителя / А.Ю. Жигулина, С.А. Мизюряев. Заявлено 02.11.2000. Опубликовано 27.08.2003.
115. Пат. 2230102 С1 Россия. МПК С11Д1/83, С11Д3/39, С11Д3/386, С11Д3/20, С11Д3/04. Синтетическое моющее средство для стирки белья / В.М. Титов, А.В. Воронин, А.Т. Гареев, А.А. Шатов, Л.И. Кабешова, Л.А. Китаева, В.А. Антипов, И.К. Файзуллин. Заявлено 12.05.2003. Опубликовано 10.06.2004.
116. Пат. 2235697 С2 Россия. МПК С04В28/26. Жидкостекольная композиция / Ю.Г. Иващенко, Р.В. Фомин. Заявлено 19.11.2002. Опубликовано 10.09.2004.
117. Пат. 2237631 С2 Россия. МПК С04В12/04, С04В7/28. Вяжущее / В.В. Русина, Е.Н. Подвольская, А.А. Шихалеева, И.В. Журавлева. Заявлено 26.12.2002. Опубликовано 10.10.2004.
118. Пат. 2237634 С2 Россия. МПК С04В12/04, С04В7/28. Вяжущее / В.В. Русина, Е.Н. Подвольская, Е.О. Богданова, Е.А. Мошкина. Заявлено 22.01.2003. Опубликовано 10.10.2004.
119. Пат. 2259392 С1 Россия. МПК С11Д1/02, С11Д1/83, С11Д3/04, С11Д3/20, С11Д3/28. Синтетическое моющее средство / В.М. Титов, А.В. Воронин, А.А.

Шатов, А.Т. Гареев, В.А. Краснов, В.А. Антипов. Заявлено 29.12.2003. Опубликовано 27.08.2005.

120. Пат. 2285681 С2 Россия. МПК С04В28/26, С04В111/20. Силикатная смесь / В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов, Е.В. Завалишин, А.Д. Богатов, Е.А. Морозов, О.Н. Смирнова, А.М. Асташов. Заявлено 03.02.2003. Опубликовано 10.08.2004.

121. Пат. 2304565 С1 Россия. МПК С04В28/26, В28В1/52, С04В35/80. Связующее для теплоизоляционных волокнистых изделий / Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский. Заявлено 13.01.2006. Опубликовано 20.08.2007.

122. Пат. 2325362 С1 Россия. МПК С04В7/32, С04В12/04. Вяжущее / Ю.А. Щепочкина. Заявлено 25.12.2006. Опубликовано 27.05.2008.

123. Пат. 2336996 С1 Россия. МПК В27N3/02, С08L97/02. Способ изготовления древесно-стружечных плит и состав для его реализации / Р.Я. Казаков, Т.В. Захарова, Н.А. Пешков. Заявлено 28.02.2007. Опубликовано 27.10.2008.

124. Пат. 2337896 С1 Россия. МПК С04В40/00, С04В28/26, С04В18/26. Способ изготовления арболита / В.В. Русина, Н.Ю. Тарасова. Заявлено 03.04.2007. Опубликовано 10.11.2008.

125. Пат. 2346906 С1 Россия. МПК С04В28/26, С04В111/40. Состав и способ получения пеносиликатного материала / Л.П. Борило, А.В. Заболотская, В.И. Верещагин. Заявлено 02.05.2007. Опубликовано 20.02.2009.

126. Пат. 2354684 С1 Россия. МПК С11D1/83. Синтетическое моющее средство "Биолан" / И.Б. Богуславский. Заявлено 13.08.2007. Опубликовано 10.05.2009.

127. Пат. 2354685 С2 Россия. МПК С11D1/83, С11D3/04, С11D3/36, С11D3/37, С11D3/386, С11D3/395. Синтетическое моющее средство "АОС" / И.Б. Богуславский. Заявлено 23.05.2007. Опубликовано 10.05.2009.

128. Пат. 2360876 С1 Россия. МПК С04В12/04, С09J1/02. Клеевая композиция / Л.Б. Сватовская, Л.Л. Масленникова, А.М. Кривокульская, Н.А. Бабак, А.Е. Иванов. Заявлено 20.02.2008. Опубликовано 10.07.2009.

129. Пат. 2368569 С1 Россия. МПК С01В33/32. Способ производства жидкого стекла / В.В. Юрасов, Т.Ш. Сильченко, Н.А. Кидалов, С.В. Кузьмин, Н.А.

Осипова, В.И. Лысак, В.З. Юрасов. Заявлено 16.06.2008. Опубликовано 27.09.2009.

130. Пат. 2397040 С2 Россия. МПК В22D1/00, С21В7/14. Способ изготовления желоба для транспортировки жидкого алюминия и его сплавов / Н.В. Евсеев, Г.В. Теляков, В.Н. Евсеев. Заявлено 08.09.2008. Опубликовано 20.08.2010.

131. Пат. 2402500 С2 Россия. МПК С04В26/00. Шпатлевка / В.И. Логанина, Н.А. Петухова, С.Н. Кислицына. Заявлено 09.04.2007. Опубликовано 27.10.2010.

132. Пат. 2408451 С1 Россия. МПК В23К35/365. Электрод для сварки жаропрочных сплавов / А.С. Орыщенко, В.Н. Слепнёв, С.П. Удовиков, О.Г. Попов. Заявлено 19.10.2009. Опубликовано 10.01.2011.

133. Пат. 2409531 С1 Россия. МПК С04В28/18, С04В111/20. Способ приготовления смеси для силикатного кирпича и силикатный кирпич / А.М. Гридчин, В.В. Строкова, А.В. Мосьпан, Р.В. Лесовик, В.М. Воронцов. Заявлено 03.08.2009. Опубликовано 20.01.2011.

134. Пат. 2422499 С1 Россия. МПК С11D1/66, С11D3/48, С11D3/20, С11D3/04. Моющее средство / С.В. Новгородцев. Заявлено 19.02.2010. Опубликовано 27.06.2011.

135. Пат. 2439024 С1 Россия. МПК С04В28/26, С04В111/40. Состав смеси для получения теплоизоляционного материала / В.А. Лотов, В.А. Кутугин, Н.А. Митина. Заявлено 30.04.2010. Опубликовано 10.01.2012.

136. Пат. 2458025 С1 Россия. МПК С04В38/10, С04В40/00. Способ изготовления теплоизоляционного материала / О.А. Голубчиков, С.В. Кашевский, Б.Н. Щибров. Заявлено 10.03.2011. Опубликовано 10.08.2012.

137. Пат. 2471734 С2 Россия. МПК С04В12/04, С04В7/28. Вяжущее / В.В. Русина, О.Ю. Шипунова, М.В. Корина, А.В. Петрова, Е.В. Корда, С.А. Львова. Заявлено 1.04.2011. Опубликовано 10.01.2013.

138. Пат. 2475714 С2 Россия. МПК G01K17/08. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения / Ю.А. Иванов, В.А. Лотов. Заявлено 22.09.2010. Опубликовано 20.02.2013.

139. Пат. 2551610 С1 Россия. МПК С04В12/04. Органоминеральное вяжущее / В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин. Заявлено 12.05.2014. Опубликовано 27.05.2015.
140. Петраков, Б.Н. / Б.Н. Петраков, А.В. Лопаткин // Цемент. – 1993. – № 9. – С. 38-39.
141. Погорелов, С.А. Эффективные строительные материалы и изделия на основе гипсовых вяжущих веществ / С.А. Погорелов. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. – 202 с.
142. Пономарев, И.Г. Российский рынок силикатного кирпича / И.Г. Пономарев // Строительные материалы. – 2009. – №9. – С. 4-11.
143. Ратинов, В.Б. Механизм действия добавок – ускорителей твердения бетона. – В кн.: Труды международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций / В.Б. Ратинов, Т.Н. Розенберг, И.А. Смирнова. – М., 1968. – С. 107-111.
144. Рояк, С.И. Специальные цементы / С.И. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1969. – 279 с.
145. Рудковский, Д.И. Исследование факторов, влияющих на процессы гелеобразования растворов для одностадийного ЭХЗ / Д.И. Рудковский, С.М. Простов, А.В. Покатилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. – № 5. – С. 18-22.
146. Русина, В.В. Жаростойкие бетоны с использованием техногенного сырья / В.В. Русина // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 12-15.
147. Русина, В.В. Жидкое стекло из микрокремнезема / В.В. Русина // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2004. – № 9. – С. 122-125.
148. Русина, В.В. Золошлакощелочные вяжущие на основе жидкого стекла из примесесодержащего микрокремнезема / В.В. Русина // Строительные материалы. – 2011. – № 11. – С. 25-29.
149. Семенов, А.А. Состояние российского рынка силикатных стеновых материалов / А.А. Семенов // Строительные материалы. – 2013. – №12. – С. 9-11.

150. Семченко, Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г.Д. Семченко. – Харьков, 1997. – 144 с.
151. Сударев, Е.А. Интенсификация процессов гидратации и твердения цемента при механохимической и химической активации. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Сударев Евгений Александрович. – Томск, 2012. – 192 с.
152. Сычев, М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.
153. Тамазов, М.В. К вопросу синтеза шлакощелочного вяжущего на основе саморассыпающегося сталеплавильного шлака / М.В. Тамазов, И.Г. Довженко, А.М. Кондюрин, В.В. Верещака, Н.А. Тамазова // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С. 127-130.
154. Тейлор, Х.Ф.У. Гидросиликаты кальция. В кн. Химия цементов п/р Х.Ф.У. Тейлора / Х.Ф.У. Тейлор. – М.: Стройиздат, 1969. – 502 с.
155. Тейлор, Х.Ф.У. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента // Шестой международный конгресс по химии цемента. Том 1. / Х.Ф.У. Тейлор. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 19–24.
156. Тейлор, Х.Ф.У. Химия цемента / Х.Ф.У. Тейлор. – М.: Мир, 1966. – 560 с.
157. Тихомирова, И.Н. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов / И.Н. Тихомирова, Т.В. Скорина // Строительные материалы. – 2009. – № 12. – С. 72-74.
158. Тихомирова, И.Н. Модифицирование кварцево-жидкостекольных композиций органическими смолами / И.Н. Тихомирова, Т.В. Скорина // Стекло и керамика. – 2008. – № 10. – С. 50-52.
159. Тоуб, М. Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб. – М.: Мир, 1975. – 275 с.
160. Углова, Т.К. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла / Т.К. Углова, С.Н. Новоселова, О.С. Татаринцева // Строительные материалы. – 2010. – №11. – С. 44-46.
161. Усова, Н.Т. Водостойкие безавтоклавные силикатные строительные материалы на основе песка, жидкостекольных композиций и шламов водоочистки

- / Н.Т. Усова, В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 2 (39). – С. 276-284.
162. Усова, Н.Т. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки / Н.Т. Усова, В.А. Кутугин, В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – №3. – С. 36-39.
163. Усова, Н.Т. Композиционные строительные материалы на основе синтезированных гидросиликатов кальция и шламов водоочистки. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Усова Надежда Терентьевна. – Томск, 2012. – 123 с.
164. Фиговский, О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокompозиционных материалов / О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 29. – № 2. – С. 117.
165. Хабибулин, Ш.А. Использование жидкого стекла в качестве вяжущего материала при производстве строительных изделий / Ш.А. Хабибулин, В.А. Лотов В сборнике: Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014) Материалы Международной научной конференции молодых ученых. – Томск, 2014. – С. 211-219.
166. Хавкин, Л.М. Технология силикатного кирпича / Л.М. Хавкин. – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с.
167. Хлебников, В.Н. Закономерности гелеобразования в кислотных золях алюмосиликатов и силикатов / В.Н. Хлебников // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2009. – № 2. – С. 25-31.
168. Хрулев, В.М. Натрий-силикатный клей с органическим наполнителем для соединения блоков из легкого бетона / В.М. Хрулев, Г.Н. Шибеева, Н.А. Нелюбина // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 2. – С. 17-19.
169. Эйтель, В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Иностран. лит., 1962. – 1050 с.

170. Andersson, K. R. Polymerization and Colloid Formation in Silicate Solutions / K. R. Andersson, Dent Glasser L.S., D. N. Smith // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – Ch. 8. – P. 115-131.
171. Burciaga-Díaz O. Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag / O. Burciaga-Díaz, J.Escalante-García // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96. – Iss.12. – P. 3939–3948.
172. Christophliemk, P. Herstellung, Struktur und Chemie technisch wichtiger Alkalisilicate / P. Christophliemk // Glastechnische berichte. – 1985. – Iss. 85. – No. 11. – P. 308-314.
173. Coleman, N.J. 11 Å tobermorite from cement bypass dust and waste container glass: a feasibility study / N.J. Coleman, C.J. Trice, J.W. Nicholson // Int. J. Miner. Process. – 2009. – Vol. 93. – P. 73–78.
174. Coleman, N.J. Interactions of Cd (II) with waste-derived 11 Å tobermorites / N.J. Coleman // Separation and Purification Technology. – 2006. – Vol. 48. – P. 62–70.
175. Donald, W. Use of blast furnace slag cements as hardening agents for silicate – bounded moulding sands / W. Donald, D. Smith // The Brit Foundryman, 1968. – Vol. LXI. – Part 1. – P. 40-43.
176. Hong S. Fabrication of Spherical Silica Aerogel Granules from Water Glass by Ambient Pressure Drying // S. Hong, M. Yoon, H. Hwang // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – Iss.10. – P. 3198–3201.
177. Inoue S. Preparation and properties of elastic polyimide-silica composites using silanol sol from water glass / S. Inoue¹, K. Morita, K. Asai, H. Okamoto // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92. – Iss.4. – P. 2211–2219.
178. Kantro, D. Development of surface in the hydration of calcium silicates / D. Kantro, S. Brunauer, C. Weise. – The Journal of physical chemistry, 1962. – Vol. 66. – No.10. – P. 1804-1809.

179. Kirshner A. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials / A. Kirshner, H. Harmuth // *Ceramics – Silikáty*. – 2004. – Vol. 48. – Iss.3. – P. 117–120.
180. Kmita A. The influence of physical and chemical parameters of modified water glass on the strength of loose self-setting sands with water-glass / A. Kmita, B. Hutera // *Metallurgy and foundry engineering*. – 2012. – Vol. 38. – No.1. – P. 67–71.
181. Korolev E. V. Filled Binder for the Water-Glass Based Radiation-Protective Composites / E. V. Korolev, A. N. Grishina // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 746. – P. 281–284.
182. Kracek, F.C. The System Sodium Oxide-Silica / F.C. Kracek // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1930. – No.34. – P. 1583-1598.
183. Nicolas, K. Application of portland cement as hardening agents of or silicate – bounded moulding sands / K. Nicolas, D. Conacher // *Foundry Trade Journal*. – 1968. – Vol.124. – No. 2668. – P. 115-121.
184. Obata A. Hydroxyapatite Coatings Incorporating Silicon Ion Releasing System on Titanium Prepared Using Water Glass and Vaterite / A. Obata, T. Kasuga, J. R. Jones // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – Iss.7. – P. 2074–2079.
185. Palacios S. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste / M. Palacios, F. Puertas // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – Iss.10. – P. 3211–3221.
186. Reinik, J. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites / J. Reinik, I. Heinmaa, J.P. Mikkola, U. Kirso // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – P. 669–676.
187. Shen L. In situ polymerization and characterization of polyamide-6/silica nanocomposites derived from water glass / L. Shen, Q. Du, H. Wang, W. Zhong, Y. Yang // *Polymer International*. – 2004. – Vol. 53. – Iss.8. – P. 1153–1160.
188. Skala, M. Nahrada ferochrowovw strusky jako vytvrzovadla formovacich samotvrdnoucich smesi / M. Skala, P. Stepan, S. Mojzisek // *Slevarenstvi*. – 1971. – 19. – No.5, – P. 189-192.

189. Stachowicz A. Effect of hardening methods of moulding sands with water glass on structure of bonding bridges / M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak, K. Haimann // Archives of foundry engineering. – 2010. – Vol. 10. – Iss.3. – P. 123–128.
190. Tenkayala S. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/water glass (SiO_2) nano-hybrids via sol-gel process / S. Tenkayala, M. S. Subha, V. Gorla, Y. Ha Kim, C. Kashayi, V. Chalapati // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 117. – Iss.6. – P. 3533–3538.
191. Vail, J. G. Soluble Silicates / J. G. Vail. – New York, 1952. – V. 1, 2.
192. Wang J. An improved sodium silicate binder modified by ultra-fine powder materials / J. Wang, Z. Fan, H. Wang, X. Dong, N. Huang // China foundry. – 2007. – Vol. 4. – No.1. – P. 26–30.
193. Zellmann H. Chemically modified water-glass binders for acid-resistant mortars / H. Zellmann, Ch. Kaps // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89. – Iss.4. – P. 1369–1372.
194. Zhu D. Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins / D. Zhu, K. Plucknett // Advances in Ceramic Coatings and Ceramic-Metal Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2008. – Vol. 26. – No.3. – P. 407–413.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ООО «СибЭкоВер»
 _____ Стрикалов А.А.
 «16» августа 2015 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы

Комиссия в составе представителей ООО «СибЭкоВер» директора Стрикалова А.А. и инженера Аристова С.В. подтверждает, что на основе разработанных аспирантом Хабибулиным Ш.А. составов и технологии наработаны опытно-промышленные партии плит вермикулитовых теплоизоляционных.

Компонентный состав пресс-порошка, мас. %:

Жидкое стекло ($M=2,85$; $\rho=1470 \text{ кг/м}^3$)	55,340
Этилсиликат-40	1,195
Портландцемент (ЦЕМ-I-42,5)	4,165
Вермикулит вспученный ($\rho_{\text{кж}}=125 \text{ кг/м}^3$)	39,300

Технология изготовления плит включает следующие основные стадии: приготовление пресс-порошка, дозирование пресс-порошка в формы, полусухое прессование, садка полуфабрикатов на сушильные вагонетки, сушка плит в туннельном сушиле, выбраковка и упаковка готовых изделий.

Свойства полученных изделий:

Линейные размеры (д×ш×в), мм	500±3×500±3×50±1
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{кж}}$	350±50 кг/м ³
Максимальная температура применения	800 °С

Изготовлено 3200 (три тысячи двести) плит (40 м^3), продукция отправлена заказчику в г. Гусь-Хрустальный для кладки внутренних слоев футеровки стекловаренных печей.

Директор ООО «СибЭкоВер»


Стрикалов А.А.

Инженер ООО «СибЭкоВер»


Аристов С.В.

