

УДК 666.972.16

ЕСЕНБАЕВА А.А.,
ЧЕРДАБАЕВ Б.А.,
ТКАЧ Е.В.

Исследование процесса твердения фосфорного шлака при низкотемпературной дискретной тепловой обработке

Концепция исследований на наноуровне и нанотехнологии в настоящее время принята на вооружение во всех отраслях промышленности, производящих материалы. В цементном производстве она находится на начальной стадии. Бетон с его сложной на наноуровне структурой гидратных фаз, добавок и примесей является идеальным материалом для использования нанотехнологического регулирования и контроля свойств. Приводятся самые общие положения проблемы применительно к цементной технологии. Рассмотрены гидратация цемента на наноуровне и образование гидросиликатов кальция С-S-H.

Известно, что для тоберморитового геля характерна субмикроскопическая структура со средними размерами пор до 10 нм и размерами кристаллитов CSH(I) – более 50 нм [1]. Поэтому субмикроскопическая структура гидросиликатов кальция с размерами пор менее 10 нм в исследуемых системах в основном связывается с фазой CSH(I). Размеры кристаллитов CSH(I) не более 100 нм.

В практике широко используется механохимическая активация различных компонентов для повышения их химической активности и реакционной способности твердых тел.

Интенсивная механическая обработка кристаллических веществ в дезинтеграторе или центробежной мельнице приводит к завершению стадии измельчения практически сразу после однократной обработки, в результате чего твердое вещество фрагментируется на частицы (зерна) микронных размеров. В дальнейшем структурные изменения переходят на уровень кристаллитов и проявляются для всех изученных материалов в виде осцилляционной зависимости уширения рентгеновских дифракционных линий. В свою очередь, кристаллиты, имеющие практически идеальное строение и состоящие из нескольких тысяч топологически упорядоченных атомов, реагируют на ударные воздействия изменением своих размеров и уровня микродеформаций без нарушения целостности зерна. Таким образом, тонкое диспергирование следует рассматривать как механохимический процесс.

Помол шлака осуществлялся в дезинтеграторе до удельной поверхности 300-350 м²/г. Активизирующие компоненты вводят в состав фосфорно-шлаковых вяжущих двумя способами: путем совместного помола шлака с клинкером и путем помола фосфорного шлака с последующей добавкой молотого клинкера.

Исследовано влияние способа ввода клинкера на структуру и активность фосфорно-шлаковых вяжущих и получение их раздельным и совместным помолом в дезинтеграторе.

Для исследования фазового состава, кристаллической структуры и микроструктуры шлакового камня использовали физические методы исследований при помощи приборов ДРОН-3 и КРМ-1. Фазовый состав,

степень кристалличности и размеры кристаллитов CSH(I) определены с помощью дифрактограмм по известной методике Гинье [3,4]. Уширение дифракционных линий (В) часто используют для определения величины кристаллитов коллоидных размеров.

О влиянии условий получения вяжущего на его активность определили по прочности после термообработки образцов из теста нормальной густоты (размеры 2х2х2 см). Образцы пропаривали при 95 °С по режиму 1,5+8+1,5 ч. (или 1,5+4+0 ч.) и испытывали через 24 ч (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние условий помола шлака и клинкера на активность вяжущих (95 °С, 1,5+8+1,5 ч.)

Активизатор	Прочность образцов, МПа			
	при сжатии		при изгибе	
	совместный помол	раздельный помол	совместный помол	раздельный помол
Клинкер	48	35	6,2	5,0

Анализ полученных данных показывает, что вяжущее приобретает более высокую активность при совместном помоле его компонентов. Вяжущее с добавкой клинкера, полученное совместным помолом компонентов, имеет прочность на сжатие 48 МПа, при раздельном помоле – 35 МПа.

Для сравнения полученных результатов при дискретной тепловой обработке в таблице 2 приведены значения прочности образцов, полученные по обычному и дискретному режимам при 95 °С. Эти данные показывают преимущество дискретной тепловой обработки фосфорного шлака с добавкой клинкера. Сравнение прочности получаемых материалов в обычном и дискретном режимах показало, что закаливанием достигается прочность на 30 % больше путем совместного помола шлака фосфорного и шлака с добавкой клинкера, а продолжительность процесса сокращается до 80 %. Применение дискретного режима позволяет без снижения прочности получаемого материала сократить продолжительность тепловой обработки для фосфорно-шлакового вяжущего.

Таблица 2 – Влияние режима обработки шлака с добавкой клинкера на активность вяжущего (95 °С, 1,5+8+1,5ч. и 1,5+4+0 ч.)

Активизатор	Прочность образцов $R_{сж}$, МПа			
	1,5+8+1,5 ч.		1,5+4+0 ч.	
	совместный помол	раздельный помол	совместный помол	раздельный помол
Клинкер (8 % от массы шлака)	48	35	55	37

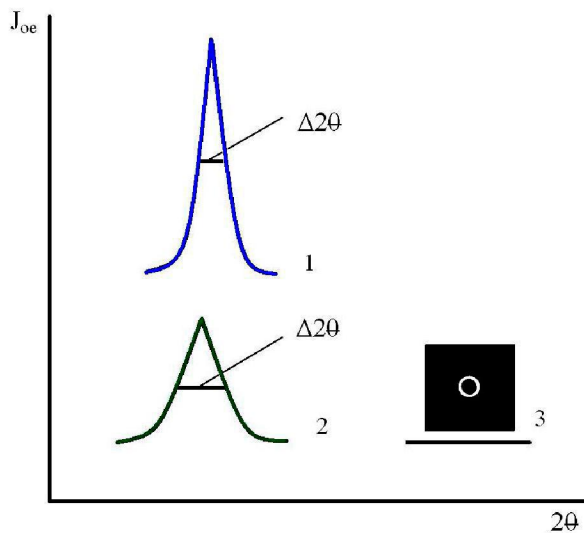
Сравнение дифрактограмм шлакового камня при обработке 95 °С (1,5+8+1,5 ч.) показывает, что инте-

гральная интенсивность основных рефлексов в образцах различается. Интегральная интенсивность основных рефлексов в образце совместного помола с клинкером меньше, чем в образце раздельного помола и последующего их механического смешения. Это объясняется тем, что часть шлакового стекла в процессе помола с клинкером аморфизуется (возможно, механохимическая деструкция), увеличивается активная поверхность вяжущего.

Аморфное гало при этом сдвигается в сторону увеличения ($\sim 0,005$ нм). Такое изменение на дифрактограмме связано с изменениями в смеси при механическом воздействии на молекулярном уровне. А также изменение полуширины рефлексов $\Delta 2\theta$ подтверждает аморфизацию данной системы. Появляются дифракции малоуглового диффузного рассеяния, обусловленные качественными изменениями, вероятно, связанными с образованием микроразрушений ($\sim 10-30$ нм) на поверхности микрочастиц шлакового стекла и заполнением их твердеющим веществом такого же порядка размерности (наночастицами) гидросиликата кальция. Последнее создает флуктуации плотности и дифракции рентгеновских лучей (рисунк).

Флуктуация плотности системы обеспечивает более интенсивное малоугловое рассеяние совместного помола, чем в раздельном помоле серы и ракушечника. Рассчитанные значения максимального (R_{max}), минимального (R_{min}) и эффективного радиусов ($R_{эфф}$) приведены в таблице 3. Результаты исследования показывают, что однородная микропористая структура гидросиликатов с наименьшим количеством микропор в единице объема наблюдается в системе «фосфорный шлак-клинкер» совместного помола при дискретном режиме обработки и характеризуется оптимальным эффективным радиусом микропор (7,41 нм), приближающимся к эффективному радиусу микропор эталонного тоберморита (8,01 нм).

Субмикроскопическая структура гидросиликатов кальция с размерами пор менее 10 нм в исследуемых системах в основном связана с образованием гидратной фазы CSH(I).



1 – раздельный помол; 2 – совместный помол; 3 – дифракция в малых углах на просвет ($d=34$ нм)

Фрагменты дифрактограмм образцов твердения шлака (95°C , $1,5+4+0$ ч.) с клинкером, полученных совместным и раздельным помолом

Таблица 3 – Значения радиусов nanopор продуктов гидратации системы «фосфорный шлак-клинкер»

Радиус пор, нм	Эталонный тоберморит	Помол			
		раздельный		совместный	
		режим обработки			
		обычный	дискретный	обычный	дискретный
R_{max}	14,80	12,91	12,92	13,41	14,69
R_{min}	4,62	1,97	2,62	2,80	3,57
$R_{эфф}$	8,01	6,73	6,65	7,32	7,41

Интенсивная механическая обработка (совместный помол) приводит к завершению стадии измельчения практически сразу после однократной обработки.

Таким образом, данное диспергирование (при совместном помоле шлака с клинкером) следует рассматривать как начальную стадию технологии получения наноматериалов при низкотемпературной дискретной тепловой обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родионов Р.Б. Инновационный потенциал нанотехнологий в производстве строительных материалов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. № 8 (91). С. 72-75.
2. Тимашев В.В., Акимов В.Г. Влияние точечных дефектов на гидратационную активность минералов клинкера // Тр. Междунар. конгресса по цементу. М., 2000. С. 203-207.
3. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., 2003. С. 65-88.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 2005. С. 72-78.