

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФАЗОВУЮ, РАЗМЕРНУЮ И РЕАКЦИОННУЮ ВАРИАТИВНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ

nelubova@list.ru

Нелубова В.В., канд. техн. наук, доц.,
Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Жерновский И.В., канд. геол.-минер. наук, доц.,
Бондаренко А.И., магистрант
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. В работе приведены результаты оценки фазовой, размерной и реакционной вариативности сырья в зависимости от происхождения кварцевых компонентов. Показано, что концентрацию рентгеноаморфного кремнезёма и размеры кристаллического ядра можно варьировать параметрами механоактивационного процесса и оптимальным выбором генетического типа кварцевого сырья. Кремнеземное сырьё различных месторождений РФ, в том числе Белгородской области, проранжировано по степени эффективности его использования в качестве активного компонента композиционных вяжущих.

Ключевые слова: кварцевые породы, механоактивация, аморфизация, наноструктурированный кварц.

Исследования по механоактивационной диспергации кварцевого минерального сырья имеют более чем полувековую историю. Согласно отечественной и зарубежной литературе рядом научных школ проводятся исследования в области анализа влияния механоактивационных процессов на свойства измельчаемого вещества и его физико-химическую активность в различных системах.

Несмотря на интенсивно развивающееся направление в области механоактивации вещества, до сих пор остается открытым вопрос по влиянию типоморфных особенностей кварца пород различного происхождения на характер изменения их активности в системе «вяжущее – наполнитель – ПАВ».

Микродисперсный и наноструктурированный кремнезем является широко применяемым материалом в строительной отрасли в качестве реакционно-активного и структурирующего компонента цементных [1, 2], известково-кремнеземных вяжущих [3], наноструктурированных вяжущих на основе силикатного и алюмосиликатного сырья [4, 5]. Од-

ним из традиционных способов получения этого материала является механоактивационная диспергация мономинеральных кварцевых горных пород. К ним относятся породы осадочного происхождения – кварцевые пески, которые представляют собой продукты механического разрушения первичных интрузивных магматических пород кислого состава, например, гранитов. Кроме этого, в качестве кварцевого сырья используются метаморфогенные кварциты и кварцитопесчаники. К потенциальным сырьевым ресурсам кварцевого сырья можно отнести не используемый в настоящее время низкотемпературный гидротермальный кварц (например, отходы обогащения золотодобывающей промышленности).

Отличия в элементном составе, кристалломорфологии и внутреннем строении кварца пород различных генетических типов, в основном, обусловлены различной термической историей их минералогенезиса. Например, кварц кислых магматических пород кристаллизовался из остаточных силикатных расплавов при температурах около 900 °С. Метаморфогенный кварц в своей минералогенетической истории испытал эпикристаллизационное термическое воздействие, а гидротермальный кварц кристаллизовался при относительно невысоких (около 350 °С) температурах.

Анализ влияния механоактивации на изменение минерального состава вещества и его структуры оценивался степенью аморфизации поверхности кварцевых частиц и уменьшения размеров кристаллитов.

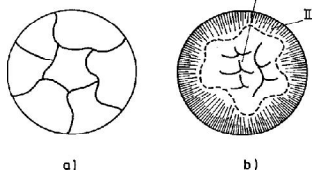


Рисунок 1 – Схематическое представление кварцевой частицы:

- (а) не активированная,
- (б) после механоактивации

В частности, для неактивированного кварца размер кристаллитов оценивался в пределах > 100 нм (рис. 1, а). Частицы механоактивированного кварца состоят из двух областей (рис. 3.1, б) – центральной кристаллической области с размером кристаллитов ~ 90 нм (I) и поверхностного аморфизованного слоя толщиной около 20 нм с размерами кристаллитов в интервале 1–10 нм (II) [6].

Кроме этого, при механоактивации низкотемпературного α -кварца обнаружено возникновение высокотемпературной полиморфной модификации – β -кварца [7]. Возможность существования высокотемпературного β -кварца при комнатной температуре была обоснована термодинамическими расчетами на основе размерного эффекта. В частности, β -кварц может существовать при низких

температурах если размер его кристаллитов не превышает размерный интервал 20–30 нм [8].

Таким образом, на основании полученного экспериментального материала можно сделать вывод, что механоактивированный кварц представляет собой наноструктурированную гетерогенную систему.

В ряде работ [9, 10] отмечалось, что при механоактивационном воздействии происходит изменение фазовой и размерной гетерогенности вещества. Однако, недостаточно изученными остаются вопросы степени зависимости фазовой и размерной гетерогенности кремнезема, изменяющейся при диспергировании, от структурно-морфологических типоморфных особенностей минералов кремнезема, имеющих различную термическую историю, определяемую генезисом.

Ранее был изучен достаточно представительный спектр генетических типов кварцевых пород, используемых при получении композиционных вяжущих типа ВНВ и ТМЦ, породообразующие минералы которых отличаются типоморфными признаками.

В качестве рабочей гипотезы данного исследования было выдвинуто предположение о влиянии фазовой и размерной микро- и наногетерогенности кремнеземного сырья различных генетических типов, формируемой в процессе механоактивации, на взаимодействие в системах «кремнезём – пластификатор» и «кремнезём – пластификатор – цемент». Установление данных зависимостей позволит осуществить ранжирование кремнеземного сырья по эффективности его использования для получения композиционных вяжущих и осуществлять рациональный выбор поверхностно активных добавок.

Таблица 1 – Свойства кварцевых компонентов различного генезиса

Кварцевое сырьё	Время помола, ч	Удельная поверхность, м ² /кг	Минеральный состав и микроструктурные характеристики кварца				Кол-во рентгеноаморфной фазы, %
			α-кварц		β-кварц		
			m ¹ , %	ОКР ² , нм	m, %	ОКР, нм	
Метаморфогенный кварц	2	530	75	60	25	15	67
	3	640	70		30		74
	4	700	67		33		79
	5	710	67		33		82
	6	720	66		34		84
Магматогенный кварц	2	350	86		14		63
	3	480	82		18		70
	4	550	80		20		76
	5	580	79		21		78
	6	600	78		22		80

¹m – содержание по массе (вес. %);

²ОКР – область когерентного рассеяния (размер кристаллитов)

В качестве объектов исследования были выбраны кварцевые породы различных генетических типов, на основе которых в ранее выполненных в БГТУ им. В.Г. Шухова работах были разработаны композиционные вяжущие различных составов, в частности, в качестве интрузивно-магматогенного использовался кварц песка Корочанского месторождения, в качестве метаморфогенного – кварц отсева дробления кварцитопесчаников Лебединского ГОКа. Для расширения спектра генетических типов кварца, рассматривался гидротермальный кварц Южно-Уральской провинции.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика кремнезёмного сырья³ как компонента композиционного вяжущего и ТМЦ-50

Кварцевый компонент ТМЦ-50	Минеральный состав и микроструктурные характеристики кварца				R _A ⁴ , МПа	КК ⁵
	α-кварц		β-кварц			
	масс. %	ОКР, нм	масс. %	ОКР, нм		
Отсев дробления кварцитопесчаника Лебединского ГОКа	65	60	35	20	51,3	1,29
Отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов	74	60	26	20	40,6	1,02
Песок Вольского месторождения	75	60	25	20	39,8	1
Песок Нижне-Ольшанского месторождения	78	60	22	20	34,2	0,86
Песок Корочанского месторождения	87	60	13	20	33,4	0,84
Песок Вяземского месторождения	87	60	13	20	24,6	0,62
Песок Махневского месторождения	88,5	47	11,5	27	24,8	0,62
Песок Эсского месторождения	92	72	8	23	34,2	0,86

³Подтверждение выводов, сделанных при детальном исследовании трёх генетических типов кварца, проводили на кварцевых породах ряда месторождений РФ, на основе которых были разработаны составы КВ ранее

⁴R_A – активность ТМЦ по ГОСТ 310.1–76;

⁵К_К – коэффициент качества кремнезёмного компонента как компонента КВ.

Основные результаты и экспериментальные данные, свидетельствующие о структурных преобразованиях кварцевого сырья при его механоактивации, приведены в таблице 1 и показаны в работе [11].

Таким образом, при механоактивации кварцевого материала в нем происходят процессы аморфизации поверхностного слоя частиц и возникновение наноразмерных кристаллитов высокотемпературной модификации кварца. При этом можно утверждать, о монотонном и однопавленном характере этих процессов.

На основании анализа кварца ряда месторождений РФ, установлена прямая корреляция между концентрациями рентгеноаморфного кремнезёма, формируемого на поверхности диспергируемого кварца, как химически активного компонента; высокотемпературного β -кварца и коэффициентом качества кварцевого сырья как компонента композиционного вяжущего (табл. 2).

Анализ показателей коэффициента качества сырья различного происхождения свидетельствует о том, что наивысшими показателями коэффициента качества обладают метаморфические породы зеленосланцевой степени метаморфизма, что объясняется типоморфными особенностями кварцитопесчаника, дефектностью его кристаллической решетки, наличием газо-воздушных включений, флюидов и минералообразующей среды, т.е. кварцитопесчаник является генетически активированным сырьем.

Таким образом, установлено, что в процессе механоактивации кварцевого сырья в кристаллической матрице низкотемпературного α -кварца, образуются кристаллиты (кластеры) высокотемпературного β -кварца, концентрация которых зависит от генезиса сырья и степени его активации. Установлена корреляция между концентрациями рентгеноаморфного кремнезёма, формируемого на поверхности диспергируемого кварца, как химически активного компонента, высокотемпературного β -кварца и коэффициентом качества кварцевого сырья как компонента КВ. Показано, что концентрацию рентгеноаморфного кремнезёма и размеры кристаллического ядра можно варьировать параметрами механоактивационного процесса и оптимальным выбором генетического типа кварцевого сырья. Кварцевое сырьё различного генетического типа проранжировано по степени эффективности механоактивационного воздействия на изменение его фазово-размерной гетерогенности в следующем ряду: гидротермальный кварц \rightarrow интрузивно-магматогенный \rightarrow метаморфогенный (зеленосланцевой фации метаморфизма).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-43-08020 «р_офи_м».

Список литературы:

1. Лесовик Р.В., Жерновский И.В. Выбор кремнеземсодержащего компонента композиционных вяжущих вещества // Строительные материалы. 2008. №8. С. 78–79.
2. Строкова В.В., Жерновский И.В., Фоменко Ю.В. О влиянии размерных параметров полиморфных кварца на его активность в композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2007. №3. С. 72–73.
3. Володченко А.Н. Влияние механоактивации известково-сапонитового вяжущего на свойства автоклавных силикатных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. №3. С. 13–16.
4. Cherevatova A.V., Zhernovskii I.V., Nelyubova V.V. Evaluation of the phase and dimensional heterogeneity of the quartz component of RAW material and HCBS // Refractories and Industrial Ceramics. 2010. Т. 51. №4. С. 310–311.
5. 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.
6. Baláž P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
7. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б., Григорьева Т.Н., Королева С.М., Юсупов Т.С. О новой фазе кварца, стабильной при комнатной температуре, обнаруженной при трибообработке (изучение методом рентгеновской дифракции) // ДАН СССР. 1987. Том 296, № 6. С.1370–1374.
8. Дубровинский Л.С., Пилюян Г.О. Влияние размера кристаллитов на температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода кварца // Докл. АН СССР, 1986. Т.286. №4. С. 958–961.
9. Shapiro S.M., O'Shea D.C., Cummins H.Z. Raman Scattering Study of the Alpha-Beta Phase Transition in Quartz // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 19. P. 361–364.
10. Zhernovsky I.V., Strokova V.V., Lesovik V.S. To the problem of phase heterogeneity of quartz of sedimentary and metamorphic metamorphogene genesis // In 2nd Central-European Mineralogical Conference 2008 (CEMC), edited by Mineralogia.
11. Жерновский И.В., Строкова В.В., Бондаренко А.И., Кожухова Н.И., Соболев К.Г. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации // Строительные материалы. 2012. №10. С. 56–58.