

Введение Как известно портландцемент гидравлическое вяжущее клинкерного типа, получаемое высоким обжигом сырья при $T=1400^{\circ}\text{C}$. Бесклинкерные гидравлические вяжущие - романцемент и гидравлическая известь могут быть альтернативой портландцементу по энергоемкости, металлоемкости, экологии, стоимости, особенно в регионах, где производство цемента отсутствует и ощущается его дефицит. Существуют преимущества и над другими вяжущими. Активное использование в строительстве гидравлических вяжущих материалов из местного карбонатно-глинистого сырья позволит не только снизить стоимость объектов за счет снижения затрат на транспортировку строительных материалов, но и представляет возможность приступить к решению задач комплексного использования местного минерального сырья [1] и диверсификации строительной индустрии. Романцемент и гидравлическая известь из местного минерального сырья могут успешно применяться для производства сухих строительных смесей, низкомарочных растворов и бетонов, легких бетонов, смешанных вяжущих и других строительных материалов. Об этом свидетельствует и практика, и наука, а также результаты исследований [13,14, 16, 17]. Несмотря на ряд преимуществ, при сравнении с другими вяжущими, общим недостатком бесклинкерных гидравлических вяжущих является низкая прочность (не более 15 МПа для романцемента и до 5 МПа - для гидравлической извести [3,4]). Такая прочность обусловлена особенностями активной фазы, состоящей из силикатов, алюминатов и ферритов кальция, синтезированных в результате твердофазовых реакций при обжиге не до спекания смесей карбонатных пород с глинами. Основной минерал активной фазы - белит. Клинкерный белит представляет собой твердый раствор двухкальциевого силиката - C_2S (2CaOSiO_2) и небольшого количества (1—3 %) примесей. Известно пять модификаций C_2S [5, 6]. При температурах ниже 630°C белит существует в двух формах - $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{C}_2\text{S}$. При комнатной температуре устойчивой является γ -форма, не обладающая вяжущими свойствами, причем метастабильная β - форма стремится к переходу в стабильную γ -форму. Последнее и является одной из причин низкой прочности романцемента и гидравлической извести и ограничивает области их использования. Из научной литературы для портландцементного клинкера известны [7] следующие возможности препятствовать переходу $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$. Физическое торможение 1) Препятствие переходу $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ вследствие резкого охлаждения продуктов обжига. При резком охлаждении стекловидная фаза обволакивает зерна, предотвращая начало необходимого расширения. 2) Препятствие переходу $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ повышением давления. Стабилизирующее действие давления объясняется по принципу Ле Шателье. Давление существенно влияет на положение равновесия в реакциях, сопровождающихся изменением объёма за счёт изменения количества вещества. При повышении давления равновесие сдвигается в направлении, в котором уменьшается объем вещества и

увеличивается суммарное количество вещества. Модификация $\beta\text{C}_2\text{S}$ обладает меньшим удельным объемом и большей плотностью, чем низкотемпературная γ -модификация, поэтому при давлении (P) свыше 28 МПа переход $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ не возможен (по диаграмме фазового состояния [7]). Влиянием стабилизирующего действия давления можно объяснить и тот факт, что в природе, где породы образуются под давлением, встречаются $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\alpha\text{C}_2\text{S}$, а γ -форма никогда не встречается. Кристаллохимическая стабилизация Кристаллохимическая стабилизация $\beta\text{C}_2\text{S}$ происходит при введении добавок, высокотемпературные формы которых изоморфны с высокотемпературными формами C_2S , а низкотемпературные не изоморфны с низкотемпературными формами C_2S , либо добавок, вызывающих изменения в решетке высокотемпературных форм. Классическими стабилизаторами $\beta\text{C}_2\text{S}$ являются B_2O_3 [15] (примерно 0,25-1 %), P_2O_5 (до 1 %). Хорошо изучено также стабилизирующее действие V_2O_5 , MnO_2 , Cr_2O_3 и сульфатов. Замещение $[\text{SiO}_4]^{4-}$ такими группами, как BO_4^{3-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} и другими, не влечет за собой существенного изменения решетки, но в связи с тем, что заряды этих групп не равны заряду $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образуются кальциевые или кремниевые вакансии. Также являются стабилизаторами примеси MgO , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , Cr_2O_3 [8,9]. В работе [10] П. П. Будникова и др. были исследованы более 60 элементов системы Менделеева и установлено, что стабилизирующее действие оказывают ионы, расположенные по диагональным рядам, содержащим Ca или Si , или по смежным с ними диагональным рядам, справа от основных. К таким ионам относятся: Na^+ , Ta^{5+} , Cs^{3+} , Zr^{4+} , Pr^{4+} , W^{6+} , B^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , действие которых подтверждено экспериментально. В работе [11] было установлено, что больший стабилизирующий эффект производят не отдельные оксиды, а их комбинации, составленные с соблюдением электростатического правила валентности при замещения ионов Ca^{2+} и Si^{4+} . Наибольший эффект при этом дает смесь, состоящая из B_2O_5 (0,48 %), BaO (4,2 %) и P_2O_5 (0,96 %). Следует отметить, что все выше рассмотренные способы стабилизации $\beta\text{C}_2\text{S}$ были разработаны для портландцементного клинкера и температур порядка 1350°C. При условиях низкотемпературного твердофазового синтеза вопросы стабилизации не рассматривались. Цель работы 1) Исследовать эффективность предотвращения перехода $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ путем стабилизации $\beta\text{C}_2\text{S}$ оксидом магния MgO , содержащемся в карбонатном сырье в количестве до 18,6%; 2) Обеспечить повышенную прочность романцемента по сравнению с известными аналогами, в том числе за счет стабилизации. Материалы и методы исследования Для достижения этой цели проведены испытания трех составов карбонатно-глинистых смесей из сырья месторождений РТ. Составы содержат различное количество MgO от 0,79 до 18,6% и представлены ниже. Составы первый, второй, третий содержат соответственно: CaO – 32,8%, 32,8%, 22,6%; MgO – 0,79%, 6%, 18,6%; SiO_2 – 15,8%, 12,8%, 10,2%; Al_2O_3 – 5,1%, 5,15, 4,1%;

Fe_2O_3 – 2,3%, 3,3%, 1,7%; SiO_2 кварц –10,3%, 8,1%, 10,7%; п.п.п. – 32,9%, 31,9%, 32,0%. При коэффициенте насыщения $\text{KH}=0,8$ и основном модуле $\text{OM}=1,42$. Испытания проводились по трем схемам. Первая – обеспечивающая предполагаемую стабилизацию $\beta\text{C}_2\text{S}$, за счет быстрого охлаждения обожженной сырьевой смеси и наличия в карбонатном сырье оксида магния MgO в количестве до 18,6%. Вторая – провоцирующая переход $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ за счет медленного охлаждения обожженной сырьевой смеси. Третья – обеспечивающая обжиг смеси в широком температурно-временном интервале. Эффект стабилизации должен подтверждаться повышением прочности при реализации первого режима, по сравнению со вторым, а также размерами кристаллов. Перед обжигом материалы высушивались и измельчались. Использовалась сырьевая смесь в виде муки с размерами частиц 0,5-0,25 мм. Обжиг сырья проводился в муфельных печах по следующему режиму: 1) Подогрев 30 мин. 2) Изотермическая выдержка до 300 мин. 3) Охлаждение обдувом воздухом со скоростью 300/мин (схемы I, III) 30 мин. 4) Охлаждение вместе с печью (схемaII) 240 мин. Смесь обжигалась в кюветах из нержавеющей стали при периодическом перемешивании массы. В соответствии с коэффициентом насыщения (KH), обжиг проводился на романцемент. Масса обжигаемой пробы в кювете составляла 1 кг. Обжиговое пространство печи периодически вентилировалось для удаления CO_2 . После обжига и охлаждения, полученный продукт подвергался помолу в пружинном дезинтеграторе до прохода через сито 008 не менее 85% от массы просеиваемой пробы. Принятый интервал температур для реализации третьей схемы от 750 до 1100°C с выдержкой от 1 до 5 часов. Установление влияния режима обжига сырья на прочностные характеристики полученных составов романцементов проводилось путем испытания на сжатие образцов в возрасте 28 суток при стандартных условиях твердения по ГОСТ 22688-77. Результаты испытания представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Прочность романцементов Т, 0С Прочность, МПа Составы 1 2 3 №

схемы испытаний	1	2	3	1	2	3	1	2	3	750	800	13,0	15,5	13,0	15,5	14,2	14,2	16,1	18,0
1	16,0	16,5	16,1	18,0	850	16,9	110,1	16,9	17,8	16,7	17,8	19,5	17,5	19,5	900	950	1000		
2	1100	17,9	- -	16,0	- - - -	17,9	- -	16,0	17,8	- -	12,4	- - - -	17,8	- -	12,4	18,5	16,5	- 11,6	- -
3	- -	18,5	16,5	- 11,6															

Результаты и обсуждение Результаты испытаний показали, что низкотемпературный режим обеспечивает получение вяжущего с наибольшими прочностными показателями (табл.1), причем при изотермической выдержке до 5 часов при 8500 С уже синтезируется практически полный набор известных минералов (табл.2). Учитывая этот факт, для реализации первой и второй схем испытания принята температура 8500 С и изотермическая выдержка в течение 5 часов. Как следует из таблицы 1, при испытаниях по схеме 1 (затемненная строка) прочность романцементов, в зависимости от содержания MgO , возрастает с 16,9 МПа (0,79% MgO) до 19,5 МПа (18,6 % MgO). Аналогичный рост прочности наблюдается и при более высоких температурах обжига. Корреляция содержания

MgO с прочностью объясняется следующим. До температуры 10000C MgO находится в активной форме и оказывает благоприятное воздействие на структуру твердеющей системы. Сведения об этом факте имеются в научно-технической литературе [9,12].

Т, 0C	Время обжига, час	1	2	2,5	3	5	750	800	850	900	950	1000	1100
		CaCO ₃	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	CaCO ₃	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	CaO, SiO ₂ C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ , CaO, C ₂ S, MgO

В дополнении к этому, MgO в активной форме самостоятельно гидратируется и естественно способствует повышению прочности. Обжиг с температурой выше 10000C магнийсодержащих смесей (составы 2 и 3) приводит к снижению прочности вследствие образования MgO в форме периклаза, присутствие которого приводит к деструктивным процессам. При испытании по схеме 2 наблюдается значительное (на 40%) снижение прочности у состава 1, содержащего минимальное (0,79%) количество MgO. Вследствие условий испытания по схеме 2 активируется процесс перехода β C₂S в γ C₂S. Не обладая вяжущими свойствами, γ C₂S способствует снижению прочности вяжущего в целом. Составы 2 и 3, содержащие 6 и 18,6% MgO, в тех же условиях сохраняют прочность. Это свидетельствует о том, что наличие MgO в составе сырья влияет на процесс реструктуризации β C₂S и блокирует его переход в γ C₂S. Далее представим размеры кристаллов β C₂S, образовавшихся в результате реализации испытательных схем для состава 1 (MgO=0,79%), состава 2 (MgO=6%), состава 3 (MgO=18,6%). Средняя величина кристаллов оценивалась по полуширине дифракционных максимумов ОКР. Она составляет, в зависимости от состава сырья и схемы испытания, по первой схеме - от 5 до 10 мкм (см. рисунок) по второй схеме от 5 до 100 мкм (рис.1).

Рис. 1 - Микрофотография белитовой фазы. Увеличению размеров кристаллов белита до 100мкм (в нашем случае это и произошло с составом 1, испытанным по схеме 2) очевидно способствовало снижение стабильности β C₂S и переход его в инертной форму γ C₂S. Подобные факты известны и из научной литературы [8].

Выводы 1. Используя низкотемпературный обжиг, получено гидравлическое вяжущее - романцемент с прочностью более 19 МПа, что превышает прочность известных аналогов. 2. Результаты эксперимента показали, что предотвращения перехода β C₂S в γ C₂S при обжиге сырья возможно путем стабилизации β C₂S оксидом магния MgO, содержащемся в карбонатном сырье в количестве до 18,6% .