

УДК. 666.965.2

А.В. Макаров, И.Н. Тихомирова

Российский Химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОДГОТОВКИ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЁМИСТЫХ ВЯЖУЩИХ БЕЗАВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ

Настоящая работа посвящена попытке создания изделий на основе механоактивированных известково-кремнезёмистых вяжущих. В ходе работы было обнаружено, что механоактивация сырьевых смесей, позволяет уйти с автоклавной технологии на пропаривание при атмосферном давлении. Показана возможность создания на поверхности кварца твёрдых растворов способных гидратироваться при паровой обработке и давать связку, обеспечивающую достаточную прочность изделий. Была исследована кинетика набора прочности и изменения структурных свойств материала при пропарке.

This work is devoted to trying to create products based on mechanically activated lime-silica binder. During the work it was found that the mechanical activation of mixtures of raw materials, can get away with autoclave technology for steaming at atmospheric pressure. The possibility of creating on the surface of the quartz solid solutions are able to hydrate during the steam treatment and give a bunch of providing sufficient strength products. Investigation of the kinetics of curing and changes in the structural properties of the material for steaming.

Целью работы является изучение кинетики твердения безавтоклавных известково-кварцевых вяжущих, полученных путём механоактивации сырьевой смеси, которая осуществлялась в виброистирателе ЦЭМ-7в при совместном и раздельном (механоактивация кварцевого песка) сухом помоле. Характеристики исходных и полученных смесей приведены в таблице 1.

Табл.1. Характеристики сырьевых смесей.

Удельная поверхность, см ² /гр	Условие помола	Содержание СаО _{свободное}	
		исходное	после помола
10500	раздельный	30	30
8400	совместный	30	25

Подготовка образцов включала в себя измельчение сырьевых материалов(совместный/раздельный), гашение 2,5-кратным избытком воды и последующее прессование балочек 60х12х10 мм при усилии прессования 100 кГс/см² и влажности 8%. Полученные изделия пропаривались при температуре 95 – 98 °С. После охлаждения и высушивании на воздухе в течение суток проводилось комплексное измерение структурно – химических свойств и прочностных характеристик полученных образцов.

Проводя комплексный анализ активированных сырьевых смесей, было установлено, что порядка 5 % СаО от его общего содержания в образце вступает в механохимическое взаимодействие с кварцевым песком уже при помоле. В результате чего наблюдается различие между активностями вяжущих до и после совместного помола. На рисунке 1 приведены

изменения механических свойств образцов в зависимости от времени изотермической выдержки при пропарке.

Общий вид зависимостей, представленных на рисунках, в целом соответствует набору прочности известково-кремнезёмистых вяжущих при их автоклавной обработке [1]. На начальном этапе пропаривания образцы вяжущего прошедшего раздельный помол опережают по набору прочности аналогичные образцы вяжущего прошедшего совместный помол. На поздних этапах твердения картина меняется. Это связано с тем, что при раздельном помоле, активный кремнезём с большой долей тонких частиц быстро переходит в растворимую форму и выпадает в виде гелевидных гидросиликатов, после чего механизм твердения меняется на преимущественно топохимический. Ионы кальция и молекулы воды диффундируют через слой поверхностных новообразований и взаимодействуют с аморфизованным кварцем. При совместном помоле поверхность кварцевых зёрен уже в ходе механохимических процессов насыщается известью с образованием поверхностных фаз нерегулярного состава. Это замедляет диффузию внутрь зерна, прежде всего, ионов кальция в ходе дальнейшего твердения при пропарке.

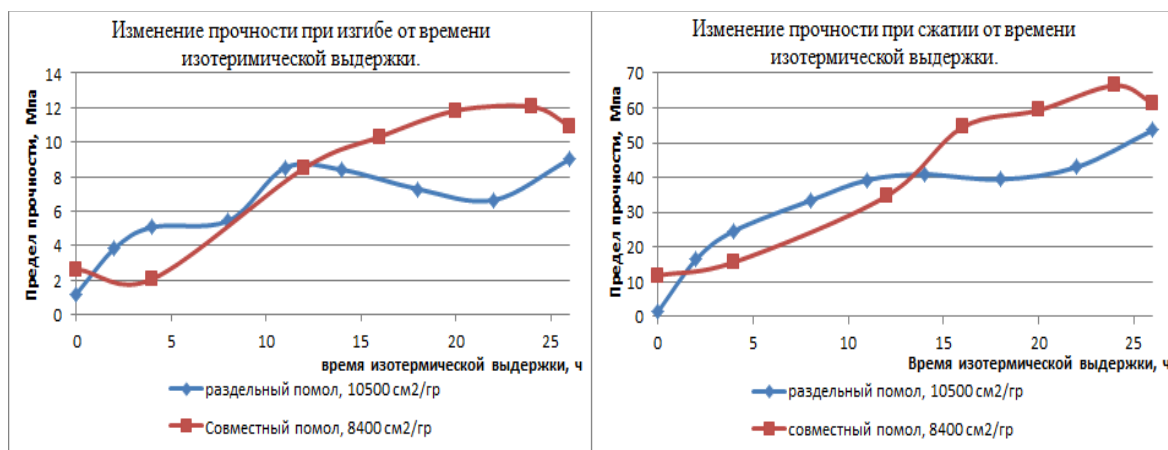


Рис. 1. Изменение прочностных показателей пропаренных образцов в зависимости от метода помола и времени изотермической выдержки

На основании результатов комплексного анализа [2] было установлено, что уже в сырцах количество поверхностных фаз после загашивания составляло при раздельном помоле 20,54 масс%, а при совместном она заметно больше – 33,15 мас%.

На рис. 2 приведены данные об изменении средневзвешенной степени полимеризации новообразований в зависимости от метода подготовки образцов и времени изотермической выдержки.

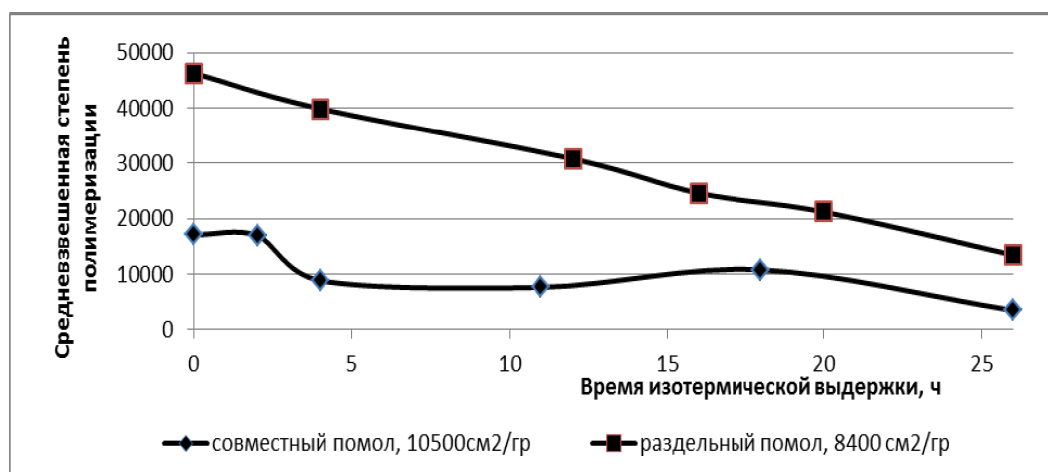


Рис. 2. Зависимость средневзвешенной степени полимеризации от сроков изотермической выдержки и методики подготовки образцов

Расчет этих значений складывается из степеней полимеризации кислоторастворимой части новообразований (относительно высокоосновные и низкополимерные гелевидные фазы), определенной по методу кинетического молибдатного анализа, и нерастворимых в кислоте новообразований (псевдоморфоза), которые имеют настолько высокополимерную структуру, что они скорее ближе к аморфному кремнезёму, чем к гидросиликатам кальция. Необходимо отметить, что доля кислоторастворимых фаз по сравнению с содержанием псевдоморфоза составляет в сырцах всего 0,4-0,5% и для раздельного и для совместного помола. В ходе твердения к 26 часам пропарки их доля возрастает: для раздельного помола до 4,5% и для совместного – до 8,5%. Степень же полимеризации кислоторастворимых фаз меняется по-разному. Для раздельного помола она возрастает от 4,7 (у сырца) до 17,4 к 26 часам пропарки. Для совместного помола кварца и извести четко прослеживается деполимеризация – от 814 (сырец) до 17,8. Эта тенденция более отчетливо видна у новообразований псевдоморфоза (ПМ), однако стартовые позиции для разных способов приготовления смеси в данном случае существенно отличаются. При раздельном помоле средняя степень полимеризации ПМ составляла 18200, к 26 часам гидротермального твердения она снижается до 14500; при совместном – у сырцов 47000, к 26 часам 13400. Количество новообразований при пропарке более существенно возрастает для образцов, приготовленных из совместно помолотой сырьевой смеси – до 45,03% против 24,26% - для раздельно помолотых компонентов. На рисунке 3 представлены зависимости изменения количества поверхностных новообразований в образцах в зависимости от метода их подготовки и времени изотермической выдержки при пропаривании.

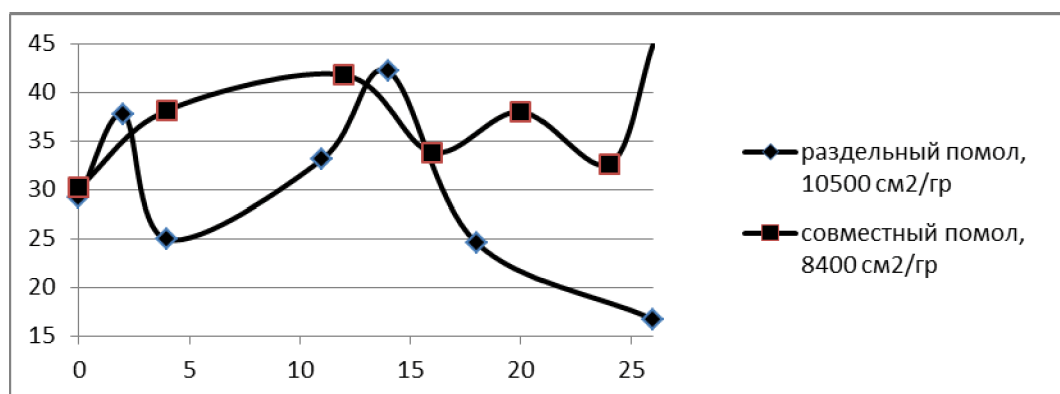


Рис. 3. Зависимость количества новообразований в образцах в зависимости от метода их подготовки и времени изотермической выдержки при пропаривании.

На прочностные показатели влияют оба этих фактора – и количество новообразований и их структура, оцениваемая, в данном случае, по средневзвешенной степени полимеризации кремнекислородных анионов поверхностных фаз.

За счет механоактивации известково-кварцевых смесей становится возможным получение достаточно прочных строительных материалов в условиях пропарки при атмосферном давлении. Использованный метод анализа высокополимеризованных силикатов позволил количественно оценить глубину процесса аморфизации поверхностного слоя кварца и его анионную структуру. Анализ экспериментальных данных позволил сделать некоторые предположения о возможных механизмах структурообразования при твердении механоактивированных известково-кварцевых смесей в условиях пропарки, которые, видимо, отличаются от таковых при автоклавной обработке.

Библиографические ссылки

1. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. –М., Стройиздат, 1965, - 222 с.
2. Чекунова Э.В., Роль реакций поликонденсации кремнекислородных анионов в процессах гидратации и дегидратации силикатов кальция и натрия., диссертация на соискание степени к.т.н., М. 1988, - 268 с.