

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКУСКОВАННОГО ГИПСОВОГО КАМНЯ

Возможность использования фосфогипса вместо природного камня при производстве цемента и вяжущих доказана рядом исследований и испытаний на цементных и гипсовых заводах. Показано, что фосфогипс при этом целесообразно гранулировать или окусковать, так как в порошкообразном виде его сложно транспортировать на заводы-потребители и использовать в существующих технологических линиях, которые приспособлены к переработке природного сырья в виде щебня.

В БПИ выполнен комплекс исследований по окускованию фосфогипса-дигидрата и разработаны способ и технология переработки порошкообразного фосфогипсового отхода в искусственный камень методом спекания кристаллов дигидрата сульфата кальция в условиях динамического сжатия. Окускованный фосфогипс имеет предел прочности при сжатии 5...15 МПа, плотность 1700...2000 кг/м³, водопоглощение 7...8 %, коэффициент размягчения 0,31...0,34.

В лабораторных условиях (в Институте технической теплофизики АН УССР) из окускованного фосфогипса была получена партия вяжущего α -модификации марок Г-12...Г-14 со сроками схватывания, отвечающими установленным стандартами для таких вяжущих.

Исследование структуры окускованного гипсового камня представляет несомненный интерес, поскольку позволяет судить о процессах, происходящих в гипсовом камне при получении изделий по предлагаемой технологии, и целенаправленно управлять технологическим процессом с целью улучшения характеристик материала.

Структура твердой фазы гипсового камня, получаемого по фильтр-прессовой технологии из полуводного гипса, формируется за счет резерва вяжущего, имеющегося в материале после формования изделий [1], что со временем приводит к его монолитизации в результате срастания параллельно расположенных кристаллов двуводного гипса [2]. При окусковании порошкообразного фосфогипса-дигидрата процесс формирования структуры гипсового камня принципиально отличается от протекающего в гипсовом камне, получаемом прессованием затворенного водой полуводного гипса.

В настоящей работе впервые проведено исследование особенностей структуры окускованного гипсового камня, получаемого брикетированием фосфогипса-дигидрата на торфобрикетном прессе марки Б-8232 [3].

Структура образцов исследовалась в просвечивающем электронном микроскопе методом самооттененных угольных реплик с химическим отделением реплики от исследуемого образца, что позволяет получить изображение с удовлетворительным разрешением. Были исследованы сколы образцов, отобранных из центра брикета и его периферийной части; сколы проведены параллельно и перпендикулярно к плоскости прессования.

Для структуры окускованного гипсового камня характерно блочное расположение деформированных кристаллов двуводного гипса, при этом в преде-

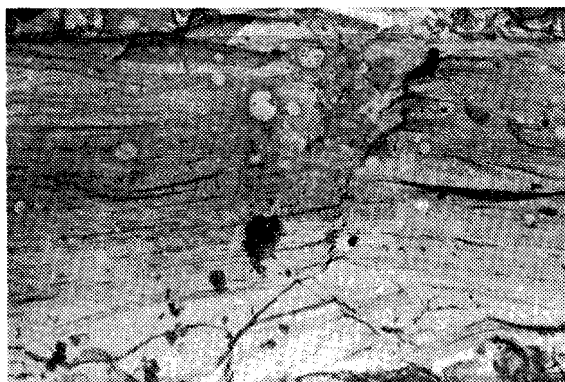
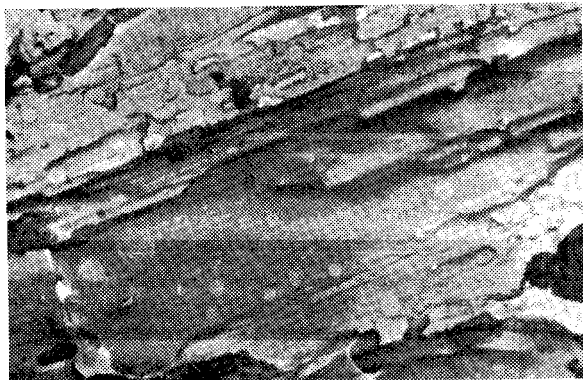


Рис. 1. Структура гипсового камня, полученного окускованием порошкообразного
а — внешняя зона брикета; скол, параллельный плоскости прессования; *б* — внешняя зона брикета; скол, перпендикулярный к плоскости прессования; *г* — центральная зона брикета;

лах блока они, как правило, параллельны. Кристаллы, торцевыми гранями обращенные к плоскости прессования, часто имеют сколы (рис. 1, *а*, *г*) и сросшиеся разломы (рис. 1, *б*). Не удалось выявить какую-либо закономерность в относительном расположении блоков. Подавляющее большинство кристаллов находится в стадии растворения.

Плотность упаковки кристаллов гипса значительно выше, чем в образцах, полученных по фильтр-прессовой технологии [1]. Трещинки, располагающиеся по плоскостям спайности, разломы и другие механические повреждения, характерные для кристаллов исходного материала, в окускованном материале не обнаруживаются. Центральной и периферийной областям брикета присущи наличие двойниковых образований, располагающихся в его объеме случайным образом (см. рис. 1, *б*, *г*).

Возникновение двойников обусловлено резким увеличением скорости деформации кристаллов, когда большая их часть деформируется двойникова-



отхода фосфогипса-дигидрата на торфобрикетном прессе:
бrikета; скол, перпендикулярный к плоскости прессования; в — центральная зона
скол, параллельный плоскости прессования

нием при небазисном скольжении [4]. Такие двойники, как известно, могут зарождаться до начала пластической деформации материала, и этому явлению предшествует сдвиг, необходимый для возникновения высоких напряжений, приводящих к зарождению двойника; порядок таких напряжений — 0,01...0,06 МПа [4]. Случайное расположение двойников зависит от ориентации кристаллов фосфогипса в объеме материала, их размеров, степени бездислокационности, и возникают они там, где имеет место локальное увеличение напряжений. Часть двойниковых образований возникает при базисном скольжении (при более низких значениях локальных напряжений). В рассматриваемом случае появление двойниковых кристаллов свидетельствует о деформационном упрочнении кристаллов материала.

Объем двойниковых кристаллов составляет примерно 10 % объема материала. В основной же массе кристаллов фосфогипса, слагающих материал, имеют место признаки пластического течения и сдвиговых явлений (см. рис.

1, а, б), что зависит от ориентировки кристалла относительно направления приложенного напряжения в процессе окускования материала, поскольку механические свойства кристаллов анизотропны [5] и в них проявляется полярность пластической деформации.

При приложении сосредоточенной нагрузки происходит скольжение материала как в глубь кристалла, так и вытеснение его на поверхность, а также тангенциальное смещение материала по краевым плоскостям (см. рис. 1, а). При этом происходят элементарные акты — разрывы молекулярных связей в кристалле [6]. На этот процесс оказывают влияние скорость деформации, температура, при которой происходит деформация, наличие дислокаций и точечных дефектов в кристаллах и т.д. [5]. Сдвиг с разрывом связей, приводящий к коалесценции соседних квазизерен, хорошо виден на рис. 1.

Набор контактных границ зерен, исчезающих при коалесценции, зависит от характера соединяющихся границ, поэтому этот процесс в материале также имеет случайный характер.

Описанные процессы характерны как для материала в крайних областях брикета, так и в центральной его зоне. В центральной области брикета, кроме описанных явлений, наблюдаются также и специфические, только ей присущие. Отмечено наличие корродированных зон (см. рис. 1, з), а на поверхности исходного кристалла фосфогипса — очень мелких кристаллов двухводного гипса. Очевидно, их появление можно объяснить повышением температуры в процессе окускования в локальных областях материала, приводящим к дегидратации части кристалла фосфогипса в этой зоне и последующей его регидратации. Кристаллы фосфогипса с растворенным поверхностным слоем (см. рис. 1, в, з) также наблюдаются только в центральной зоне брикета. Это свидетельствует о том, что во внешних его зонах деформации кристаллов дигидрата несколько ниже, чем в центральной; в центральной, более напряженной зоне брикета происходит "выдавливание" кристаллизационной воды из кристаллогидрата, локальное растворение кристалла за счет этой, теперь уже свободной, воды и образование кристаллизационных "местных" контактов.

Таким образом, эффект омоноличивания пресс-порошка при окусковании фосфогипса связан в основном с бездиффузионными переходами молекул воды в кристаллах двухводного сульфата кальция под действием давления [7]. При этом молекулы пленочной кристаллизационной воды подвергаются структурной перестройке в соответствующих кристаллических плоскостях дигидрата и "сваривают" их в монолитные поликристаллические блоки, которые хорошо видны на фотографиях микроструктуры гипсового камня.

В зависимости от режима прессования можно получить материал, сложенный из полугидрата, дигидрата, либо смешанного состава. Давление должно обеспечивать такую степень деформационного упрочнения материала, при которой плотность дислокаций деформированных кристаллов составляет $\rho_d = 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что согласуется с наблюдаемой.

Температура спекания определяется по формуле [7]

$$T_c = A \bar{q}_0 \sqrt{\tau} ,$$

где $A = 2/\lambda \cdot \sqrt{Q/\pi}$; \bar{q}_0 — тепловой поток, Вт; τ — продолжительность окусков-

вания, c ; Q — коэффициент температуропроводности ($0,316 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$); λ — коэффициент теплопроводности [$1,593 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$].

Формирование структуры материала гипсового камня происходит также с образованием кристаллизационных контактов в результате выделения молекул свободной воды из кристаллогидрата при высоких локальных давлениях и растворения части кристалла гипса и его перекристаллизации. Деформационное упрочнение исходных кристаллов двуводного гипса в процессе окускования порошкообразного фосфогипсового отхода способствует и упрочнению гипсового камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раптунович Г.С. К прочности гипсового камня // Массоперенос при получении высокопрочных строительных материалов. — Мн., 1978. — С. 63–67.
2. Устинов А.Б. Особенности формирования структуры высокопрочного гипсового камня // Материалы 11 Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. — М., 1979. — Т. 1. — С. 296.
3. Самцов В.П., Ляшкевич И.М., Ратинов В.Б. Окускование фосфогипса термopрессованием // Строит. материалы. — 1984. — № 9. — С. 25–27.
4. Зеир А., Маурер З., Кронмюллер Г. Деформационное упрочнение // Электронная микроскопия и прочность кристаллов. — М., 1965. — С. 65–69.
5. Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. — М., 1981. — 172 с.
6. Кац М.С., Ригель В.Р. Кинетика внедрения индентора при испытаниях на твердость // Деформирование при действии сосредоточенной нагрузки. — Кишинев, 1978. — С. 87–91.
7. Красулин Ю.Л., Назаров Г.В. Микросварка давлением. — М., 1976. — 81 с.

УДК 666.914

Г.С. РАПТУНОВИЧ, Л.А. МОРСОВА,
Т.И. АЛЬХОВА, И.В. ЧУДУК

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показатели плотности материалов (истинной и средней) необходимы для расчета пористости и оценки их важнейших эксплуатационных свойств. При определении истинной плотности гипсовых материалов обычно руководствуются методикой ГОСТ 310.2–76 “Цементы. Методы испытаний”. Однако гипсовые материалы имеют особенности. Так, в отличие от цементных материалов они очень чувствительны к условиям сушки. Во избежание возможных потерь конституционной (химически связанной) воды высушивание проб гипсовых материалов осуществляют при невысоких, порядка 50..60 °С, температурах. Однако такие условия сушки не позволяют полностью удалить неконституционную (физически связанную) влагу. Еще большие трудности возникают при работе с фосфогипсом, режим сушки которого в значительной мере определяется содержанием в нем кислых примесей. Поэтому, прежде чем приступить к исследованию плотности гипсовых материалов, необходимо было тщательно отработать режимы их сушки. Кроме того, потребовалось выяснить необходимую степень измельчения гипсовых проб, а также подобрать