

15. Fukang, D. Mechanical properties and energy-saving effect of polypropylene fiber foam concrete [Text] / D. Fukang // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. – 2013. – Vol. 6, № 11. – P. 2012–2018.
16. Richard, A. O. A Qualitative Study of Green Building Indexes Rating of Lightweight Foam Concrete [Text] / A. O. Richard, M. B. Ramli // Journal of Sustainable Development. – 2011. – Vol. 4, № 5. – P. 188–195. doi: 10.5539/jsd.v4n5p188
17. Zhukov, A. D. Foam concrete reinforcement by basalt fibres [Text] / A. D. Zhukov, V. A. Rudnitskaya // Vestnik MGSU. – 2012. – № 6. – P. 83–87.
18. Roads and car parks on foam concrete [Text]. – CROW, 2003. – 80 p.
19. Dhir, R. K. Use of foamed concrete in construction [Text] / R. K. Dhir, M. D. Newlands, A. McCarthy // Proceedings of the International conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 5 July 2005. – London: Thomas Telford, 2005. – 174 p. doi: 10.1680/uofcic.34068
20. Dolton, B. Cellular Concrete: Engineering and Technological Advancement for Construction in Cold Climates [Text] / B. Dolton, C. Hannah // The 2006 Annual General Conference of the Canadian Society for Civil Engineering, Calgary, Alberta, Canada, May 23–26, 2006. – P. GC-125-1–GC-125-11.
21. Lytvyniak, O. Kombinacje połączenia tradycyjnych i energooszczędnych materiałów w konstrukcjach nowoczesnych budynków [Text] / O. Lytvyniak, B. Demchyna, B. Ordon-Beska // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. – Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2013. – № 1 (11). – P. 82–89.
22. Fedorowicz, L. Modelowanie zachowania pianobetonu w konstrukcjach warstwowych współpracujących z podłożem gruntowym [Text] / L. Fedorowicz, M. Kadela, Ł. Bednarski // Zeszyty naukowe wyższej szkoły technicznej w Katowicach. – 2014. – № 6. – P. 73–81.

Був розроблений новий спосіб отримання композиційного матеріалу на основі низькосортних глин та доломіту. Виявлено, що глино-доломітові композиційні матеріали після випалу набирають достатню міцність за рахунок утворення силікатів, алюмосилікатів і алюмініатів кальцію і магнію, які при подальшому їх твердінні у водних умовах проявляють в'язучі властивості, гідратуються з утворенням гідратних з'єднань, що призводить до значного підвищення міцності композиції

Ключові слова: композиційний матеріал, глина, доломіт, гідратні з'єднання, твердіння

Был разработан новый способ получения композиционного материала на основе низкосортных глин и доломита. Виявлено, что глино-доломитовые композиционные материалы после обжига набирают достаточную прочность за счет образования силикатов, алюмосиликатов и алюминатов кальция и магния, которые при последующем их твердении в водных условиях проявляют вязущие свойства, гидратируются с образованием гидратных соединений, приводящих к значительному повышению прочности композиции

Ключевые слова: композиционный материал, глина, доломит, гидратные соединения, твердения

УДК 691.419

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.48352

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- ОБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. Н. Ширинзаде

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: i.shirinzade@azmiu.edu.az

И. Г. Мамедова

Ассистент*

*Кафедра строительных материалов

Азербайджанский

архитектурно-строительный университет

ул. А. Султанова, 5,

г. Баку, Азербайджан, AZE1073

E-mail: irade.memmedova61@bk.ru

1. Введение

Промышленность строительных материалов является огромным потребителем энергетических и сырьевых ресурсов. В настоящее время в строительной индустрии, а также в других отраслях, вследствие резкого увеличения цены энергоносителей, стоимость

традиционных строительных материалов устойчиво растет. В связи с этим, ясно видится необходимость изыскания иных, не требующих дорогостоящей технологической обработки материалов, т.е. переход на ресурсные и энергосберегающие технологии.

При резкой ограниченности природных ресурсов и жестких нормативах охраны окружающей среды резко

возросла потребность в материалах, из которых можно создавать изделия с заданными функциональными характеристиками. Очевидно, что для разработки материалов XXI века потребуется комплексная система исследований, которая позволит создать общую технологию материалов и выйти за пределы концепции разработки технологии отдельных материалов.

Такие материалы с комплексом заданных свойств можно создать на основе композиций, обладающих одновременно свойствами керамических и вяжущих материалов. Создание таких материалов на основе местного низкосортного сырья при значительно низких температурах будет и экономически эффективным, также при этом решаются еще и экологические проблемы.

Одной из основных причин, не позволяющих производить качественный керамический материал из местного минерального сырья, является недостаточное научное знание и прогнозирование физико-химических процессов, которые происходят при обжиге и гидратации местного сырья. Опыт работы западных, в том числе итальянских, компаний по производству изделий строительной керамики показывает, что без изучения полиминерального сырья, физико-химических процессов, протекающих при обжиге глин и их смесей, невозможно наладить и совершенствовать современное производство.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Анализ литературных данных [1–5] позволил сделать вывод, что продукты низкотемпературного обжига карбонатов и глин характеризуются более рыхлой структурой. Они обладают атомными дефектами, несовершенными кристаллическими образованиями, имеющими дефекты кристаллической решетки. Поэтому можно сказать, что они более активны и могут вступать в реакцию при более низких температурах.

Всесторонняя оценка позволила сделать заключение, что необходимо разработать технологию получения строительных материалов, которая даст возможность использования низкосортного сырья, имеющегося в достаточном количестве на территории страны. К тому же целесообразность создания технологии низкообжиговых глино-доломитовых композиционных материалов предопределена способностью разложения доломитового мергеля при более низких температурах с образованием продуктов обжига, способных к гидравлическому твердению.

В настоящее время детально изучена гидратация магниальных вяжущих, твердеющих при затворении растворами хлорида и сульфата магния [1, 2]. Гидратация в глино-карбонатных системах тоже изучена достаточно. Основным объектом изучения в такой системе является портландцемент, в котором содержание магния ограничивается из-за поздней гидратации, сопровождающее неравномерным изменением объема в цементном камне. Причиной этих негативных явлений является кристаллизация периклаза при высоких температурах во время обжига клинкера. В таких системах излишнее количество магния нежелательно только при использовании в высокотемпературных технологиях. Так как получаемые глино-доломитовые

композиционные материалы обжигаются при сравнительно низкой температуре, представляет интерес изучение процесса гидратации в системе $MgO-SiO_2-Al_2O_3$.

3. Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка технологии и изучение особенности структурообразования низкообжиговых глино-доломитовых композиционных материалов.

С этой целью наиболее важным представлялось решение следующих задач:

- изучение фазовых, минералогических и химических составов использованных глин и доломитов;
- установление оптимальных соотношений глин, доломита и модификаторов и обжига этих смесей;
- изучение природы продуктов обжига модифицированных глино-доломитовых смесей и кинетики образования основных фаз;
- гидравлическая обработка обожженных композиционных материалов, изучение их минералогических и химических составов, а также природы новообразований;
- исследование физико-механических свойств полученных глино-доломитовых композиционных материалов;
- влияние химических составов, т. е. соотношение исходных глин и доломита, на свойства композиционных материалов и минерализаторов на их механическую прочность.

4. Материалы и методы исследований глино-доломитовых композиций

4. 1. Материалы исследования

Экспериментальные исследования по получению композиционных материалов из глино-доломитовых смесей проводились с использованием глины Абшеронского месторождения и доломита Гобустанского месторождения

Результаты химического анализа использованного сырья приведены в таблице. В составах Абшеронских глин содержится некоторое количество железо- и карбонатсодержащих примесей. Число пластичности Абшеронской глины 20–25. Гранулометрический состав глины, масс. % 3–2 мм 20; 2–1 – 25; 1–0,5 – 16; менее 0,5 мм – 39.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Исходные материалы	Массовая доля компонентов							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	ппп
Гобустанский доломит	2.2	0.63	0.48	27.6	18.7	–	0.95	49.2
Абшеронская глина	56.82	14.15	3.5	7.32	1.9	5.5	1.25	9.56

4. 2. Методы исследования

Для определения свойств модифицированных глино-доломитовых композиционных материалов изготовили образцы-кубики размером 5×5×5 см путем пластического прессования. Количество воды для об-

разцов без пластификаторов составляло 22–25 %, а для образцов с добавкой ПАВ (0,3 % от массы сухой смеси) 18–20 %. Готовые образцы подвергали сушке при 90–105 °С в течение 3–5 ч, после чего образцы обжигали при 750 °С. После обжига образцы в течение 1 ч выдерживали в воде, а затем в эксикаторе над водой 7 и 30 дней. Для испытания полученных материалов на долговечность их выдерживали над водой 2 года.

Для изучения фазообразования в гидратированном материале в системе глина-доломит использовали рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ образцов с соотношением глина:доломит – 50:50.

5. Результаты исследований

В экспериментах образцы изготовлены на основе Абшеронской глины и доломита Гобустанского месторождения (соотношением глина:доломит 30:70....70:30 %). После обжига образцы выдерживали

в воде в течение 1 ч, после чего выдерживали во влажных условиях. Для изучения влияния гидравлической обработки на прочностные свойства испытанию подвергали образцы 10-и и 28-и дневного возраста.

Установлено, что влажностное твердение, которому после обжига подвергалась часть образцов, способствует увеличению прочности в 1,5–2 раза (табл. 2). Установлено, что самое высокое увеличение прочности после влажного твердения наблюдалось у образцов, содержащих 50–70 % доломита. Повышение прочности образцов, содержащих более чем 70 % глин, в гидравлических условиях незначительно.

Сопоставление прочностных показателей образцов по видам твердения позволяет предположить, что в образцах, обожженных при 750 °С, протекают твердофазовые реакции с образованием минералов, обеспечивающих повышение прочности в гидравлических условиях.

На рис. 1 приведены дифрактограммы, на рис. 2 микрофотографии и на рис. 3 ИК-спектры глино-доломитовых композиционных материалов.

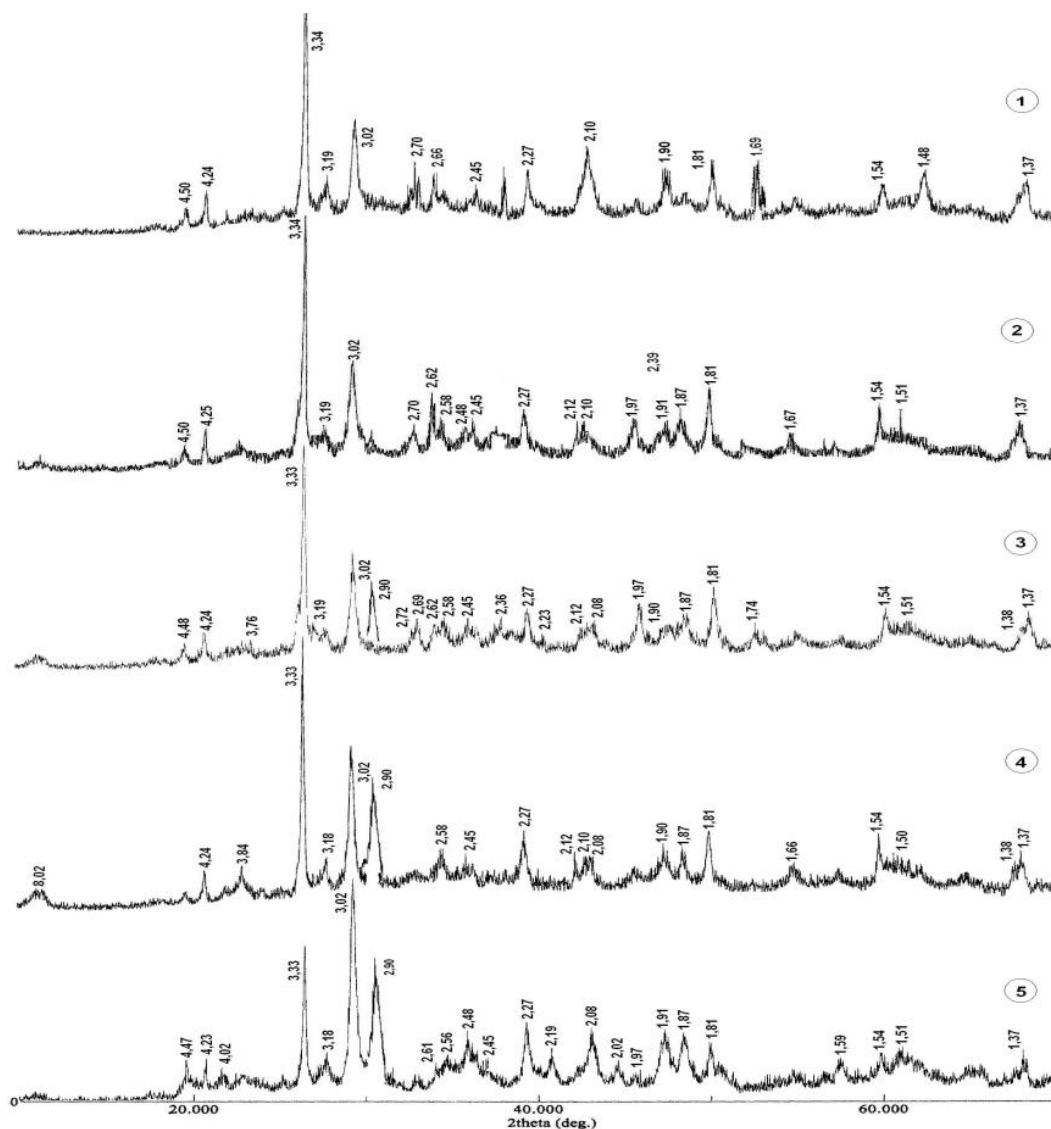


Рис. 1. Рентенограммы глино-доломитовых композиционных материалов (Г:Д=50:50) обожженных при 750 °С: 1 – образцы после обжига; 2 – после обжига, подвергавшиеся гидравлической обработке в течение 7 суток; 3 – «--» 28 суток; 4 – «--» 3 месяца; 5 – «--» 6 месяцев

Таблица 2

Прочностные свойства глино-доломитовых композиционных материалов

№	Соотношение глины и доломита по массе	без модификатора			с использованием ПАВ		
		предел прочности при сжатии, МПа			предел прочности при сжатии, МПа		
		после обжига	7 дней	28 дней	после обжига	7 дней	28 дней
1	30:70	15.0	26.0	34.0	17.0	29.3	38.0
2	40:60	18.5	29.5	41.0	20.6	32.6	43.0
3	50:50	20.5	32.2	42.6	25.0	36.0	45.0
4	60:40	22.0	32.0	41.5	27.4	39.8	44.6
5	70:30	24.0	31.7	40.8	29.3	38.0	43.0

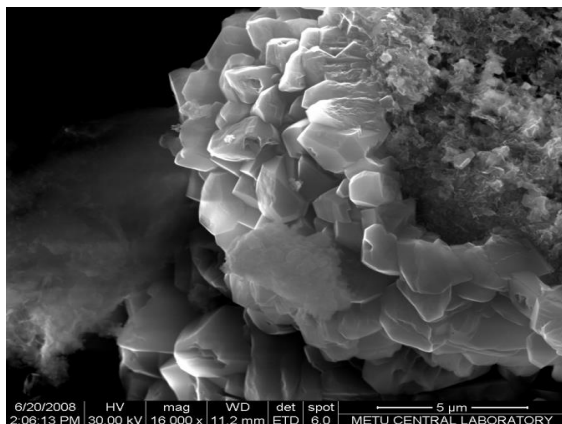


Рис. 2. Микроструктура глино-доломитовых композиций соотношением 50:50, обожженных при 750 °С и гидратированных в течение 30 суток. x16 000

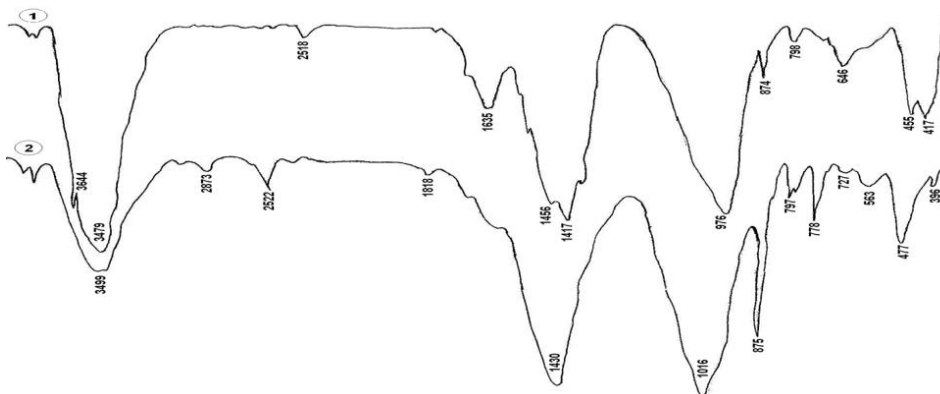


Рис. 3. ИК-спектры глино-доломитовых композиционных материалов: 1 – образцы после обжига, подвергавшиеся гидравлической обработке в течение 28 суток; 2 – образцы после обжига, подвергавшиеся гидравлической обработке в течение 2 года

6. Обсуждение результатов исследования

Комплекс физико-химических методов анализа позволит установить, что увеличение прочности обожженных глино-доломитовых композиционных материалов после влажного твердения связано с образованием вяжущего компонента, который во влажных условиях гидратируется. Прочность образцов после гидравлического твердения заметно повышается с ростом содержания доломита в их составе. Образ-

цы с высоким содержанием глины имеют и наиболее высокие прочностные характеристики после обжига. Но дальнейший рост прочности этих образцов после гидравлической обработки происходит значительно меньше, чем у образцов с большим содержанием доломита. При обжиге глино-доломитовых композиций часть CaCO₃ разлагается, и в структурообразовании композиции следует учитывать образовавшийся CaO. Сравнительно низкая энергия в CaO обуславливает вяжущие свойства системы.

На рис. 1 показано, что у образцов до гидравлической обработки самыми интенсивными являются дифракционные отражения, характеризующие наличие кварца (d, Å=3,34; 2,45; 1,81; 1,37 Å), также наблюдаются дифракционные отражения, соответствующие 3CaO·Al₂O₃ (d, Å=4,24; 2,70; 1,90) и мервиниту – 3CaO·MgO·2SiO₂ (d, Å=2,66; 1,90; 1,87; 1,54). Присутствуют отражения незначительной интенсивности, соответствующие CaO (d, Å=2,39; 1,69), а d, Å=3,03 соответствует главному отражению CaCO₃.

У образцов, подвергавшиеся в течение 28 суток гидравлическому твердению, обнаруживаются интенсивные линии, относящиеся к Ca(OH)₂ (d, Å=2,62; 1,93; 1,79; 1,69). На рис. 1 обнаруживаются отражения d, Å=2,92 Å, относящиеся к гидросиликатам кальция. С увеличением времени гидравлического твердения интенсивность отражений, относящихся к Ca(OH)₂, уменьшается и усиливается интенсивность линий, характеризующих наличие гидросиликата кальция (рис. 1, z, d). Появление дифракционного отражения, соответствующего наличию гидроксида кальция (рис. 1, в), свидетельствует о том, что при обжиге 750 °С часть CaCO₃ разлагается и образовавшийся CaO играет значительную роль в упрочнении и формировании структуры глино-доломитовых композиционных материалов.

На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2), показано наличие Ca(OH)₂ в продуктах гидратации образцов после выдержки над водой в течение 30 сут. Гексагональные пластинки кристаллов гидроксида кальция в некоторых областях поверхности скола исследуемых образцов видны очень четко.

Изучение фазового состава гидратированных глино-доломитовых композиционных материалов с помощью рентгенофазового анализа показало, что в составе всех материалов присутствуют минералы: Ca(OH)₂, фашагит – [Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂·2Ca(OH)₂], гидросиликат магния – Mg₃[Si₄O₁₁]·nH₂O и 4CaO·Al₂O₃·13H₂O.

У образцов с наибольшим количеством (50 и 70 %) (рис. 5) доломита к 7-и дневному возрасту гидратации обнаруживаются очень интенсивные линии, относящиеся к Ca(OH)₂. Также обнаруживается слабая линия (2,92 Å), относящаяся к гидросиликатам кальция. Установлено, что с увеличением времени гидравличе-

ской обработки интенсивность линий, относящихся к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, снижается. Усиливается интенсивность линий, относящихся к гидросиликатам кальция. Обнаружение линии гидроксида кальция свидетельствует о том, что обжиг 750°C приводит к частичному разложению CaCO_3 . Образовавшийся CaO , взаимодействуя с водой, образует $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который играет значительную роль в упрочнении и формировании структуры глино-доломитовых композиционных материалов.

Известный Азербайджанский ученый Х. С. Мамедов [6] доказал, что в процессе гидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ могут образоваться смешанные структуры со всеми минералами групп волластонита. Гидроксид кальция в присутствии катионов меньших размеров (Mg, Al) образует с радикалами Si_2O_5 соединения, обладающие вяжущими свойствами. Такие силикаты кальция имеют слоистые структуры и становятся стабильными только в присутствии воды. В [6] показано, что таких гидросиликатах вода входит в состав силикатов кальция как структурная единица и поэтому выход его из структуры требует больших затрат энергии. В [4] также показано, что фошагит может образовываться или в автоклаве, или в обычных условиях в течение 30 суток. Это позволило предположить, что дифракционные отражения ($d, \text{Å}=2,92; 2,48; 1,46$), появляющиеся в более поздние сроки твердения, относятся к фошагиту.

С целью более точной идентификации гидратных новообразований в составе глино-доломитовых композиционных материалов проведены также ИК-спектроскопические исследования (рис. 3). Полосы поглощения OH - группы появляется при $3644\text{--}3479$ и 3449 см^{-1} . Полосы поглощения, относящиеся к гидросиликатам кальция, перемещаются с 976 к 1000 и 1020 см^{-1} . Смещение полос поглощения на ИК-спектрах свидетельствует о процессе поликонденсации SiO_4 -тетраэдров. При поликонденсации SiO_4 -тетраэдров происходит снижение основности гидросиликатов кальция, что обуславливает переход островных силикатов в цепочные и ленточные.

С увеличением времени твердения образцов полоса поглощения при 976 см^{-1} смещается в сторону больших волновых чисел – к 1016 см^{-1} . Смещение полос поглощения у образцов, твердевших в течение 2 лет, также может быть связано с снижением основности гидросиликатов.

При обжиге глино-доломитовых композиционных смесей можно получить материал, при последующем твердении которого в водных условиях формируются гидратные фазы, характерные для вяжущих, содержащих силикаты кальция. Полученные глино-доломитовые композиционные материалы могут быть применены в производстве лицевого кирпича, а также в качестве вяжущего для строительных растворов.

7. Выводы

Установлена возможность получения и разработан состав высокопрочных композиционных материалов на основе низкосортных глин и доломита.

Выяснено влияние различных факторов: кинетики деструкции карбонатов при обжиге, минерализаторов, сопутствующих фаз в использованных породах, продолжительности гидравлической обработки и т. д.,

на упрочнение глино-доломитовых композиционных материалов и раскрыт механизм их твердения.

Выявлено, что глино-доломитовые композиционные материалы после обжига набирают достаточную прочность за счет образования силикатов, алюмосиликатов и алюминатов кальция и магния, которые при последующем их твердении в водных условиях проявляют вяжущие свойства, гидратируются с образованием гидратных соединений, приводящих к значительно повышению прочности композиции.

Выявлено, что образование гидроксида кальция – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, фошагита – $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2]$, гидросиликата магния $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидроалюмината кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при гидратации обожженных глино-доломитовых композиционных материалов является основным фактором твердения при получении высокопрочных глино-доломитовых композиционных материалов.

Изучением физико-химических свойств, в том числе механических и других технических свойств низкообжиговых глино-доломитовых композиционных материалов различного химического состава, установлена корреляционная зависимость ряда свойств – плотность, морозостойкость, теплопроводность, теплоемкость, термическое расширение, теплостойкость, хрупкость и упругость от химического состава материалов:

а) установлено, что с увеличением значения соотношения RO/SiO_2 ($\text{RO} = \text{MgO} + \text{CaO}$) предел прочности при сжатии глино-доломитовых композиции, обожженных при температуре 750°C , повышается от 34 до 46 МПа;

б) показано, что с увеличением содержания доломитов в смесях, т. е. с ростом RO/SiO_2 в композиционных материалах, снижается их средняя и истинная плотность;

в) установленная зависимость между тепловым расширением и соотношением RO/SiO_2 в составах глино-доломитовых материалов свидетельствует о том, что она носит прямолинейный характер – с увеличением RO/SiO_2 уменьшается тепловое расширение как в линейном, так и в объемном отношении;

г) установлена зависимость теплопроводности композиционного материала от его химического состава. Так, с повышением содержания доломитового компонента композиции от 30 до 70% значение коэффициента теплопроводности повышается от $0,674$ до $0,762$ Вт/м.

Разработана малоэнергоёмкая и экономически выгодная технология получения строительных материалов на основе низкосортных глин и доломитовой породы крупных месторождений, расположенных на окраинах города Баку, вблизи промышленных районов. Технологический процесс, включает в себя следующие операции: измельчение доломита, помол сырьевых материалов, смешивания сырьевых материалов, формования изделия, обжиг и гидравлическая обработка изделий.

Комплексным изучением фазового, минералогического и химического составов местных минеральных ресурсов, таких как глины и доломитовые породы, установлена их пригодность для получения глино-доломитовых композиционных (керамических и вяжущих) материалов.

Благодарности

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF/MQM/Senaye-2014-4(19)-06/01/1.

Авторы статьи благодарят за поддержку Фонд Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики.

Литература

1. Мамедова Г. Твердофазные реакции в системе каолинит-доломит [Текст] / Г. Мамедова, Д. М. Ганбаров, И. Н. Ширинзаде // Журнал Химических Проблем. – 2008. – № 4. – С. 723–726.
2. Ширинзаде, Н. А. Кристаллохимические особенности смектитовых глин и их дегидратация [Текст] / Н. А. Ширинзаде, Д. М. Ганбаров, И. Н. Ширинзаде // Азербайджанский Химический журнал. – 2009. – № 1. – С. 131–134.
3. Комов, В. М. Теоретические и технологические принципы производства крупноразмерной поризованной керамики [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук / В. М. Комов. – Москва, 2004. – 48 с.
4. Монастыров, А. В. Магнезиальная и доломитовая известь, ее свойства, получение и применение [Текст] / А. В. Монастыров // Строительные материалы. – 2009. – № 9. – С. 36–38.
5. Мелик-Еганова, Т. Б. Каустический доломит на базе местного сырья [Текст] / Т. Б. Мелик-Еганова // Сб. трудов АЗНИ-ИСМиС. Азербешр. – Баку, 1956. – С. 113–123.
6. Фаталиев, С. А. Реакционная способность горных пород и формирование свойств строительных материалов [Текст]: монография / С. А. Фаталиев. – Баку, 2000. – 354 с.
7. Вайвад, А. Я. Доломитовые вяжущие вещества [Текст] / А. Я. Вайвад, Б. Э. Гофман, К. П. Карлсон. – Рига, 1958. – 258 с.
8. Гаркави, М. С. Термодинамический анализ структурных превращений в вяжущих системах [Текст] / М. С. Гаркави. – Магнитогорск, 2005. – 243 с.
9. Мамедов, Х. С. Силикаты и гидросиликаты кальция [Текст] / Х. С. Мамедов. – Баку. Элм., 1960. – 125 с.
10. Тейлор, Х. Ф. Химия гидратации цемента [Текст] / Х. Ф. Тейлор // Международный конгресс по химии цемента. – Рио де Жанейро, 1986. – С. 82–110.