

И.Н. ТИХОМИРОВА, канд. техн. наук, А.В. МАКАРОВ, инженер (rakhartr@bk.ru),
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва)

Механизм фазообразования и твердения механоактивированных известково-кварцевых смесей при тепловлажностной обработке

Значительное подорожание энергоресурсов вынуждает вести поиск альтернативных способов получения более экономичных и экологически чистых строительных материалов. Одним из перспективных направлений в данной области является производство силикатного камня на основе механоактивированной известково-кварцевой смеси [1, 2]. Структура, состав и количественные характеристики квазиаморфного слоя на поверхности зерен кварца, возникающего за счет механохимических процессов при совместном помоле известии и кварцевого песка, описаны в [3]. Данная работа посвящена рассмотрению влияния механоактивации исходных сырьевых смесей на процессы твердения силикатного камня в условиях гидротермальной обработки при атмосферном давлении.

Основным инструментом, применяемым для решения поставленной задачи, является комплексный метод анализа высокополимеризованных силикатов и гидросиликатов кальция. В ходе исследования, проведенного с применением данного метода, получены параметры, описывающие химическое и анионное строение новообразований, возникших в ходе гидротермального твердения механоактивированной известково-кварцевой смеси. Эти данные позволили рассчитать количественное соотношение кварца и кремнезема новообразований, основность анионов по катионам кальция и водороду, а также суммарную основность кремнекислородных анионов (ККА). Также были рассчитаны соотношения $CaO/SiO_2(C/S)$ и $H_2O/SiO_2(H/S)$, массовая доля и степень полимеризации ККА.

Для измельчения применялся виброистиратель непрерывного действия ЦЭМ-7в. Мелющие тела в камерах данного агрегата перемещаются по эллиптическим орбитам с центробежным ускорением 10g. Эта мельница, по утверждению разработчиков, предназначена для механической активации твердых тел и их тонкого измельчения (не менее 20 мкм для кварца). Полученную массу увлажняли до формовочной влажности 8 мас. %, формовали образцы-балочки 60×12×12 мм методом прессования при давлении 10 МПа. Максимальное время пропаривания образцов составило 26 ч, температура изотермической выдержки 98°C. В ходе пропарки отби-

рались пробы, для которых определяли пределы прочности при изгибе и сжатии; количество прореагировавшего кремнезема и известии. Составы и характеристики гашенных сырьевых известково-кварцевых смесей представлены в таблице.

Из таблицы следует, что часть известии взаимодействует с кварцем еще в процессе помола, образуя на поверхности зерен кварца квазиаморфные фазы, которые затем при гашении гидратируются. Если сравнить раздельный и сухой помолы при одной и той же исходной активности смеси, то можно сказать следующее: даже при меньшей удельной поверхности сырьевой смеси при совместном помоле (серия В) количество поверхностных новообразований существенно выше за счет механохимических твердофазовых реакций, нежели при раздельном помоле. Степень полимеризации ККА новообразований в данном случае следует рассматривать как оценку среднего размера блоков аморфизованного кремнезема (количество кремнекислородных тетраэдров), на которые разделяется слой линейными дефектами, возникающими в процессе механической обработки, и по которым в основном происходит диффузия ионов кальция в глубь зерна. Введение известии при помоле увеличивает глубину взаимодействия. Это можно объяснить тем, что при многократном воздействии нагружающих сил ионы кальция диффундируют именно вдоль линейных дефектов и образуют химические связи преимущественно на границе блоков. В результате общее количество псевдоаморфизованного кремнезема возрастает, а степень полимеризации ККА возрастает по сравнению со смесью раздельного помола. Изменение количества кислоторастворимого кремнезема прямо пропорционально количеству известии и связано с рН среды в момент гашения. Высокие значения C/S и H/S в сырьях, прошедших раздельный помол (Б-серия), связаны с тем, что образование поверхностных новообразований шло по адсорбционному механизму, описанному Гринбергом и Штернбергом. В остальных двух случаях (В- и Д-серия) наблюдается результат диффузии кальция в кремнезем под воздействием переменного поля механических напряжений.

S _{уд} , м ² /кг	Способ помола, серия	Количество СаО до (после) помола, %	Количество новообразований, %	SiO ₂ кислото-растворимый, отн. %	Средняя степень полимеризации новообразований	Отношения в новообразованиях	
						C/S	H/S
1050	сух. разд. (Б-серия)	30 (30)	20,56	0,46	17100	1,89	4,07
820	сух. совм. (В-серия)	30 (24,55)	33,15	0,45	46300	0,56	0,91
880	сух. совм. (Д-серия)	10 (4,8)	23,58	0,25	27800	0,08	0,79

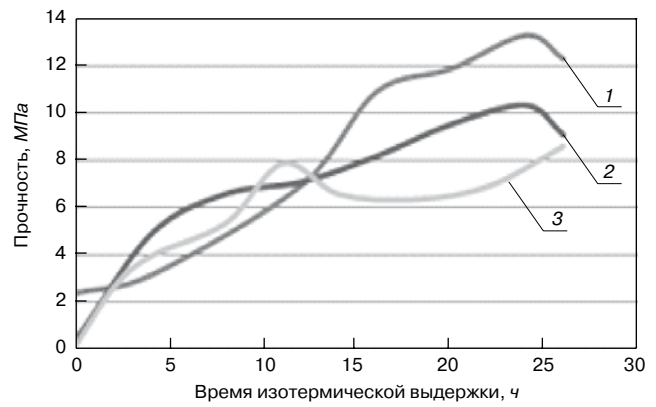
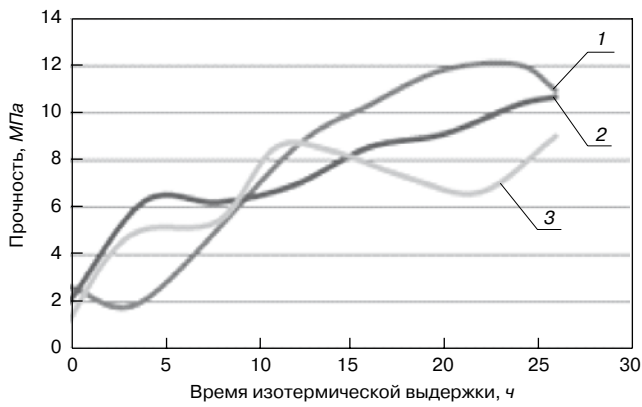


Рис. 1. Прочность пропаренных образцов при разном времени изотермической выдержки: а – при изгибе; б – при сжатии; 1 – В-серия; 2 – Д-серия; 3 – Б-серия

На рис. 1 представлены графики набора прочности образцов в зависимости от времени гидротермальной обработки при атмосферном давлении.

Условия активации существенно влияют на характер кривых. Раздельно активированная сырьевая смесь на ранних этапах твердеет несколько быстрее, чем совместно измельчаемые смеси, но затем для нее наблюдается снижение скорости прироста прочности. В результате образуется камень с прочностью при сжатии 43 МПа; при изгибе – 9 МПа. Скорость набора прочности совместно измельченных известково-кварцевых смесей в обоих случаях достаточно высокая, причем до 5 ч низкоактивная смесь твердеет быстрее, нежели смесь с исходно более высоким содержанием известки. В период от 5 до 12 ч скорость набора прочности для вяжущего серии Д (10% извести) заметно снижается, а для более активного вяжущего (серия В), наоборот, возрастает. Через 25 ч формируется камень с высокими прочностными показателями для обеих сырьевых смесей (прочность при сжатии 50–65 МПа; при изгибе 10–12 МПа), однако дальнейшее пропаривание приводит к некоторому спаду прочности. Достаточно пологий график набора прочности для смеси, прошедшей совместный помол и имеющей в составе СаО в количестве 10 мас. %, объясняется тем, что существенная часть известки уже связана (см. таблицу) и растворение кремнезема происходит медленно по причине низкого значения рН жидкой фазы.

На рис. 2 представлены графики зависимости количества новообразований и мольных отношений C/S и H/S в них от времени изотермической выдержки. Волнообразный характер зависимостей указывает на то, что система далека от равновесия. На рис. 3–5 представлены изменения масс-молекулярных распределений новообразований в зависимости от времени изотермической выдержки для серий образцов, измельченных в различных условиях. По оси ординат отложены количества фракции, по оси абсцисс – значения натурального логарифма степени полимеризации ККА, над каждым столбцом указано абсолютное значение степени полимеризации фракции. Обозначением «ПМ» отмечены участки гистограмм, относящиеся к нерастворимой в кислоте составляющей новообразований (псевдоморфоз). Эти новообразования возникают уже при механоактивации кварцевой составляющей, и их количество может изменяться в ходе твердения: уменьшаться в результате частичного растворения или увеличиваться за счет топохимического взаимодействия жидкой фазы с поверхностью зерен. Степень полимеризации анионов ПМ также может изменяться при твердении за счет взаимодействия ионов кальция и воды с аморфизованной оболочкой кремнезема.

Анализ всего комплекса полученных данных позволяет сделать некоторые выводы о механизмах возникновения связующего вещества при твердении вяжущих на разных этапах гидротермальной обработки.

При твердении раздельно молотого вяжущего с активностью 30% доля новообразований в первые 3 ч несколько возрастает, а затем резко снижается. В период 3–5 ч изотермической выдержки нарастает количество мольных отношений CaO/SiO_2 и $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$ в продуктах твердения. В то же время резко возрастает доля кислоторастворимых фаз ГСК с гораздо менее заполнированной структурой ККА (примерно до 50%), которые могут представлять собой либо самые внешние слои на зернах кварца, либо аморфные новообразования, возникшие при кристаллизации из жидкой фазы. По всей видимости, в первые три часа протекают в основном процессы формирования состава жидкой фазы и взаимодействие ее с квазиаморфными оболочками на поверхности зерен кварца. Поскольку температура уже достаточно высока и подвижность ионов кальция и гидроксильных групп в жидкой фазе также намного выше, это приводит к быстрому увеличению C/S и H/S в наружных слоях аморфизованной оболочки кремнезема. По соотношению долей SiO_2 , входящих в структуру фаз псевдоморфоза, и кислоторастворимых фаз можно примерно оценить и глубину диффузии ионов Ca^{2+} и OH^- – она составляет примерно 30–40% от толщины исходного аморфизованного при механоактивации слоя. Фазы такого состава являются уже достаточно растворимыми и переходят в раствор, что снижает долю новообразований к 5 ч и приводит к увеличению концентрации кремнезема в жидкой фазе. Эти процессы связаны с разрушением контактных зон между зернами и поэтому прочность на этом временном промежутке стагнирует. Последующее увеличение количества новообразований вплоть до 15 ч пропаривания связано с активным осаждением из раствора гидросиликатов кальция с более низкой основностью. Одновременно с этим, по всей вероятности параллельно, продолжают и процессы взаимодействия с жидкой фазой с аморфизованным слоем и перевод дополнительного количества SiO_2 в раствор, что стимулирует осаждение из него дополнительного количества связующего. В ходе твердения на этом этапе наблюдается процесс полимеризации ККА ГСК (рис. 2), основность фаз существенно уменьшается и достигает значений $\text{C/S} \approx 0,5$. Формирование связующего в данном случае идет в основном в межзерновом пространстве. Все это ведет к нарастанию прочности камня.

На следующем этапе твердения (15–18 ч) в основном протекают процессы перекристаллизации ранее возникших неравновесных фаз с очень низкой основно-

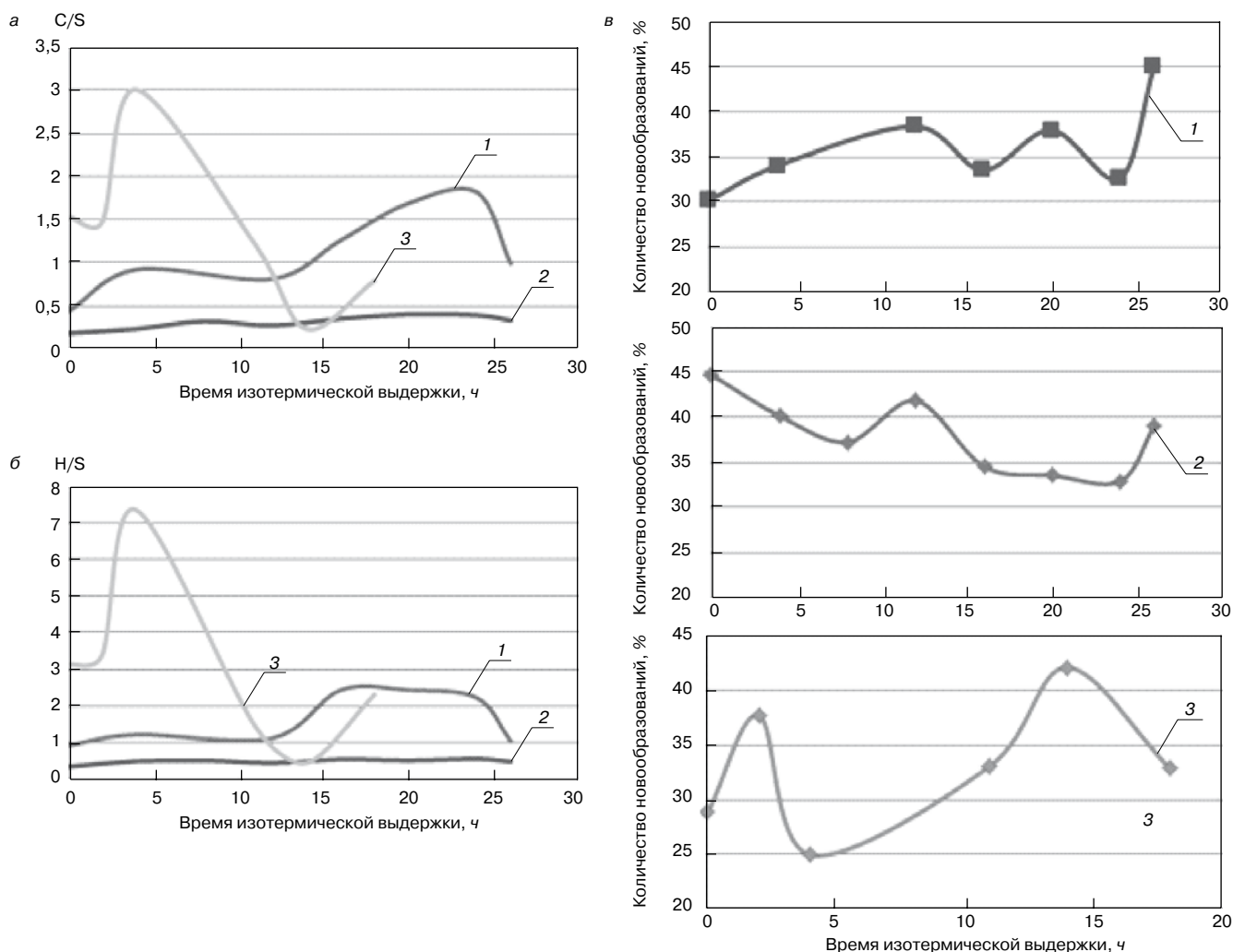


Рис. 2. Зависимость изменения количества новообразований и мольных отношений CaO/SiO_2 и $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$ в них от времени изотермической выдержки: а – изменение C/S от времени пропаривания; б – изменение H/S от времени пропаривания; в – зависимость количества новообразований от времени изотермической выдержки; 1 – В-серия; 2 – Д-серия; 3 – Б-серия

стью в более основные соединения (C/S стремится к единице). Это приводит к временному уменьшению количества новообразований, разрушению уже имеющихся контактов и к уменьшению прочностных характеристик камня. При дальнейшем увеличении времени пропаривания рост прочности возобновляется.

Таким образом, сам механизм фазообразования для этой сырьевой смеси несильно отличается от того, что реализуется в автоклавных условиях для обычного известково-кварцевого вяжущего с такой же активностью, но с гораздо меньшей удельной поверхностью (порядка $300 \text{ м}^2/\text{кг}$). Различие состоит лишь в том, что все процессы в силу меньшей температуры развиваются медленнее и состав новообразований колеблется в более широких пределах, поскольку система слишком далека от равновесного состояния. Доля связующего вещества в основном зависит от толщины аморфизованного при механоактивации слоя кремнезема и даже после 26 ч пропаривания она примерно в два раза меньше, чем та, что достигается за 8 ч автоклавной обработки. Однако прочность пропаренного камня не уступает прочности автоклавированного материала, что связано, на наш взгляд, с более высокополимерной структурой ГСК.

При твердении сырьевых смесей, полученных путем совместного помола кварца и извести, наблюдается иная картина фазообразования. При твердении таких образцов в условиях пропаривания формирование структуры

искусственного камня всецело определяется теми процессами, которые протекают в аморфизованных оболочках. В ходе гидротермальной обработки в процесс формирования структуры активно включается вода, которая в твердеющих образцах находится в капельно-жидком состоянии; в ней растворяется свободная известь в соответствии с ее произведением растворимости при данной температуре, что ведет к повышению pH среды. Если при совместном сухом помоле механохимические процессы можно описывать как твердофазовые реакции со своими особенностями, то при пропарке имеют место гетерофазные процессы, в которых участвуют гидратированные ионы кальция и гидроксильные анионы. Необходимо пояснить, что все измеренные параметры представляют собой показатели усредненные, учитывающие и состав исходной квази-аморфной оболочки на зернах кварца, возникшей при помоле, и тех новообразований, которые возникают при твердении, поскольку количественно разделить их при данном методе анализа очень трудно.

В первые 5 ч пропарки происходит снижение доли кремнезема в новообразованиях, что связано с процессами перехода в жидкую фазу первых внешних слоев квазиаморфной оболочки, которая более насыщена ионами кальция, наиболее гидратирована и, следовательно, более способна к растворению. Правда, доля связанного кремнезема при этом снижается незначительно (примерно на 5%), поскольку при температуре

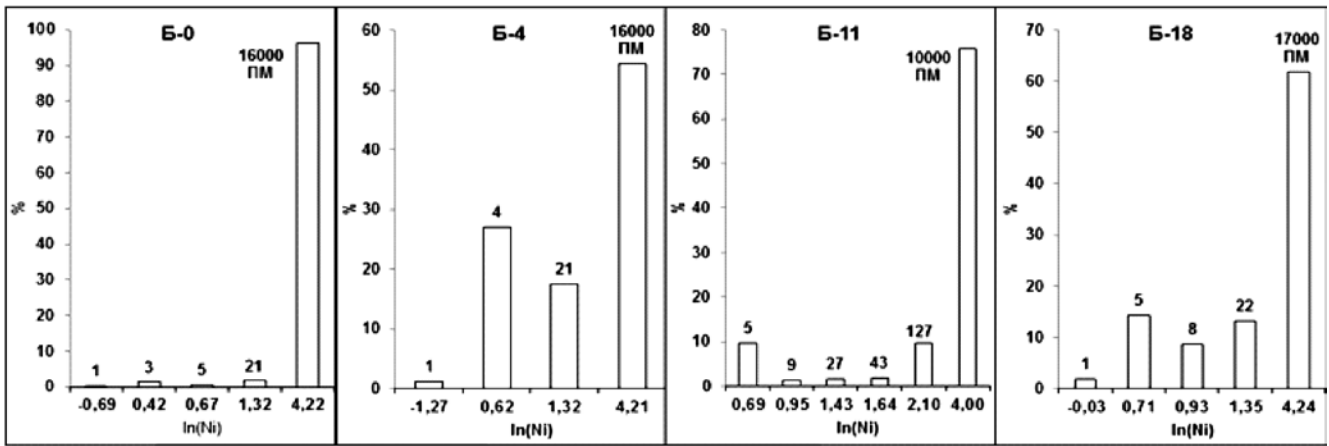


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение ККА для твердеющих образцов вяжущего серии Б при длительности изотермической выдержки, ч: 0; 4; 11; 18

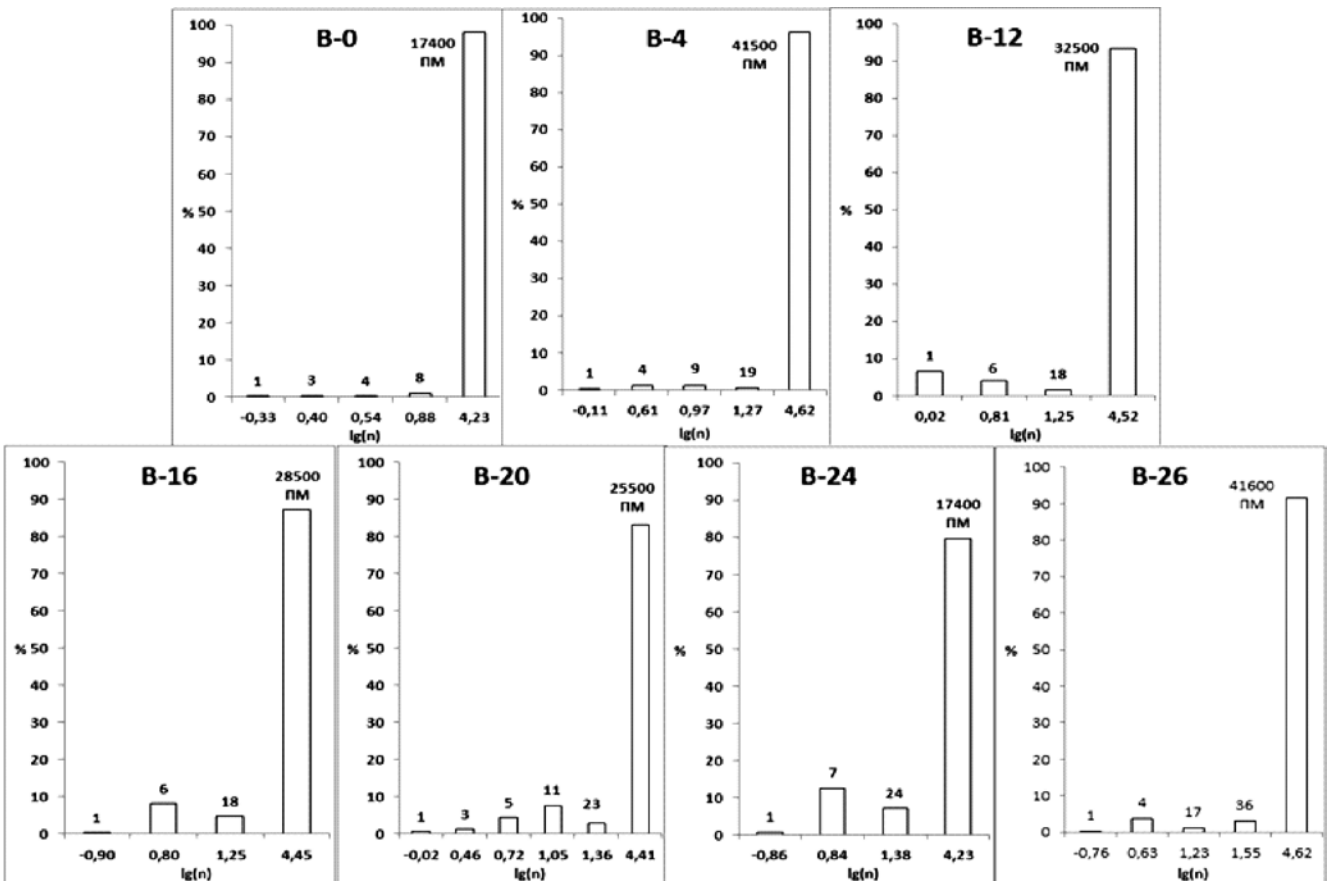


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение ККА в твердеющих образцах вяжущего серии В при длительности изотермической выдержки, ч: 0; 4; 12; 16; 20; 24; 26

пропаривания скорость его растворения невелика. Одновременно с этим возрастает доля извести, связанной в новообразования, что можно объяснить двумя процессами – активной диффузией ионов кальция в более глубокие слои квазиаморфного слоя и связыванием извести за счет взаимодействия с растворенным кремнеземом по мере его накопления в жидкой фазе. Вполне вероятно, что оба процесса могут происходить одновременно. В этот период наблюдается некоторое повышение соотношений C/S – для образцов с активностью вяжущего 30% до значений, близких к 1, а для вяжущего с активностью 10% – до 0,5. Также ведет себя и соотношение H/S . Количество новообразований, которое представляет собой сумму CaO , SiO_2 и химически

связанной воды, изменяется по-разному. Для низкоактивного вяжущего оно снижается, т. е. идет преимущественно растворение наружных слоев оболочек. Для этого вяжущего структура слоя сложена из более мелких блоков [3], более склонных к переходу в раствор. Для образцов с исходным содержанием извести 30% эта величина возрастает, что можно объяснить более высоким градиентом концентраций ионов кальция; следовательно, скорость диффузии внутрь аморфизованного слоя осуществляется быстрее, что в свою очередь приводит к разрушению слоя и увеличению его толщины.

В дальнейшем при изотермической выдержке до 12 ч количество новообразований возрастает, повышаются доли связанных кремнезема и извести, однако

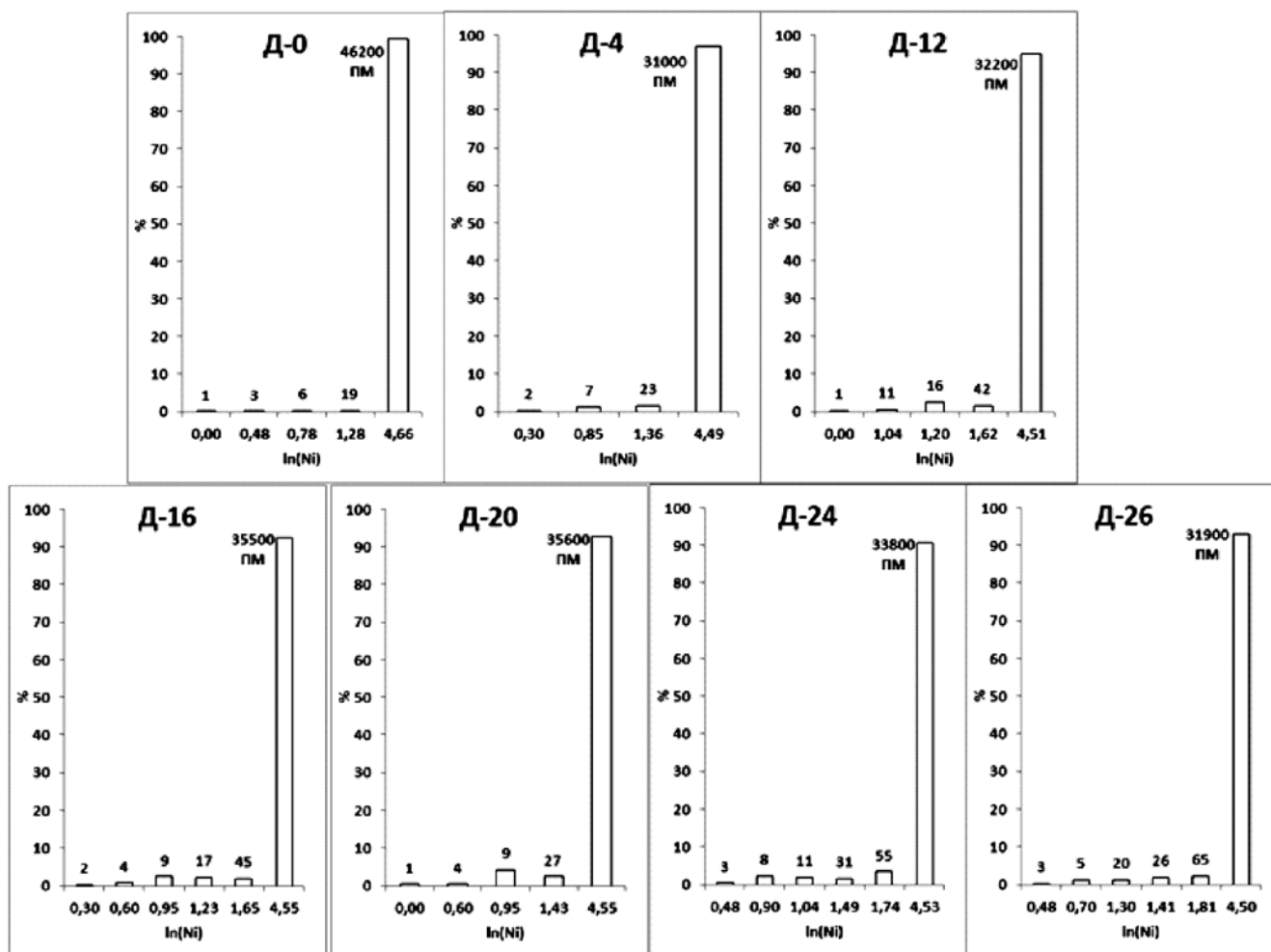


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение кремний-кислородных анионов в образцах вяжущего, прошедшего совместный помол (10 мас. % CaO) при длительности изотермической выдержки, ч: 0; 4; 12; 16; 20; 24; 26

соотношения скоростей их связывания таково, что мольные соотношения C/S, H/S почти не меняются для образцов обеих серий. То есть в этот период времени при перераспределении вещества внутри слоя достигается равновесное состояние, для которого характер фаз зависит прежде всего от исходной активности смеси: В-серия – C/S≈0,8, H/S≈1; Д-серия – C/S≈0,3, H/S≈0,5. К 12 ч изотермической выдержки количество новообразований достигает локального максимума (≈40%) и сравнивается для образцов обеих серий; в это же время сравниваются и прочностные показатели, несмотря на разный вещественный состав оболочек. Это позволяет предположить, что на данном этапе формирования структуры силикатного камня более значимым фактором является площадь контакта зерен, которая при равенстве исходных размеров зерен (обе смеси исходно имели примерно равную удельную поверхность и гранулометрический состав) определяется толщиной оболочки квазиаморфной фазы. И если принять, что плотности оболочек для этих серий отличаются несущественно, то определяющим становится количество новообразований.

На следующем этапе твердения (12–25 ч ТВО) разница образцов сравниваемых серий становится существенной. Для вяжущего с исходной активностью 10% растворение оболочки ведет к снижению доли связанного кремнезема и повышению его концентрации в жидкой фазе, однако концентрация ионов кальция в растворе в этом случае низка, ведь почти все они к этому времени вошли в состав оболочки. В результате из

раствора в качестве дополнительного связующего могут выделяться только очень низкоосновные гидросиликаты кальция, для которых C/S и H/S мало отличаются от основности и водосодержания оболочки. Судя по тому, что количество новообразований несколько снижается (всего на 5–7%), сквозьрастворный механизм фазообразования если и имеет место, то в небольшом объеме. Однако прочностные показатели продолжают нарастать, но с меньшей и достаточно постоянной скоростью. Связывание извести также протекает с постоянной и невысокой скоростью, и к 26 ч она полностью входит в состав новообразований. Повышение прочности камня на этом этапе может быть также связано с упрочнением межзерновых контактов за счет повышения степени кристалличности новообразований.

Для вяжущего с более высоким исходным содержанием извести (30%) растворение поверхностных слоев оболочек и перевод кремнезема в раствор происходит примерно так же, как и в предыдущем случае, но концентрация извести в жидкой фазе в этом случае выше (в начале периода доля свободной извести составляет примерно 50%). В результате создаются условия для активного формирования дополнительного количества связующего вещества по сквозьрастворному механизму. Из жидкой фазы выделяются аморфные гидросиликаты кальция с основностью от 1 до 1,8, для которых величина H/S меняется незначительно и составляет 2,4–2,5. Фазы такого состава уже более соответствуют тем, что образуются в известково-кварцевом вяжущем при автоклавном твердении. Эти

фазы формируются в межзерновом пространстве, внося дополнительный вклад в создание более плотной и прочной структуры. Для образцов этой серии скорость набора прочности на этапе 12–25 ч выше, чем для вяжущего с активностью 10%. Однако при наличии свободной извести в системе эти фазы не являются устойчивыми. К 26 ч изотермической выдержки состав продуктов твердения меняется: соотношения C/S и H/S снижаются до ≈ 1 , перекристаллизация вызывает снижение прочности. Такая ситуация, вероятно, будет продолжаться до тех пор, пока не свяжется вся известь и, сформируются равновесные фазы, однако увеличивать длительность ТВО свыше суток экономически нецелесообразно.

Введение извести при помолке, как видно из рис. 3–4, приводит к увеличению степени полимеризации псевдоморфоза, его доля в общем составе новообразований остается практически постоянной и высокой (на уровне 90%). Изменяется и анионный состав кислоторастворимых ГСК. Для смеси с активностью 30%, полученной совместным помолком, как указывалось выше, изменение механизма фазообразования на сквозьрастворный наблюдается после 12 ч пропаривания. Это подтверждается и масс-молекулярным распределением ККА (рис. 3) – увеличением количества кислоторастворимых фракций и усложнением их анионной структуры. При твердении механоактивированной смеси, содержащей лишь 10 мас. % извести, такого четкого перехода не наблюдается (рис. 4), а общий вид гистограмм позволяет предполагать, что взаимодействие происходит по диффузионному механизму в ограниченном по глубине слое. Это подтверждает ранее сделанный вывод, что для низкоактивной смеси перехода к сквозьрастворному механизму фазообразования на

протяжении всего рассмотренного периода твердения не происходит.

Таким образом, условия механической активации и состав сырьевых известково-кварцевых смесей оказывают решающее влияние на механизмы фазообразования при твердении вяжущего в условиях ТВО, а также на состав и анионную структуру гидросиликатов кальция, что и определяет строительно-технические характеристики силикатного камня. Эти характеристики оказались даже выше, чем у обычных автоклавированных силикатных изделий того же состава и по прочности приближаются к вяжущим на основе портландцемента, что свидетельствует об эффективности механоактивации в технологии изделий на основе известково-кварцевых сырьевых смесей.

Ключевые слова: кварц, известь, гидросиликаты кальция, кремнекислородные анионы, механоактивация, известково-кремнеземистые вяжущие, гидротермальное твердение.

Список литературы

1. Сулименко Л.М., Урханова Л.А. Активированные известково-кремнеземистые вяжущие и изделия на их основе // Техника и технология силикатов. 1995. № 3–4. Т. 2. С. 14–21.
2. Урханова Л.А. Повышение эффективности производства силикатных материалов и изделий с использованием механохимической активации известково-кремнеземистых вяжущих // Техника и технология силикатов. 2011. № 2. Т.18. С. 2–6.
3. Тихомирова И.Н., Макаров А.В. Механоактивация известково-кварцевых вяжущих // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 4–7.

Тема
выставки:
**Зеленый
дом**

Организаторы:

СВТ

(3852) 65-88-44

15-17
мая 2013 г.
г. Барнаул
Дворец зрелищ и спорта

XVIII Специализированная выставка-ярмарка
**Строительство
Благоустройство
Интерьер**

Ваш электронный пригласительный билет – на сайте **www.altfair.ru**