

УДК 666.762.2:666.7

БЕСКЛИНКЕРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ОТХОДОВ ОГНЕУПОРОВ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ*

Проведены исследования структуры затвердевшего КИГШ-камня с использованием петрографического, рентгеноструктурного, дифференциально-термического, химического и электронно-микроскопического методов.

Ключевые слова: структура, рентгенограммы, дифференциально-термический анализ, свето-преломление, высокосульфатная форма, дифракционные линии, интенсивность пиков, иммерсионные препараты.

ЧАСТЬ 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КИГШ-ПОРОШКОВОГО КАМНЯ

Структуру затвердевшего КИГШ-камня изучали различными методами.

Полученные рентгенограммы показывают, что в исходном вяжущем (рис. 1, а) четко просматриваются CaO (d/n равно 2,77, 2,40, 1,699 Å), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d/n равно 7,5, 4,22, 3,08 Å), следы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d/n равно 4,91, 2,63, 1,91, 1,79 Å) и CaCO_3 ($d/n = 3,00 \div 3,05$ Å).

После 3-ч выдержки отформованных образцов при 20 °С и относительной влажности 60 % (рис. 1, б) преобладает $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d/n равно 4,91, 2,63, 1,91, 1,79 Å), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d/n равно 7,5, 4,22, 3,08 Å) и CaCO_3 ($d/n = 3,00 \div 3,05$ Å). Прочность материала в этот период определяется гидратным твердением извести и отчасти переходом гипса в гипсовый камень.

Через 1 ч после подъема температуры до 55 °С (рис. 1, в) в вяжущем отмечается $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d/n равно 4,83, 2,6, 1,78, 1,67 Å) и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d/n равно 7,48, 4,22, 3,08 Å).

Однако если сравнивать рис. 1, в с рис. 1, б, то видно, что высота пиков, характеризующих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после 1 ч пропаривания, меньше в 1,5 раза. Это свидетельствует о частичном связывании компонентов системы в новообразования. Высоосульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция на рентгенограмме не обнаружена.

* Продолжение. Части 1, 2 опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 4 за 2016 г., часть 3 — в № 5 за 2016 г.

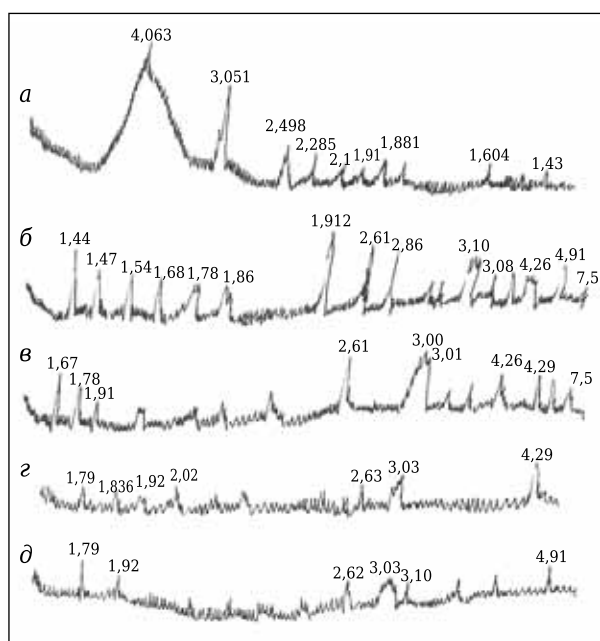


Рис. 1. Рентгенограммы проб: исходного вяжущего (а), КИГШ-вяжущего, твердевшего 3 ч при 20±2 °С (б), пропаренного 1 ч при температуре от 20 до 56 °С (в), пропаренного 4 ч при 90 °С (г) и пропаренного 8 ч при 100 °С (д)

Через 4 ч выдержки при 90 °С на рентгенограмме видны (рис. 1, г) линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d/n равно 4,91, 2,61, 1,79 Å), а также линии с d/n , равным 3,07÷2,8, 2, 1,81 Å, которые можно отнести к гидросиликатам типа C_2SH_2 . Предел прочности при сжатии после 4-ч пропаривания составил 15,4 МПа, или около 50 % от прочности, полученной после 8-ч пропаривания.

На рентгенограмме вяжущего, пропаренного в течение 8 ч (рис. 1, д), видно, что в нем содержится незначительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d/n равно 4,91, 2,63, 1,91 Å). Линии с d/n , равным 3,03, 1,836 Å, позволяют предположить наличие гидросиликатов типа $\text{CSH}(\text{В})$, или тоберморито-



В. Н. Соков

E-mail: sersok_07@mail.ru

вого геля, а линии с d/n , равным 3,0, 2,02, 1,81 Å, — гидросиликатов типа C_2SH_2 .

Характер структуры КИГШ-вяжущего после 8-ч изотермической выдержки показан на рис. 2. КИГШ-вяжущее содержит, %: негашеной извести 30, гипса 5, шлиф-порошка 15, кека 50. В структуре четко просматриваются стекловидные частички шлиф-порошка и частички кека, а также кристаллы гидратных новообразований.

Таким образом, только после 8-ч пропаривания в вяжущем практически не остается в свободном состоянии $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Это полностью коррелируется с прочностными показателями КИГШ-вяжущего при сжатии.

На следующем этапе изучали изменение структуры КИГШ-вяжущего в зависимости от параметров пропаривания и состава вяжущего.

Анализируя по рентгенограммам влияние на структуру КИГШ-вяжущего количества извести (рис. 3, а–в), можно отметить, что заметных дифракционных линий, соответствующих вяжущему, содержащему 10 % CaO, нет. При 30 %-ной

добавке извести, как это уже отмечалось выше, в вяжущем содержатся небольшое количество $Ca(OH)_2$, гидросиликаты типа C_2SH_2 и тоберморитоподобные гидросиликаты типа $CSH(B)$. Увеличение содержания негашеной извести до 40 % приводит к появлению больших количеств несвязанной $Ca(OH)_2$ (d/n равно 4,91, 2,63, 1,93 Å).

Рентгенограммы вяжущего с различным содержанием двуводного гипса показаны на рис. 3, г–е. По интенсивности пиков можно сделать вывод, что при увеличении количества гипса с 3 до 7 % степень связывания $Ca(OH)_2$ повышается.

Наибольшее количество свободного гидроксида кальция наблюдается в составах, содержащих 3 % гипса, наименьшее — при содержании 5 и 7 % гипса. Это подтверждается также результатами химического анализа (см. таблицу).

Таким образом, хотя гипсовая составляющая и способствует более полному гидролизу стекловидных частичек и большему вовлечению в реакцию оксида кальция, однако только при определенном соотношении извести и гипса можно максимально вовлечь в реакцию компоненты КИГШ-системы. Полученные данные хорошо согласуются с прочностными показателями.

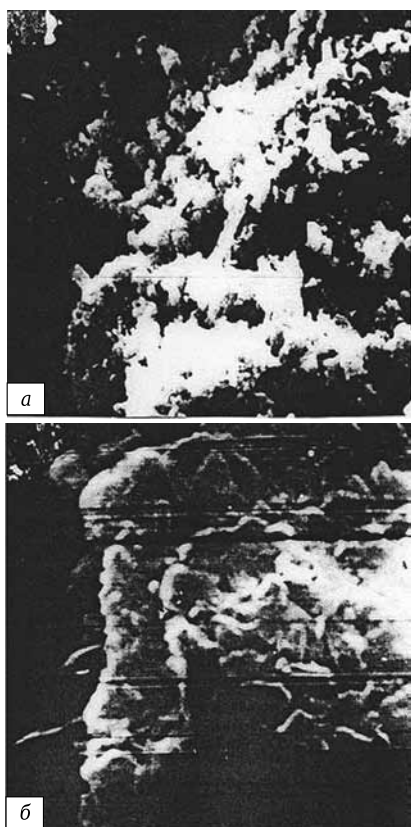


Рис. 2. Структура КИГШ-вяжущего на основе кека после 8-ч изотермической выдержки: а — $\times 540$; б — $\times 3000$

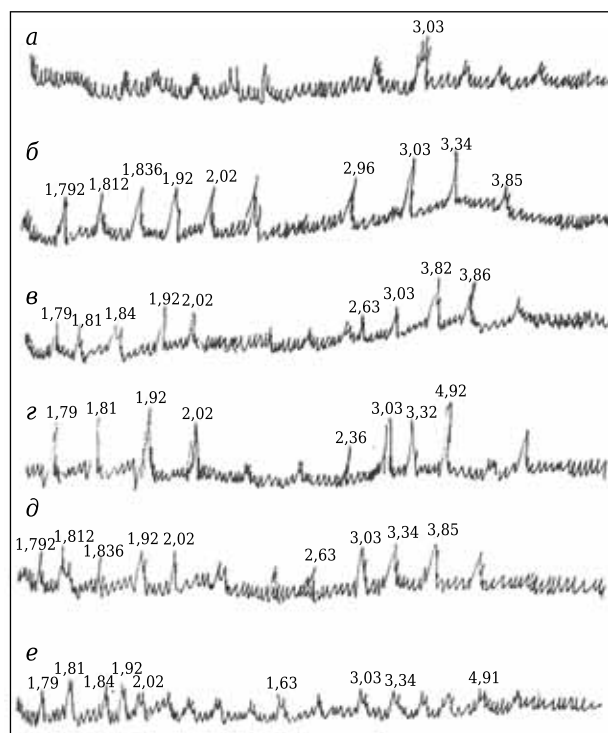


Рис. 3. Рентгенограммы КИГШ-вяжущего, содержащего различное количество, %, извести (а — 10, б — 25, в — 40) и гипса (г — 3, д — 5, е — 7)

Результаты химического анализа КИГШ-вяжущего

Состав КИГШ-вяжущего, %				Содержание CaO, %			
кек	известь	гипс	шлиф-порошок	общего	карбонизированного	свободного	связанного
52	30	3	15	19,80	6,17	3,22	10,41
50	30	5	15	19,76	6,00	2,44	11,32
48	30	7	15	19,83	5,53	2,48	11,82

Исследования КИГШ-вяжущего разных составов с помощью дифференциально-термического анализа не выявили каких-либо существенных различий в структуре.

Петрографический анализ КИГШ-вяжущих, пропаренных при 80, 90 и 100 °С, показал, что их структура неоднородна. Образцы состоят из черного непрозрачного вещества, на фоне которого выделяются бесцветные линии — реликты кека. Наиболее крупные реликты кека наблюдаются в составах, содержащих, %: извести 10, гипса 3, шлиф-порошка 15 и кека 72, а наименьшие в составах, содержащих, %: 20 извести, 5 гипса, 15 шлиф-порошка и 60 кека.

Во всех составах вяжущего наблюдаются новообразования в виде гидросиликатов кальция. Показатель светопреломления, определенный в иммерсионных препаратах ($N_{\text{ср}} = 1,57$), близок к соответствующему тобермориту. Структура новообразований преимущественно чешуйчатая или волокнистая с низкими интерференционными окрасками. Имеется небольшое количество карбонатов кальция. Достаточно крупные кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерны для вяжущего, содержащего 20 % извести и 7 % гипса.

Дальнейшие исследования структуры КИГШ-вяжущего были выполнены через 4 мес после пропаривания и затем через 1 год. По данным инфракрасной спектроскопии, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в вяжущем не фиксируется. Со временем, по-видимому, он связывается в комплексные соединения. Это очень важно, так как присутствие сульфатов при определенных условиях, особенно когда вяжущее находится в водонасыщенном состоянии, может быть источником образования высоко-сульфатной формы гидросульфатоалюмината, что приведет к появлению напряжений в материале.

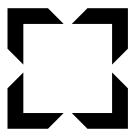
Таким образом, для получения прочного КИГШ-камня, содержащего наибольшее количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(В), необходимо, чтобы температура пропаривания была 90–100 °С, изотермический прогрев длился не менее 8 ч, в вяжущем содержалось, %: извести 20, гипса 5, шлиф-порошка 15, кека 60. ■

(Продолжение следует)

Получено 03.03.16

© В. Н. Соков, В. В. Соков, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ростех

РТ Химкомпозит

XXI международная научно-техническая конференция:

«Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»

5–7 октября 2016 г.

г. Обнинск



Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в XXI международной научно-технической конференции, которую проводит ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина.

Адрес: г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21, помещение НОУ ДПО «ЦИПК».

Основные тематические направления:

1. Полимерные композиционные материалы и конструкции
2. Керамика со специальными свойствами
3. Стекло и оптические покрытия
4. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов
5. Управление инновационными процессами

Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике трудов конференции.

Технические секретари:

- Тел. (484)399-67-55 – Климакова Любовь Анатольевна (секция 1)
 Тел. (484)399-68-87 – Куликова Галина Ивановна (секция 2)
 Тел. (484)399-67-12 – Каплунова Алла Михайловна (секция 3)
 Тел. (484)399-67-89 – Соколова Александра Владиславовна (секция 4)
 Тел. (484)399-65-63 – Петракова Екатерина Сергеевна (секция 5)

Регистрационный взнос участника конференции 3000 руб., для учащихся школ и вузов участие бесплатное.

Для участия в конференции необходимо до 15 июня 2016 г. направить в адрес оргкомитета заявку на участие в конференции и тезисы докладов.

Подробная информация размещена на сайте www.technology.ru