

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ФАЗЫ C-S-H И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА МЕТОДОМ КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ

А. О. Садрашева, О. Е. Аладикова, Г. В. Фролова

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

В исследованиях показано, что составы на основе синтезированной фазы C-S-H в сочетании с высокоалюминатным техногенным компонентом (высокоглиноземистым шлаком) при прессовании позволяет получить прочный водостойкий камень.

Ключевые слова: *контактное твердение, гидросиликаты кальция C-S-H, портландит, прессование, высокоглиноземистые шлаки, прочность, водостойкость.*

Синтетические силикаты кальция получают в стабильном кристаллическом состоянии, однако путем гидратации или дегидратации возможно перевести их структуру в нестабильную кристаллическую – субмикроструктурную или аморфную. Такие силикатные дисперсные системы относятся к вяжущим контактно-конденсационного твердения. Прочность и водостойкость изделий на основе указанных вяжущих веществ формируется в результате поверхностных физических явлений, которые проявляются при сближении частиц в момент возникновения контактов между ними и происходит мгновенно при приложении к системе внешнего воздействия – прессования. Прочность искусственного камня увеличивается с ростом количества контактов между частицами, и соответственно зависит от давления при формовании. В результате твердения таких вяжущих веществ образуются прочный водостойкий камень, прочность которого продолжает увеличиваться со временем [1].

В настоящее время существует большое количество способов получения силикатов кальция из различных кальций- и кремнийсодержащих соединений: расплавные методы получения волластонита, гидротермальный (автоклавный) синтез гидросиликатов кальция, синтез путём прямых твердофазных реакций при повышенных температурах. Наиболее перспективным способом получения силикатов кальция является синтез, основанный на взаимодействии исходных компонентов в водной среде при обычных условиях (температуре 20°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па). Следует отметить, что процессы формирования, фазовый и элементный состав, физико-химические свойства силикатов кальция, син-

тезируемых в различных системах при обычных условиях, остаются малоизученными. Поэтому проблема разработки и оптимизации процессов синтеза гидросиликатов кальция из доступного сырья является актуальной [2, 4].

Гидросиликаты кальция (C-S-H) занимают две трети от объема гидратированного цементного теста. Состав гидросиликатов кальция определяется составом жидкой фазы и температурой и может изменяться в довольно широких пределах, однако гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации цемента при нормальной температуре, несмотря на переменный состав, имеют примерно одно и то же внутрискристаллическое строение. Кристаллы гидросиликатов, как и природный минерал тоберморит, имеют слоистую псевдоструктуру. Среди гидросиликатов геля C-S-H выделяют внутренний гидрат C-S-H(1) и внешний C-S-H(11). Граница между ними показана стрелками на рисунке 1. Морфологически гидросиликаты C-S-H (II) представлены волокнообразными частицами диаметром около 100 нм и длиной первые микроны, иногда – миллиметры, а C-S-H(1) очень тонкодисперсными чашуйками (рисунок 2) [3].

Имеющееся хорошее представление о механических свойствах геля в будущем существенно поможет для создания вяжущих, бетонов со специальными свойствами.

C-S-H аморфное соединение, химическая структура которого исследуется годами. Было найдено, что C-S-H может иметь формы в широком диапазоне отношений силиката кальция (CaO/SiO_2). Изменяя соотношения кальция и кремнезема (C/S), также как и

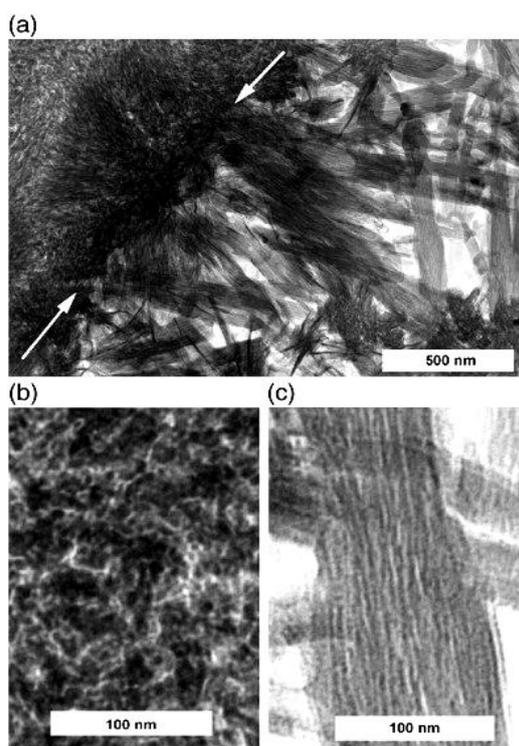


Рисунок 1 – Коллоидные гидросиликаты кальция: а) C-S-H (I) и C-S-H (II), стрелками показана граница между ними; б) C-S-H (I); в) C-S-H (II)

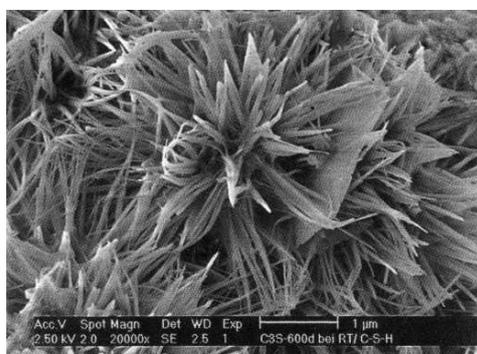


Рисунок 2 – C-S-H фаза, образовавшаяся при гидратации C_3S в течение 600 суток, полученный И. Штарком

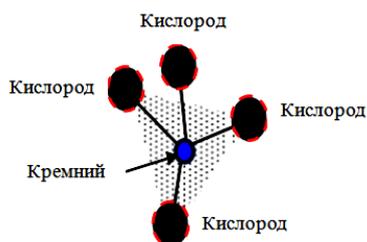


Рисунок 3 – Кремнекислородный тетраэдр

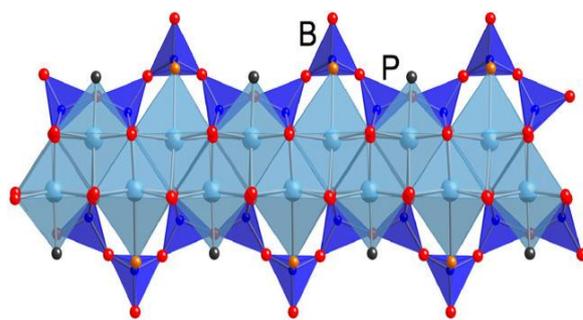


Рисунок 4 – Кремнекислородные цепочки с прослойками атомов кальция и молекул воды (диортогруппы (P) соединены мостиковым тетраэдром (B))

плотность материала, могут быть сформулированы соотношения между этими свойствами и механическими свойствами материалов.

Так как C-S-H имеет аморфную структуру, его химический состав может изменяться в широких пределах в зависимости от соотношения смешиваемых сырьевых материалов и водоцементного отношения.

Во время формирования структуры C-S-H могут образовываться несколько её вариантов. Со временем преобладающей структурой в цементном камне являются цепи кремнезёма, которые находятся между слоями атомов кальция и молекул воды. Или наоборот – слои из ионов кальция и воды находятся между слоями из кремнекислородных цепей, цепочек, листов и т.п. Для упрощения понимания структуры один кремнекислородный кластер $[SiO_4]$ представляют в виде тетраэдра. На рисунке 3 показан типичный кремнезёмный тетраэдр, а рисунок 4 иллюстрирует кремнезёмные цепочки с прослойками атомов кальция и молекул воды (портландита) [3].

Во время формирования кремнекислородных цепочек из-за отсутствия «мостиковых» тетраэдров вместо непрерывной цепи образуются сначала димеры (диортогруппы) и пентамеры с одним мостиковым тетраэдром. Димер образуется, когда мостиковый тетраэдр отсутствует с интервалом в каждые два тетраэдра кремнезёма. А пентамер, в каждом пять тетраэдров. Со временем образовавшиеся «мостиковые» тетраэдры между димерами и пентамерами образуют единую цепь.

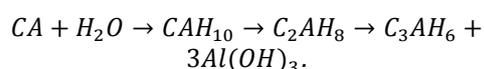
Проведенные ранее исследования тонкими методами показали, что в мостиковом тетраэдре выгодно вместо кремния располагаться катиону алюминия, благодаря близости атомных масс кремния и алюминия. Та-

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ФАЗЫ С-S-N И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА МЕТОДОМ КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ

ким образом, можно предположить, что алюмосодержащие добавки, способны ускорить образование тетраэдрических цепей и способствовать росту прочности камня.

Высокоглиноземистый шлак ВГШ является побочным продуктом алюминотермического производства хрома. Минералогический состав шлаков представлен, в основном, однокальциевым двуалюминатом CA_2 (55-58%) и однокальциевым шестиалюминатом CA_6 (36-39%).

Известно, что гидратация алюминатов кальция происходит по следующей схеме (на примере CA)



Гидратация сопровождается образованием промежуточных гексагональных гидроалюминатов кальция (CAH_{10} , C_2AH_8), которые должны перейти в кубические (C_3AH_6) с выделением гелевидного гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$). Эти переходы могут длиться десятилетия или протекать за секунды в зависимости от внешних условий, например, температуры. При прессовании композиций с ВГШ возникают высокие температуры (80-90^oC) (рисунок 5), что должно способствовать бы-

строму переходу гексагональных гидратов в кубический с выделением геля $Al(OH)_3$.

В работе, согласно диаграмме состояния $CaO-SiO_2-H_2O$ (рисунок 6), фазу С-S-N синтезировали при температуре не более 100^oC путем смешивания химически чистых реактивов кремнезема и предварительно гидратированной извести. Основность сырьевой смеси (CaO/SiO_2) составляла 0,5; 1,0 и 1,5. Смеси гидратировали при пропаривании при 80^oC до возможно полного усвоения извести в течение 3-6 суток. К полученному вяжущему добавляли ВГШ в количестве 5, 10, 20% от массы.

Полученные гидраты прессовали при 80 МПа, определяли прочность камня контактно-го твердения после 1, 28 суток нормального твердения.

Прочность композита с ВГШ в 1 сутки составляет 11-15 МПа (рисунок 8), что в 3-4 раза выше прочности составов без добавки шлака (рисунок 7). К 28 суткам (рисунок 9) прочность возрастает в 1,5-2 раза и может достигать 29-32 МПа. Рост прочности материала может объясняться более быстрой полимеризацией кремне-кислородных цепей в С-S-N за счет встраивания в мостиковые тетраэдры катионов алюминия, а так же за счет образования гелевидного гидроксида алюминия, упрочняющего систему.

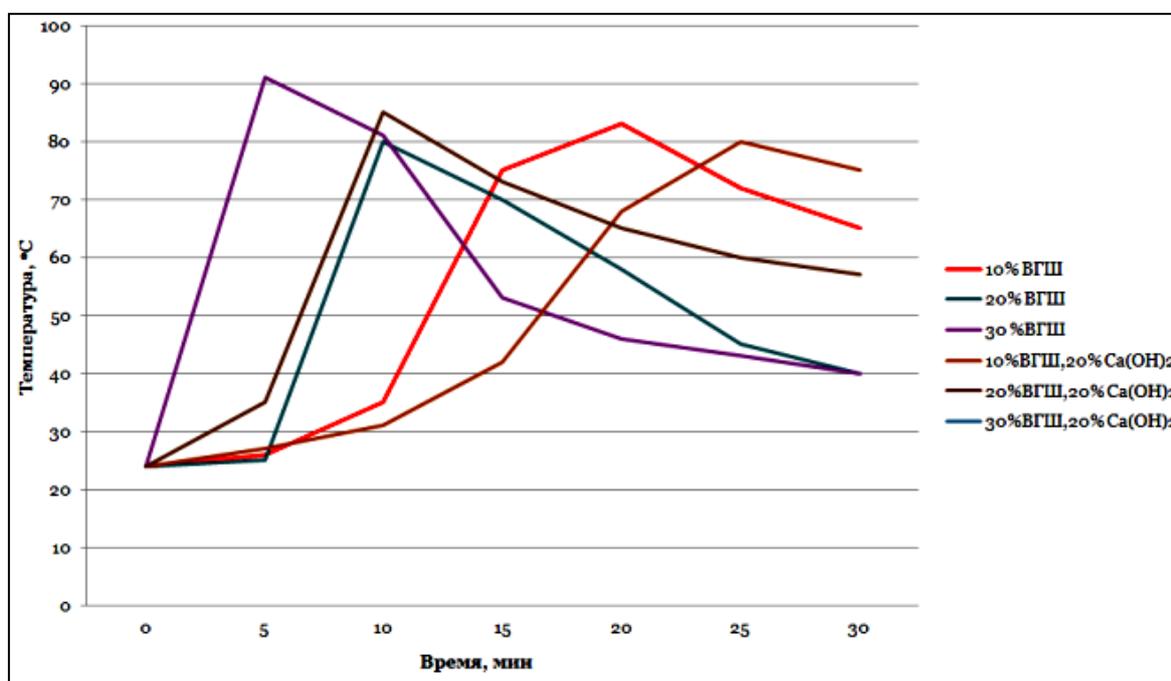


Рисунок 5 – Температурный график составов С-S-N + 10, 20, 30% ВГШ и составов С-S-N + 20%Ca(OH)2 + 10, 20, 30% ВГШ

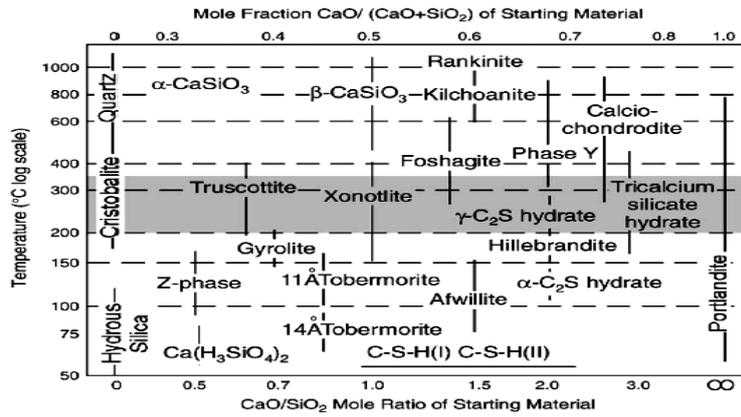


Рисунок 6 – Диаграмма состояния CaO-SiO₂-H₂O

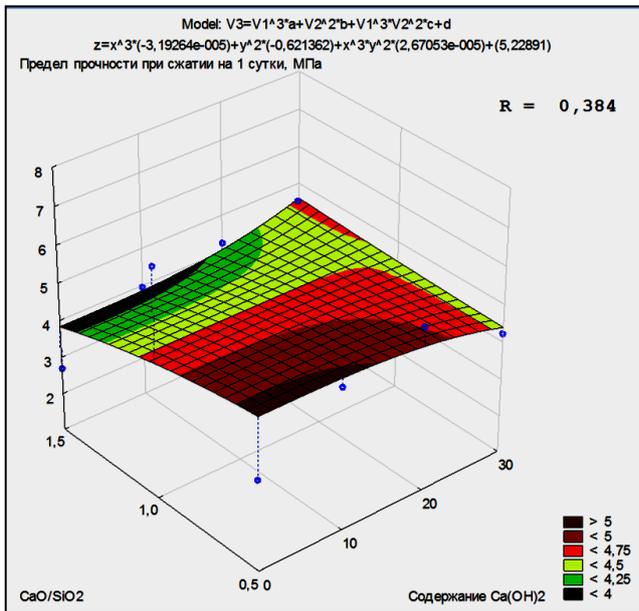


Рисунок 7 – Зависимость прочности материала от соотношения CaO/SiO₂ и количества портландита при давлении прессования 80 МПа после 1 суток нормального твердения

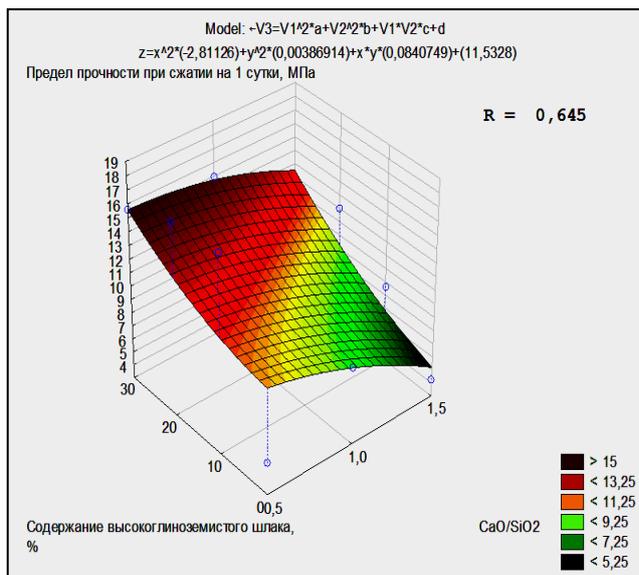


Рисунок 8 – Зависимость прочности материала (C-S-H+20% портландита) от соотношения CaO/SiO₂ и количества высокоглиноземистого шлака при давлении прессования 80 МПа после 1 суток нормального твердения

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ФАЗЫ C-S-H И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШЛАКА МЕТОДОМ КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ

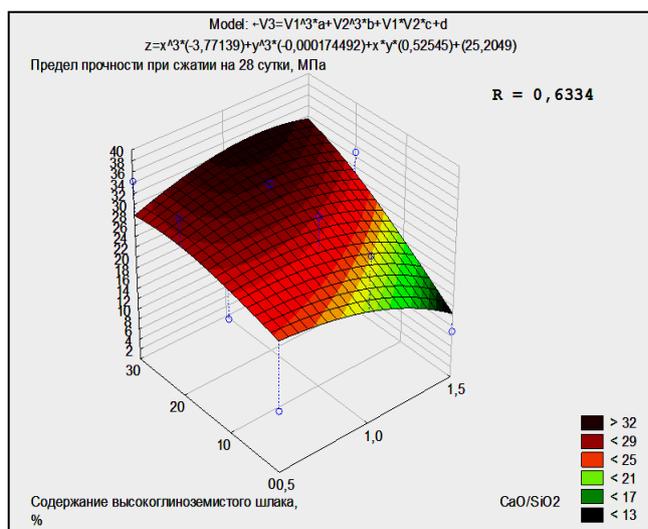


Рисунок 9 – Зависимость прочности материала (C-S-H+20% портландита) от соотношения CaO/SiO_2 и количества высокоглиноземистого шлака при давлении прессования 80 МПа после 28 суток нормального твердения

Добавление к смеси портландита и C-S-H фазы алюминатов кальция приводит к саморазогреву композиции, быстрому переходу гидроалюминатов в C_3AH_6 с выделением геля $\text{Al}(\text{OH})_3$ и повышением прочности камня в одни сутки – в 3-4 раза, в 28 суток в 2,5-2,8 раза до 34 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глуховский, В. Д. Свойства дисперсных продуктов гидратации цемента / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова // Шестой Международный Конгресс по химии цемента, М.: Стройиздат. – Том 2, книга 1. – 1976. – С. 90-94.
2. Глуховский, В. Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глу-

ховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максун. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с.

3. Тэйлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

4. Степанова, М. П. Наноструктурные портландито-алюмосиликатные контактноконденсационные системы твердения и композиты на их основе / М. П. Степанова, Н. Д. Потамоснева, Е. М. Чернышов, Ю. М. Баженов // Вестник МГСУ. – № 2. – 2013. – С. 114-122.

Садрашева А.О. – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: aizhanaolegovna@mail.ru.

Аладикова О.Е. – студент ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Фролова Г.В. – студенты ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.