

УДК 691.316

О ВЛИЯНИИ ОСНОВНОСТИ И ПОРИСТОСТИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рахимбаев Ш.М., Кафтаева М.В., Курбатов В.Л., Комарова Н.Д., Теличко А.В.

*ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: kaftaeva61@yandex.ru*

Показано, что прочность гидросиликатов кальция низкой основности более полого зависит от пористости, чем двухосновных группы гиллебрандита, поэтому прочность первых выше в области высоких В/Ц, а вторых – очень низких. Рассмотрены причины и перспективы практического использования этого явления. Исследовано влияние состава гидросиликатов и пористости камня на его прочность без ввода модификаторов и при добавлении 0,2% декстрина. Показана возможность получения высокопрочного камня со связующим из $C_2SH(A)$ и портландита. Приведены электронные микрофотографии различных типов структуры, которые наблюдаются в газосиликатных изделиях заводского изготовления, при этом установлено, что преобладают три типа структур: глобулярная, конденсационно-кристаллизационная и сетчатая. Показано, что количественное соотношение между структурами меняется в зависимости от состава сырьевой смеси, режима и продолжительности автоклавной обработки. От этого же зависят основные физико-механические характеристики газосиликата.

Ключевые слова: гидросиликаты кальция, основность, пористость, декстрин, портландит, тоберморит

ON THE IMPACT OF BASICITY AND POROSITY ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF SILICATE MATERIALS

Rakhimbaev S.M., Kaftaeva M.V., Kurbatov V.L., Komarova N.D., Teličko A.V.

*Belgorod State Technological University named after V. Shukhov,
Belgorod, e-mail: kaftaeva61@yandex.ru*

The paper shows that the strength – porosity relationship curve of calcium silicate hydrates is more sloping than the same one of dibasic groups of hillebrandite, so the strength of the former is greater in the high W/C whereas the strength of the latter is greater in the low W/C. The authors examine this phenomenon reasons and prospects for its practical use. The attention is also paid to the influence of the hydrosilicate composition and the porosity of the stone on its strength without entering modifiers and adding 0.2% dextrin. It's possible to obtain high-strength stone with a binder of $C_2SH(A)$ and portlandite. Electronic microphotos of various types of structure which are observed in gas-silicate products of factory production are provided, is thus established that three types of structures prevail: globulyarny, condensation and crystallizational and mesh. It is shown that the quantitative ratio between structures changes depending on composition of raw mix, a mode and duration of autoclave processing. From same the main physicommechanical characteristics of gas-silicate depend.

Keywords: calcium silicate hydrates, basicity, porosity, dextrin, portlandite, tobermorite

Газобетонные теплоизоляционные изделия все шире применяются в строительном комплексе Российской Федерации. Однако теоретические аспекты оптимизации их состава и технологии производства пока исследованы недостаточно. Данная работа посвящена этим вопросам.

Прежде всего рассмотрим обоснование состава и термодинамических условий тепловой обработки известково-песчаных, в том числе газосиликатных материалов.

Почему оптимальным считается соотношение извести и песка, равное 1:1?

Рассмотрение зависимости прочности камня от объемного содержания гидросиликатной связки в нем показывает, что при соотношении $CaO:SiO_2 = 1$ она в 1,5 – 2 раза выше, чем при $C/S = 2$.

В первом случае носителем прочности являются низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой ($Ca_3[Si_6O_{18}H] \cdot nH_2O$) группы (0,8 – 1,2) $CaO:SiO_2$ (0,5 – 1) H_2O или ксонотлит ($Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$), а во втором – двухосновные гидросиликаты

кальция группы гиллебрандита ($Ca_6[Si_3O_9](OH)_6 - 2 CaO:SiO_2 \cdot (0,3 - 1) H_2O$ [6]). Но это явление характерно лишь для силикатных материалов без модифицирующих добавок.

Е.Е. Сегаловой [2] показано, что носителями прочности цементного камня являются два основных вида связей между гидратными частицами: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. Первые образуются между наноразмерными (коллоидными) частицами благодаря прослойкам молекул воды между ними, которые выполняют функции своеобразного клея. При этом основную роль играют дальнедействующие водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса между молекулами воды при участии поверхностных сил гидратных частиц. Такие связи в основном возникают в гелеобразных и слабозакристаллизованных низкоосновных гидросиликатах кальция, которые отличаются очень малой растворимостью, особенно по CaO (до 0,1–0,3 г/л при 25°C).

Двухосновные гидросиликаты кальция $C_2SH(A)$, $C_2SH(B)$ устойчивы лишь

в насыщенных растворах гидроксида кальция [2, 3]. Они имеют повышенную равновесную растворимость в поровой жидкости вяжущих систем и образуют более закристаллизованные волокнистые и пластинчатые микрокристаллы, которые, срастаясь и переплетаясь, образуют структуру твердения. Связи, которые возникают между этими частицами при их срастании, называются кристаллизационными. Несросшиеся частицы, переплетаясь между собой как шерстинки в войлоке, образуют конденсационную структуру. Понятно, что кристаллизационные и конденсационные связи действуют только на очень малых расстояниях.

Из изложенного следует вывод, что низкоосновные вяжущие образуют более прочный камень, чем высокоосновные в пористых системах, а высокоосновные – в сильноуплотненных.

Обработанные нами результаты многочисленных экспериментальных исследований различных авторов, в том числе [3–5] показали, что принципиально они могут быть представлены графиками, приведенными на рис. 1. И это подтверждает наш прогноз.

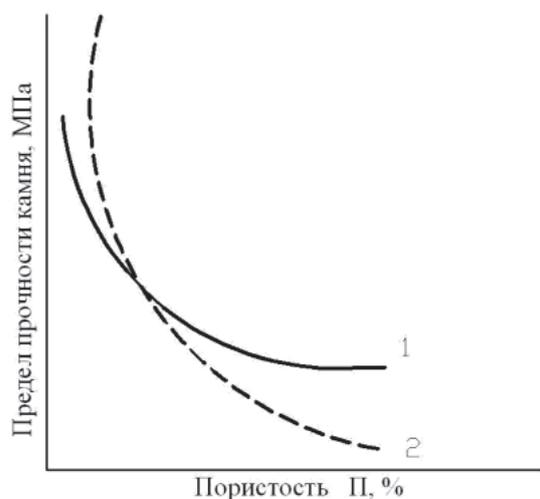


Рис. 1. Графики зависимости прочности газосиликатного камня от его пористости:
1 – низкоосновные гидросиликаты кальция;
2 – высокоосновные гидросиликаты

Экспериментальные данные, приведенные в работе [1], показали, что если гранулированные доменные шлаки активизировать известью, то полученное вяжущее дает более прочный камень при пластическом формовании изделий из него. Шлаковое вяжущее, активированное жидким стеклом, лучше использовать при литейной технологии производства изделий. В первых основность гидросиликатного связующего выше, чем во вторых.

Таким образом, экспериментальные данные по зависимости прочностных показателей шлакового камня от способа активации шлака и технологии формования изделий также подтверждают изложенные выше соображения об особенностях физико-механических свойств камня с различным типом связей между частицами связующего.

Как видно из рис. 1, в правой части графика при повышенной основности вяжущего с высокой пористостью прочность ниже, чем у камня на малоосновном силикатном связующем. В области низкой пористости, в левой части графика, наблюдается обратное явление.

Из изложенного следует вывод, что если обеспечить плотнейшую упаковку частиц из высокоосновного вяжущего, можно резко повысить прочность камня из него.

Для проверки этого предположения мы приготовили две смеси с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:1$, $\text{В}/\text{Ц} = 0,4$ без добавок и то же с добавкой 0,2% пластификатора декстрина и $\text{В}/\text{Ц} = 0,4$. Обе смеси были запарены в автоклаве при температуре 130–150°C в течение 24 часов.

Результаты испытаний камня:

- 1) $R_{\text{сж}} = 18$ МПа, $R_{\text{изг}} = 4,7$ МПа;
- 2) $R_{\text{сж}} = 45$ МПа, $R_{\text{изг}} = 23$ МПа.

Обращает на себя внимание необычайно высокое отношение прочности камня из высокоосновного связующего при изгибе к прочности при сжатии. При этом камень с добавкой декстрина отличался повышенной ударостойкостью и вязкостью разрушения, что согласуется со сказанным выше. Фазовый анализ показал, что он у обоих составов абсолютно идентичен и представлен $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Электронно-микроскопические исследования показали, что камень с добавкой декстрина состоит из плотно упакованных параллельно продольной оси призматических кристаллов $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и пластинок портландита.

Камень без добавки декстрина имел менее регулярную и более пористую структуру. Эти данные свидетельствуют о том, что основную роль в формировании свойств камня играет характер контактов между частицами и поровая структура камня, которые не имеют однозначной связи с составом гидратных фаз.

Изложенное показывает перспективы получения плотных высокопрочных силикатных материалов с повышенной основностью, которые отличаются высокой атмосферостойкостью.

Авторами установлено, что в известково-песчаных изделиях автоклавного твердения наблюдаются все виды структур, указанных Сегаловой в [2], о чем свидетельствуют рис. 2–4.

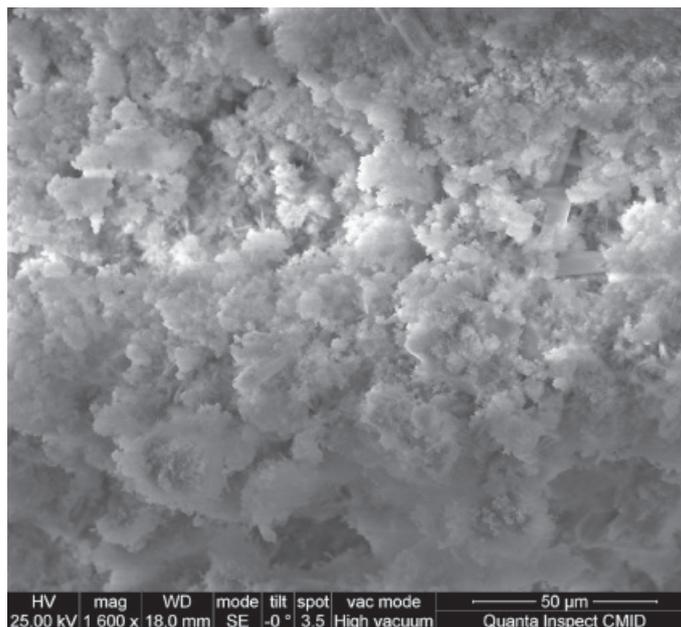


Рис. 2. Участок глобулярной структуры межпоровой перегородки газосиликата

На рис. 2 видны глобулы аморфных округлых частиц гидросиликатной связки, между которыми изредка просматриваются игольчатые продукты их кристаллизации. Данная структура характеризуется наличием крупных пор между глобулами и ограни-

ченным числом коагуляционных контактов, а также межмолекулярных связей между частицами, что, очевидно, предопределяет невысокие физико-механические характеристики таких участков межпоровых перегородок газосиликатов.

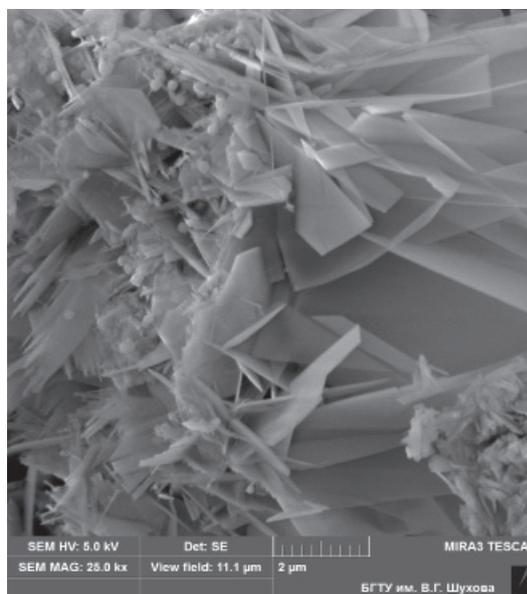
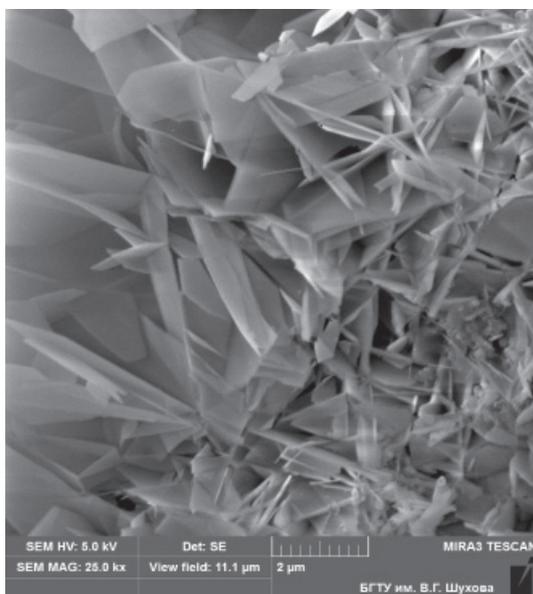


Рис. 3. Участки конденсационно-кристаллизационной структуры

На рис. 3 изображена конденсационно-кристаллизационная структура, состоящая из игольчатых и пластинчатых кристаллов тоберморита 11,3. На отдельных участках имеются достаточно протяженные кристаллизационные связи между пластинами гидратной фазы,

но чаще встречаются точечные межзатомные и фрикционные кристаллические контакты и конденсационные связи, обусловленные переплетением игл и пластинчатых частиц. Такая структура, по-видимому, более предпочтительна, но недостаточно совершенна.

На рис. 4 показана сетчатая структура кристаллов с преобладанием кристаллических связей между хорошо сформированными мелкими пластинчатыми частицами гидросиликатов кальция.

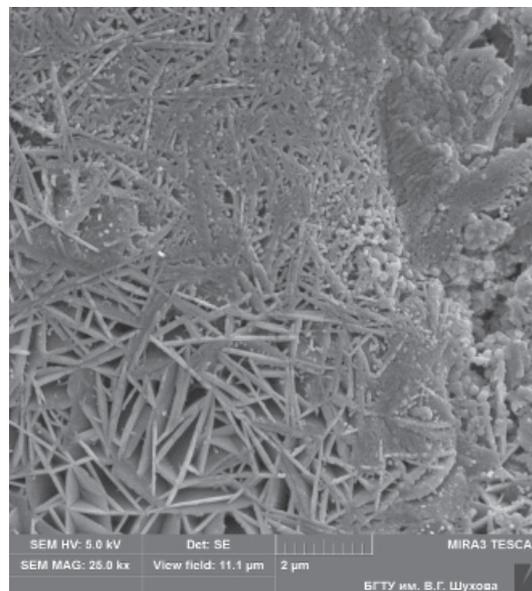


Рис. 4. Участок сетчатой структуры газосиликата

Количественное соотношение между структурами меняется в зависимости от состава сырьевой смеси, режима и продолжительности автоклавной обработки. Согласно нашим наблюдениям имеет место переход глобулярной к сетчатой и далее – к крупнокристаллической беспорядочной структуре, т.е. в порядке от рис. 2 → 4 → 3.

Структурные превращения в указанном порядке усиливаются при увеличении реакционной способности сырьевых материалов, их удельной поверхности. Этому способствует также ввод в систему доменных гранулированных шлаков и некоторых электролитов, например, гипса.

Из изложенного следует также, что чрезмерная продолжительность автоклавной обработки газосиликатных материалов нецелесообразна. В зависимости от указанных выше факторов оптимальная продолжительность автоклавной обработки должна подбираться индивидуально.

Список литературы

1. Малькова М.Ю. Разработка технологии строительных материалов из доменных шлаков / дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Моск. гос. ун-т путей сообщ. (МИИТ) МПС РФ Белгород, 2006. – 422 с.
2. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ – Уфа: Башкирское книжное издательство, 1990 – 216 с.
3. Рамачандран В.С., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
4. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. – М.: Знание. 1958.

Данная структура, очевидно, является наиболее совершенной и придает изделиям максимально достижимые в данных условиях физико-механические характеристики.

5. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах // Физико-химическая механика. Избранные труды. – М.: Наука. 1979. – 368 с.

6. Тейлор У. Химия цемента: пер. с англ. – М.: Мир, 1996 – 560 с.

References

1. Mal'kova M.Ju. Razrabotka tehnologii stroitel'nyh materialov iz domennyh shlakov / diss. na soisk. uch. st. d-ra tehn. nauk : 05.23.05 / Mosk. gos. un-t putej soobshh. (MIIT) MPS RF Belgorod, 2006. 422 p.
2. Polak A.F., Babkov V.V., Andreeva E.P. Tverdenie mineral'nyh vjazhushhih veshhestv – Ufa: Bashkirskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1990 216 p.
3. Ramachandran V.S., Fel'dman R., Bodujen Dzh. Nauka o betone. Per. s angl. M.: Strojizdat, 1986. 278 p.
4. Rebinder P.A. Fiziko-himicheskaja mehanika M.: Znanie. 1958.
5. Rebinder P.A. Poverhnostnye javlenija v dispersnyh sistemah. Fiziko-himicheskaja mehanika. Izbrannye trudy. M.: Nauka. 1979. 368 p.
6. Tejlor U. Himija cementa. Per. s angl. M.: Mir, 1996 560 p.

Рецензенты:

Шаповалов Н.А., д.т.н., первый проректор, профессор кафедры неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова», г. Белгород;

Евтушенко Е.И., д.т.н., проректор по науке, профессор, зав. кафедрой «Технологии стекла и керамики», ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Россия, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 31.01.2014.