

УДК: 666.9: 691.511: 691.316

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ КАРБОНИЗАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ И
ВТОРИЧНОГО ИЗВЕСТНЯКОВОГО СЫРЬЯ**

*к.т.н., доц. Любомирский Н.В., к.т.н., Бахтина Т.А., к.т.н., Бахтин А.С.,
аспирантка Шуляк Е.Ю., инженер Гендин В.А.*

Национальная академия природоохранного и курортного строительства

Наиболее перспективными тенденциями развития современного строительного материаловедения являются возможности повышения технического уровня производства, качества строительных материалов и изделий, повышение их долговечности, получение экономии средств за счет оптимизации сырьевых составов и технологических режимов их переработки. Достичь этого возможно за счет научно обоснованного решения проблем управления процессами структурообразования в технологиях строительных материалов. В результате многочисленных исследований авторов [1, 2, 4, 5] сформировались общие представления о характере структурообразования в системах на основе минеральных вяжущих веществ. Однако, сложившаяся в последнее десятилетие проблема природных сырьевых ресурсов, заставляет искать новые источники сырьевых ресурсов и технологические способы получения строительных материалов и изделий. Наиболее перспективным направлением является использование вторичного сырья природного и техногенного происхождения в качестве новых источников сырьевых ресурсов.

Использование вторичного сырья и внедрение новых способов получения строительных материалов сопряжено с изучением процессов формирования структуры и свойств материалов и направленного их регулирования. В итоге необходимо создавать общую структурно-фазовую теорию, под конкретный вид вторичного сырья и способ его переработки, с помощью которой можно решать задачи получения строительных материалов и изделий с заданным конечным комплексом свойств.

Одним из новых перспективных способов получения строительных материалов и изделий является искусственная карбонизация композиционных систем на основе известки и вторичного известнякового сырья. В связи с этим назрела необходимость в системных исследованиях процесса карбонизации и определения закономерностей формирования структуры и свойств, искусственно карбонизированных композиционных систем на основе известки и вторичного известнякового сырья.

Согласно общепринятым теоретическим взглядам, процесс карбонизации известковых растворов носит поверхностный характер. В результате карбонизации образуется слой карбоната кальция толщиной до 5 мм и далее процесс прекращается в связи с ограничением доступа углекислого газа к внутренним слоям раствора из-за плотного образовавшегося слоя карбоната кальция [1, 2]. Однако, исследования старых кладочных растворов показывают наличие в них большого содержания

карбоната кальция. Установлено [3], что связующая часть в межзерновых пространствах заполнителя представлена мелкозернистым карбонатом кальция, а прочность контакта «вяжущее-заполнитель» приближается к прочности заполнителя и в отдельных случаях превосходит ее.

Следовательно, в растворе под действием углекислого газа воздуха в течение трех тысячелетий прошел процесс карбонизации извести. В результате образовался карбонат кальция, связавший зерна заполнителя в прочный конгломерат.

Согласно отдельным исследованиям искусственной карбонизации извести [6, 7] в начале химической реакции образуется аморфный карбонат кальция, а уже затем формируются кристаллы кальцита скаленоэдрической или ромбоэдрической формы, что обеспечивает при росте этих кристаллов в различных направлениях большую силу сцепления и значительную механическую прочность.

Установлено [7, 8], что карбонизация известкового теста начинается в верхних слоях с постепенным и равномерным перемещением в центр образца. Рентгеноструктурный анализ испытуемых карбонизированных образцов показал только присутствие кальцита. Метастабильные кристаллические формы карбоната кальция (арагонит, ватерит) обнаружены не были. Исследования образцов с помощью электронной микроскопии показывают, что в основном опытные образцы представлены ромбоэдрическими и скаленоэдрическими кристаллами кальцита. Обращает на себя внимание тот факт, что морфология кристаллов кальцита изменяются по всему сечению образцов в зависимости от концентрации углекислого газа и глубины образца. Наблюдаются скаленоэдрические кристаллы кальцита с потрескавшейся поверхностью из-за избыточного количества CO_2 [7].

В научной литературе [7] отсутствуют данные о физико-механических свойствах полученных карбонизированных образцов и вероятного их изменения в связи с перекристаллизацией образованного CaCO_3 .

Возможность использования вторичных известняковых отходов как «подложки» для ориентированной кристаллизации новообразований на поверхности известняковых частиц с формированием контактов по механизму эпитаксии доказана в работе [9]. Механизм эпитаксиального срастания возможен, если параметры элементарных ячеек соответствующих веществ не превышают 10-12%. Поскольку элементарные ячейки порландита и кальцита обладают кристаллохимическим сродством, то при сопряжении соответствующих плоскостей возможно формирование эпитаксиального контакта срастания.

Анализ литературных источников позволяет судить о химической активности известнякового заполнителя в системах на основе минеральных вяжущих, что в свою очередь способствует формированию прочных кристаллизационных контактов, обуславливающих повышенные технические характеристики получаемого искусственного камня.

При разработке горных пород в карьерах и добыче природного камня (пильных блоков известняка, мрамора и т.д.) в отвалах скапливается значительное количество мелких известняковых отходов. Например, при

производстве стеновых камней из известняка-ракушечника отходы камнепиления составляют 45-60 % от исходной массы [10]. За год в отвалы поступают десятки миллионов тон отсевов дробления и камнепиления известняков. Подобная проблема характерна и для юга Украины, поскольку особенности геологической истории данного региона определили богатство и разнообразие запасов известняковых пород.

Целью настоящей статьи является выявление закономерностей структурообразования композиционных систем на основе извести карбонизационного твердения и вторичного известнякового сырья, а также определение влияния вида известняковых заполнителей на конечные свойства искусственно карбонизированного камня.

Для достижения поставленной цели были проанализированы теоретические и практические аспекты эффективности применения вторичного известнякового сырья в системах на основе извести карбонизационного твердения. Следующим этапом являлось исследование в лабораторных условиях влияния вида известняковых заполнителей на конечные свойства искусственно карбонизированного камня.

Для определения влияния вида известняковых заполнителей на структурообразование и конечные свойства искусственно карбонизированного камня использовались наиболее распространенные для юга Украины мелкие известняковые отходы крупностью до 5 мм образующиеся при камнепилении известняков-ракушечников, камнепилении нуммулитовых известняков, дроблении и фракционировании мраморовидных известняков.

Каждая проба отходов определенного вида известняка размалывалась до удельной поверхности $3500 \text{ см}^2/\text{г}$. Содержание CaCO_3 в зависимости от вида наполнителя находилось в пределах 85,8-87,8 %, таким образом, физико-химические характеристики наполнителей были сходны, а изменялся лишь вид известняковых наполнителей.

Опытные образцы-цилиндры формовались из сырьевой смеси, состоящей из гашеной извести и известнякового наполнителя при соотношении 1 : 1 путем полусухого прессования при $R_{уд} = 10 \text{ МПа}$. Время карбонизации составляло 18000 с. Концентрация CO_2 в камере карбонизации находилась в пределах 30-35 %.

Исследования фазового состава образцов до и после карбонизации проводили с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Согласно данным полученным с помощью ДТА, опытные образцы, изготовленные при $R_{уд} = 10 \text{ МПа}$ на основе мраморовидного наполнителя, до карбонизации имеют три явно выраженных эндотермических эффекта: в диапазоне температур 373-339 К соответствующий удалению свободной воды, при 793-813 К, характеризующий удаление конституционной воды из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и при температуре 1153 К, которая соответствует диссоциации известнякового наполнителя.

После карбонизации образцов в среде 30 %-ой концентрации CO_2 в течение 18000 с заметно изменяется характер эндотермических эффектов и температура разложения. Эндотермический эффект в диапазоне 373-339 К

соответствует удалению остаточной воды, выделяющейся в процессе химической реакции образования карбоната кальция. Эндотермический эффект при температуре 763-783 К характеризует разложение не вступившей в реакцию гашеной извести. Необходимо отметить, что температура разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снизилась с 803 К до 773 К. Данный факт говорит об образовании дефектов в кристаллической решетке гидроксида кальция, при карбонизации образцов, что сопровождается снижением температуры разложения на 30 К.

В отличие от снижения температуры разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после карбонизации, температура диссоциации CaCO_3 увеличивается с 1153 К до 1173 К, что в свою очередь говорит об образовании прочного кристаллического сростка из химически образующегося карбоната кальция и известнякового наполнителя.

Количественные изменения содержания компонентов в образцах до и после карбонизации, согласно данным ДТА представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в опытных образцах на различных видах известняка до и после карбонизации, %

Состав образцов	Интервал температур, К	Карбонизированные образцы на основе			До карбонизации
		мраморовидного известняка	нуммулитового известняка	известняка-ракушечника	
H_2O	298-673	7	8	7	12
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	673-873	14	16	14	43
CaCO_3	873-1273	75	74	76	42
$\Sigma_{\text{общая}}$	298-1273	95	97	96	97

Согласно данным табл. 1, степень карбонизации образцов в зависимости от вида известнякового наполнителя составляет 62,8 – 67,4 %.

По данным рентгенофазового анализа карбонизированных образцов, в процессе карбонизации происходит интенсивное образование CaCO_3 , о чем свидетельствует заметное снижение интенсивности основных аналитических линий $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Незначительное увеличение межплоскостных расстояний $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в среднем на 0,0002 – 0,0007 нм после карбонизации, свидетельствует об образовании дефектов в кристаллической решетке. Это явление согласуется с данными ДТА, фиксирующими снижение температуры разложения гидроксида кальция после карбонизации.

Согласно РФА анализу (табл. 2), фазовый состав материала опытных образцов-сырцов состоит из 50,47 % кальцита и 46,88 % портландита. Присутствует незначительное содержание кварца в количестве 2,56 %, содержащегося в виде примеси в известняковом наполнителе. После карбонизации данных опытных образцов в течение 18000 с количество кальцита увеличивается до 83,05 %, а количество портландита снижается

соответственно до 14,33 %, что вполне согласуется с данными дифференциально-термического анализа.

Таблица 2

Фазовый состав материала опытных образцов-сырцов, % мас., полученных при $P_{уд} = 10$ МПа на основе наполнителя из мраморовидного известняка при составе сырьевой смеси 1 : 1

Наименование	Количество		
	Кальцит (А)	Портландит (В)	Кварц (С)
До карбонизации	50,47	46,88	2,56
После карбонизации	83,05	14,33	2,62

Анализируя в целом результаты ДТА и РФА, особенно в части количественного содержания карбоната кальция, можно сделать вывод, что процесс карбонизации известкового вяжущего проходит по всему объему опытных образцов.

Исследование изменения микроструктуры опытных образцов до и после карбонизации с помощью растровой электронной микроскопии представлено на рис. 1.

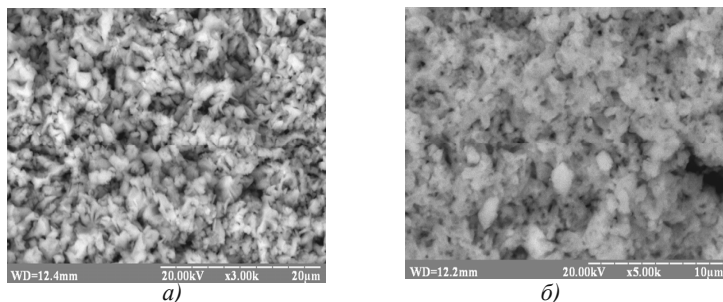


Рис. 1. Микроструктура опытных образцов-сырцов изготовленных из сырьевой смеси на основе наполнителя из мраморовидного известняка состава 1 : 1; а) до карбонизации, б) после карбонизации, $\times 3000-5000$

Микроструктура опытных образцов-сырцов, изготовленных из сырьевой смеси на основе наполнителя из мраморовидного известняка состава 1 : 1, в основном сложена ромбоэдрическими кристаллами известнякового наполнителя размером 2-5 мкм и ориентированными вокруг них пластинчатыми кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с размерами 0,5-1,5 мкм (см. рис. 1а). В некоторых участках различимы игольчатые кристаллы кальцита субмикроскопической величины, образовавшиеся по видимому при поглощении гашеной известью углекислого газа из атмосферы в процессе хранения. В структуре материала наблюдаются равномерно распределенные сообщающиеся между собой поры размером 1-4 мкм. В целом начальная микроструктура материала опытных образцов-сырцов пористая, однородная, без различных дефектов (микротрещин, пустот).

После карбонизации микроструктура материала претерпевает существенные изменения. Из рис. 1б видно, что пространство между крупными ромбоэдрическими кристаллами известнякового наполнителя, заполнено более мелкими ромбоэдрами размером до 2 мкм, образовавшимися в результате карбонизации из пластинчатых кристаллов гидроксида кальция. Заметны крупные кристаллы известнякового наполнителя с нарощенными на них группами плотно сросшихся между собой кристаллов кальцита микрометрического размера. Эти группы микрометрических кристаллов кальцита образуют пространственный карбонизированный каркас, скрепляющий зерна известнякового наполнителя в единый кристаллический росток.

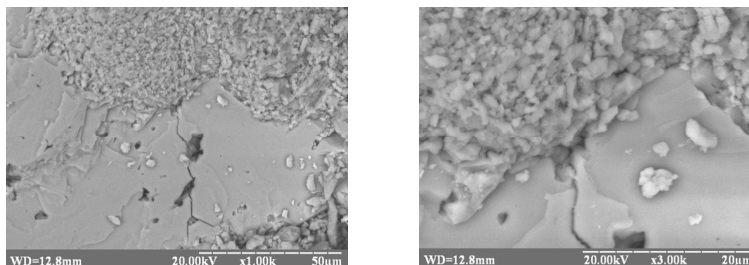
В локальных зонах карбонизированных образцов наблюдаются крупные кристаллы кальцита размером 1-4 мкм, связанные между собой массой вещества с многочисленными центрами кристаллизации субмикроскопической величины. Вероятно, это вещество является пересыщенным раствором гидрокарбоната кальция с различными субмикроскопическими центрами кристаллизации кальцита. После карбонизации заметно снижается пористость материала опытных образцов. В небольшом количестве появляются замкнутые поры размером 0,1-0,3 мкм, что свидетельствует об увеличении объема твердой фазы карбоната кальция.

Прочностные и деформативные свойства, а также долговечность композиционных материалов в значительной степени зависят от структурного состояния контактной зоны типа «матричное вещество (связующее) – наполнитель». Состояние контактной зоны, как правило, определяется взаимодействием матричного материала с поверхностью наполнителей. Последующие преобразования контактной зоны в процессе твердения материала, обуславливаются адгезионно-когезионными силами связи, которые зависят от качественного и количественного составов матричного материала и наполнителя.

Микроструктурные исследования, проведенные в зоне контакта крупных зерен известнякового наполнителя и карбонизированного матричного материала в месте появления трещины разрушения при испытании образцов на сжатие (рис. 2) свидетельствуют об однородности полученного материала и высокой прочности сцепления крупных зерен наполнителя и карбонизированного матричного материала в зоне контакта.

На рис. 2 видно, что трещина прошла по искусственному карбонатному камню, который заполняет межзерновое пространство, и по зерну известнякового наполнителя. Прочность карбонизированного матричного материала не ниже прочности индивидуального зерна известнякового наполнителя.

Характер разрушения материала показывает, что между зернами известнякового наполнителя и полученным при искусственной карбонизации карбонатным камнем происходит активное физико-химическое взаимодействие с образованием прочных когезионных контактов срастания, проявляющихся в высокой механической прочности полученного карбонизированного материала (композиции).



а) б)

Рис. 2. Микроструктура зоны контакта крупных зерен известнякового наполнителя и матричного материала в опытных карбонизированных образцах, изготовленных из сырьевой смеси на основе наполнителя из мраморовидного известняка состава 1 : 4, $\times 1000 - 3000$

Таким образом, установлено, что в процессе карбонизации морфология кристаллов образующегося карбоната кальция сходна с морфологией кристаллов известнякового наполнителя. Исследованный характер разрушения карбонизированного материала свидетельствует, об активном химическом взаимодействии зерен известнякового наполнителя и образующегося в процессе карбонизации карбоната кальция, с образованием прочных когезионных контактов срастания, характеризующих высокую механическую прочность и долговечность карбонизированного материала в целом.

На основании полученных данных, в лабораторных условиях была проведена оптимизация сырьевых составов с целью получения карбонизированного камня со свойствами, необходимыми для производства различных облицовочных изделий. Результаты определения физико-механических свойств опытных образцов после карбонизации в зависимости от вида известняковых наполнителей, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства карбонизированных опытных образцов-цилиндров из известково-известняковой композиции состава 1:4 в зависимости от вида известнякового наполнителя

Условия получения		Свойства карбонизированных образцов высушенных до постоянной массы				
Руд., МПа	W, %	Рсж., МПа	ρ_0 , кг/м ³	Wm, %	Wo, %	Kp
30,0	5,0	мраморовидный известняк				
		37,8	2105	10,5	21,8	0,87
		нуммулитовый известняк				
		32,7	2011	12,5	24,7	0,83
		известняк-ракушечник				
		31,1	2001	13,1	25,0	0,82

Анализируя данные табл. 3 можно сделать вывод что, наиболее существенное значение вид заполнителя оказывает на прочность и водостойкость карбонизированного материала. Это объясняется структурными особенностями возникающих кристаллизационных контактов в процессе образования вторичного карбоната кальция за счет карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на «подложке» известнякового заполнителя. В результате образующийся карбонат кальция в некоторой степени «дублирует» свойства известнякового заполнителя, вводимого в сырьевую смесь, за счет чего прочность и водостойкость карбонизированных образцов на мраморовидном заполнителе выше тех же свойств образцов полученных на основе известняковых заполнителей осадочного происхождения.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
2. Дворкин Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Москва: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.
3. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века, М. – Л.: Издательство академии наук СССР, 1963. – 500 с.
4. Ахвердов И.Н. Теоретические основы бетоноведения. Мн.: Высш.шк., 1991. – 188 с.
5. Ларионова З.М. Петрография цементов и бетонов / З.М. Ларионова, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1974. – 347 с.
6. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.
7. Cizer O. Crystal morphology of precipitated calcite crystallized calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders [Электронный ресурс] / Cizer O., Van Balen K., Elsen J., Van Gemert D. // Forum italiano calce. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.
8. Любомирский Н.В. Оптимизация влияния различных технологических факторов на процесс карбонизации известковых систем и получения на их основе искусственного карбонатного камня / Н.В. Любомирский, Т.А. Локтионова, А.С. Бахтин // Моделирование в компьютерном материаловедении. Материалы к 47-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов – МОК '47. – Одесса: «Астропринт», 2008. – С. 126 – 128.
9. Чернышев Е.М. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения. Ч. 2 / Е.М. Чернышев, Н.Д. Потамошнева, О.Б. Кукина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 5. – С. 8 – 9.
10. Журавлев А.А. Рациональное использование сырья карбонатных месторождений. Строительные материалы, 2010, №6. – С. 17 – 19.