

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ ПЕРИКЛАЗА И КАЛЬЦИТА НА ПРОЧНОСТЬ ДОЛОМИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Черных Т.Н., Носов А.В., Крамар Л.Я., Орлов А.А.
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет
(Национальный исследовательский университет)», г. Челябинск**

1. Введение

Доломитовое вяжущее является разновидностью магнезиальных вяжущих, обладает всеми преимуществами этой группы вяжущих, но имеет свои особенности. Ранее установлено [1, 2], что из доломитового вяжущего, полученного при обжиге в присутствии добавок-интенсификаторов, при твердении формируется хлормagneзиальный камень высокой прочности, сравнимой с вяжущими из магнезита и брусита. При этом по сравнению с вяжущими из магнезитов или бруситов в рассматриваемом материале содержится в 3-4 раза меньше активного оксида магния, который может вступать в реакцию с водным раствором затворителей и формировать основные соединения, отвечающие за прочность.

Кроме оксида магния (минерал периклаз) в присутствии добавок-интенсификаторов и при оптимальных параметрах температуры и времени обжига формируется второй компонент вяжущего – карбонат кальция (минерал кальцит) [3], содержание которого весьма значительно и составляет от 50 до 70 % в массе вяжущего [4]. Минералогический состав, а также особенности кристаллов периклаза и кальцита, их форма и размеры, определяют скорость химических реакций при твердении и структуру затвердевшего хлормagneзиального камня, что, в свою очередь, обуславливает все его свойства. Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния формы и размеров минералов доломитового вяжущего на особенности структуры хлормagneзиального камня, формирующего при твердении.

2. Методы исследования

Для определения формы и размеров кристаллов составляющих доломитового вяжущего проводили следующий эксперимент: доломит измельчали совместно с водным раствором добавок-интенсификаторов и формовали гранулы на лабораторном тарельчатом грануляторе. Затем часть гранул обжигали в лабораторной камерной печи ПКЛ-1,2 в температурном интервале получения качественного доломитового вяжущего с равномерным изменением объема, при этом интервал обжига выбирали в зависимости от диапазона эффективного действия каждой добавки, определенного ранее [1], гранулы обжигали с шагом 25 °С и выдержкой при максимальной температуре 2 часа. После обжига материал резко охлаждали и готовили образцы для исследования в растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6460LA.

От другой части сырых гранул отбирали среднюю пробу для исследования морфологии минералов доломитового вяжущего при обжиге с помощью рентгеноструктурного метода анализа. Пробу помещали в печь-приставку к прибору ДРОН-3, нагревали со скоростью 10 град/мин, при каждой

из исследуемых температур проводили температурную выдержку в течение 10 мин для проведения рентгеноструктурного анализа содержимого пробы. Размер кристаллов оксида магния и карбоната кальция оценивали по области когерентного рассеивания (ОКР) согласно формуле Селякова-Шерера. Пример расчета приведен на рис.1, для точности расчета использовали пакет программ PDWin (разработчик НПП «Буревестник»).

$$D(hkl) = k\lambda / \beta(2\Theta) \cdot \cos\Theta$$

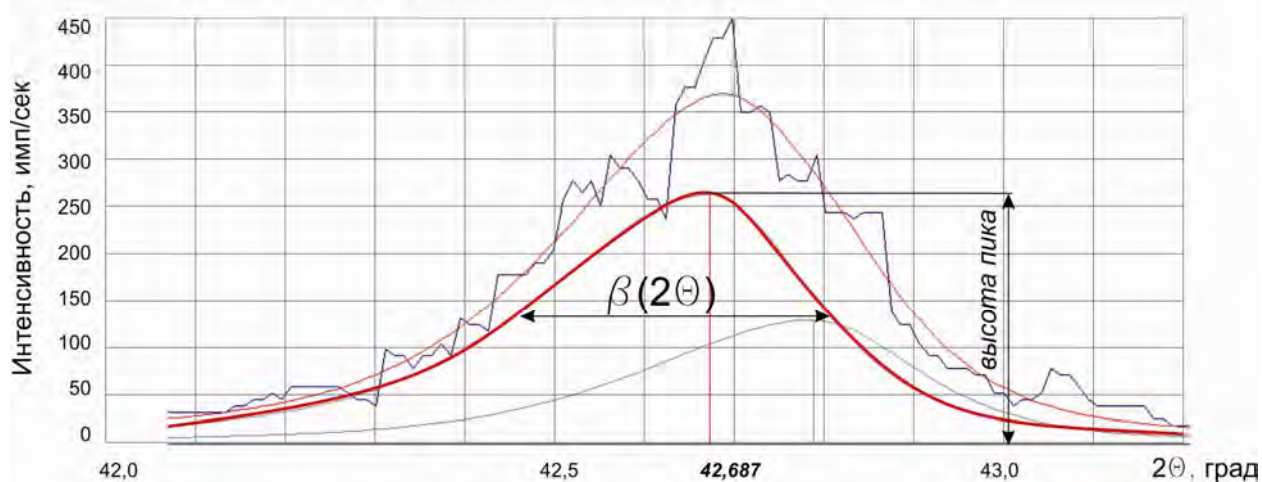
$D(hkl)$ - средний размер кристаллов в направлении вектора обратной решетки, заданного индексами hkl ;

k - коэффициент, учитывающий форму кристалла, тип структуры и индексы дифракционного максимума;

λ - длина волны используемого характеристического излучения;

$\beta(2\Theta)$ - полная ширина пика на половине его высоте;

Θ - брэгговский угол для заданного семейства.



$$hkl = 2-0-0; k = 1; \lambda = 1,5417 \text{ \AA};$$

$$\beta(2\Theta) = 0,346 \text{ град} = 6,07 \cdot 10^{-3} \text{ рад};$$

$$2\Theta = 42,687 \text{ град}; \Theta = 21,344 \text{ град} = 0,3744 \text{ рад};$$

$$D(2-0-0) = 1 \cdot 1,5417 / (6,07 \cdot 10^{-3} \cos 0,3744) = 272,9 \text{ \AA} = 27,2 \text{ нм}.$$

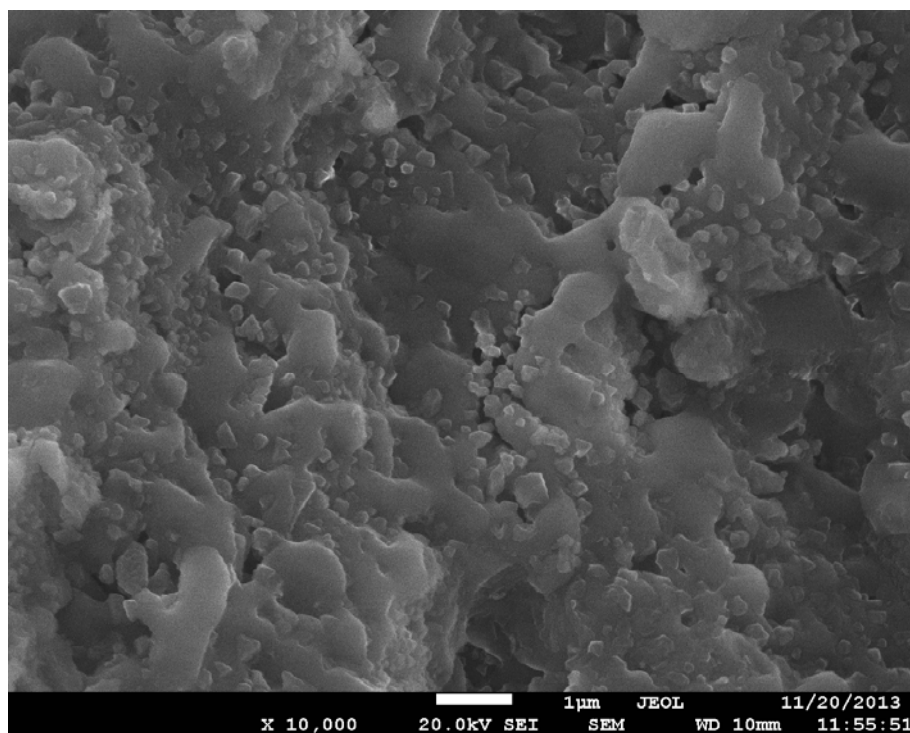
Рис. 1. Пример расчета среднего размера кристаллов, на примере периклаза в вяжущем, полученном при 825 °С с добавкой NaCl

3. Материалы

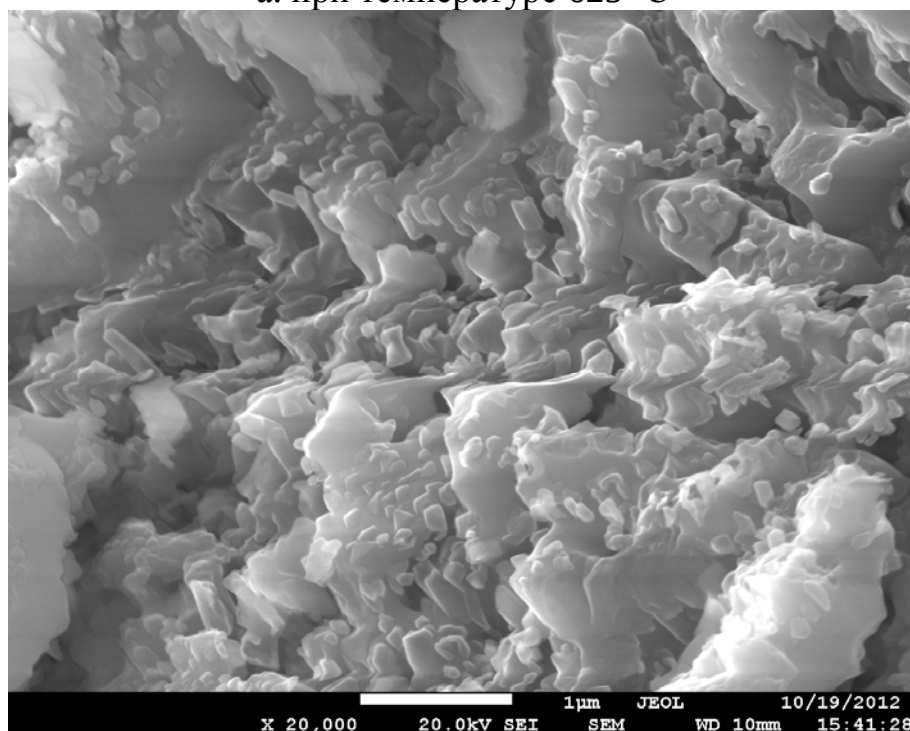
В качестве сырья для доломитового вяжущего применяли доломитовую породу Саткинского месторождения мелкокристаллической структуры. Для интенсификации обжига применяли добавки, в подобранных ранее дозировках [1, 2].

4. Результаты и обсуждение

Исследованиями микроструктуры обжигаемых гранул выявлено, что при обжиге доломита в присутствии различных интенсификаторов в исследуемых температурных интервалах картина является типичной, незначительно отличающейся только по размеру формирующихся частиц (рис. 2).



а. при температуре 625 °C

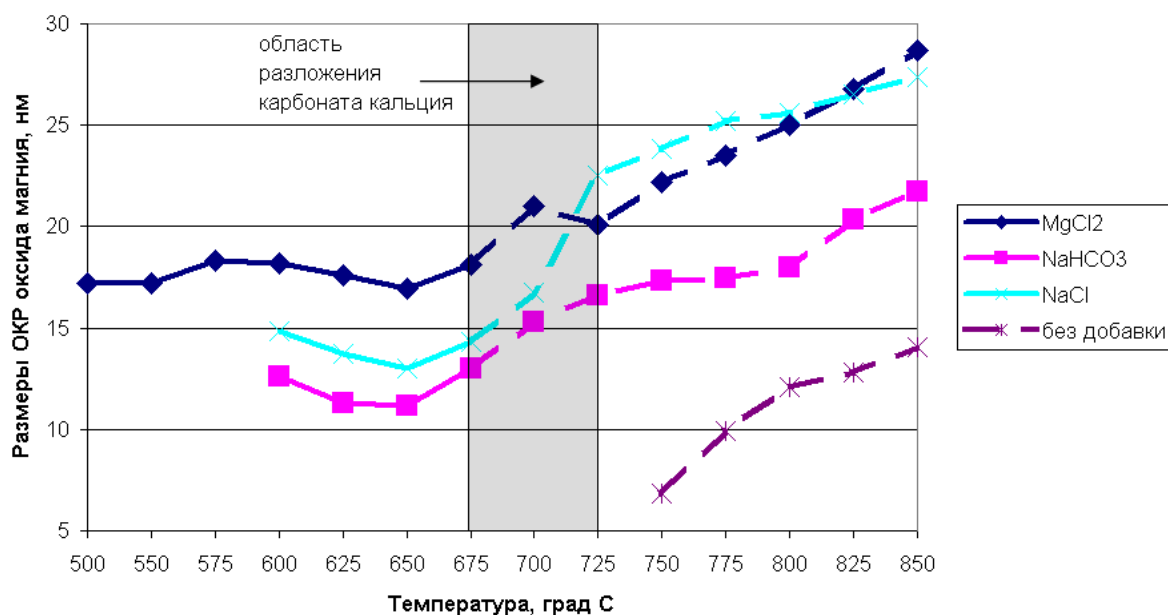


б. при температуре 725 °C

Рис. 2. Структура обожженного доломита на примере пробы с добавкой хлорида магния

Как видно, на микрофотографиях присутствуют несвязанные между собой слои карбоната кальция, которые, однако, сохраняют относительный порядок. Между слоями карбоната кальция располагается множество мелких кристаллов оксида магния. При повышении температуры до момента начала разложения карбоната кальция картина на микрофотографиях практически не меняется, поэтому предположили, что карбонат кальция малоподвижен и препятствует росту кристаллов периклаза при обжиге и охлаждении.

Вследствие этого оксид магния получается слабозакристаллизованным и высокоактивным. Полученные данные ОКР по направлению 2-0-0 оксида магния при нагреве до температуры 675 °С (рис. 3) подтверждают это предположение.



Пунктирные линии соответствуют склонным к растрескиванию вяжущим с наличием свободного оксида кальция

Рис. 3. Размеры ОКР оксида магния по направлению 2-0-0 с разными добавками-интенсификаторами, все линии начинаются с момента появления пиков периклаза на рентгенограммах

Как видно, максимальный размер ОКР в температурной области получения вяжущего без свободного оксида кальция не превышает 30 нм при использовании всех применяемых добавок, в бездобавочных пробах формируется наименее закристаллизованный оксид магния с размером ОКР не более 15 нм. Рост кристаллов периклаза устойчиво начинается при температуре около 700 °С, это связано с тем, что начинается разложение карбоната кальция и происходит разрушение ограничивавших рост карбонатных слоев. Однако, практический интерес для магнезиального вяжущего представляет только область до начала разложения кальцита, а в ней, как видно из рис.3, размер кристаллов периклаза не превышает 25 нм. Т.е. при получении доломитового вяжущего без образования свободного оксида кальция, оксид магния формируется мелкокристаллическим. В дальнейшем, при затворении вяжущего, это стимулирует ускорение и полноту протекания химических процессов при твердении, и, в свою очередь, ведет к повышению прочности хлормagneзиального камня.

Что касается формы кристаллов периклаза, то из-за стесненных условий они имеют искаженную кристаллическую решетку. Известно, что при обжиге магнезита или брусита формируется периклаз с классической кубической сингонией и близкими по значению размерами элементарной ячейки во всех направлениях [5]. В отличие от этого, при обжиге доломита в интересующей

на температурной области формируются кристаллы с меньшим размером по направлению k и большими по направлениям h и l . Схематичное изображение получаемых кристаллов со средними размерами элементарной ячейки приведены на рис. 4.

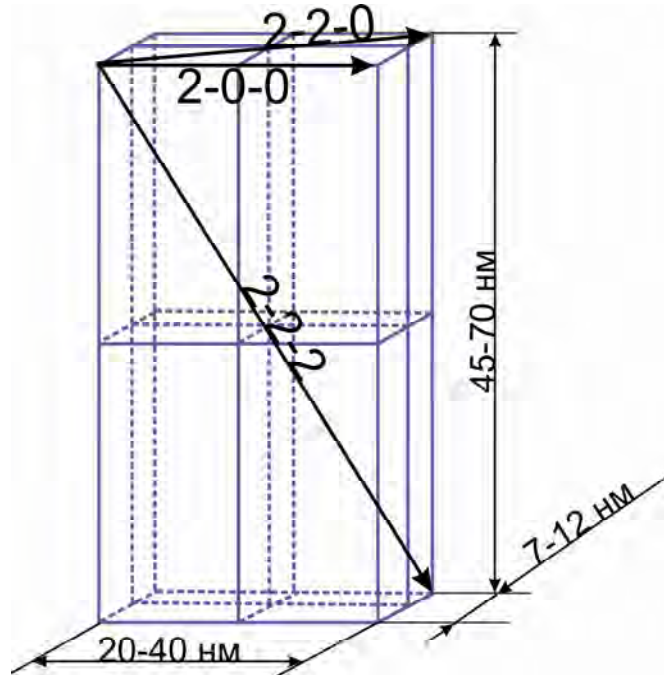


Рис. 4. Схема кристаллов периклаза, формирующихся в доломитовом вяжущем

Сравнительный анализ размеров кристаллов кальцита проводили по ОКР по направлению 1-1-2, результаты эксперимента представлены на рис. 5.

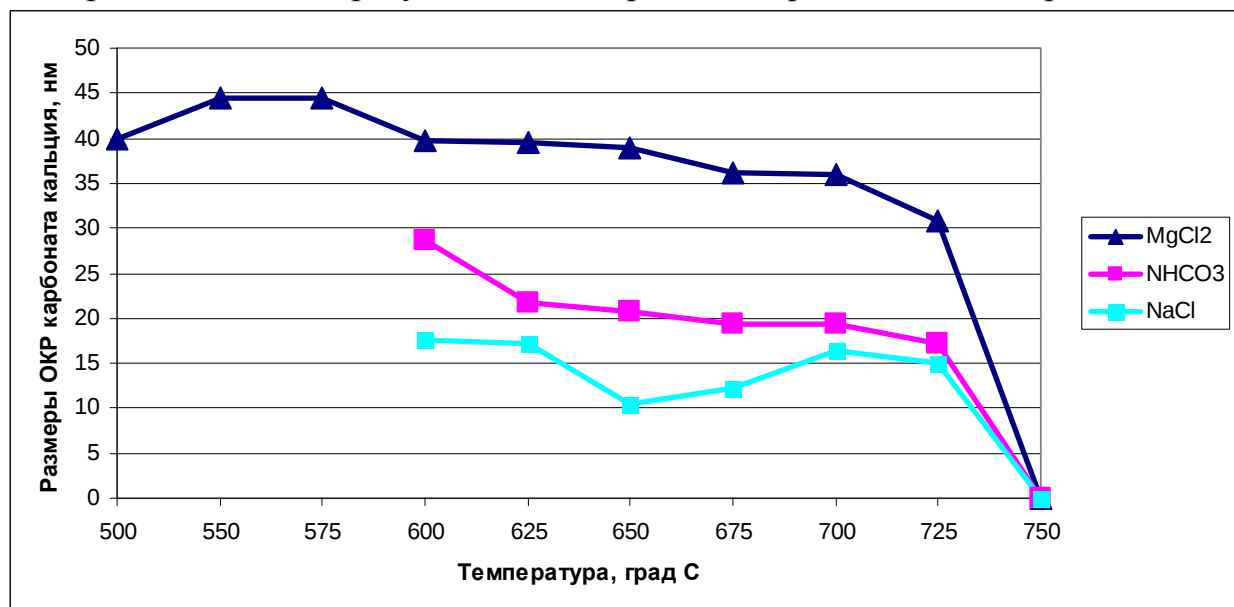


Рис. 5. Размеры ОКР кальцита по направлению 1-1-2 с разными добавками-интенсификаторами

Отсутствие на рис. 5 линии для бездобавочной шихты объясняется тем, что кальцит успевает сформироваться только при использовании добавок-интенсификаторов, т.к. они обеспечивают наличие температурного интервала между разложением магниевой (MgCO_3) и кальциевой (CaCO_3) составляющих

доломита [1, 2]. Судя по полученным данным (рис.5), кальцит существует в области 500-725 °С для шихты с добавкой бишофита и 600-725 °С для других исследованных добавок. При этом после образования карбонат кальция практически не изменяет своих размеров вплоть до начала своего разложения. Кальцит, как и периклаз, формируется мелкокристаллическим, что может обуславливать его некоторую активность и приводить к прочному срастанию кристаллов кальцита с новообразованиями хлормagneзиального камня при твердении, что дополнительно повышает прочность.

5. Заключение

На основе анализа полученных данных доказано, что доломитовое вяжущее он состоит не из одной, а из двух составляющих, которые отвечают за процесс твердения. Основную роль играют особенности получаемого оксида магния, который, имея мелкие кристаллы с искаженной кристаллической решеткой, обеспечивает высокую скорость и полноту протекания химических процессов при твердении. Во-вторых, оказывает влияние присутствие слабозакристаллизованного и возможно несколько активного кальцита, который прочно срастается с кристаллами новообразований при твердении, что дополнительно упрочняет материал.

Список литературы

1. Носов, А.В. Эффективность различных добавок-интенсификаторов при обжиге доломитов / А.В. Носов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // *Строительные материалы*. 2014. – №6. – С. 71-74.
 2. Носов, А.В. Высокопрочное доломитовое вяжущее / А.В. Носов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Е.А. Гамалий // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура»*. 2013. – Том 13. – №1. – С. 30-37.
 3. Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate / Woon Kyoung Park, Sang-Jin Ko, Seung Woo Lee, Kye-Hong Cho, Ji-Whan Ahn, Choon Han // *Journal of Crystal Growth*. – № 310. – 2008. – P. 2593–2601.
 4. Samtani, M. Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide / M. Samtani, D. Dollimore F.W. Wilburn, K. Alexander // *Thermochimica Acta*. – Volumes 367–368. – 2001. – P. 285–295.
- Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.