УДК 691.544

И.В. ЖЕРНОВСКИЙ[1], канд. геол.-мин. наук, В.В. НЕЛЮБОВА[1], канд. техн. наук (309991@mail.ru),
В.В. СТРОКОВА[1], д-р техн. наук; Е.Г. ОСАДЧИЙ[2], д-р хим. наук (euo@iem.ac.ru)

[1] Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)
[2] Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4)

Фазообразование вяжущих в системе известь – гранитное НВ в условиях автоклавного твердения*

Представлены результаты рентгенографических исследований фазообразования в модельных системах, твердеющих в гидротермальных условиях в соответствии с параметрами производства материалов автоклавного твердения. Приведены реакционные активности минеральных составляющих гранитного НВ. Обоснованы количественные зависимости кристаллических новообразований от исходного состава исследуемой композиции. На основании данных РФА предложен механизм фазообразования системы известь – гранитное НВ, который состоит в следующем: содержащийся в составе вяжущего активный кремнезем способствует формированию низкоосновных гидросиликатов кальция (тоберморита и фошагита) – основных носителей прочностных свойств материалов автоклавного твердения. Наличие алюмосиликатной составляющей в вяжущем приводит к образованию цеолитовой фазы – вайракита, отвечающей за долговечность изделий в процессе их эксплуатации, а также гидрогранатов. При этом рассматриваемая система характеризуется суперпозицией механизмов твердения композиции: гидратационного и геополимеризационного.

Ключевые слова: наноструктурированное вяжущее, магматический генезис, фазообразование, минеральные фазы, алюмосиликатное вяжущее.

I.V. ZHERNOVSKIY[1], Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy), V.V. NELYUBOVA[1], Candidate of Sciences (Engineering) (309991@mail.ru),
V.V. STROKOVA[1], Doctor of Sciences (Engineering); E.G. OSADCHIY[2], Doctor of Sciences (Chemistry) (euo@iem.ac.ru)
[1] Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukova Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)
[2] Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences (4, Academic Osip'yan Street, Moscow Region, Chernogolovka, 142432, Russian Federation)

Phase Formation of Binders in the System «Lime – Granite NB» in Autoclaved Hardening Conditions*

This work introduces the results of X-ray diffraction study of phase formation in model systems, hardened in hydrothermal conditions in accordance with the parameters of the production of autoclaved materials. Reaction activity of the mineral components of granite NB is presented. Quantitative ratios of crystalline growths depending on the initial compound of the test composition were found. On the basis of X-ray diffraction analysis data a mechanism of phase formation of system «lime – Granite NB», which consists of the following: reactive silica contained in the binder composition assists the formation of low-basic calcium hydrosilicates (tobermorite and foshagite) – the main contributers of the strength properties of autoclaved materials. The presence of the aluminosilicate component in the binder leads to the formation of the zeolite phase as wairakite which is responsible for durability of products during their operation, as well as hydrogarnets. At the same time the studied system is characterized by the superposition of the hardening mechanisms of the composition: hydrational and geopolymeric.

Keywords: nanostructured binder, magmatic genesis, phase formation, mineral phases, aluminosilicate.

Изучение процессов твердения и связанного с этим минералообразования в автоклавных известково-алюмосиликатных вяжущих на основе магматических пород кислого состава представляется одним из перспективных направлений исследований в свете разработки и применения композиционных вяжущих. Особую актуальность это приобретает при использовании алюмосиликатного компонента в виде наноструктурированного вяжущего (НВ), синтезированного по технологии ВКВС (многостадийного мокрого помола) [1–5]. Важнейшей особенностью этих вяжущих является присутствие реакционно-активной алюмосиликатной аморфной (коллоидной) составляющей.

В случае использования в качестве алюмосиликатного сырья для получения НВ горных пород кислого состава – гранитов предполагается, что характерной особенностью вяжущих автоклавного твердения является суперпозиция механизмов твердения – гидратационного, с образованием гидросиликатов кальция C–S–H, и геополимеризационного, с образованием водных алюмосиликатов – цеолитов. Ближайшими аналогами этих вяжущих можно считать известково-зольные вяжущие автоклавного твердения с использованием низкокальциевых электрофильтрованных зол-уноса ТЭС [6–8]. В этих исследованиях, основанных на результатах интерпретации термического анализа автоклавированного известково-зольного камня, утверждается, что фазовый состав новообразований представлен 11Å-алюминий-содержащим тоберморитом, α-C_2SH и Ca-алюмосиликатным гелем C–S–A–H.

В данной работе представлены результаты рентгенографического изучения автоклавированных образцов вяжущей системы известь – гранитное НВ. С помощью этих данных определен минеральный состав кристаллических новообразований.

Исходным материалом для получения гранитного НВ служил отсев дробления гранитных пород Павловского месторождения (Воронеж).

Объектами исследования являлись образцы затвердевшего гранитного НВ и автоклавированных в течение 12 ч при 190°С известково-алюмосиликатных вяжущих составов с весовыми отношениями известь/гранитное НВ – 1/1; 1/1,5; 1/2; 1/2,5 и 1/3.

Дифракционные спектры образцов получены на рентгеновской рабочей станции WorkStation ARL 9900 в Центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием излучения Co-анода.

Рентгенометрическая диагностика минеральных кристаллических фаз (качественный РФА) проведена с использованием базы дифракционных данных PDF-2.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-33-50853.
* This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project № 15-33-50853.

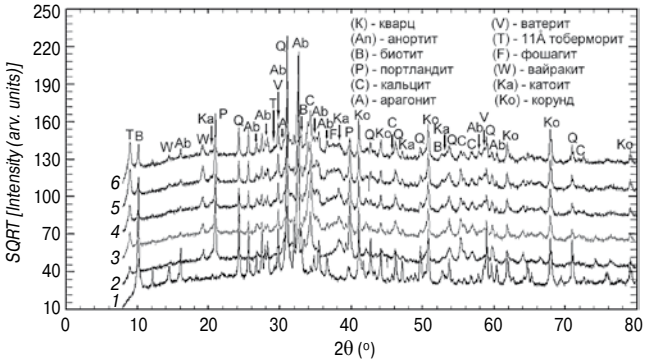


Рис. 1. Сравнительная диаграмма рентгенограмм гранитного НВ и автоклавированных образцов модельных составов: *1* – гранитное НВ (Гр. НВ); *2* – известь/Гр. НВ = 1:1; *3* – известь/Гр. НВ = 1:1,5; *4* – известь/Гр. НВ = 1:2; *5* – известь/Гр. НВ = 1:2,5; *6* – известь/Гр. НВ = 1:3; для визуализации слабых дифракционных отражений ось ординат проградуирована в значениях $\sqrt{I}$

Для определения количественных соотношений кристаллических фаз применен полнопрофильный количественный РФА. Расчеты проводились с использованием программы DDM v.1.95e, позволяющей при использовании алгоритма Derivative Difference Minimization не уточнять аппроксимационные параметры сложноструктурированного фона дифракционного спектра [9]. В качестве структурных моделей минеральных компонентов для полнопрофильного количественного РФА использовались данные ICSD — Inorganic Crystal Structure Database.

Кроме обычных для гранитных пород минералов в составе гранитного вяжущего обнаружен корунд – продукт намола мелющих тел шаровой мельницы с уралитовой футеровкой (табл. 1). Учитывая, что присутствие определенного содержания корунда в составе НВ на основе гранита является неизбежной издержкой технологии его получения и невозможностью его сепарации от вяжущего, в последующих расчетах принималось, что корунд является неотъемлемым компонентом гранитного НВ.

Визуальный анализ рентгенограмм гранитного НВ и автоклавированных составов экспериментальных автоклавированных образцов позволяет сделать вывод о систематически изменяющемся отличии их минерального состава от исходного гранитного НВ (рис. 1). Продиагностированные минеральные образования в автоклавированных образцах модельных составов можно разбить на четыре группы:

1 – породообразующие минералы гранита (кварц, анортит и биотит);

2 – продукты гидратации и карбонизации извести (портландит, кальцит, арагонит и ватерит);

3 – C–S–H, C–A–S–H и C–A–H новообразования (11Å-тоберморит, фошагит, вайракит и катоит);

4 – продукт намола мелющих тел – корунд.

Для проведения полнопрофильного количественного РФА использованы структурные модели следующих минералов: α-кварц* – SiO_2 (74529-ICSD), анортит – $Ca(Al_2Si_2O_8)$ (86319-ICSD), биотит – $K(Fe_{2,554}Al_{0,446})((Al_{1,55}Si_{2,45})O_{10})(OH)_2$ (95359-ICSD), портландит – $Ca(OH)_2$ (15471-ICSD), кальцит – $CaCO_3$ (80869-ICSD), арагонит – $CaCO_3$ (32100-ICSD), ватерит – CaCO3 (27827-ICSD), 11Å-тоберморит – $Ca_4(Si_6O_{15})(OH)_2(H_2O)_5$ (87690-ICSD), фошагит – $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$ (25818-ICSD), вайракит (кальциевый аналог анальцима) – $Ca_{0,922}Na_{0,08}(Al_2Si_4O_{12})–2H_2O$ (98118-ICSD), катоит – $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$ (94633-ICSD) и корунд – Al_2O_3 (9770-ICSD).

Ввиду существенной сложности изучаемой системы для проведения количественного полнопрофильного РФА рентгеновские исследования проводились в паллиативном варианте – без определения концентрации аморфной фазы, что, следует отметить, не совсем корректно при исследовании фазообразования в подобных вяжущих системах. В табл. 2 представлен минеральный состав автоклавированных известково-гранитных вяжущих.

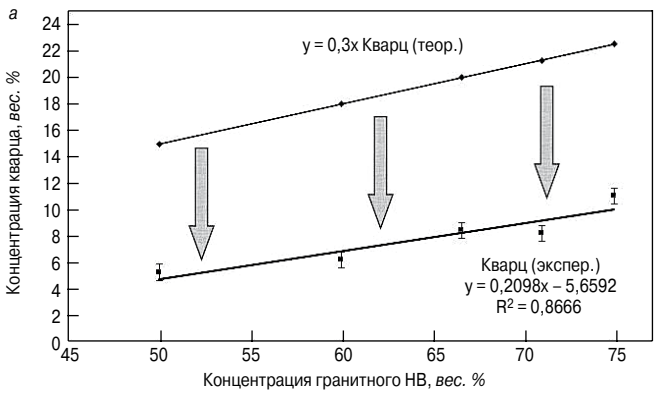
Тем не менее на основании полученных результатов можно сделать вывод, что взаимодействие силикатных и алюмосиликатных компонентов гранитного НВ с известью приводит к формированию кристаллических фаз систем:

$CaO–SiO_2–H_2O$: 11Å-тоберморит и фошагит;

$CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$: цеолитовая фаза вайракит;

$CaO–Al_2O_3–H_2O$: гидрогранат катоит.

Следует отметить, что представленные данные о минеральном составе финального (твердотельного) состояния исследуемой вяжущей системы в явном виде не несут информации об изменениях концентраций кристаллических компонентов, являющихся основными донорами петрогенных элементов** для образования минеральных новообразований, формирующих прочностные свойства вяжущей системы. Начальные концентрации кристаллических компонентов гранитного НВ можно получить исходя их данных в табл. 1. В ней приведены значения концентраций минеральных компонентов 100% гранитного НВ. При разбавлении его известью концентрации этих компонентов будут изме-



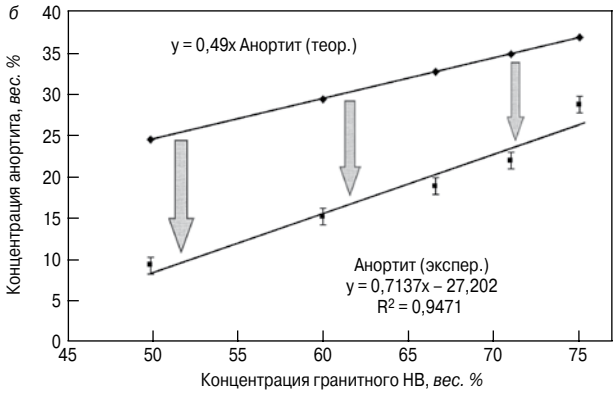


Рис. 2. Тренды изменения концентраций кварца (*а*) и анортита (*б*) в начальном и конечном состоянии вяжущей системы. Экспериментальные данные аппроксимированы линейной функцией

* Имеется ввиду низкотемпературная модификация кварца. Авторы используют минералогическую классификацию обозначений полиморфных модификаций минералов кремнезема.

** Речь идет о технологическом петрогенезе, т. е. об образовании искусственного каменного материала в процессе автоклавного синтеза.

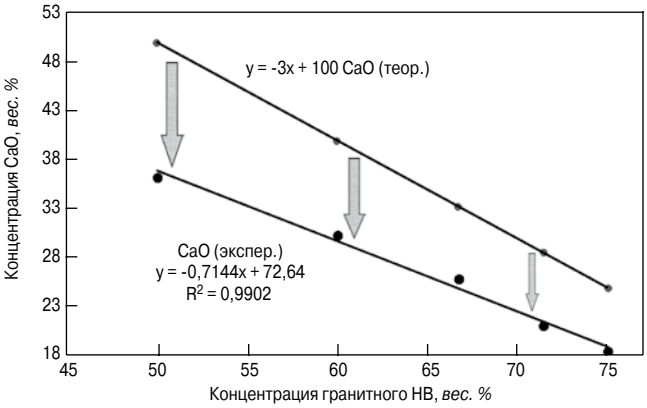


Рис. 3. Тренды изменения концентраций CaO в начальном и конечном состоянии вяжущей системы

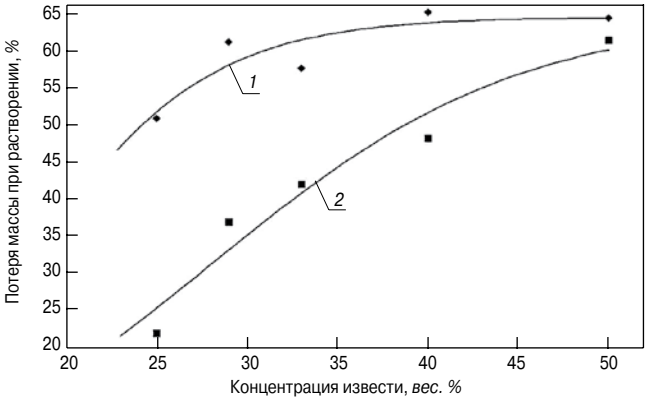


Рис. 4. Реакционная активность кварца (*1*) и анортита (*2*) в модельных вяжущих системах

няться пропорционально содержанию гранитного НВ в модельной системе. На этом основании можно проиллюстрировать изменение концентраций кварца и анортита в зависимости от содержания НВ в вяжущей системе (рис. 2, *а, б*).

Уменьшение экспериментально определенной концентрации кварца и анортита в модельных системах относительно расчетных значений может быть интерпретировано как растворение этих компонентов гранитного НВ в щелочной среде извести.

Оценка концентрации извести в вяжущей системе осложняется тем, что известковые компоненты представлены не CaO, а портландитом и всеми известными полиморфными модификациями карбоната кальция – кальцитом, арагонитом и ватеритом.

Поэтому предположение, что известковый компонент модельных вяжущих систем был представлен 100% CaO, маловероятно. Для оценки баланса извести в системе был произведен пересчет содержания извести в этих минеральных компонентах путем вычитания из их весовых концентраций молярных составляющих – H_2O для портландита и CO_2 для карбонатов кальция по формулам:

$$C_{CaO}^{Ca(OH)_2} = \frac{C_{Ca(OH)_2} \cdot (v_{Ca(OH)_2} - v_{H_2O})}{v_{Ca(OH)_2}} \text{ и}$$

$$C_{CaO}^{CaCO_3} = \frac{C_{CaCO_3} \cdot (v_{CaCO_3} - v_{CO_2})}{v_{CaCO_3}},$$

где $C_{CaO}^{Ca(OH)_2}$ и $C_{CaO}^{CaCO_3}$ – весовые концентрации CaO в портландите и карбонатах кальция; v_{CaCO_3}, v_{H_2O} и v_{CO_2} – молекулярные веса обозначенных компонентов.

Таблица 1

Минеральный состав гранитного НВ (вес. %)					
Кварц	Анортит	Биотит	Роговая обманка	Корунд	Σ
29,77	49,02	3,06	2,09	15,52	100

Результаты расчетов концентрации CaO в автоклавированных известково-гранитных вяжущих представлены в табл. 3.

На основе приведенных данных изменение концентрации извести в вяжущей системе можно проиллюстрировать зависимостями (рис. 3).

Таким образом, при твердении в автоклавных условиях модельных вяжущих композиций известь – гранитное НВ происходило активное растворение породообразующих кристаллических компонентов – кварца, анортита и извести с образованием C–S–A–H-геля. Следует отметить, что определенное количество алюмосиликатного геля в форме коллоидного раствора образуется в процессе синтеза гранитного НВ. К сожалению, в настоящее время авторский коллектив не обладает достоверными количественными данными о его концентрационных значениях и составе. Поэтому, имея только результаты рентгенографического изучения описываемых автоклавированных модельных вяжущих систем, в дальнейшем изложении приведена информация об C–S–A–H-геле, образовавшемся в процессе твердения в результате растворения.

Таблица 2

Минеральный компонент		Известь/гранитное НВ (вес.% гранитного НВ)				
		1/1 (50)	1/1,5 (60)	1/2 (67)	1/2,5 (71)	1/3 (75)
НВ на основе гранита	Кварц	5,33±0,61	6,26±0,42	8,47±0,51	8,26±0,59	11,05±0,30
	Анортит	9,43±0,51	15,24±0,73	18,92±0,72	21,94±0,83	28,71±1,13
	Биотит	2,32±0,21	2,47±0,24	2,23±0,25	2,34±0,29	2,27±0,18
Известь и продукты ее карбонизации	Портландит	15,42±0,74	9,43±0,84	7,22±0,93	10,70±0,82	7,87±2,83
	Кальцит	13,31±1,08	21,13±1,87	15,01±2,03	11,80±2,52	11,33±1,91
	Арагонит	14,64±1,76	6,90±1,42	6,39±1,1	4,05±0,92	4,91±1,13
	Ватерит	16,04±2,11	13,40±2,46	15,11±2	7,51±1,46	6,26±1,21
Новообразованные фазы	11Å-тоберморит	2,59±0,51	3,88±0,39	4,30±0,41	7,38±0,71	5,65±0,44
	Фошагит	3,04±2,7	2,36±1,72	2,65±1,64	4,77±1,64	3,75±1,5
	Вайракит	2,17±0,38	2,91±0,43	2,85±0,43	4,08±0,85	2,31±0,71
	Катоит	9,59±1,25	7,49±1,02	7,31±0,96	6,99±1,17	5,01±0,99
Намол	Корунд	6,14±0,28	8,54±0,36	9,54±0,29	10,16±0,33	10,88±0,32
Σ		100,01	99,99	100	100	99,99

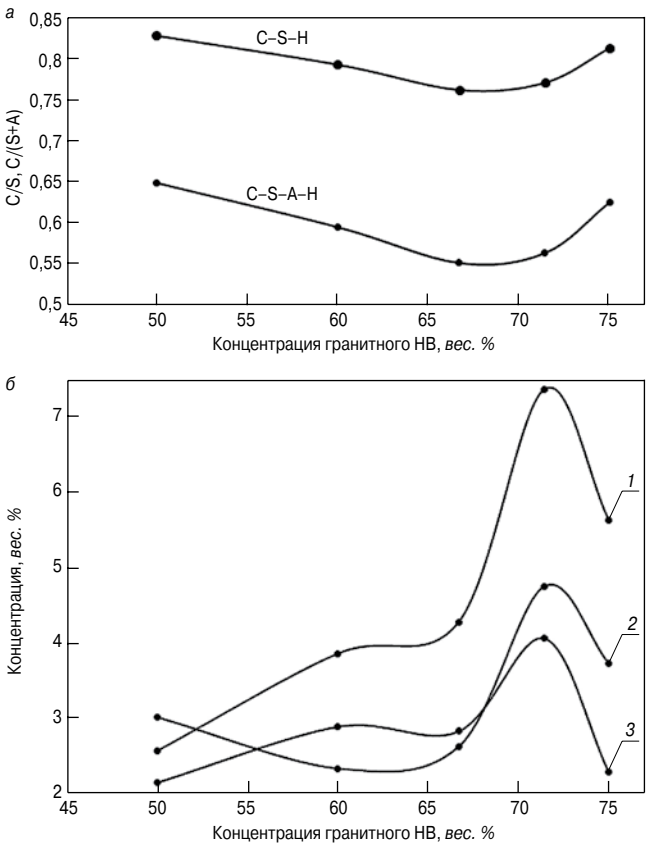


Рис. 5. Зависимости C/S и C/(A+S), C–S–H и C–S–A–H-гелей (*а*) и концентрации новообразований (*б*) от состава вяжущих: *1* – 11Å-тоберморит; *2* – фошагит; *3* – вайракит

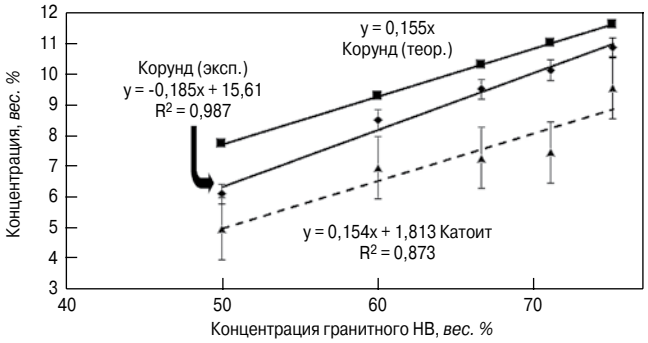


Рис. 6. Концентрационная связь корунда и катоита в вяжущей системе

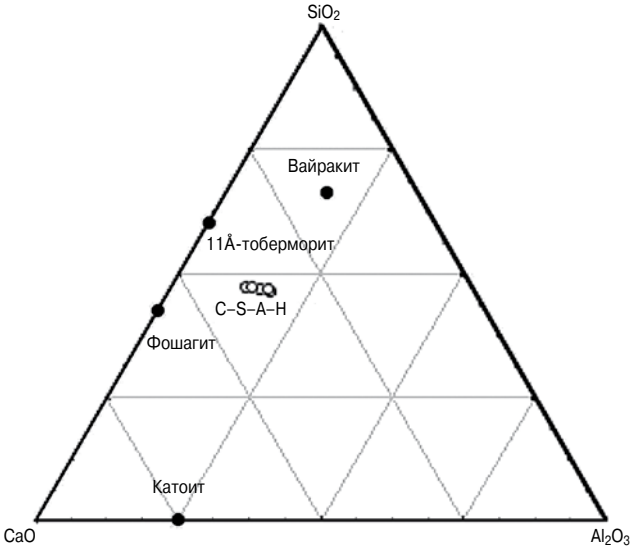


Рис. 7. Поля составов новообразований и C–S–A–H-геля в автоклавированных вяжущих системы известь – гранитное НВ в проекции на грань $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ тетраэдра составов $CaO–SiO_2–Al_2O_3–H_2O$

Таблица 3

Известь/гранитное НВ (вес. % гранитного НВ)				
1/1 (50)	1/1,5 (60)	1/2 (67)	1/2,5 (71)	1/3 (75)
36,32	30,35	25,92	21,19	18,57

Реакционную активность кварца и анортита по отношению к извести в модельных автоклавированных вяжущих можно представить в виде зависимости, представленной на рис. 4.

Эти результаты не противоречат здравому смыслу, что в щелочной среде более кислый компонент системы (кварц) растворяется (связывается с известью) более активно, чем компонент более основный (анортит).

У авторов нет экспериментальных доказательств присутствия в продуктах автоклавного синтеза двух типов гелей – C–S–H и C–S–A–H, тем не менее для большей наглядности можно представить зависимости изменения величин C/S (для C–S–H-геля) и C/(A+S) (для C–S–A–H-геля) от состава модельных систем (рис. 5, *а*). Эти данные получены исходя из концентраций растворенных компонентов – кварца, анортита и извести. С ними коррелируют концентрационные зависимости от состава вяжущих, основных новообразований – 11Å-тоберморита, фошагита и вайракита

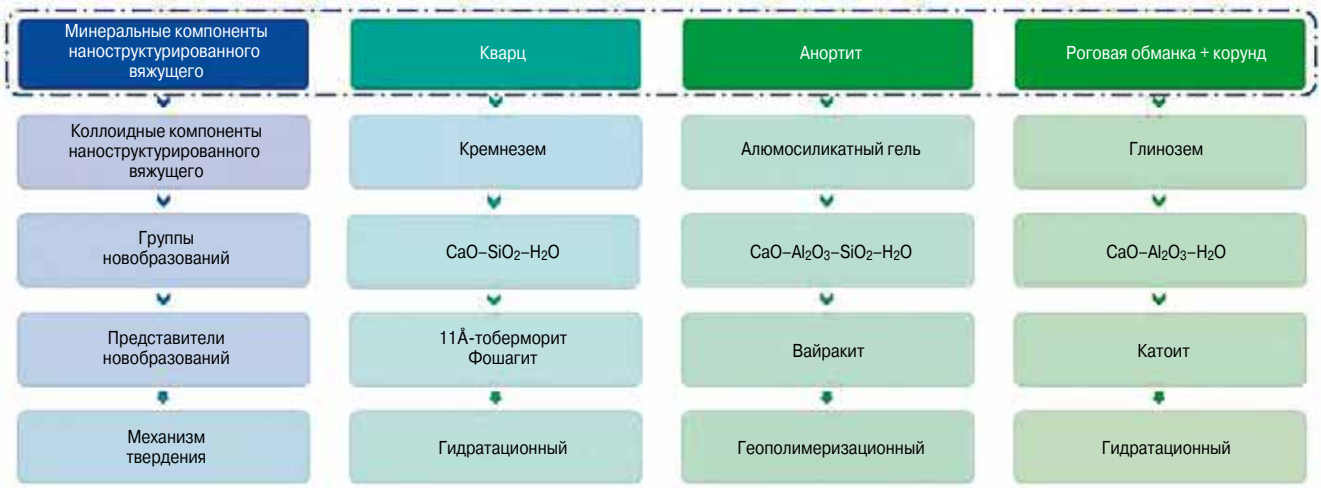


Рис. 8. Феноменологическое представление фазообразования в системе автоклавного вяжущего известь – гранитное НВ

(рис. 5, *б*). Следует отметить, что ввиду малых интенсивностей *hk0*-отражений 11Å-тоберморита проверка сходимости вычислительного процесса при полнопрофильных расчетах количественного РФА с использованием структурной модели (Al)-11Å-тоберморита не проводилась. Поэтому у авторского коллектива в настоящее время нет оснований для отнесения этой фазы к (Al)-разновидности. Тем более что уточненный параметр с элементарной ячейки 11Å-тоберморита равен 22,67Å, что соответствует межплоскостному расстоянию d=11,335Å диагностического отражения *(002)*.

Это же отражение (Al)-разновидности 11Å-тоберморита имеет межплоскостное расстояние dd=11,300Å. Основываясь на этой разнице, авторы работы [8] отнесли 11Å-тоберморит в составе автоклавных известково-зольных материалов к (Al)-разновидности.

Отдельно необходимо отметить в числе новообразований гидрограната – катоита. Авторы придерживаются предположения, что этот минеральный компонент образовался не за счет C–S–A–H-геля, а благодаря растворению в щелочной среде вяжущего «паразитного» компонента системы – корунда (рис. 6).

В пользу такой трактовки следует привести однотипность координационного октаэдрического окружения Al^{VI} в корунде и катоите в отличие от Al^{IV} в C–S–A–H-геле и в связанном с ним новообразовании – вайраките. При этом характерно, что прямая концентрации катоита (в допущении линейной зависимости концентрации катоита от содержания известкового компонента вяжущего) повторяет ход расчетной прямой концентрации корунда. В пользу этой интерпретации формирования катоита можно привести факт его «обособленного» положения относительно полей составов C–S–A–H-геля и новообразований на его основе на диаграмме составов системы (рис. 7).

Во всяком случае, дискутировать на эту тему представляется преждевременным, до получения новых представлений о формировании катоита в исследуемых вяжущих системах.

Завершая изложение результатов исследования, следует заметить, что кристаллизация цеолитной фазы – вайракита свидетельствует о протекании наряду с гидратационными процессами формирования C–S–H-фаз процессов геополимеризационного типа твердения. Это позволяет рассматривать вяжущую композицию известь – гранитное НВ как систему с суперпозицией механизмов твердения.

На этом основании можно предложить феноменологическую модель твердения рассматриваемых вяжущих систем (рис. 8).

К числу вопросов, выходящих за рамки настоящего исследования и требующего отдельного рассмотрения, необходимо отнести возникновение в затвердевшем вяжущем всех структурных модификаций карбоната кальция – кальцита, арагонита и ватерита. Уверенно отнести их образование к этапу производства извести или автоклавного синтеза в настоящее время не представляется возможным.

Список литературы

1. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 38–41.
2. Нелюбова В.В., Кобзев В.А., Капуста М.Н., Подгорный И.И., Пальшина Ю.В. Особенности наноструктурированного вяжущего в зависимости от генезиса сырья // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2015. № 3. С. 7–9.
3. Мирошников Е.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Павленко Н.В. Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 105–106.
4. Череватова А.В., Павленко Н.В. Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2009. № 3. С. 115–119.
5. Павленко Н.В., Капуста М.Н., Мирошников Е.В. Особенности армирования ячеистых бетонов неавтоклавного твердения на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 1. С. 33–36.
6. Овчаренко Г.И., Михайленко А.А. Взаимосвязь прочности и фазового состава автоклавного известково-зольного камня. Часть I // *Известия вузов. Строительство*. 2013. № 10. С. 28–32.
7. Овчаренко Г.И., Михайленко А.А. Взаимосвязь прочности и фазового состава автоклавного известково-зольного камня. Часть II // *Известия вузов. Строительство*. 2014. № 1. С. 26–32.
8. Овчаренко Г.И., Гильмияров Д.И. Фазовый состав автоклавных известково-зольных материалов // *Известия вузов. Строительство*. 2013. № 9. С. 28–33.
9. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *Journal of Applied Crystallography*. 2004. No. 37, pp. 743–749.

References

1. Zhernovskii I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V., Strokova V.V. Aluminum-silicate nano-structured binder on the basis of granite raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 38–41. (In Russian).
2. Neljubova V.V., Kobzev V.A., Kapusta M.N., Podgornyj I.I., Pal'shina Ju.V. Features of nanostructured binder according to the genesis of raw materials. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 2, pp. 25–28. (In Russian).
3. Miroshnikov E.V., Strokova V.V., Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. A Nanostructured perlite binder and foam concrete on its base. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 105–106. (In Russian).
4. Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. Foam-concrete on the basis of nanostructured binder // *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2009. No. 3. pp. 115–119. (In Russian).
5. Pavlenko N.V., Kapusta M.N., Miroshnikov E.V. Features of reinforcement of non-autoclave curing cellular concretes based on nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 1, pp. 33–36. (In Russian).
6. Ovcharenko G.I., Mihajlenko A.A. Interconnection of strength and phase composition of the autoclaved lime-ash stone. Part I. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2013. No. 10, pp. 28–32. (In Russian).
7. Ovcharenko G.I., Mihajlenko A.A. Interconnection of strength and phase composition of the autoclaved lime-ash stone. Part II. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2014. No. 1, pp. 26–32. (In Russian).
8. Ovcharenko G.I., Gil'mijarov D.I. Phase composition of the autoclaved lime-ash materials. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2013. No. 9, pp. 28–33. (In Russian).
9. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography*. 2004. No. 37, pp. 743–749.