СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

Логанина В. И., д-р техн. наук, проф.,
Макарова Л. В., канд. техн. наук, доц.,
Папшева К. А., аспирант
Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВЫХ СОСТАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ*

Mak.78_08@inbox.ru

Приведены сведения о влиянии тонкодисперсных наполнителей на основе силикатов кальция на реологические свойства известковых смесей. Установлен фазовый состав наполнителей в зависимости от вида добавки осадителя и хромофора.

Ключевые слова: *силикаты кальция, известковая смесь, наполнители, пластическая прочность.*

Введение

За последние годы вырос интерес исследователей и практиков к применению волластонита как наполнителю композитов различного назначения. С применением наполнителей на основе силикатов кальция можно изготавливать строительные материалы различного назначения:

-сухие строительные смеси (ССС);

- пигменты;

- краски, в том числе на водной основе, наиболее востребованные в последнее время;

- наполненные полимеры с улучшенными эксплуатационными свойствами;

- эффективные электрические изоляторы;

- многоразовые регенерируемые фильтры для промышленных предприятий;

- чистящие и полировальные пасты;

- специальная керамика для литья алюминия.

Однако, месторождения минерального сырья, содержащего силикаты кальция (волластонита) в России не представляют коммерческого интереса, т.к. не могут обеспечить поставку на рынок достаточного количества волластонита удовлетворительного качества. В настоящее время наполнители - синтетический силикат кальция (волластонит), аморфный и кристаллический гидросиликат кальция (ксонотлит) можно промышленно производить по различным технологиям. В патентной и научно-технической литературе описаны способы получения наполнителя с применением диатомита [1, 2, 3], однако высокая температура синтеза и невысокий выход целевого продукта не позволили найти данному способу практическое применение.

Нами применена энергосберегающая технология получения тонкодисперсных наполнителей на основе силикатов кальция, предназначенных для изготовления сухих строительных смесей. Технология заключается в гидрохимическом синтезе из жидкого стекла в присутствии добавки-осадителя ($CaCl_2$) с последующем высушиванием осадка и его измельчении.

Для получения окрашенных наполнителей вводили при синтезе добавки хромофоров. В качестве хромофоров использовали медный купорос $CuSO_4$ и $FeCl_3$ при различном соотношении $CaCl_2$: добавка хромофора. Добавку $CaCl_2$ вводили в виде 15 %-ного раствора в количестве, составляющем 50 % от массы раствора жидкого стекла плотностью 1130 кг/м^3. Добавку хромофора вводили в раствор хлорида кальция.

Экспериментальная часть

В процессе проведения эксперимента исследовалось влиянии вида и содержания наполнителей на реологические свойства смесей. В качестве вяжущего применяли известь-пушонку 3 сорта с активностью 74 %. В качестве контрольного принят состав, полученный на наполнителе, синтезированном только при введении $CaCl_2$. Готовили составы с различным соотношением известь: наполнитель (И:Н). Реологические свойства оценивались по показателю предельного напряжения сдвига, который измеряли с помощью конического пластометра КП-3. На рис. 1-2 приведены значения пластической прочности в зависимости от содержания и вида наполнителя, водоизвесткового отношения (В/И).

Анализ экспериментальных данных показывает, что пластическая прочность известкового состава на наполнителе, синтезируемым в

присутствии $FeCl_3$, значительно выше по сравнению с составом на наполнителе, синтезируемым только в присутствии $CaCl_2$. Так, в возрасте 8 часов с момента затворения предельное напряжение сдвига τ состава известь:наполнитель (И:Н)=1:0,3, В/И=0,9 на наполнителе, синтезируемом в присутствии только $CaCl_2$, составляет τ=20 кПа (рис. 1, кривая 1), а состава на наполнителе, синтезируемым в присутствии $CaCl_2$ и хромофора $FeCl_3$, массовая доля которого составляет 0,75 % от массы раствора жидкого стекла плотностью 1,130г/см^3 - τ=230 кПа (рис. 1, кривая 5). При увеличении процентного содержания добавки хромофора $FeCl_3$ наблюдается снижение скорости набора пластической прочности. Применение наполнителя, синтезируемого в присутствии $CaCl_2$ и $FeCl_3$, массовая доля которого составляет 2,25 % от массы раствора жидкого стекла плотностью 1,130 г/см^3, приводит к снижению предельного напряжения сдвига состава, составляющему в возрасте 8 ч τ=180 кПа (рис. 1, кривая 2).

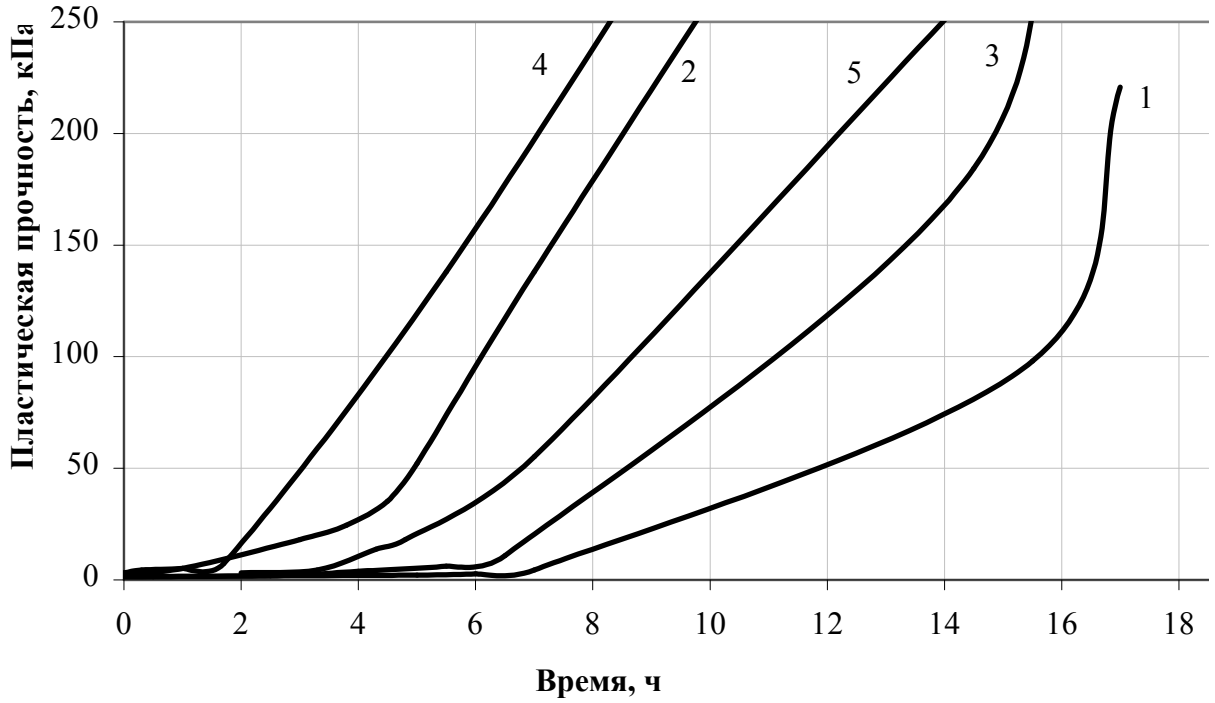

Рисунок 1. Изменение пластической прочности известкового состава с В/И=0,9 в зависимости от вида и количества добавки хромофора:
1 – контрольный состав, И:Н=1:0,3; 2 – состав И:Н=1:0,3, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$ и $FeCl_3$, содержание $FeCl_3$ составляет 2,25% от массы раствора жидкого стекла;
3 – состав И:Н=1:0,3, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$ и $CuSO_4$, содержание $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ в растворе жидкого стекла составляет 0,75%;
4 – состав И:Н=1:0,3, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$ и $FeCl_3$, содержание $FeCl_3$ составляет 0,75 % от массы раствора жидкого стекла;
5 – состав И:Н=1:0,5, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$.

При увеличении содержания наполнителя при прочих равных условиях наблюдается более быстрый набор пластической прочности. В возрасте 16 часов с момента затворения пластическая прочность состава 1:0,3, В/И=1,2 составила τ=30 кПа (рис 2, кривая 2), а состава 1:0,5, В/И=1,2 – 75 кПа (рис. 2, кривая 4).

Введение добавки $CuSO_4$ при синтезе наполнителя также способствует ускорению отверждения известкового состава (рис. 1, кривая 4, рис. 2, кривая 1).

Очевидно, такое влияние на изменение пластической прочности наполнителей, полученных при различном содержании добавки хромофора, обусловлено их различным фазовым составом

Анализ ионизационных рентгенограмм (рис. 3-4), полученных на дифрактометре ДРОН-2, показал, что степень закристаллизованности образцов невысокая. На рентгенограммах образцов выделяются несколько сильных и средней интенсивности линий.

В образцах наполнителя, полученного синтезом в присутствии только добавки осадителя $CaCl_2$, присутствуют дифракционные линии (Å) следующих соединений: тоберморит (d, Å) - 10,13; 3,582; 3,2936; 2,820; 2,719; 2,4662; 2,2827; 2,220; твердый раствор CSH(B) в виде слабоза-

кристаллизованного геля (d, Å) - 3,039; 2,82; 1,823.; твердый раствор C-S-H (II) (d, Å) - 2,875; 2,82; 2,22; 2,062; 1,823; 1,629; 1,41; $Ca(OH)_2$ (d, Å) - 4,765; 3,14; 1,41; $CaCO_3$ (d, Å) - в виде кальцита 3,858; 3,039; 1,410, арагонита (d, Å) - 1,869; 1,660; 1,297 и ватерит (d, Å) – 1,262.

Анализ рентгенограмм показывает, что в образцах присутствуют следы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образовавшегося при применении жидкого стекла, полученного сульфатным способом.

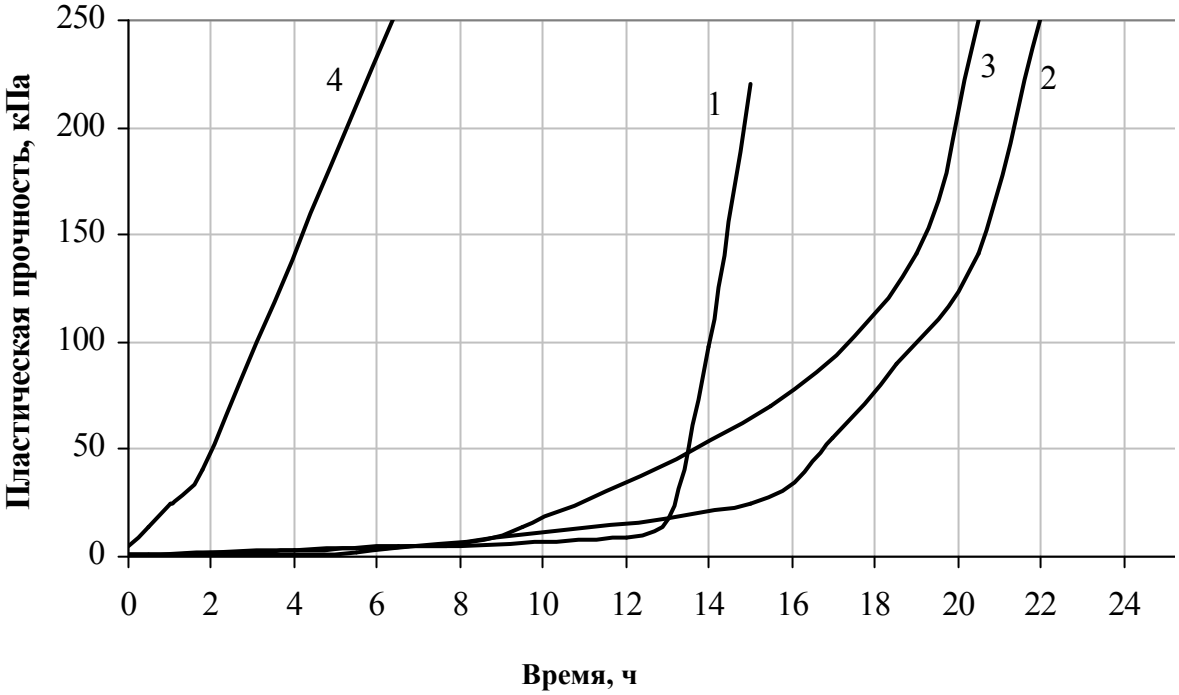

Рисунок 2. Изменение пластической прочности известкового состава с В/И=1,2 в зависимости от содержания наполнителя, вида и количества добавки хромофора:
1 – состав И:Н=1:0,3, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$ и $CuSO_4$, содержание $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ в растворе жидкого стекла составляет 0,75%;
2 – контрольный состав И:Н=1:0,3, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$;
3 – состав И:Н= 1:0,5, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$;
4 – состав И:Н=1:0,5, наполнитель синтезирован при введении $CaCl_2$ и $FeCl_3$, содержание $FeCl_3$ составляет 0,75% от массы раствора жидкого стекла.

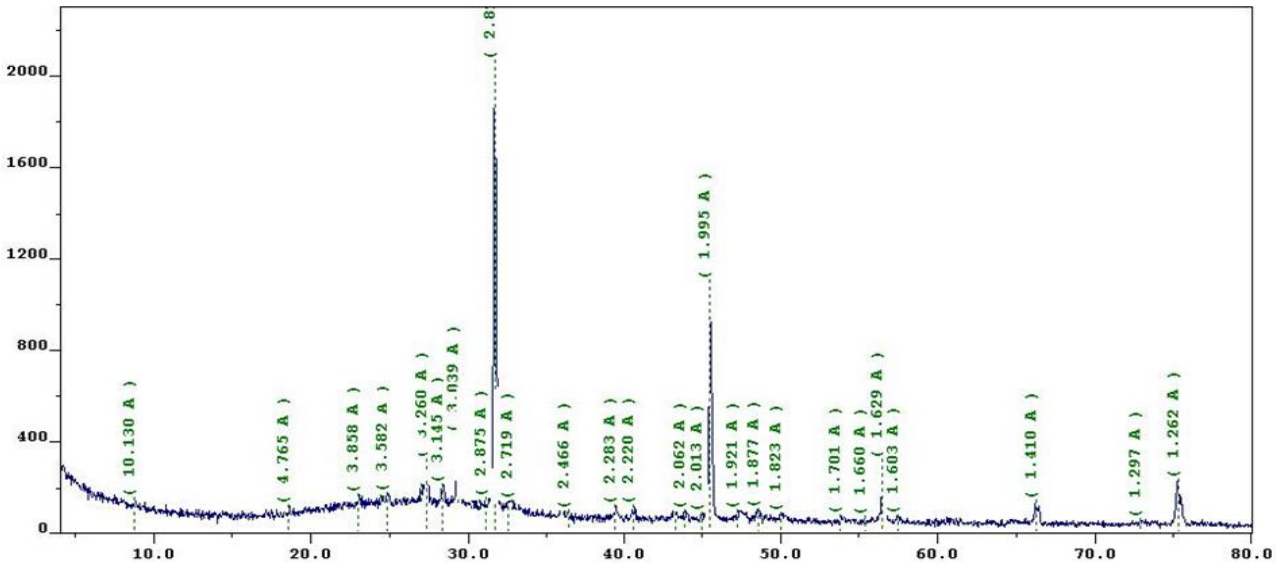

Рисунок 3. Рентгенограмма образцов наполнителя, синтезированного при введении добавки $CaCl_2$

Анализ ионизационных рентгенограмм образцов наполнителя, синтезированного в присутствии $CaCl_2$ и хромофора $FeCl_3$, показал, что в образцах присутствуют следующие соединения:

-$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_20$-$\alpha$-гидрат двухкальциевого силиката, с дифракционными характеристиками (d, Å)-1,52; 1,63; 1,92; 3,92;

-$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_20$ с дифракционными характеристиками (d, Å)-2,07; 1,60;

-$4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_20$ с дифракционными характеристиками (d, Å)-2,737; 2,60;

-$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_20$-$\beta$- гидрат двухкальциевого силиката-1,52; 1,82; 2,29; 2,50.

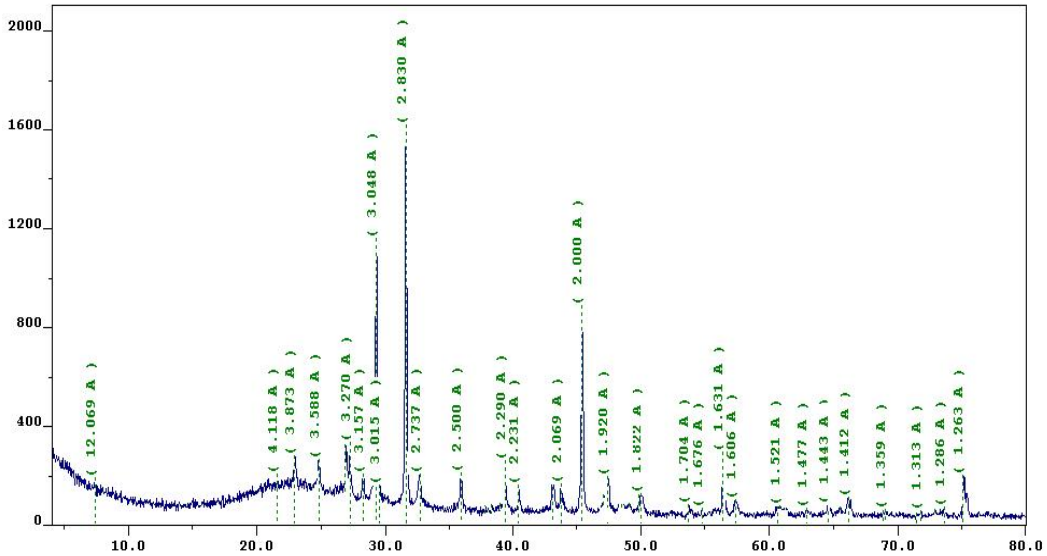

Рисунок 4. Рентгенограмма образцов наполнителя, синтезированного при введении добавки $CaCl_2$ и хромофора $FeCl_3$

Наличие в составе наполнителя соединений $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_20$, а также $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$ способствует ускорению отверждения известковых композиций. Об этом также дополнительно свидетельствуют данные времени высыхания известковых составов. Так, время высыхания известкового состава на растворной подложке до степени 3 составляет 10-15 мин, до степени 5 – 20-25 мин., в то время как аналогичные составы с применением, например, тонкомолотой опоки соответственно 30 мин и 50 мин. Известковые составы хорошо наносятся на отделываемую поверхность цементно- и известковопесчанной штукатурки. Класс качества внешнего вида покрытий составляет Y-YI. Значения адгезионной прочности покрытий на основе составов с предлагаемыми наполнителями варьируется в пределах $R_{адг}$=0,5-0,9 МПа, с волластонитом – 0,4-0,6 МПа.

Выводы

Установлено, что введение в известковые составы наполнителей, полученных при различном содержании добавки хромофора приводит к изменению их пластической прочности. Методом РФА выявлено, что получаемый тонкодисперсный наполнитель состоит из низкоосновных гидросиликатов кальция. В присутствии хромофора $FeCl_3$ получаемый наполнитель наряду с вышеуказанными соединениями содержит гидроферриты железа, способствующие ускорению отверждения известковых композиций.

**Работа выполнялась в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракт с Федеральным агентством по образованию РФ № П1456).*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент RU 2380340 /Способ получения шихты для синтеза волластонита и ее состав [Текст] / Вакалова Татьяна Викторовна, Погребенков Валерий Матвеевич, Шляева Нина Петровна; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет

2. Гальперина М.К., Грум-Гржимайло О.С., Митрохин В.С., Тарантул Н.П. Синтез волластонита из трепела. // Стекло и керамика. – 1982, 2, с.16-17

3. Патент РФ на изобретение 2205792 от 08.02.2002 / Способ получения шихты для синтеза волластонита [Текст]/ Никифоров Е.А., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. и др..; , заявитель и патентообладатель Никифоров Е.А.