

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК, В ВИДЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ, НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ АВТОКЛАВНЫХ СИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Нестеров А.А., Рысс Б.Я., Карюков Е.В.

ФГАО ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия (344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42), lanesan@rambler.ru

На основе проведённого анализа процессов, протекающих в пресс-заготовках, состоящих из гидроксида кальция и оксида кремния (алюмосиликатов), находящихся в автоклавах при 450 К и давлении водяного пара 800 кПа, показано, что лимитирующими стадиями формирования связующего в этих системах, состоящего из гидратов силикатов кальция, являются процессы зародышеобразования и кристаллизации. Для снижения энергии их активации предложен технологический приём, заключающийся во введении в сырьевую массу предварительно синтезированных нано- и ультрадисперсных порошков состава $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Этот приём позволяет резко увеличить число центров кристаллизации связующего в единице его объёма, что способствует росту площади реакционной зоны между кристаллическими частицами $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и насыщенными (по гидроксиду кальция и оксиду кремния) растворами. Указанные изменения в системе способствуют увеличению наблюдаемой скорости кристаллизации силикатов кальция и, как следствие, росту скорости растворения исходных веществ. Результатом увеличения скоростей указанных процессов является снижение времени обработки исходных заготовок в автоклавах, увеличение массовой доли связующего в образцах, снижение пористости целевых изделий и достижение ими марки по прочности более 300 и марки по морозостойкости порядка 75F.

Ключевые слова: силикатные изделия, нано- и ультрадисперсные добавки, эксплуатационные параметры.

EFFECT OF ADDITIVES IN THE FORM OF NANO- AND ULTRAFINE POWDERS OF CALCIUM SILICATES ON THE MICROSTRUCTURE AND PERFORMANCE PARAMETERS SILICATE PRODUCTS

Nesterov A.A., Ryss B.Y., Karyukov E.V.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia (344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st, 105/42) lanesan@rambler.ru

It is shown that the limiting stages of forming binder (consisting of calcium silicate hydrate) in silica brick compacts are the processes of nucleation and crystallization. We propose the method of adding to the raw mass of pre-synthesized nano-and ultrafine powders of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ to reduce the activation energy. This technique could strongly increase the number of nucleation sites per volume unit, which contributes to the reaction zone area between crystalline particles $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and saturated (calcium hydroxide and silicon oxide) dissolves. These changes contribute to the observed increase in the rate of crystallization of calcium silicates and increase the dissolution rate of the starting materials. Increasing the rate of these processes is to reduce the processing time of initial blanks in autoclaves, the increase in the mass fraction of binder in the samples, reducing the porosity of the target product, and achievement of the brand strength of more than 300 and frost resistance of the order of 75F.

Keywords: silicate products, nano-and ultra additives, high performance.

Введение. Силикатные материалы, формирующиеся в процессе пропаривания в автоклавах сырьевой смеси (450 К и давление водяного пара 800 кПа), состоящей из гидроксида кальция, оксида кремния (IV) и алюмосиликатов, представляют собой композиционный материал со связностью типа 0 – 3, в котором роль связующего играет псевдокерамический каркас, образованный несколькими видами кристаллогидратов силикатов кальция. Повышение эксплуатационных параметров данного материала (прочность на изгиб, растяжение, удар, износостойкость, химическая стойкость, вязкость разрушения, морозостойкость и т.д.) может быть достигнуто за счёт оптимизации состава

связующего, повышения его доли в системе, уплотнения фрагментов каркаса, роста энергии адгезии между связующим и наполнителем, а также снижения пористости каркаса и межфазных границ. Часть этих задач может быть решена на уровне наполнителя. Так, рост дисперсности частиц наполнителей (оксида кремния (IV) и алюмосиликатов) будет увеличивать общую площадь межфазных границ, что (при фиксированном составе связующего) приведёт к росту суммарной энергии адгезии между компонентами системы. Этот же фактор, на начальных этапах процесса, будет способствовать увеличению скорости взаимодействия между компонентами сырьевой смеси в процессе автоклавного пропаривания пресс-заготовок, что способствует повышению доли связующего в системе (при фиксированном времени обработки пресс-заготовок). Сложные задачи связаны с формированием каркаса связующего. В первую очередь это связано с особенностями физико-химических свойств исходных компонентов [1; 3]. Так, растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с увеличением температуры системы снижается с 1,3 г/л (при $T = 273 \text{ K}$) до 0,037 г/л (при 550 K), при этом с уменьшением диаметра кристаллов до 1 мкм растворимость гидроксида кальция, по сравнению с бесконечно большими кристаллами, возрастает незначительно (в пределах 3 мас.%). В отличие от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворимость SiO_2 с ростом температуры увеличивается от 0,006 г/л при $T = 298 \text{ K}$ до 0,43 г/л (при $T = 450 \text{ K}$), при этом наблюдаемая растворимость данного вещества значительно (до одного порядка) возрастает при уменьшении среднего диаметра частиц от 100 до 0,5 мкм, что связано с повышением степени гидратации частиц SiO_2 , их способностью образовывать устойчивые коллоидные растворы. Этим же объясняется влияние на кажущуюся растворимость SiO_2 pH раствора. Увеличение последней от 7 до 10,5 приводит к росту растворимости SiO_2 при $T = 209 \text{ K}$ на порядок, а при $T = 500 \text{ K}$ в 5-7 раз. Приведённые данные показывают, что процесс формирования силикатов кальция в пресс-заготовках, при их автоклавном пропаривании, протекает в условиях значительного пересыщения системы по гидроксидам кремния. В связи с тем, что в этих условиях наиболее вероятно формирование в образцах фазы состава $\text{CaSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CS) (рис. 1), связующее на основе которого обладает низкими прочностными и адгезионными характеристиками по отношению к наполнителям, а процесс кристаллизации силикатов кремния происходит на поверхности частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, нежелательный продукт реакции, в связи с его низкой растворимостью, блокирует центры кристаллизации. В связи с чем рост доли связующего в системе прекращается, так как скорость диффузии ионов Ca^{2+} через слой продуктов при 450 K ничтожно мала [6]. Последний фактор также резко снижает вероятность образования в системах алита (C_3S) и белита (β -форму C_2S), повышение доли которых в составе связующего способствует значительному росту прочности силикатных изделий данного типа и увеличивает скорость их формирования.

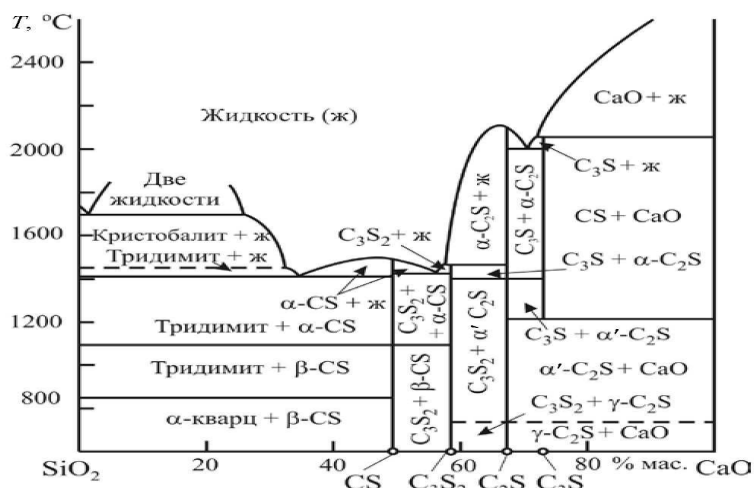


Рисунок 1 – Диаграмма системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ [5]

Кроме этого, необходимо отметить, что низкотемпературная γ -форма C_2S , которая имеет структуру типа оливина, пассивна (с гидравлической точки зрения). В связи с этим увеличение данной формы в связующем резко снижает его прочностные параметры.

Представленный выше анализ позволил высказать предположение, что оптимизация состава связующего, повышение его доли в системе, уплотнение фрагментов каркаса, рост удельной энергии адгезии между связующим и наполнителем, а также снижение пористости каркаса и межфазных границ могут быть достигнуты за счёт изменения механизма формирования компонентов связующего в системе. Для этого нами был предложен технологический приём, который заключается во введении в исходную сырьевую массу предварительно синтезированных нано- и ультрадисперсных порошков кристаллогидратов кремния состава $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (C_2S) и $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (C_3S), связующее на основе которых является наиболее предпочтительным с адгезионной и эксплуатационной точек зрения [5]. Предполагалось, что эти кристаллические добавки позволят резко увеличить число центров кристаллизации в системе и в значительной степени изменить ориентацию зоны кристаллизации, перенеся её с поверхности $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхность $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. В связи с этим целью данной работы было определение влияния указанных добавок на микроструктуру получаемых материалов, а также построение зависимостей, связывающих марку и морозостойкость силикатных изделий со средним диаметром частиц, играющих роль первичных центров кристаллизации.

Экспериментальная часть

Основными контролируемыми параметрами силикатного кирпича являются его прочность и морозостойкость. Как отмечалось выше, прочностные и эксплуатационные характеристики материалов рассматриваемого типа предопределяются составом связующего, его долей в системе, степенью уплотнения фрагментов каркаса, энергией адгезии между связующим и

наполнителем, а также пористостью каркаса и межфазных границ. Определённую роль на величину этих параметров оказывают и размеры частиц наполнителя. В связи с этим в рамках данной работы контролировались:

- а) микроструктура образцов, которая позволяла оценить долю связующего в системе, степень уплотнения фрагментов каркаса, а также пористость в различных областях системы (растровая электронная и силовая микроскопия установки JEOLJSM-6390LA, SolverPRO-M);
- б) фазовый состав образцов (рентгенофазовый анализ - дифрактометр ARL-X'TRA);
- в) размер и распределение по размерам частиц наполнителя (лазерный седиментационный анализ - Анализетте 22 КОМПАКТ).

Диспергирование исходных компонентов проводилось в планетарной мельнице типа PULVERISETTE 6 FRITSCH. На рисунке 2 представлены данные по седиментационному анализу наполнителя, отделённого от общей массы за счёт просеивания через сито с диаметром отверстий 220 мкм (рис. 2а) и того же порошка после помола в планетарной мельнице (рис. 2б).

Нано- и ультраразмерные добавки силикатов кальция изготавливались методом объёмной «химической сборки» с использованием в качестве прекурсоров растворимых в воде силикатных форм [7]. Вид исходных матриц, а также синтезированных на их основе порошков кристаллогидратов силикатов кальция типа C_2Si C_3S показаны на рисунке 3.

Сырьем для производства образцов силикатных изделий служила смесь SiO_2 с примесью до 5 масс.% алюмосиликатов (наполнитель) с негашёной известью (содержание активного CaO не менее 70 масс.%). Массовая доля наполнителя в системе в среднем составляла 0,93. Перед смешением в исходную шихту добавлялась водная суспензия, содержащая в своём составе от 30 до 45 масс.% силикатов кальция в пересчёте на $Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O$. Массовая доля добавляемой суспензии варьировалась в пределах 0,09 – 0,12 от массы исходной смеси. Перед приготовлением смеси производился помол наполнителя и извести.

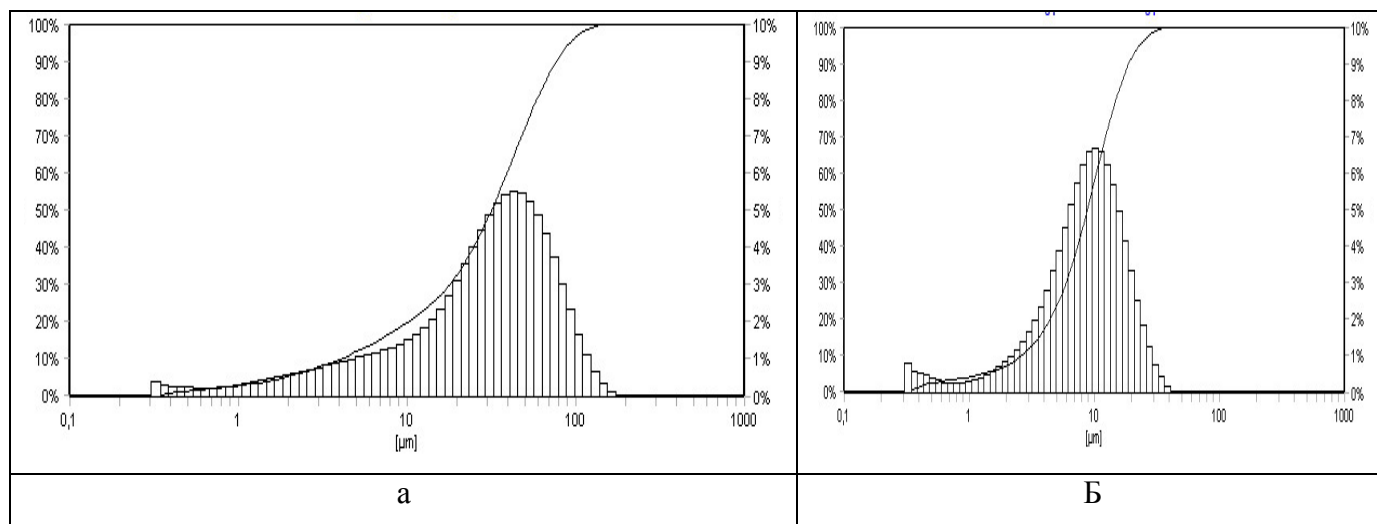


Рисунок 2 – Гистограммы порошков наполнителя: а) отсев через сито с диаметром отверстий 220 мкм; б) тот же порошок после помола в планетарной мельнице в течение 10 минут.

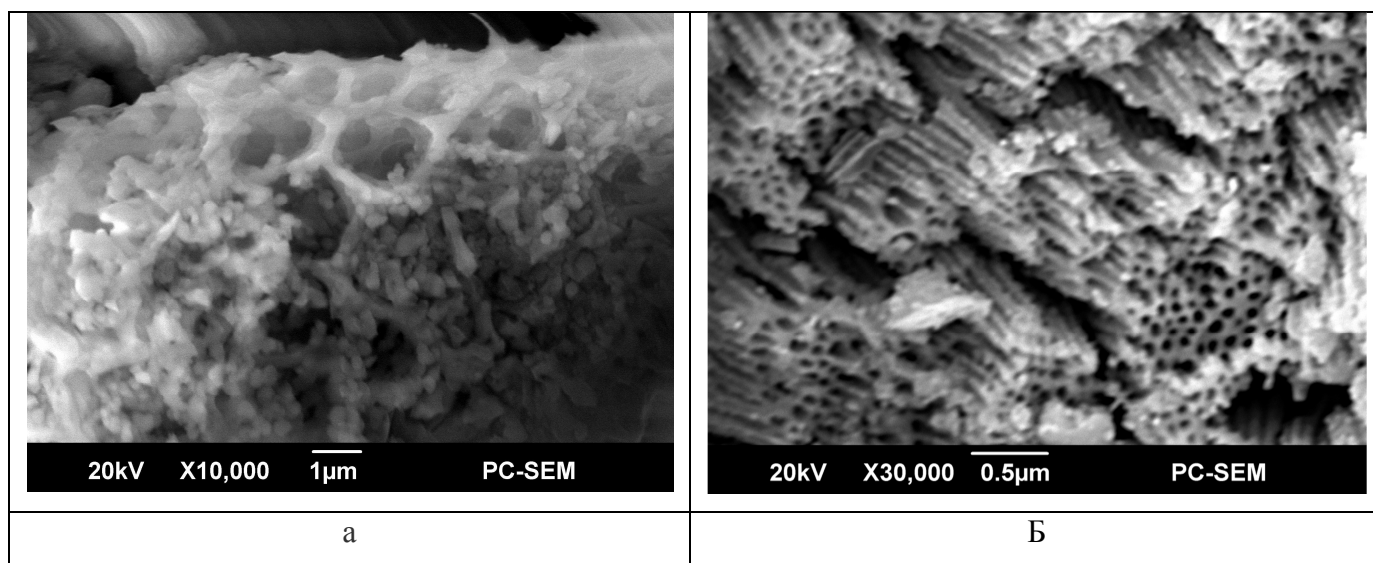


Рисунок 3 – (а) – матрица гидратов кремния (IV); (б) – продукт взаимодействия матрицы с гидроксидом кальция, формирующийся при повышении температуры системы от 290 до 400 К (РЭМ JSM-6390LA).

На следующих этапах в соответствии с ТУ на «Кирпич силикатный» (ГОСТ 379-95) осуществлялось смешивание извести с наполнителем, гашение извести в объёме в смеси, введение в систему нано- и ультрадисперсных добавок силикатов кальция, дополнительное перемешивание и увлажнение смеси, формование сырых изделий и их запаривание в автоклавах. Формование изделий производилось под давлением до 500 кГ/см². Отформованные изделия помещались для запаривания в автоклав. Измерение прочностных характеристик производилось после окончания процесса нейтрализации углекислым газом не вступившей в реакцию извести. Этот приём способствует повышению прочности, плотности и водостойкости целевых изделий.

Результаты и их обсуждение

Изменение микроструктуры изделий за счёт введения в систему нано- и ультрадисперсных добавок кристаллогидратов силикатов кальция типа C_2Si C_3S показано на рисунке 4. Образец, представленный на рисунке 4а, изготовлен по традиционной технологии с использованием в качестве наполнителя порошка, гистограмма которого представлена на рисунке 2а. Как видно из данных электронной микроскопии, доля связующего в образце не более 12 объ.%. При этом в процессе формирования композиционного материала размеры частиц наполнителя практически не изменились, что подтверждает их низкую скорость

взаимодействия с гидроксидом кальция. Марка изделия по прочности 150–180, морозоустойчивость - F 35.

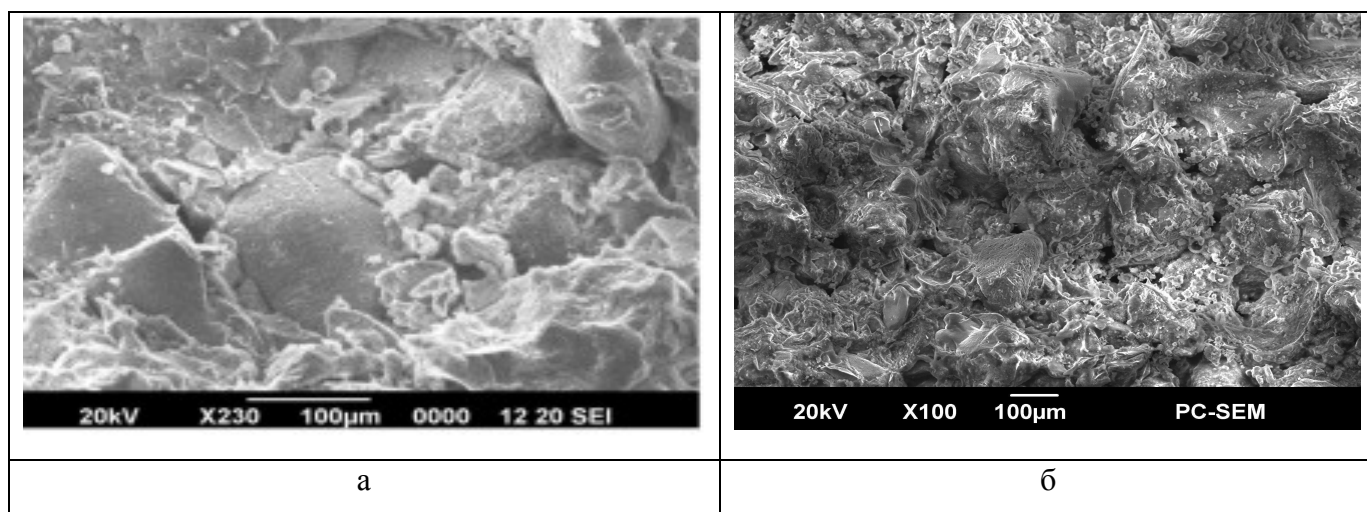


Рисунок 4 – (а) – микроструктура разлома силикатного кирпича (марка 160); (б) матрица гидратов кремния (IV); (б) – микроструктура разлома силикатного кирпича, изготавливаемого с применением нано- и ультрадисперсных добавок (марка 300).

При введении в исходную шихту нано- и ультрадисперсных добавок силикатов кальция типа C_2S и C_3S (при одновременном росте дисперсности наполнителя) наблюдается рост доли связующего в системе от 15 до 28 объ.% с одновременным увеличением суммарной площади межфазных границ. Плотность изделий при среднем исходном диаметре частиц наполнителя порядка 10 мкм (рис. 2б) увеличивается на 7–9% от плотности модельных образцов (рис. 4а). На рисунке 5 показано изменение прочностных характеристик силикатного кирпича в зависимости от состава и начальных размеров частиц гидратов силикатов типа C_3S и C_2S , выполняющих роль центров первичной рекристаллизации. Как видно из представленных данных, увеличение размеров центров первичной рекристаллизации (при массовой доле нано- и ультраразмерных добавок 0,03) приводит к уменьшению числа этих центров в единице объёма системы, что способствует снижению прочностных характеристик материалов за счёт постепенного изменения состава связующего, которое формируется всё с меньшей скоростью в условиях пересыщения системы по растворённому SiO_2 . Этот же фактор снижает величину энергии адгезии по отношению к наполнителю, что (как отмечено выше) способствует развитию трещин в межфазной области системы, росту влагопоглощения материала и снижению его морозостойкости.

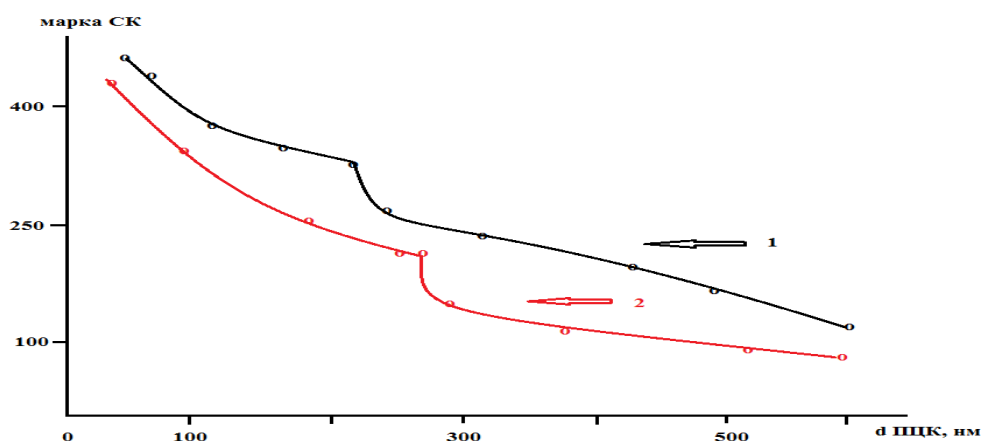


Рисунок 5 - Изменение марки силикатного кирпича (СК) от диаметра частиц, играющих роль первичных центров кристаллизации (ПЦК): 1 – метод введения предварительно синтезированных гидратов на основе C_2S ; 2 – метод введения добавок гидратов на основе C_3S , изготовленных в рамках метода «химической сборки».

Таблица 1 - Характеристики силикатного кирпича, изготовленного по традиционной и предлагаемой технологии.

Наименование показателей	Модельный материал (ГОСТ 379-95)	Материал по предлагаемой технологии
1. Марка кирпича по прочности*	150 – 180	350
2. Марка кирпича по морозостойкости*	F 35	F 75

Показатели приведены на основании протоколов № 07.03/1443 от 30 июня 2011 г. испытательного центра «Академстройиспытания».

Выводы

1. На основе анализа процессов фазообразования в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ установлено, что причиной относительно низкой прочности силикатных изделий, их склонности к влагопоглощению, а также низкой морозоустойчивости является, в условиях гидротермального синтеза, пересыщение раствора по SiO_2 . Это препятствует формированию в системах кристаллогидратов на основе фаз C_2S и C_3S , высокая доля которых в образцах необходима для повышения их качества.

2. Для решения указанной проблемы предложен технологический приём, заключающийся в изменении механизма формирования фаз, образующих каркас, за счёт искусственного структурирования реакционной зоны. Приём заключается во введении в смесь исходных веществ (на этапе их смешения), предварительно синтезированных наноразмерных частиц кристаллогидратов C_2S и C_3S , которые, в процессе автоклавной обработки пресс-заготовки, выступают в роли центров первичной кристаллизации связующего.

3. Установлено, что рост числа центров первичной рекристаллизации способствует увеличению скорости процесса формирования связующего, повышению плотности и снижению пористости изделий. Это повышает их прочностные характеристики и морозостойкость в среднем в два раза, позволяет в 1,5 раза сократить время твердения изделий в автоклаве и в 4-5 раз уменьшить время их карбонизации.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Высокие технологии» ЮФУ при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Список литературы

1. Кузнецов А.М. Технология вяжущих веществ и изделий из них / под ред. акад. П.П. Будникова. - М. : Высш. шк., 1963. - 455 с.
2. Куприянов В.П. Технология производства силикатных изделий. - М. : Высш. шк., 1969. - 276 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 3-е изд. - М. : Химия, 1967. - 390 с.
4. Нестеров А.А., Доля В.К., Карюков Е.В., Панич А.Е., Панич А.А. Способ получения порошков фаз кислородно-октаэдрического типа : патент РФ 2448928 С2 26.05.10.
5. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 1. Двойные системы. - Л. : Наука, 1969. - 822 с.
6. Третьяков Ю.Д. Твёрдофазные реакции. - М. : Химия, 1978. - 360 с.
7. Method of 'Chemical Assembly' of Oxygen Octahedral Ferroelectric Phase Powders and Electrophysical Properties of Ceramics Processed on Their Base / A.A. Nesterov, A.E. Panich, V.K. Dolya, A.A. Panich, E.V. Karukov // Piezoelectric Materials and Devices, Ivan A. Parinov (Ed.). NewYork: NovaSciencePublishers, 2011. - Chapter 4. (P. II). - P. 145–183.

Рецензенты:

Богущ М.В., д.т.н., заместитель директора НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
Земляков В.Л., д.т.н., заведующий кафедрой информационных и измерительных технологий факультета высоких технологий, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону.