

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

¹Нелюбова В.В., канд. техн. наук, доц.,

¹Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,

²Осадчий Е.Г., д-р хим. наук, проф.,

¹Подгорный И.И., аспирант,

¹Шаповалов Н.А., д-р техн. наук, проф.

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

²Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АВТОКЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ОРГАНИЗАЦИИ*

309991@mail.ru

В статье описаны свойства кремнеземсодержащих компонентов входящих в состав материалов автоклавного твердения, полученных различными способами. Показано влияние способа получения компонентов на их активность, дисперсность и фазовый состав до и после обработки.

Ключевые слова: генезис, механоактивация, наноструктурированный модификатор, алюмосиликатное, силикатное.

Производство любого материала связано в первую очередь с подготовкой сырьевых компонентов с целью доведения их до всех необходимых характеристик. В случае получения материалов автоклавного твердения этот раздел заключается в измельчении компонентов сырьевой смеси.

Механоактивация (измельчение) – один из способов повышения реакционной способности поверхности, а также активирования в результате увеличения свободной энергии. Рядом автором установлено, что механоактивация является инструментом управления размерными, фазовыми и реакционными параметрами любого вида сырья [83, 151]. При этом механическое активирование кремнеземистого сырья позволяет использовать его в качестве структуроформирующего компонента в различных материалах [152–155].

Технологиями получения автоклавного газобетона и силикатного кирпича предусматривает использование песка как заполнителя в качестве шлама, полученного помолом исходного кварцевого компонента в присутствии воды в шаровых мельницах до заданной степени дисперсности. Кроме того, песок входит в состав известково-песчаного вяжущего, для чего его измельчают совместно с известью. При этом удельная поверхность песка в вяжущем составляет 300–350 м²/кг.

Известно, что на активность измельченных материалов влияет время и способ измельчения. В связи с этим в работе были изучены дисперсность, сорбционная способность, а также фазовая и размерная гетерогенность песка, шлама и

наноструктурированного модификатора (НМ) на основе сырьевых компонентов различного состава: силикатного и алюмосиликатного.

В работе использовали кремнеземистые компоненты, полученные на основе песка и гранита тремя различными способами: I – сухой (компонент ИПВ) и II – мокрый одностадийные помолы в шаровой мельнице (шлам), оба до $S_{уд}=300-350$ м²/кг; III – мокрый постадийный помол с получением НМ до $S_{уд}>5000$ м²/кг.

Анализ удельной поверхности материалов производили с помощью метода адсорбции газа на приборе Sorbi (табл. 1). Анализ удельной поверхности свидетельствует о том, что максимальной дисперсностью обладают образцы, полученные мокрым длительным помолом, т.е. наноструктурированные модификаторы различного состава. При этом силикатное НМ (на основе кварцевого песка) превосходит алюмосиликатное НМ. Вероятным объяснением данного факта является лучшая размолоспособность кварцевого песка, а также особенности состава сырьевых компонентов, в частности, наличие слюды в составе гранита.

Таблица 1

Удельная поверхность кремнеземистых компонентов

Наименование образца	Удельная поверхность, м ² /г
Гранит (сух.)	3.9 ± 0.1
Гранит (мокр.)	3.8 ± 0.4
Гранит (НВ)	8.2 ± 0.2
Песок (сух.)	4.2 ± 0.4
Песок (мокр.)	4.0 ± 0.5
Песок (НВ)	9.1 ± 0.3

Введение активных кварцсодержащих компонентов в состав материалов автоклавного твердения связано с необходимостью набора ранней прочности сырца композитов в доавтоклавный период, т.е. основано на способности взаимодействия гидроксида кальция и кварца в нормальных условиях. В связи с этим качество кремнеземистых компонентов в работе оценивалось по степени взаимодействия с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с помощью определения количества активных брэнстедовских кислотных центров и поглощенного CaO по методу Запорожца (табл. 2).

Таблица 2

Активность кремнеземистых компонентов по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, измеренная различными способами

Компонент	Количество активных брэнстедовских кислотных центров, мг·экв/г	Количество поглощенного CaO по методу Запорожца, мг/г
Гранит (II)	12	0,41
Гранит (III)	32,4	0,90
Песок (I)	21,8	0,73
Песок (II)	13,5	0,53
Песок (III)	30,6	0,81

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о большей активности компонентов на основе песка, что обусловлено более высоким содержанием кварца в исходных компонентах. Тем не менее, стоит отметить, что, несмотря на разницу в составе материалов, увеличение активности в ряду мокрый помол → сухой помол → наноструктурированный модификатор сохраняется. Объяснение данного факта состоит в следующем. Увеличение активных брэнстедовских центров на поверхности частиц твердой фазы НМ в два раза по сравнению со шламом свидетельствует о высокой активности наноструктурированного модификатора по сравнению с основным компонентом формовочной смеси. Это будет способствовать раннему связыванию гидроксида кальция при гашении извести и позволит сократить предварительную выдержку массивов до автоклавирования. При этом количество активных брэнстедовских центров для песка с заданной удельной поверхностью ($300\text{--}350 \text{ м}^2/\text{кг}$), измельченного в шаровой мельнице, не противоречит данным, полученными ранее. Минимальное количество активных кислотных центров для шлама обусловлено тем, что при мокром помолу вода, выступая прослойкой между частицами, частично закрывает сформированные в процессе помола новые связи на поверхности механоактивированного кремнеземистого вещества.

Косвенным подтверждением активности механически активированных материалов служит наличие аморфной составляющей. Определение концентрации аморфной фазы механоактивированного кварца, полученного различными способами, проводилось методом количественного полнопрофильного РФА [1]. Определение концентрации рентгеноаморфной фазы производится на основе истинной и расчетной концентрации внутреннего эталона. В качестве материала для внутреннего эталонирования применялась двуокись титана (анатаз) в концентрации 30 вес.%. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3

Расчетное содержание аморфной фазы кремнеземистых компонентов

Способ получения	Содержание, %	
	Песок	Гранит
Сухой помол	20	23,36
Мокрый помол (шлам)	2	0
Наноструктурированный модификатор	8	9,94

Минимальной концентрацией аморфной фазы в системе отличается шлам – песок и гранит, молотые в шаровой мельнице в присутствии воды. Объяснение данного явления состоит в следующем. При помолу по мокрому способу разрушение частиц кварца происходит не только за счет соударения мелющих шаров и частиц друг с другом, но и за счет расклинивающего действия воды. Кроме того, вода, находясь на поверхности частиц, выполняет роль технологической смазки. В связи с этим формирование аморфизационного слоя затруднено. При этом энергоемкость и время помола сокращается по сравнению с сухим помолом.

Наноструктурированный модификатор различного состава занимает промежуточную позицию между размолотыми сухим способом песком и шламом. В данном случае концентрация аморфной фазы в системе не зависит не только от аморфизации частиц кварца. В отличие от шлама, особые условия измельчения кремнезема при получении НМ (предельная концентрация частиц твердой фазы, время и интенсивность помола) способствуют наработке в системе коллоидного компонента – геля кремниевой кислоты. Данное вещество является рентгеноаморфным, что и доказывается полученными данными. Необходимо отметить, что количество рентгеноаморфной фазы для НМ будет складываться из аморфизованной оболочки частиц кварца и наноразмерной фракции. Известно, что в процессе помола и дальнейшей модификации НМ в его объеме формируется 10–15 % частиц нанодисперсного уровня. Снижение

рентгеноаморфной фазы по данным РФА обусловлено спецификой методики ее определения. Для съемки образцов с помощью рентгенофазового анализа необходима их сушка до постоянной массы. В процессе высушивания при наличии высокоактивной дисперсной фазы в системе кварца формируются условия для его эпитаксиального роста.

Для объяснения более высокой концентрации аморфной фазы в случае использования гранита для получения компонентов формовочной смеси для автоклавных материалов, необходимо изучение их процессов получения. Значение концентрации основных минералов на рисунке (рис. 1), определялась как разность между количеством минерала в кристаллическом состоянии в граните до приложенного к нему воздействия и количеством аморфизованной части образовавшейся в процессе механоактивации.

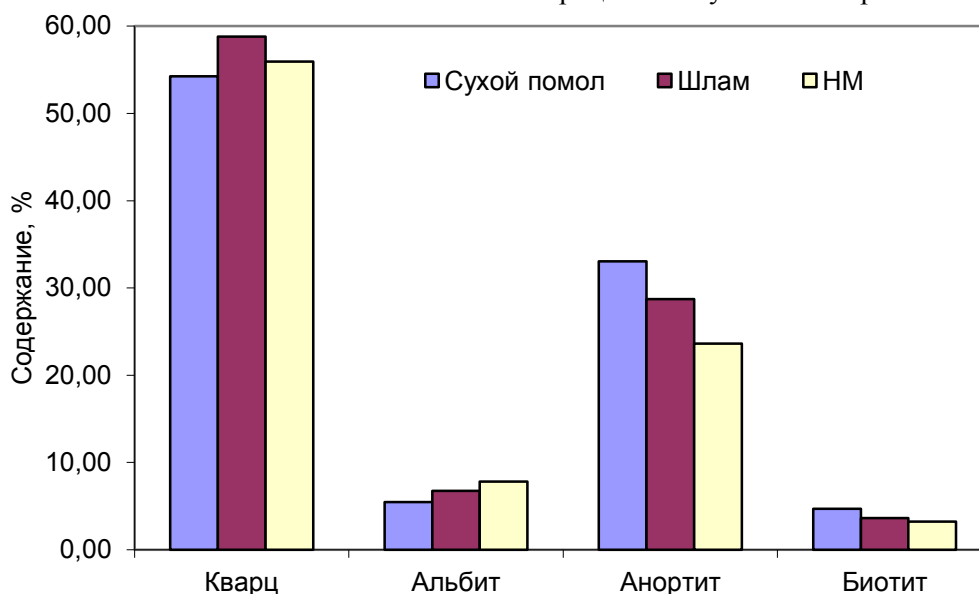


Рис. 1. Количественный состав компонентов на основе гранита в зависимости от способа получения

Таким образом, в работе показано, что использование механоактивационных процессов для получения кремнеземсодержащих составляющих материалов автоклавного твердения существенно повышает их активность по отношению к основному компоненту указанных изделий – гидроксиду кальция. При этом данные по граниту хорошо коррелируют с данными по песку. Это свидетельствует о перспективности использования алюмосиликатного сырья с полной кристаллической структурой для получения высокоактивного модификатора автоклавных систем.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания, проект №9.7.9, а также РФФИ, договор № 14-33-50337/14.*

Как видно из представленных данных, концентрация кварца в процессе механоактивационного воздействия имеет зависимость, аналогичную формированию аморфной фазы. Так, минимальное содержание кварца в случае сухого помола объясняется существенной аморфизацией его частиц. Тогда как максимальное содержание кристаллического кварца отмечается в образцах, полученных одностадийным мокрым помолом, что обусловлено наличием жидкой фазы на поверхности компонентов.

Увеличение концентрации альбита в ряду сухой помол → мокрый помол → НМ обусловлено его измельчением и переходом в аморфную составляющую, что подтверждается данными, представленными в таблице 3. Снижение содержания анортита и биотита в указанном ряду свидетельствует, вероятнее всего, о процессах механохимического растворения компонентов в процессе получения материалов в жидкой среде.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жерновский И.В., Строкова В.В., Бондаренко А.И., Кожухова Н.И., Соболев К.Г. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации // Строительные материалы. 2012. №10. С. 56–58.
2. Вишневская Я.Ю., Лесовик В.С., Алфинова Н.И. Энергоемкость процессов синтеза композиционных вяжущих в зависимости от генезиса кремнеземсодержащего компонента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. №3. С. 53–56.
3. Жерновский И.В., Строкова В.В., Мирошников Е.В., Бухало А.Б., Кожухова Н.И., Уварова С.С. Некоторые возможности полнопрофильного РФА в задачах строительного материаловедения // Строительные материалы. 2010. №3. С. 102–105.