

АЛЕКСАНДР БАЗАНОВ, ВАЛЕРИЙ ПАДОХИН¹, СЕРГЕЙ ФЕДОСОВ,
МАРИНА АКУЛОВА, ТАТЬЯНА СЛИЗНЕВА, ЮЛИЯ АХМАДУЛИНА²

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

MECHANICAL ACTIVATION OF SILICATE SOLUTION SODIUM IN BUILDING TECHNOLOGY MATERIALS

Аннотация

Изучено влияние водоцементного отношения, времени активации и концентрации раствора силиката натрия на подвижность цементного теста, а так же на водопоглощение, термостойкость и прочность цементного камня (при сжатии и при изгибе). Затворение цемента механоактивированным раствором жидкого стекла привело к увеличению термостойкости и прочности цементного камня и уменьшению водопоглощения, что указывает на уплотнение структуры цементного камня.

Ключевые слова: цемент, жидкое стекло, механоактивация, водопоглощение, прочность при сжатии, прочность при изгибе, термостойкость, метод планирования эксперимента

Abstract

Mixing of cement by the mechanoactivation of the sodium liquid glass solution resulted in increasing of the heat stability and the compressive and flexural strengths of cement stone and reducing of the water adsorption. These data point to compacting of cement stone structure.

Keywords: cement, liquid glass, mechanoactivation, water adsorption, compressive strengths, flexural strengths, heat stability, planning an experiment

¹ К.т.н. Александр Владимирович Базанов, д.т.н., профессор Валерий Алексеевич Падохин, Институт химии растворов РАН.

² Д.т.н., профессор Сергей Викторович Федосов, д.т.н., профессор Марина Владимировна Акулова, к.т.н., доцент Татьяна Евгеньевна Слизнева, аспирант Юлия Сергеевна Ахмадулина, Ивановский государственный архитектурно-строительный университет.

Применение композиционных вяжущих с целью улучшения эксплуатационных характеристик мелкозернистых бетонов прочно вошло в практику современного строительства [1]. Достаточно часто в качестве дополнения к портландцементу используется силикат натрия – жидкое стекло – придающее бетонным изделиям повышенную термостойкость. Однако жидкое стекло является мощным ускорителем твердения, причем эффект проявляется тем сильнее, чем выше концентрация раствора силиката натрия. В связи с этим возникает необходимость уменьшения доли силиката натрия в смеси за счет применения технологических приемов, таких как активация водного раствора силиката натрия, используемого для затворения смеси.

Данная работа посвящена изучению влияния водоцементного отношения, времени активации и концентрации раствора силиката натрия на подвижность цементного теста, а также на водопоглощение, термостойкость и прочность цементного камня (при сжатии и при изгибе).

В качестве исходных материалов использовались портландцемент М500 ДО (ГОСТ 30515-97 «Техническое описание. Область применения»), дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72* «Вода дистиллированная. Технические условия»), жидкое стекло (ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия»).

Для проведения механоактивации использовали оригинальный ударно-вихревой аппарат, ротор которого вращался с постоянной скоростью 3000 об/мин., а время активации можно было регулировать. Особенность данного аппарата состоит в том, что растворная система подвергается в нём ударно-импульсному воздействию.

Подвижность цементного теста определяли согласно ГОСТ 5802-86 и в соответствии с ГОСТ 10181-2001, водопоглощение – по ГОСТ 12730.3-78 (1994). Для определения термостойкости образцы цементного камня испытывались в муфельной печи по ГОСТ 20910-90. «Бетоны жаростойкие. Технические условия». Прочность образцов-балочек при растяжении на изгиб и на сжатие устанавливалась в соответствии с требованиями ГОСТ 310.4 – 92, ГОСТ 10180-90 и ГОСТ 22783-77 (1994).

При статистической обработке опытных данных применили метод планирования эксперимента. Все опыты проводили в соответствии с трехуровневым планом второго порядка Бокса-Бенкена [2]. Для выбранных откликов предполагалась нелинейная зависимость вида:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \sum_{i=1, i \neq j}^n a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} \cdot x_{ii}^2 \quad (1)$$

где y – отклик, a_0 , a_{ij} , a_{ii} – коэффициенты уравнения регрессии, x_i – нормированные факторы модели; n – число факторов.

В результате были получены адекватные уравнения регрессии:

1) для водопоглощения

$$y_{вп} = 9,972 + 0,8425 \cdot x_1 - 0,185 \cdot x_2 + 0,7625 \cdot x_3 + 0,449 \cdot x_1^2 + 1,0618 \cdot x_3^2 + 0,845 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,285 x_2 x_3 \quad (2)$$

2) для подвижности цементного теста

$$y_{п} = 9,4 + 13 \cdot x_1 + 5,625 \cdot x_2 - 0,875 \cdot x_3 + 9,675 \cdot x_1^2 + 4,425 \cdot x_2^2 + 4,925 \cdot x_3^2 \quad (3)$$

3) для термостойкости

$$y_T = 7 - 0,4375 \cdot x_1 - 4375 \cdot x_2 - 0,687 \cdot x_1^2 - 0,5625 \cdot x_3^2 - 1,1875 \cdot x_3^2 \quad (4)$$

4) для прочности при сжатии

$$y_{Пс.сж} = 50,428 - 1,9175 \cdot x_1 - 4,46 \cdot x_2 - 4,124 \cdot x_1^2 - 6,354 \cdot x_2^2 - 4,154 \cdot x_3^2 - 3,5 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5)$$

5) для прочности при изгибе

$$y_{Пиз} = 10,89 - 0,225 \cdot x_1 - 0,87125 \cdot x_2 - 1,4 \cdot x_1^2 - 1,1175 \cdot x_2^2 - 1,1475 \cdot x_3^2 + 0,2175 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,505 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (6)$$

Для анализа полученных зависимостей $y = f(x_1, x_2, x_3)$ были построены графики поверхностей для каждого отклика при фиксированном значении одного из факторов. На рис. 1 представлена поверхность для функции, описывающей прочность цементного камня при сжатии при постоянном значении концентрации жидкого стекла, равной 5%.

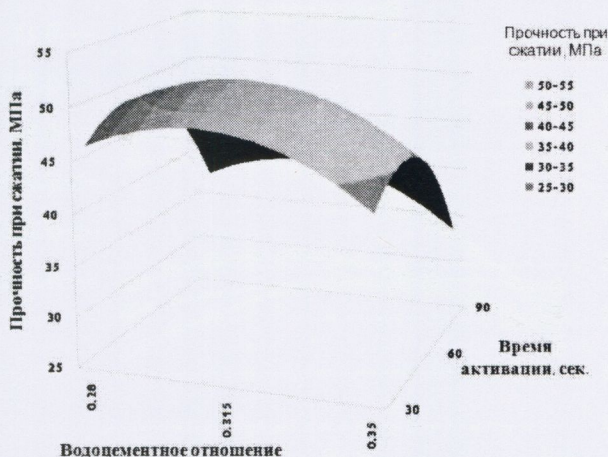


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня при сжатии от водоцементного отношения и времени активации при 5%-ной концентрации жидкого стекла

Fig. 1. The dependence of the strength of cement paste under compression of the water-cement ratio and the activation time at 5% concentration of sodium silicate

Из анализа поверхности, представленной на рис. 1, следует, что большей прочностью при сжатии обладали образцы, затворенные при водоцементных отношениях $0,29 \div 0,3$. Другим фактором, влияющим на увеличение прочности при сжатии, было время механоактивации. Недостаточно длительная активация раствора жидкого стекла (менее 40 секунд), равно как и слишком длительная (более 60 секунд) приводила к значительной потере прочности ($15 \div 20\%$). Появление экстремума, по мнению авторов, может быть связано с тем, что при кратковременной механоактивации водного раствора не достигается необходимая степень диспергирования. По мере обработки раствора в вихревом аппарате происходит не только диспергирование коллоидных частиц силиката натрия, но также и нагревание раствора. Повышение температуры раствора, очевидно, вызывает деструктивные процессы не только в твердой фазе, но и в самой жидкости.

Максимум функции $y_{PC} = f(x_1, x_2, x_3)$, описывающей прочность цементного камня при сжатии, достигается в точке $(0; -0,45; 0,17)$, что соответствует водоцементному отношению 0,315, времени активации 47 секунд и концентрации силиката натрия 5,88%. Для дальнейшего анализа влияния водоцементного отношения и концентрации жидкого стекла на отклики модели было выбрано время механоактивации раствора 45 секунд. На рис. 2 и 3 представлены графики рассчитанных по уравнениям регрессии зависимостей рассматриваемых свойств образцов цементного камня, затворенных на активированном и неактивированном растворе жидкого стекла, от концентрации водного раствора силиката натрия и водоцементного отношения. Для контрольных образцов концентрации растворов жидкого стекла составляли 0,1%, 5,05%, 10%; водоцементные отношения 0,28, 0,315 и 0,35.



Рис.2. Зависимость водопоглощения цементного камня от концентрации жидкого стекла при водоцементных отношениях: 0,28, 0,315 и 0,35 для образцов на механоактивированных растворах; 0,28(б/акт), 0,315(б/акт) и 0,35(б/акт) для образцов на неактивированных растворах жидкого стекла

Fig. 2. The dependence of water absorption of cement paste on the concentration of sodium silicate with water cement relations: 0,28, 0,315 and 0,35 solution samples mechanically activated; 0,28 (without/act), 0,315 (without/act) and 0,35 (without/act) for the samples in the non-activated solution of sodium silicate

Подвижность цементного теста у контрольных составов была выше только для В/Ц = 0,315, во всех остальных случаях контрольные составы показывали меньшую подвижность по сравнению с образцами, затворенными на механоактивированных растворах. Кривые водопоглощения, представленные на рис. 2, при всех рассматриваемых водоцементных отношениях и на всем промежутке исследуемых концентраций жидкого стекла для образцов на механоактивированном растворе жидкого стекла лежат ниже соответствующих кривых для контрольных составов. Это может

указывать на более плотную структуру цементных композитов, затворенных на активированном растворе силиката натрия по сравнению с контрольными образцами.

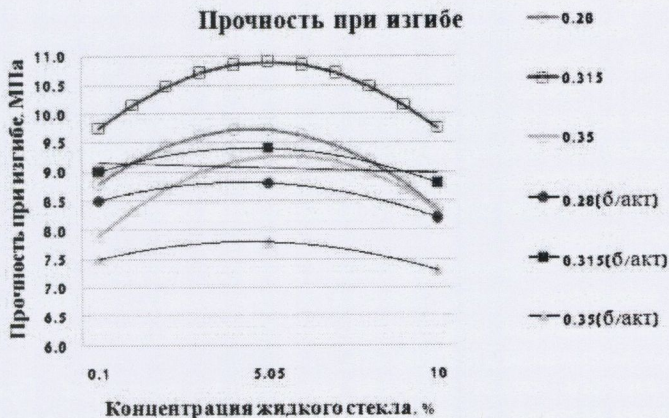


Рис.3. Зависимость прочности при изгибе цементного камня от концентрации жидкого стекла при водоцементных отношениях: 0,28, 0,315 и 0,35 для образцов на механоактивированных растворах; 0,28(б/акт), 0,315(б/акт) и 0,35(б/акт) для образцов на неактивированных растворах жидкого стекла

Fig. 3. The dependence of the bending strength of cement paste on the concentration of sodium silicate with water cement relations: 0,28, 0,315 and 0,35 for solution samples mechanically activated; 0,28 (without/act), 0,315 (without/act) and 0,35 (without/act) for the samples in the non-activated solution of sodium silicate

Зависимости, представленные на рис. 3, наглядно показывают, что образцы, затворенные на механоактивированном растворе силиката натрия, имели большую прочность при изгибе по сравнению с аналогичными контрольными образцами. Повышение прочности наблюдалось во всех случаях, поскольку кривые, соответствующие прочности образцов, полученных на активированной воде затворения при определенном водоцементном отношении, всегда оказывались выше линий тренда, соединяющих точки, соответствующие прочности контрольных образцов, затворенных при том же самом водоцементном отношении. Так, при В/Ц = 0,28 прирост прочности за счет механоактивации составил 9%, при В/Ц = 0,315 – 13,7%, а при В/Ц = 0,35 ÷ 15,8%. Наибольшей прочностью при изгибе обладали образцы, затворенные на механоактивированном 5%-ном растворе силиката натрия при В/Ц = 0,315.

Согласно расчетам, наибольшая прочность при сжатии обеспечивалась использованием механоактивированного 5 ÷ 6%-ного раствора жидкого стекла, взятого при В/Ц = 0,315. Следует также отметить, что водоцементное отношение 0,315 показало наибольшую прочность при всех концентрациях механоактивированного раствора из рассматриваемого диапазона (от 0,1% до 10%), а при водоцементном отношении 0,35 прочность при сжатии была наименьшей. Прирост прочности цементного камня, затворенного на механоактивированном растворе силиката

натрия, по отношению к прочности цементного камня контрольных образцов составил 15,5%, 16% и 29% для водоцементных отношений 0,28, 0,315 и 0,35, соответственно.

Аналогичная тенденция наблюдалась и для термостойкости образцов. Применение механоактивации воды затворения способствовало увеличению термостойкости образцов на 2 ÷ 3 цикла в области низких водоцементных отношений, в то время как большее количество воды затворения ($V/C = 0,35$) практически не давало преимущества по сравнению с контрольными образцами.

На основании приведенных зависимостей можно рекомендовать рациональные значения технологических параметров проведения процесса механоактивации: водоцементное отношение $0,28 \div 0,31$; концентрация силиката натрия $4 \div 6\%$; время активации $40 \div 50$ секунд.

Механоактивация водного раствора силиката натрия, используемого для затворения цементного теста, привела к улучшению прочностных и других характеристик цементных композитов при снижении расхода воды затворения и уменьшении содержания в ней Na_2SiO_3 .

Раствор жидкого стекла является коллоидным раствором. При затворении цемента в таком растворе создавались условия для образования алюмината натрия и силиката кальция за счет ионного обмена, происходящего на поверхности твердых частиц. Однако через некоторое время поверхность частицы цементного клинкера насыщалась ионами натрия, что замедляло дальнейшую их диффузию внутрь частицы [3].

Во время механоактивации вследствие кавитационных явлений происходило дальнейшее диспергирование коллоидных частиц [4]. Уменьшение размеров коллоидных частиц обеспечивало более равномерное распределение их в объеме раствора и, следовательно, лучший контакт их с другими частицами – портландцементным клинкером. Реакции происходили полнее и интенсивнее, а образовавшийся искусственный камень приобретал большую плотность.

Таким образом, применение механоактивации раствора силиката натрия перед затворением портландцемента наряду с уменьшением водопоглощения способствовало увеличению прочности и термостойкости цементного камня.

Л и т е р а т у р а

- [1] Горлов Ю. П.: Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол, Металлургия, 1974.
- [2] Ивоботенко Б. А.: Планирование эксперимента в электромеханике, Энергия, 1975.
- [3] Венициавов Е. В.: Динамика сорбции из жидких сред, Наука, 1983.
- [4] Фролов Ю. Г.: Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, Альянс, 2004.