

УДК 691.015.42

к.т.н., профессор Золотов М.С.,
Шелковин А.А., к.т.н., доцент Волювач С.В.,
Харьковская национальная академия городского хозяйства

СТРУКТУРА КИСЛОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ.

Рассматривается структура кислотостойких жидкостекловых композиций со специальными добавками. Проведен анализ микроскопических исследований разработанных композиций.

Ключевые слова: жидкое стекло, кремнефторид, алюмотермический шлак, каолиновая глина, фурфуроловый спирт, кислотостойкость, непроницаемость.

Кислотостойкие жидкостекловые композиции широко применяются в промышленном и коммунальном строительстве, а также при ремонте и реконструкции промышленных объектов для защиты конструкций и сооружений от кислых агрессивных сред. Применение ЖСК для защиты конструкций, эксплуатирующихся в кислых средах, обусловлено абсолютной кислотостойкостью материала. Как правило, для таких целей используются композиции, отверждаемые кремнефтористым натрием (Na_2SiF_6). Такие составы характеризуются довольно высокой ранней прочностью, просты в приготовлении и относительно не дороги. Существенными недостатками подобных материалов являются высокая проницаемость в разбавленных кислотах, усадка при твердении и, как следствие, пониженная долговечность.

Целью исследования было проанализировать и сравнить структуру существующих жидкостекловых композиций и новых жидкостекловых составов со специальными добавками, которые обеспечивают повышенную непроницаемость и удовлетворяют требованиям проведения работ в условиях реконструкции.

В структуре гидравлических бетонов выделяют три типа: микроструктуру - структуру цементного камня; мезоструктуру - структуру раствора в бетоне как двухкомпонентной системы (песок и цементный камень); макроструктуру бетона как двухкомпонентную систему (щебень и раствор) [1].

Основу строения затвердевших жидкостекловых смесей (цементного камня) составляют кремнекислородные тетраэдры либо их агрегаты, соединяющиеся при поликонденсации различным образом. В результате образуются поликремневые кислоты, переходящие в аморфный кремнезём,

который впоследствии формируется в гель кремнезема, Характеризующийся низкорегулярным строением. Существует мнение, что аморфный кремнезем состоит в действительности из упорядоченных микрообластей, имеющих, по-видимому, структуру кристобалита [2].

Затвердевшие кислотостойкие массы на основе *жидкого стекла* имеют некоторые особенности структуры, обусловленные влиянием значительных количеств кремнефторидов. Поскольку отвердитель вводится в мелкодисперсном состоянии, процесс поликонденсации протекает по всему объёму синхронно. В целом введение в *жидкое стекло кремнефторида* ингибирует процесс кристаллообразования, характерный для воздушного твердения. В результате малоупорядоченного структурообразования формируется гель аморфного кремнезёма. Образовавшаяся структура имеет незначительную прочность.

Микроскопические исследования образцов затвердевшей смеси *жидкого стекла и кремнефтористого натрия*, проводившиеся К.Д. Некрасовым и А.П. Тарасовой [3], показали, что основная масса затвердевшего образца состоит из кремнекислого геля с показателем светопреломления 1,44. Образец имеет большое количество трещин шириной 0,005...0,1 мм. На некоторых участках гель превратился в стекло (показатель светопреломления 1,477). В порах и трещинах образца обнаружено большое количество мелких кристаллов фтористого и кремнефтористого натрия, а также бисиликата натрия.

Введение в смесь *кремнефторида с жидким стеклом* минерального микронаполнителя резко меняет состав новообразований в сторону увеличения содержания кристаллических продуктов. Всё же на достаточном удалении от ориентирующей поверхности микронаполнителя образуется неупорядоченная, аморфная структура. На границе между кристаллической и аморфной фазами в дальнейшем благодаря развитию процессов синерезиса геля образуются трещины, обуславливающие снижение прочности, плотности, повышение проницаемости. Образование сетки микротрещин подтверждается результатами кристаллооптического анализа.

Структура изучаемых композиций (табл. 1) носит более сложный характер. Её отличительные особенности: наличие в системе активных добавок и новообразований на их основе; увеличение доли кристаллических новообразований по сравнению с аморфными.

Введение в состав цемента мелкодисперсного *алюмотермического шлака* оказывает не только расширяющее действие, но и несколько видоизменяет минеральный состав связующей массы, в которой наряду с гелем кремнезёма появляются также кристаллические новообразования с суммарным показателем

светопреломления, близким к 1,51...1,52, относящиеся, по-видимому, к низкоосновным гидросиликатам кальция и натрия.

Таблица 1. Составы растворов и бетонов на основе жидкого стекла

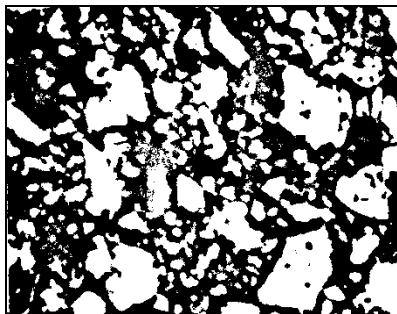
Содержание		Составы											
		К		1		2		3		4		5	
		Раствор	Бетон	Раствор	Бетон	Раствор	Бетон	Раствор	Бетон	Раствор	Бетон	Раствор	Бетон
Кремнефтористый натрий	%	3,81	2,66	3,99	2,97	4,0	2,8	4,0	2,8	3,71	2,6	2,89	2,55
	кг/м ³	7,62	53,2	79,8	59,4	80,0	56,0	80,0	56,0	74,2	52,0	57,8	51,0
Каолинистая глина	%	-	-	5,0	3,0	-	-	5,0	3,0	-	-	-	-
	кг/м ³	-	-	100	60	-	-	100	60	-	-	-	-
Оксид алюминия (глинозем)	%	-	-	5,0	3,0	-	-	-	-	5,0	3,0	-	-
	кг/м ³	-	-	100	60	-	-	-	-	100	60	-	-
Алюминиевая пудра ПАП-2	%	-	-	0,005	0,003	-	-	-	-	0,005	0,003	-	-
	кг/м ³	-	-	0,1	0,06	-	-	-	-	0,1	0,06	-	-
Акриловый компаунд, полимер	%	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	1,5	-	-
	кг/м ³	-	-	-	-	-	-	-	-	50	30	-	-
Акриловый компаунд, отвердитель	%	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	0,9	-	-
	кг/м ³	-	-	-	-	-	-	-	-	28	18	-	-
Алюмотермический шлак	%	-	-	-	-	5,0	3,0	5,0	3,0	-	-	-	-
	кг/м ³	-	-	-	-	100	60	100	60	-	-	-	-
Фурфуроловый спирт	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,5
	кг/м ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10
Диабазовая мука	%	46,19	31,34	36,005	25,027	41,0	28,2	36,0	25,2	37,385	25,997	46,110	30,950
	кг/м ³	923,8	626,8	720,1	500,54	820,0	564,0	720,0	504,0	747,7	519,94	922,2	619,00
Кварцевый песок	%	50,0	33,0	50,0	33,0	50,0	33,0	50,0	33,0	50,0	33,0	50,0	33,0
	кг/м ³	1000	660	1000	660	1000	660	1000	660	1000	660	1000	660
Гранитный щебень	%	-	33,0	-	33,0	-	33,0	-	33,0	-	33,0	-	33,0
	кг/м ³	-	660	-	660	-	660	-	660	-	660	-	660
Жидкое стекло (1,4) сверх массы сухого	%	25,4	17,7	26,6	19,83	26,0	17,8	26,3	18,2	24,73	17,3	19,27	17,0
	кг/м ³	508	354,7	532	396,6	520	356	526	364	494,7	346,7	385,3	340,0
Общая масса компонентов без жидкого стекла		2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Общая масса свежеприготовленного состава		2508	2354,7	2532	2396,6	2520	2356	2526	2364	2494,7	2346,7	2385,3	2340

В настоящей работе с помощью методов оптической микроскопии исследовалась структура образцов цементного камня, растворов и бетонов в возрасте одного года.

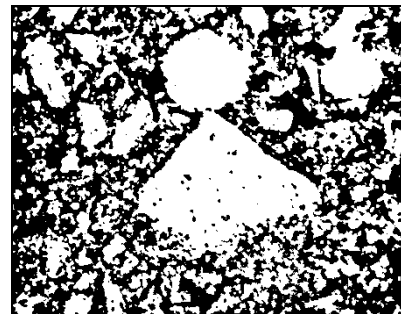
Образцы цементного камня контрольного состава К (рис. 1, а) имеют слабопористую структуру. Поры округлой формы равномерно распределены по объёму образца, замкнуты, разобщены; размер их колеблется от 0,06 до 0,8 мм. Контакт основной связующей массы с кварцевым микронаполнителем плотный, деструкции в виде трещин и полостей по контакту не наблюдается. Минеральный состав связующей массы в основном представлен гелевидным аморфным веществом, являющимся, очевидно, гелем кремнезёма, содержащим тонкодисперсные слабокристаллизованные агрегатные образования, вероятно, кристаллы кремнефтористого и фтористого натрия.

Добавка 5 % *шлака* (цемент І) улучшает структуру (рис. 1, б). Она становится более плотной, менее пористой, соответственно уменьшается размер пор. Преобладают замкнутые поры размером 0,1 мм. В остальном же особых отличий от контрольного состава не наблюдается.

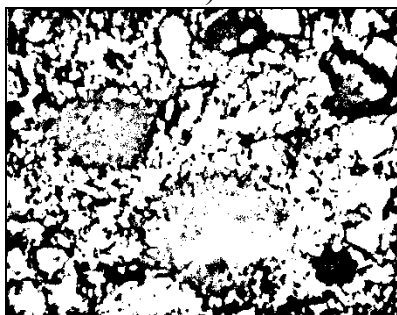
Дефекты в структуре заметно устраняются при введении в составы цементов *глины*. Так, совместное введение 5 % *алюмотермического шлака* и 5 % *каолининовой глины* приводит к значительному уплотнению структуры, уменьшению количества пор, исчезновению деструкции в виде трещин. Глинистое вещество равномерно распределено по объёму образца, а при уплотнении ослабленных участков структуры иногда сосредоточено в виде гнёзд (рис 1, в).



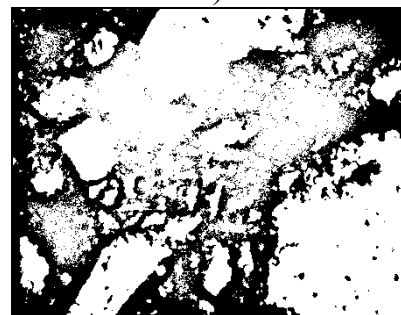
а)



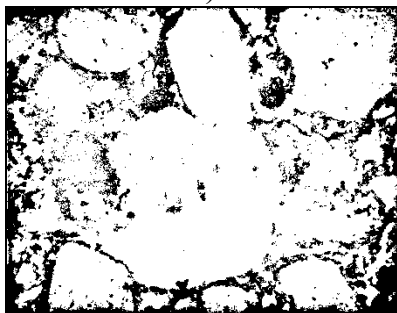
б)



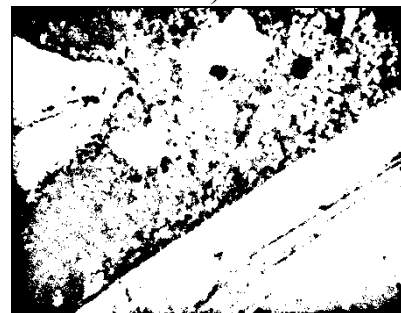
в)



г)



д)



е)

Рис. 1. Микроструктура жидкостекольных композиций: а) цементный камень состава К (x125); б) цементный камень состава II с добавкой 5 % шлака (x125); в) цементный камень с состава III добавками шлака (5 %) и каолининовой глины (5%) (x125); г) раствор К (x125); д) раствор III (x125); е) бетон III (x125).

Растворный образец контрольного состава характеризуется плотной, слабопористой структурой. Поры правильной формы, размером от 0,08 до 0,8 мм, замкнутые. Контакт с кварцевым заполнителем плотный, без деструктивных нарушений. Основная связующая масса представлена слабо закристаллизованными агрегатными новообразованиями и гелевидным веществом (рис. 1, г).

При введении 5 % *алюмотермического шлака* и 5 % *каолинитовой глины* структура вяжущей массы уплотняется, но, наряду с порами округлой формы появляются поры неправильной формы (рис. 5), возникшие, очевидно, за счёт ослабленных участков структуры (раствор III).

Бетон III с 3 % *шлака* и 3% *каолинитовой глины* имеет плотную структуру (рис. 6). Контакт с заполнителем без видимых деструкции.

Микроскопические исследования существующих композиций показали, что минеральный состав основной связующей массы представлен гелем кремнезёма, который в зависимости от вводимых добавок может содержать то или иное количество тонкодисперсных кристаллических новообразований.

Наиболее однородная и плотная структура отмечается у составов с совместной добавкой *алюмотермического шлака* и *каолинитовой глины* в количестве 5 %. При этом *шлак* оказывает не только расширяющее действие, но и в результате химического взаимодействия его с *жидким стеклом* способствует возникновению кристаллических новообразований в виде низкоосновных гидросиликатов кальция и натрия, равномерно распределяющихся в геле кремнезёма. Введение *каолинитовой глины* приводит к появлению новообразований, уплотнению цементного камня.

Анализ новых составов показал, что при затворении низкомолекулярные силикаты жидкого стекла под действием отвердителей полимеризуются с образованием кремневых кислот. Введение в систему мелкодисперсных добавок приводит к интенсификации реакций поликонденсации и степени полимеризации кремневых кислот, в результате чего структура становится более плотной. Использование *фурфурола* позволяет повысить химическую стойкость, механическую прочность и теплостойкость жидкостекольных композиций вследствие образования полимерного каркаса в минеральной силикатной матрице. Это происходит, с одной стороны, за счет поликонденсации *фурфуrolа* с образованием низкомолекулярных олигомерных смол, которые состоят из димеров, тримеров и т.п., с разветвленной структурой; с другой стороны, за счет полимеризации *фурфуrolа* с образованием линейных молекул [4-7].

Применение электронномикроскопических исследований подтвердило результаты кристаллооптического анализа изучавшихся композиций.

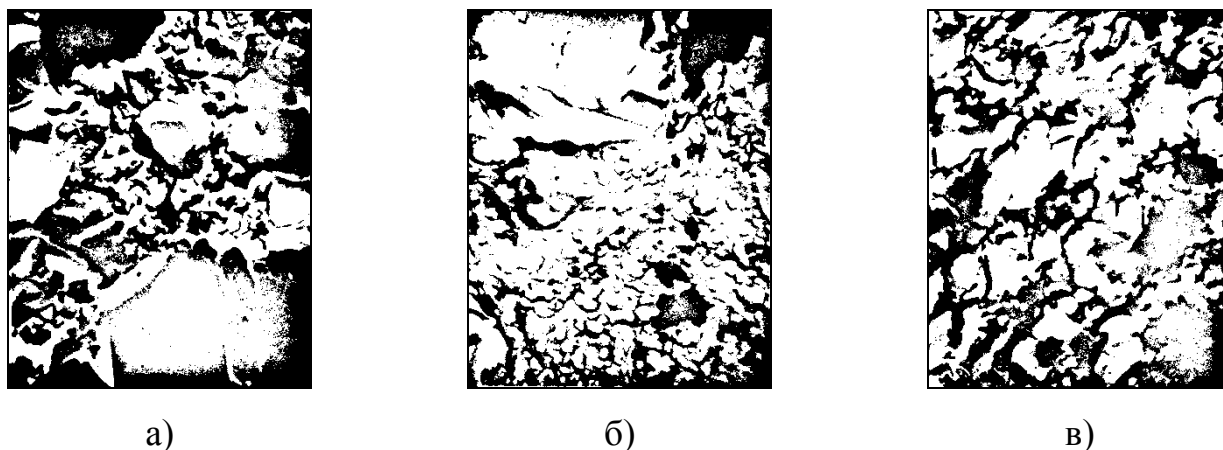


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки цементного камня: а) состав К (x7000); б) состав II (x6000); в) состав III (x8000).

Структура всех исследованных образцов цементного камня является аморфно-кристаллической, причём преобладают аморфные новообразования (аморфный кремнезём). Кристаллические формирования, вероятно, состоят из фторидов и кремнефторидов натрия. Наименьшую плотность имеет контрольный состав, структура которого, в основном, представлена чёткими, хорошо ограниченными кристаллами, а также, аморфными частицами овальной и неопределённой форм (рис. 2, а). Преобладающие размеры частиц - 0,3...1,6 нм.

Структура цементного камня с добавкой 5 % *алюмотермического шлака* является более плотной и представлена частицами или их агрегатами с гладкой поверхностью. Присутствуют также волокнистые образования (вероятно, состоящие из окислов алюминия и низкоосновных алюминатов кальция) и мелкие глобулярные частицы размерами 0,01...1,0 нм, что и обуславливает более высокую плотность материала (рис. 2, б). Характерной особенностью данной структуры является наличие мелких замкнутых пор, вызванных газообразующим действием *алюмотермического шлака*, что приводит к снижению проницаемости материала.

Структура цементного камня состава III с 5 %-ми добавками *алюмотермического шлака* и *каолиновой глины* также является более плотной по сравнению с контрольным составом и представлена, в основном, аморфными новообразованиями округлой неправильной формы, а также волокнистыми новообразованиями (продуктами взаимодействия жидкого стекла и минералов глины) и глобулярными частицами. Преобладающие размеры образований - 0,01...1,3 нм (рис. 2, в).

Наиболее высокой плотностью обладают цементы с добавкой *фурфурилового спирта*, поскольку в результате процессов полимеризации значительно упрочняется пространственно сшитый каркас из фурановых смол.

Из вышеизложенного следует, что структура жидкостекольных композиций является аморфно-кристаллической и представлена, в основном, аморфным кремнезёмом, являющимся продуктом твердения жидкого стекла, а также кристаллами фтористых соединений натрия. При введении добавок в системе появляются глобулярные частицы и волокнистые образования, входящие в состав *алюмотермического шлака* и *каолининовой глины* и образующиеся при взаимодействии их с *жидким стеклом*.

Повышение плотности изучавшихся составов по сравнению с контрольным объясняется снижением размеров новообразований, модификацией продуктов твердения и газообразующим эффектом. Все эти явления обусловлены введением активных добавок.

В целом из результатов оптической и электронной микроскопии следует, что вяжущим веществом в жидкостекольных смесях являются силикаты *жидкого стекла* в комплексе с *кремнефторидом*. Образующийся во время твердения аморфный кремнезём в момент выделения обладает вяжущими свойствами. Сформировавшийся гель аморфного кремнезёма имеет в основном неупорядоченную структуру. В отдельных участках кремнегеля возможно появление стекловидных образований либо кристаллов кристобалита.

В процессе старения силикагеля проявляется тенденция к образованию мелкокристаллической структуры, состоящей из блоков кварца и кристобалита.

Структура исследуемых композиций на более макроскопическом уровне характеризуется включением в кремнегель мелкодисперсных частиц кварцевого наполнителя и активных добавок. Гель обволакивает частицы "инертных" веществ - кварца, корунда, глинистые агрегаты и цементирует их. В определённых случаях на поверхности раздела возникают трещины. Кремнегель также содержит трещины и поры, возникающие в процессе обезвоживания. Добавки акрилового компаунда и *фурфурилового спирта*, вводимые в оптимальных количествах, кольматируют трещины материала, способствуют уменьшению количества соединяющихся пор, оптимизируют их форму, приводят к уменьшению размеров пор. Результатом введения этих добавок является снижение проницаемости и повышение плотности жидкостекольных композиций.

Список литературы

1. Грушко И.М., Ильин А.Г., Чихладзе Э.Д. Повышение прочности и выносливости бетона. - Харьков: Вища школа, 1986. -152 с.

2. Айлер Р. Химия кремнезёма. - М.: Мир, 1982,- 1127 с.
3. Некрасов К.Д., Тарасова А.П. Жароупорный химически стойкий бетон на жидком стекле. - М.: Госхимиздат, 1959.- 152 с.
4. Особенности фазового состава кислото- и теплостойких жидкостекольных композиций / Золотов М.С., Волювач С.В., Шелковин А.А. // Строительство, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. № 65. – Дн-вск., ГВУЗ «ПГАСА», 2012. – С. 219-226.
5. Патент на корисну модель № 2-349 Україна, МПК С04В 28/26. Кислотостійка полімерсилікатна композиція / Шутенко Л.М., Волювач С.В., Золотов М.С., Супрун О.Ю. и др.; опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.
6. Патент на корисну модель № 63416 України, МПК СО 4 В. Кіслототривкий полімермінеральний розчин / Шутенко Л.М., Волювач С.В., Золотов М.С., Шелковін О.О. та ін.; опубл. 10.10.11, Бюл. № 19.
7. Фурановые добавки в кислотостойкие растворы и бетоны на основе жидкого стекла / Волювач С.В., Золотов М.С., Шелковин А.А. // Тезисы докл. X Междунар. науч.-техн. интернет-конф. «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве». – Харьков: ХНАГХ, 2012. – С. 82-85.

Анотація

Розглядається структура кислототривких рідкоскляних композицій зі спеціальними добавками. Проведено аналіз мікроскопічних досліджень розроблених композицій.

Ключові слова: рідке скло, кремнефторид, алюмотермічний шлак, каолінітові глини, фурфуріловий спирт, кислотостійкість, непроникність.

Abstract

The paper treats the structure of acid liquid glass compositions with special additives. The analysis of microscopy developed compositions was performed.

Keywords: water glass, silicic fluoride, alumino-thermic slag, kaolinite clay, furfural alcohol, acid, impermeability.