

Строительные материалы и изделия

УДК 666.962.3

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ МИНЕРАЛОВ ДОЛОМИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА ПРОЧНОСТЬ

Т.Н. Черных, А.В. Носов, Л.Я. Крамар, А.А. Орлов

Рассмотрены особенности морфологии минералов магниального вяжущего, получаемого при обжиге доломита в присутствии добавок-интенсификаторов. Выявлено, что периклаз и кальцит формируются мелкокристаллическими, периклаз имеет искаженную кристаллическую решетку. Выдвинуто предположение, что выявленные особенности морфологии обеспечивают магниальному вяжущему из доломита прочность, близкую к прочности вяжущих из магнезита и брусита.

Ключевые слова: доломит, доломитовое вяжущее, кальцит, периклаз, размеры, форма морфология кристаллов.

Введение

Доломитовое вяжущее, являясь разновидностью магниальных вяжущих, обладает всеми преимуществами этой группы вяжущих, но имеет свои особенности.

Опытным путем [4, 5] установлено, что при правильном обжиге в присутствии добавок-интенсификаторов при твердении формируется хлормagneзиальный камень высокой прочности, сравнимой с вяжущими из магнезита и брусита (табл. 1).

Высокие значения прочности доломитового вяжущего особенно удивительны в связи с тем, что 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 (хлоридов, сульфатов и т.д.) 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) [1], содержание которого весьма значительно и составляет от 50 до 70 % в массе вяжущего [3]. 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, в том числе прочность. Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния морфологии компонентов доломитового вяжущего на особенности структуры хлормagneзиального камня, формирующегося при твердении.

1. Методы исследования

Минералогический состав исходной доломитовой породы и процессы, происходящие при нагреве исходных добавок-интенсификаторов, исследовали с помощью термического метода анализа на приборе дериватограф (Netzsch STA 409 PC Luxx).

Для определения формы и размеров кристаллов составляющих доломитового вяжущего про-

Таблица 1

Свойства магниальных вяжущих из различного сырья*

Вид вяжущего	Магнезитовое	Бруситовое	Доломитовое
Сырье	Магнезит Саткинского месторождения	Брусит Кульдурского месторождения**	Доломит Саткинского месторождения**
Содержание активного оксида магния, %, не менее	75	85	25
Сроки схватывания, мин	начало	45–60	45–60
	конец	70–120	70–120
Равномерность изменения объема	Без трещин	Без трещин	Без трещин
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа	70–90	70–90	70–90

* Все свойства определены по ТУ 5744–001–60779432–2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

** С добавками-интенсификаторами.

водили 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 [4] и указанного в табл. 2, 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»).

Вяжущие, полученные при различных темпе-

ратурах, затворяли водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³. Образцы твердели на воздухе в течение 28 суток, после чего исследовали их структуру в растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6460LA.

2. Материалы

В качестве сырья для доломитового вяжущего применяли доломитовую породу Саткинского месторождения мелкокристаллической структуры (табл. 3).

Для интенсификации обжига применяли добавки в подобранных ранее дозировках [4, 5]. Процессы, происходящие при нагреве исходных добавок-интенсификаторов, приведены в табл. 4.

Таблица 2
Диапазоны эффективного действия добавок и назначенные интервалы обжига

Добавки	Диапазон эффективного действия добавки, °С	Интервал обжига в настоящем исследовании, °С
Без добавки	–	750–850
NaCl	600–675	600–850
MgCl ₂ ·6H ₂ O	500–675	500–850
NaHCO ₃	600–675	600–850

Таблица 3
Содержание основных составляющих в доломитовой породе Саткинского месторождения

Характеристика	Значение
Содержание MgCO ₃	38,0–40,2 %
Содержание CaCO ₃	59,2–62,0 %

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

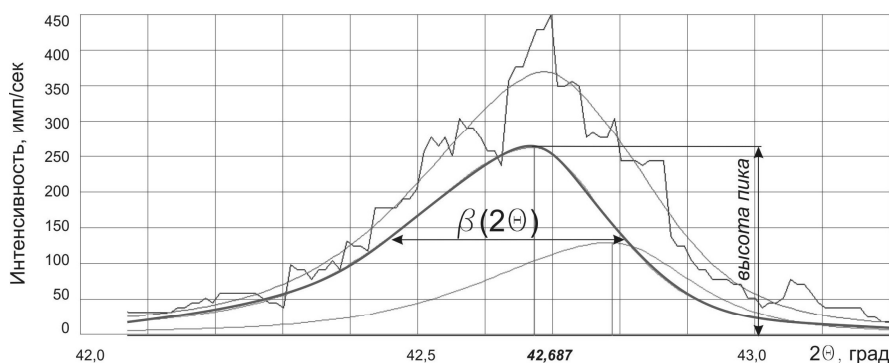
D (hkl) - средний размер кристаллов в направлении вектора обратной решетки, заданного индексами hkl;

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

Таблица 4

Термическая характеристика использованных добавок-интенсификаторов

Добавка	Процессы, происходящие при нагреве от 20 до 1000 °С
Хлорид магния шестиводный технический ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Ступенчато теряет гидратную воду до температуры 320 °С, при температуре 470–520 °С происходит частичная диссоциация, а при 717 °С – плавление недиссоциированного хлорида магния
Хлорид натрия технический (NaCl)	Плавится в интервале температур от 780 до 850 °С с максимумом эндоэффекта при 833 °С. Непосредственно после плавления происходит разложение хлорида натрия
Бикарбонат натрия технический ($NaHCO_3$)	Разлагается до карбоната натрия при температуре 200 °С, а при 852 °С происходит плавление

3. Результаты и обсуждение

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

Как видно, на микрофотографиях присутствуют несвязанные между собой слои карбоната кальция, которые, однако, сохраняют относительный порядок. Между слоями карбоната кальция располагается множество мелких кристаллов ок-

сида 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.

Как видно, максимальный размер ОКР в тем-

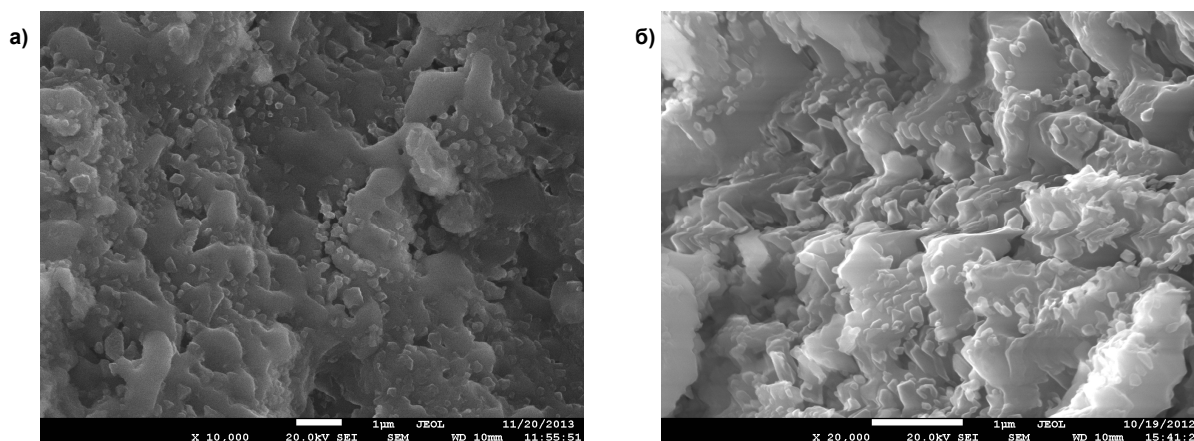


Рис. 2. Структура обожженного доломита на примере пробы с добавкой хлорида магния: а – при температуре 625 °С; б – при температуре 725 °С

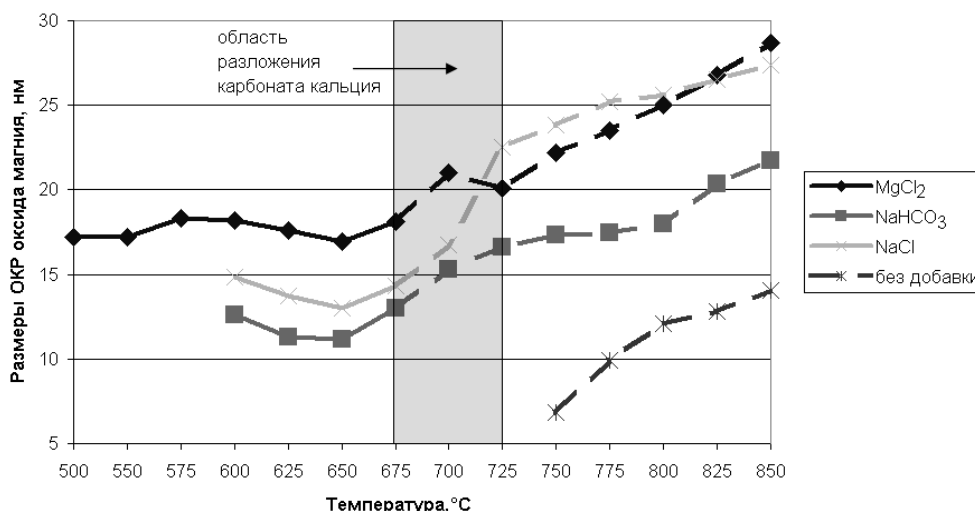


Рис. 3. Размеры ОКР оксида магния по направлению 2-0-0 с разными добавками-интенсификаторами, все линии начинаются с момента появления пиков периклаза на рентгенограммах.

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

пературной 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 магниального вяжущего представляет только область до начала разложения кальцита, а в ней, как видно из рис.3, размер кристаллов периклаза не превышает 25 нм. То есть 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 [6]. В отличие от этого, при обжиге доломита в интересующей нас 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.

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

Отсутствие на рис. 5 линии для бездобавочной шихты объясняется тем, что кальцит успевает сформироваться только при использовании добавок-интенсификаторов, так как они обеспечивают

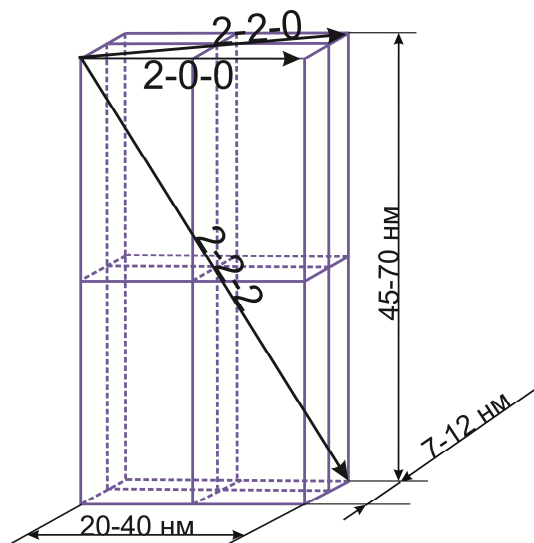


Рис. 4. Схема кристаллов периклаза, формирующихся в доломитовом вяжущем

наличие температурного интервала между разложением магниевой ($MgCO_3$) и кальциевой ($CaCO_3$) составляющих доломита [4, 5]. 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.

Отмеченные особенности морфологии минералов после затворения вяжущего раствором бишофита и воздушного твердения привели к формированию плотной структуры, в которой тонкий

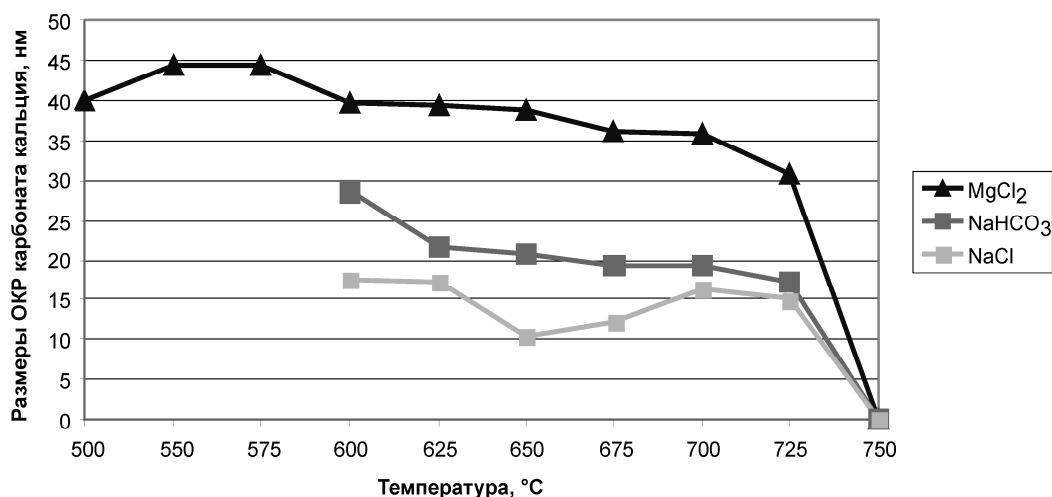


Рис. 5. Размеры ОКР кальцита по направлению 1-1-2 с разными добавками-интенсификаторами

слой пентагидрооксихлорида магния соединяет воедино отчетливо просматриваемые слои карбоната кальция (рис. 6).

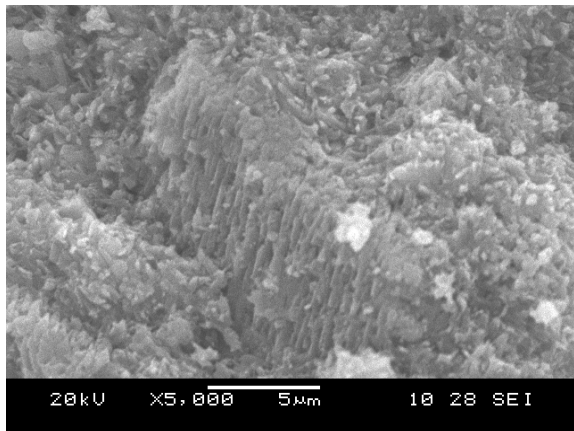


Рис. 6. Микрофотографии хлормagneзиального камня из доломитового вяжущего, затворенного раствором бишофита, в возрасте 28 суток

Заключение

На основе анализа полученных данных доказано, что доломитовое вяжущее 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. Кроме того, оказывает влияние присутствие слабозакристаллизованного и, возможно, не-

сколько активного кальцита, который прочно связывается с кристаллами новообразований при твердении, что дополнительно упрочняет материал.

Литература

1. *Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate* / Woon Kyoung Park, Sang-Jin Ko, Seung Woo Lee et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – Vol. 310. – P. 2593–2601.
2. *Mechanism of growth of MgO and CaCO₃ during a dolomite partial decomposition* / H. Galai, M. Pijolat, K. Nahdi, M. Trabelsi-Ayadi // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178, Iss. 15–18. – P. 1039–1047.
3. *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*. – Vol. 367–368. – 2001. – P. 285–295.
4. *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.
5. *Высокопрочное доломитовое вяжущее* / А.В. Носов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Е.А. Гамалий // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура»*. – 2013. – Т. 13. – № 1. – С. 30–37.
6. *Гориков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ* / В.С. Гориков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

Черных Тамара Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), chernyh_tn@mail.ru

Носов Андрей Владимирович, аспирант кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), the-jza@mail.ru

Крамар Людмила Яковлевна, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kramar-l@mail.ru

Орлов Александр Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kosheen_s@mail.ru

Поступила в редакцию 4 сентября 2014 г.

EFFECT OF MINERAL MORPHOLOGY OF THE DOLOMITIC BINDING MATERIAL ON STRENGTH

T.N. Chernykh, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *chernyh_tn@mail.ru*

A.V. Nosov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *the-jza@mail.ru*

L.Ya. Kramar, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *kramar-l@mail.ru*

A.A. Orlov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, *kosheen_s@mail.ru*

The peculiarities of mineral morphology of oxychloride cement obtained from the dolomite burning adding intensifiers are considered. It's revealed that periclase and calcite are formed as fine-crystalline, periclase has a distorted lattice. It's suggested that these peculiarities of the morphology provide the oxychloride cement from dolomite with strength that is similar to the strength of binding substances made of magnesite and brucite.

Keywords: dolomite, dolomitic binding substance, calcite, periclase, dimensions, form, crystal morphology.

References

1. Woon Kyoung Park, Sang-Jin Ko, Seung Woo Lee, Kye-Hong Cho, Ji-Whan Ahn, Choon Han. Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 2008, no. 310, pp. 2593–2601.
2. Galai H., Pijolat M., Nahdi K., Trabelsi-Ayadi M. Mechanism of growth of MgO and CaCO₃ during a dolomite partial decomposition. *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, iss. 15–18, pp. 1039–1047.
3. Samtani M., Dollimore D., Wilburn F.W., Alexander K. Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide. *Thermochimica Acta*, 2001, vol. 367–368, pp. 285–295.
4. Nosov A.V., Chernykh T.N., Kramar L.Ya. [The effectiveness of various additives of intensifiers during firing of the Dolomites]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2014, no. 6, pp. 71–74 (in Russ.).
5. Nosov A.V., Chernykh T.N., Kramar L.Ya., Gamaliy E.A. [High strength dolomite astringent]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction and Architecture*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 30–37 (in Russ.).
6. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. *Metody fiziko-himicheskogo analiza vjzhashhkih veshhestv* [Methods of physical-chemical analysis of binding agents]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1981. 335 p.

Received 4 September 2014