

0,079%, а бетона состава 2 – 0,070%. Последний результат испытаний бетона состава 1 отличался от трех предшествующих на 2,6%, а бетона состава 2 – на 5,7%.

Таким образом, на основании результатов испытаний сделан вывод о том, что гранулированное пеностекло, используемое в качестве наполнителя, не вызывает деформаций, превышающих критическое значение 0,1%. Наиболее вероятная причина отсутствия опасных деформаций – высокая пористость гранул из пеностекла. Образующийся щелочно-силикатный гель занимает объем внутри гранулы и не создает внутренних напряжений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дулеба М. Т. Синтез и исследование стекол, устойчивых в среде твердеющего портландцемента: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1973. – 16 с.
2. Рабинович Ф. Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. – 560 с.
3. Брыков А. С. Щелочно-силикатные реакции и коррозия бетонов. – СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2009. – 27 с.
4. Данилова С. Т., Леута Г. В. Об оценке химической устойчивости стекловолокна в портландцементной матрице // Стекло: Тр. ГИСа. – М., 1985. – С. 30–37.
5. Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
6. Физико-химические основы композиции неорганическое вяжущее – стекловолокно / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, В. С. Клименко [и др.]. – Киев: Вища школа, 1979. – 223 с.
7. Беляков А. В. Коррозионная стойкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – 159 с.
8. Malek K., Coppens M. O. Knudsen self and Fickian diffusion in rough nanoporous media // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5, is. 119. – P. 2801–2811.
9. Розенталь Н. К., Любарская Г. В., Чехний Г. В. Цементные бетоны с повышенной коррозионной стойкостью // Долговечность и защита конструкций от коррозии: Матер. междунар. конф. – М., 1999. – С. 196–205.

## ТВЕРДЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КВАРЦЕВЫХ ВЯЖУЩИХ В УСЛОВИЯХ ПРОПАРИВАНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

***И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров (Макаров\_ОТС@bk.ru),  
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

**Ключевые слова:** кварц, известь, гидросиликаты кальция, механоактивация, известково-кремнеземистые вяжущие

**Key words:** quartz, lime, hydrosilicates calcium, mechanical activation, lime-silica binder

В настоящее время особую актуальность приобретают разработка безобжиговых вяжущих и производство строительных материалов на их основе [1]. Это связано с необходимостью экономии энергоресурсов и более широкого использования местных вяжущих. Одно из перспективных направлений повышения реакционной способности сырьевых смесей для производства силикатных материалов и изделий на их основе предусматривает применение различных способов активации сырьевых смесей, прежде всего содержащих кварц, что позволяет повысить степень превращения в реакциях синтеза фаз и снизить энергетические затраты на их осуществление. С точки зрения производителей весьма интересен процесс механической активации сырьевых смесей ввиду его относительной простоты и высокой эффективности. Цель работы – исследование влияния механоактивации при совместном сухом помоле кварца и извести на прочность силикатного камня, получаемого в процессе гидротермальной обработки пропариванием при температуре 95–98 °С.

Для измельчения применяли виброистиратель непрерывного действия ЦЭМ-7в, предназначенный для механической активации твердых тел и их тонкого измельчения (не менее

20 мкм для кварца). Мелющие тела в камерах данного агрегата перемещаются по эллиптическим орбитам с центробежным ускорением 10 g. Были исследованы две смеси, различающиеся количеством активного CaO в их составе – смеси В-серии с содержанием извести 30% и смеси Д-серии с содержанием извести 10%. После совместного помола кварца и извести определяли содержание активной извести в порошках титрованием, а затем производили их гашение водой с учетом реальной активности вяжущих после помола. Полученную массу увлажняли до формовочной влажности 8 мас. % и формовали образцы-балочки размером 60x12x12 мм методом прессования при давлении 10 МПа. Максимальное время пропаривания образцов составляло 26 ч. В ходе пропаривания отбирали пробы для определения предела прочности при изгибе и сжатии, а также количества прореагировавших кремнезема и извести.

Для количественного анализа механоактивированных смесей и пропаренных образцов использовали комплексный метод анализа высокополимеризованных силикатов (рис. 1), предусматривающий обработку образцов 0,15 н холодной соляной кислотой в течение получаса с последующей фильтрацией раствора. В фильтрате определяли концентрацию кислоторастворимого кремнезема и масс-молекулярное распределение (ММР) кремнекислородных анионов (ККА) гидросиликатов кальция (ГСК) методом фотометрирования кремнемолибденовых комплексов [2]. Нерастворимый остаток – псевдоморфоз (ПМ) представляет собой зерна кварца с аморфизованной оболочкой, которая не в состоянии перейти в раствор при кислотной обработке из-за очень высокой степени полимеризации анионов и значительной прочности сцепления с зерном. ПМ подвергали дифференциальному термическому и химическому анализу. Полученные данные позволили рассчитать количественное соотношение кварца и кремнезема новообразований, основность анионов по катионам кальция и водороду, а также суммарную основность ККА. Кроме того, были установлены мольные отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (C/S),  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (H/S) и массовая доля новообразований.

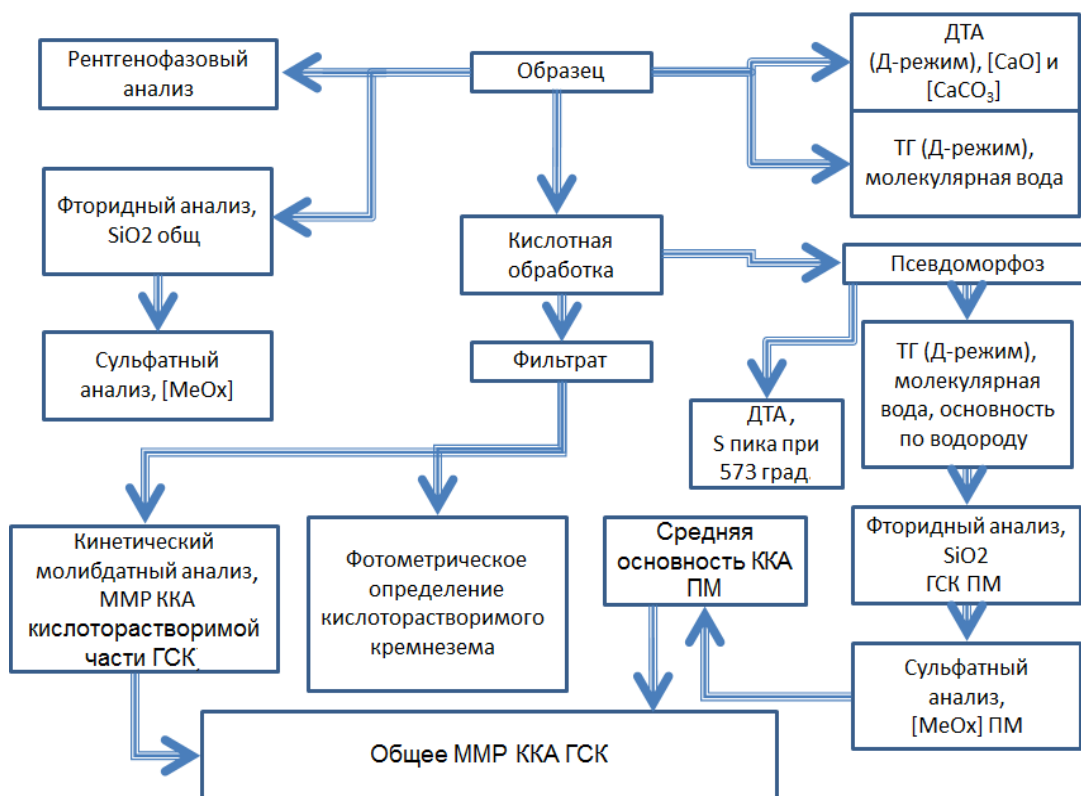


Рис. 1. Блок-схема комплексного анализа высокополимеризованных силикатов и гидросиликатов кальция

Важнейшие характеристики исследованных сырьевых смесей (табл. 1) дают основание сделать вывод о том, что при совместном помоле кварца и извести количество свободного CaO заметно снижается вследствие активного протекания твердофазовых механохимических реакций.

Основные характеристики исследованных сырьевых смесей

Образец	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Активность вяжущего до и после помола, %	Количество новообразований, %	Содержание кислото-растворимого кремнезема, %	Средняя степень полимеризации ККА	Отношения в новообразованиях	
						C/S	H/S
В-серии	8200	30; 24,55	33,15	0,45	46300	0,56	0,91
Д-серии	8800	10; 4,8	23,58	0,25	27800	0,08	0,79

В виброистирателе на зернах кварца формируется квазиаморфный поверхностный слой, в составе которого помимо кремнезема фиксируется определенное количество ионов кальция; кроме того, при гашении смеси водой слой гидратируется (преимущественно с поверхности). Количество этих квазифаз на поверхности кварца значительно и зависит от исходного содержания извести: для смеси активностью 10% (Д-серия) оно составляет примерно 23%, а для смеси активностью 30% (В-серия) – 33% от массы образца. Однако эти новообразования имеют крайне низкое отношение C/S: от 0,08 для смеси Д-серии до 0,56 для смеси В-серии. Отношение H/S в слое изменялось от 0,8 до 0,9. Степень полимеризации ККА очень высока – несколько десятков тысяч. По данному показателю можно оценить усредненный размер блоков аморфизованного кремнезема (количество кремнекислородных тетраэдров), на которые разделяется слой линейными дефектами, возникающими при механоактивации (в основном по ним происходит диффузия ионов кальция в глубь зерна). Анализ показывает, что при невысоком содержании извести в исходной смеси на поверхности кварца возникает более тонкий и более мелкоблочный аморфизованный слой, чем при использовании вяжущего с обычной активностью.

Твердеют исследуемые смеси также по-разному (рис. 2). Скорость набора прочности в обоих случаях достаточно высока, причем до 5 ч низкоактивная смесь твердеет быстрее, нежели смесь с более высоким исходным содержанием извести. В период с 5 до 12 ч скорость набора прочности для вяжущего Д-серии заметно снижается, а для более активного вяжущего В-серии, наоборот, возрастает. К 25 ч формируется камень с достаточно высокими прочностными показателями для обеих сырьевых смесей (предел прочности при сжатии 50–65 МПа, при изгибе – 10–12 МПа), однако дальнейшее пропаривание приводит к некоторому спаду прочности.

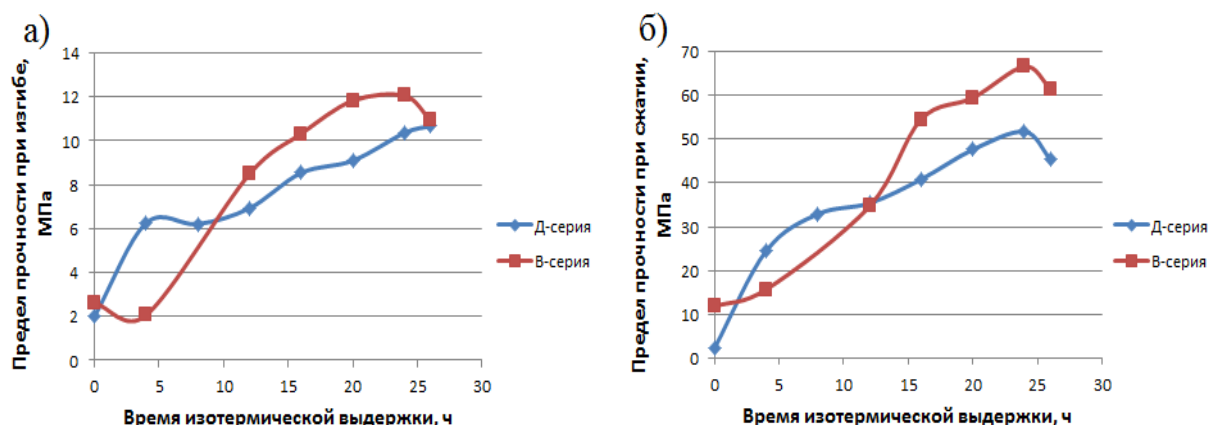


Рис. 2. Изменение предела прочности полученных материалов при изгибе (а) и сжатии (б) в зависимости от времени изотермической выдержки

На рис. 3 представлены графики зависимости связывания извести и кремнезема в новообразованиях от времени изотермической выдержки образцов вяжущих, а на рис. 4 – данные об изменении количества новообразований (в % от массы образца), а также отношений C/S и H/S в них в зависимости от времени изотермической выдержки. Точки, соответствующие вре-

мени изотермической выдержки 0 ч, характеризуют сырьевую смесь после совместного помола компонентов.

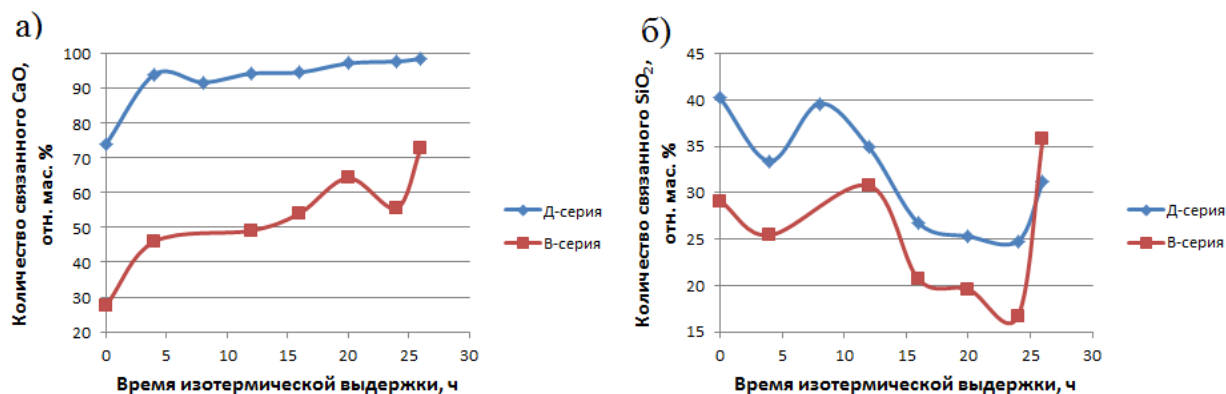


Рис. 3. Зависимость количества связанных в новообразованиях извести (а) и кремнезема (б) от времени изотермической выдержки

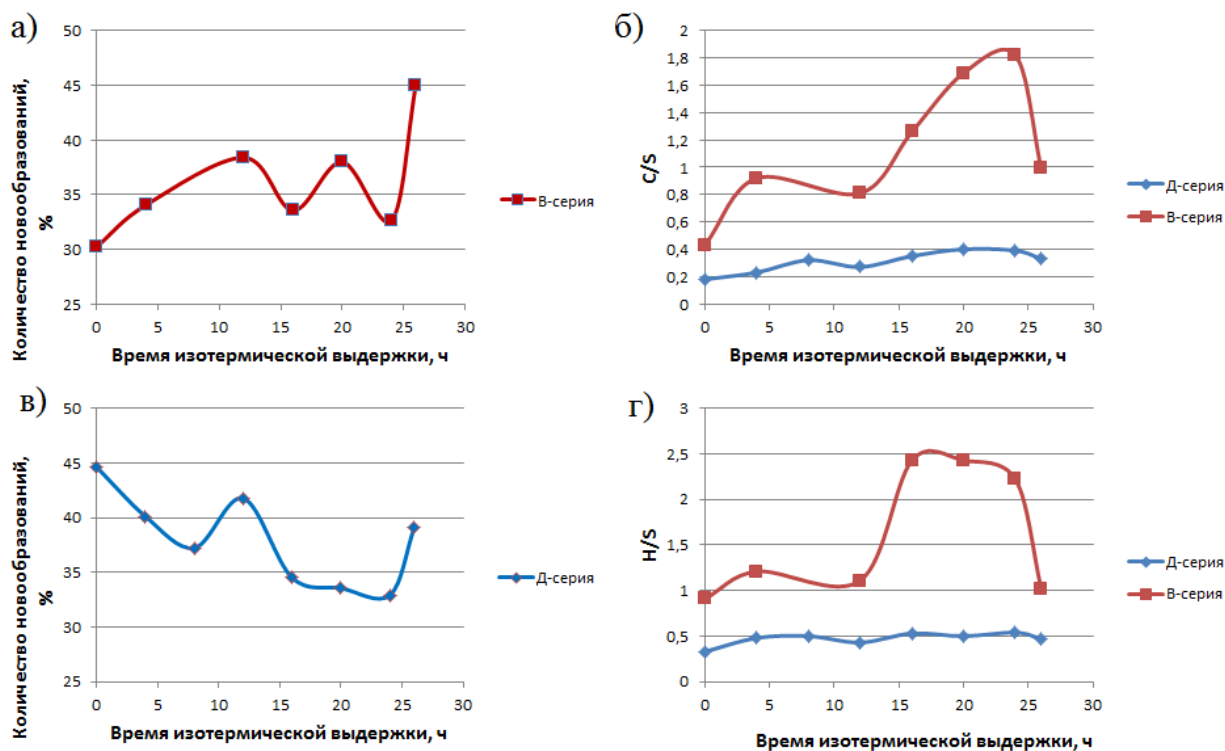


Рис. 4. Изменение количества новообразований (а, в), отношений C/S (б) и H/S (г) в зависимости от времени изотермической выдержки

Анализируя весь комплекс полученных экспериментальных результатов, можно предложить следующую их интерпретацию. Образцы, полученные прессованием гашеных механоактивированных смесей, представляют собой конгломерат зерен кварца, на которых имеется достаточно мощный слой аморфной квазифазы неоднородного состава. Содержание ионов кальция и воды уменьшается по направлению от поверхности в глубь гранулы. Сам слой разделен на отдельные блоки дислокационными дефектами; ионы кальция, перемещаясь по ним, в наиболее энергетически выгодных положениях образуют химические связи Ca–O–Si с кремнеземом, находящимся на поверхности блоков. При этом отдельные частицы песка соприкасаются именно этими аморфизованными оболочками. Частицы свободной извести могут размещаться на поверхности песка (покрывающий компонент) или в межзерновом пространстве песчаного каркаса (при ее избытке).

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 процессе 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 приводит к повышению рН среды. Если протекающие при совместном сухом помоле механохимические процессы можно описать как твердофазовые реакции со своими особенностями, то при пропаривании имеют место гетерофазные процессы, в которых участвуют гидратированные ионы кальция и гидроксильные анионы. Следует отметить, что все измеренные параметры представляют собой усредненные показатели, учитывающие как состав исходной квазиаморфной оболочки на зернах кварца, возникающей при помоле, так и состав тех новообразований, которые появляются при твердении, поскольку количественно разделить их при использовании данного метода анализа чрезвычайно трудно.

В первые 5 ч пропаривания происходит снижение доли кремнезема в новообразованиях, что, по-видимому, связано с процессами перехода в жидкую фазу первых внешних слоев квазиаморфной оболочки, которая более насыщена ионами кальция, более гидратирована и, таким образом, более способна к растворению. Правда, доля связанного кремнезема при этом снижается незначительно (примерно на 5%), поскольку при температуре пропаривания скорость его растворения невелика. Одновременно возрастает доля извести, связанной в новообразованиях, 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 отношения C/S: для образцов В-серии до значений, близких к 1, а для образцов Д-серии – до 0,5. Увеличивается также и отношение H/S. Количество новообразований, представляющих собой сумму CaO, SiO<sub>2</sub> и химически связанной воды, изменяется по-разному. Для низкоактивного вяжущего Д-серии оно снижается, т. е. происходит преимущественно растворение наружных слоев оболочек. Как указывалось выше, структура слоя такого вяжущего представлена более мелкими блоками, в большей степени склонными к переходу в раствор. Для образцов В-серии с исходным содержанием извести 30% эта величина возрастает, что обусловлено более высоким градиентом концентраций ионов кальция и, следовательно, большей скоростью диффузии внутрь аморфизованного слоя. Это, в свою очередь, приводит к разрыхлению слоя и увеличению его толщины.

В дальнейшем вплоть до 12 ч изотермической выдержки количество новообразований возрастает, увеличиваются доли связанных кремнезема и извести, однако соотношения скоростей их связывания таковы, что отношения C/S и H/S почти не изменяются для образцов обеих серий. Иными словами, в этот период в процессе перераспределения вещества внутри слоя достигается некое равновесное состояние, при котором характер фаз зависит прежде всего от исходной активности смеси: для образцов В-серии C/S ≈ 0,8, H/S ≈ 1, а для образцов Д-серии C/S ≈ 0,3, H/S ≈ 0,5. К 12 ч количество новообразований достигает локального максимума (≈ 40%) и становится одинаковым для образцов обеих серий; в это же время уравниваются 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 их исходных размеров (изначально обе смеси характеризовались примерно одинаковыми удельной поверхностью и гранулометрическим составом) определяется толщиной оболочки квазиаморфной фазы. Если принять, что плотности оболочек для этих серий различаются незначительно, то определяющим становится количество новообразований.

На следующем этапе (12–25 ч изотермической выдержки) различия при твердении образцов сравниваемых серий становятся существенными. Для образцов Д-серии растворение оболочки приводит к снижению доли связанного кремнезема и повышению его концентрации в жидкой фазе, однако концентрация ионов кальция в растворе в этом случае низка, поскольку почти все они к этому времени уже вошли в состав оболочки. В результате из раствора в качестве дополнительного связующего могут выделяться только очень низкоосновные ГСК, для которых отношения 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 возрастать, 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. Увеличение прочности камня на этом этапе может быть также связано с упрочнением межзерновых контактов за счет повышения степени кристалличности новообразований.

Для образцов В-серии растворение поверхностных слоев оболочек и перевод кремнезема в раствор происходят примерно так же, как и для образцов Д-серии, однако концентрация извести в жидкой фазе в этом случае выше (в начале данного 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 ГСК с основностью от 1 до 1,8, для которых отношение Н/С изменяется незначительно и составляет 2,4–2,5. Фазы такого состава в большей мере 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 данной серии скорость набора прочности в период с 12 до 25 ч выше, чем для образцов Д-серии. Однако при наличии свободной извести в системе эти фазы нельзя считать устойчивыми. Такой вывод следует из того, что к 26 ч изотермической выдержки состав продуктов твердения изменяется – отношения С/С и Н/С снижаются примерно до 1, а перекристаллизация вызывает уменьшение прочности. Это может продолжаться до тех пор, пока не произойдет связывание всей извести и не сформируются равновесные фазы. Между тем увеличивать длительность пропаривания свыше суток экономически невыгодно.

На рис. 5 приведены результаты термографического исследования, а в табл. 2 – данные рентгенофазового анализа образцов после 26 ч изотермической выдержки.

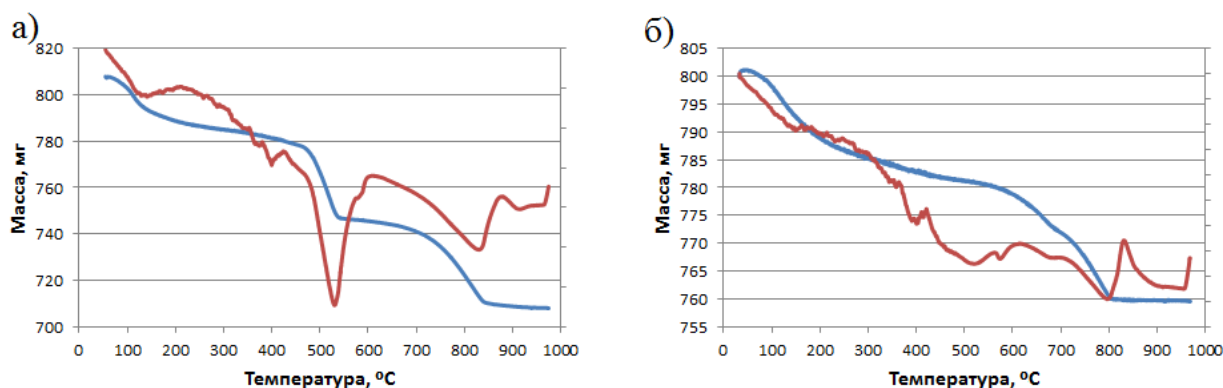


Рис. 5. Дериватограммы образцов В-серии (а) и Д-серии (б), пропаренных в течение 26 ч при температуре 95–98 °С

Таблица 2

**Фазы, выявленные при качественном рентгенофазовом анализе образцов, пропаренных в течение 26 ч**

Образец	Межплоскостное расстояние, Å	Вещество
В-серии	4,223, 3,323, 2,447, 2,229, 2,121, 1,975, 1,813, 1,668, 1,657	β-SiO <sub>2</sub>
	2,617, 1,920, 1,791, 1,682	
	3,022, 2,274, 2,088, 1,872	
Д-серии	4,227, 3,326, 2,448, 2,274, 2,229, 2,121, 1,974, 1,813, 1,668, 1,656 3,024	β-SiO <sub>2</sub>

На всех термограммах присутствует большое количество эндозффектов в интервале 100–420 °С, соответствующих удалению физически, адсорбционно и химически связанной воды. Эндозффекты при 520 и 575 °С вызваны процессами дегидратации портландита и поли-

морфного перехода  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. Мощный эндоэффект при 800–820 °С можно отнести к процессу разложения частично закарбонизированных аморфных ГСК. Слабый эндоэффект при 890 °С обусловлен разложением карбоната кальция. Экзоэффект при 840–870 °С связан с топотактическим переходом аморфных низкоосновных ГСК в волластонит. Практически все дифракционные отражения соответствуют низкотемпературной модификации кварца, а также кальциту и портландиту.

Таким образом, результатом выполненной работы стало получение силикатного строительного материала гидротермального твердения с высокими показателями механической прочности. Механоактивация известково-кварцевой смеси позволяет перейти от автоклавной технологии твердения к пропариванию без ухудшения строительно-технических свойств материала. Рассмотрен механизм твердения механоактивированных известково-кварцевых смесей разной активности в условиях пропаривания. Представленные результаты позволяют сделать вывод о значительном влиянии состава сырьевой смеси на количество и структуру получаемых при твердении вяжущего новообразований. Установлено, что практически все гидросиликатные новообразования имеют рентгеноаморфный характер.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Talling B., Krivenco P. Blast furnace slag – the ultimate binder [Электронный ресурс]. <http://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 15.10. 2010).
2. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2007. – С. 179–184.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ

***С. В. Мулеванов (smulevanov@mail.ru), В. М. Нарцев, Н. В. Осипенко,  
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород***

**Ключевые слова:** стекольная шихта, коэффициент однородности, рентгенофлуоресцентный анализ, дисперсионный анализ

**Key words:** glass batch, homogeneity coefficient, X-ray fluorescence analysis, variance analysis

Необходимое условие повышения качества стеклянных изделий – достижение высокой химической однородности шихты. При недостаточной однородности стекольной шихты замедляется процесс стеклообразования и появляются локальные неоднородности химического состава расплава, что приводит к возникновению различных пороков – преимущественно свиелей и шихтных камней.

Для обеспечения необходимой однородности шихты следует контролировать отклонения концентрации ее компонентов на всех стадиях приготовления и транспортировки стекольной шихты. В практике отечественных производителей стекла наиболее широкое распространение получила оценка однородности по результатам химического анализа шихты, которая включает методики определения содержания углекислого натрия, карбонатов кальция и магния, а также метод Лахти (определение нерастворившегося в кислоте остатка).

При определении содержания углекислого натрия охлажденную после кипячения в дистиллированной воде навеску шихты титруют 1 N раствором HCl по фенолфталеину до обесцвечивания раствора. Для определения содержания карбонатов кальция и магния в раствор, оставшийся после титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , добавляют 1 N раствор соляной кислоты и нагревают с целью разложения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Охладив раствор до комнатной температуры, оттитровывают избыток HCl раствором NaOH в присутствии индикатора бромфенолового голубого. Метод Лахти заключается в растворении пробы шихты в соляной кислоте, отделении нерастворившегося остатка и его взвешивании. На основе результатов проведенных анализов делают вывод о степени однородности шихты по отклонению содержания анализируемого компонента от заданного рецепта в трех пробах [1]: