

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 666.948

Мирюк О.А.

ГИДРАТАЦИЯ И ТВЕРДЕНИЕ МАГНИЙКРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Расширение сырьевой базы сопровождается усложнением состава алюминатных цементов за счет магний- и кремнийсодержащих соединений. Фаза C_6A_4MS (для обозначения сложных формул использованы сокращения: $C - CaO$, $A - Al_2O_3$, $M - MgO$, $S - SiO_2$, $F - Fe_2O_3$, $H - H_2O$, $C\bar{S} - CaSO_4$), как возможная составляющая алюминатных цементов, представляет значительный интерес с точки зрения гидратации. По данным [1, 2], C_6A_4MS относится к числу нежелательных соединений, обладающих пониженной гидравлической активностью. Однако результаты исследований [3] указывают на яркое проявление гидратационной способности фазы. Противоречивость немногочисленных сведений о гидратации C_6A_4MS вызывает интерес к изучению вяжущих свойств магниевого силикоалюмината кальция.

На первом этапе исследованы процессы гидратации и твердения монофазного цемента, состоящего из C_6A_4MS . Магнийсодержащий силикоалюминат кальция синтезировали из стехиометрической смеси оксидов при температуре 1350°C. При измельчении спека получали порошок голубовато-белого цвета. Тонкость помола полученного цемента составила 2,5% остатка на сите № 008. Свойства цементного теста исследовали на облегченном приборе Вика. Физико-механические испытания проводили на призмах размером 1×1×6 см, изготовленных из теста нормальной густоты и твердевших в воде. Для сравнения вяжущих свойств использовали специально синтезированные фазы CA и $C_{12}A_7$, составляющие основу алюминатных цементов.

Таблица 1

Прочностные показатели монофазных цементов

Фаза цемента	Предел прочности, МПа, в возрасте, сут									
	при изгибе					при сжатии				
	1	3	28	360	3600	1	3	28	360	3600
CA	11	18	24	21	10	63	74	101	91	52
$C_{12}A_7$	5	7	8	6	2	37	42	35	20	10
C_6A_4MS	10	16	19	27	17	52	68	90	124	70

Идентичность условий экспериментов позволила выявить основные сходства и различия процессов гидратации и твердения алюминатных фаз. Пробы разрушенных при испытании образцов анализировали с помощью дифрактометрического и дифференциально-термического методов.

Физико-механические свойства цементов, охарактеризованные в табл. 1, свидетельствуют о достаточно высоких прочностных показателях C_6A_4MS . По интенсивности твердения цемент из магниевого силикоалюмината кальция имеет сходства с моноалюминатным вяжущим. Показатели ранней прочности C_6A_4MS составляют 80% таковых значений CA . С течением времени твердения это различие уменьшается.

Цементный камень на основе C_6A_4MS характеризуется стабильным упрочнением при длительном твердении, меньшим сбросом прочности в многолетнем возрасте.

По данным термического анализа, интенсивность взаимодействия исследуемых фаз с водой уменьшается в ряду: $C_{12}A_7 \rightarrow CA \rightarrow C_6A_4MS$. Количество связанной воды в гидратированных цементах к 3 сут твердения составило, %: $C_{12}A_7 - 28$, $CA - 23$, $C_6A_4MS - 16$. Для магниевого силикоалюмината кальция, твердевшего 28 и 360 сут, эта величина достигла соответственно 19 и 25%.

Степень гидратации C_6A_4MS , определенная дифрактометрическим методом, равна, %: в возрасте 1 сут – 15; 3 сут – 28; 7 сут – 32; 14 сут – 39; 28 сут – 48; 360 сут – 65. Для главной фазы глиноземистых цементов CA степень гидратации к 3 сут достигла 56%, к 28 сут – 75%. Степень гидратации $C_{12}A_7$, активной по отношению к воде фазы, составила 69% в возрасте 3 сут и 87% к 28 сут твердения.

Данные о составе и содержании главных новообразований при гидратации исследуемых фаз получены при исследовании дифрактограмм (рис. 1) и приведены в табл. 2. Кристаллическую основу цементного камня из C_6A_4MS составляют гексагональные гидраты CAH_{10} , C_2AH_8 и C_4AH_{13} . По срав-

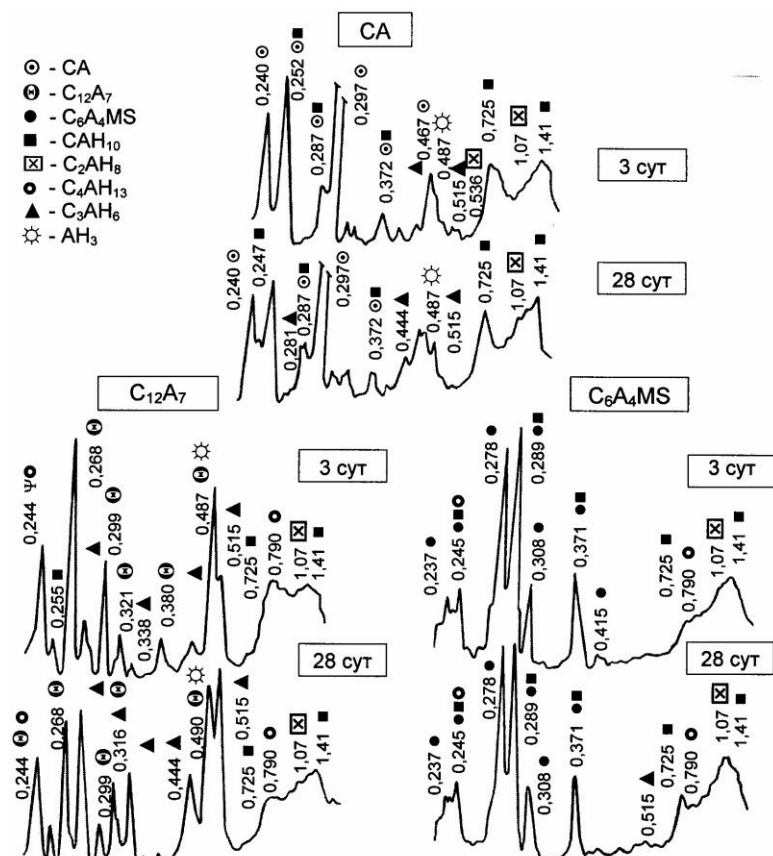


Рис. 1. Диффрактограммы гидратированных алюминатных фаз

нению с гидратированными CA и $C_{12}A_7$ в камне из C_6A_4MS кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6 образуется в более поздние сроки, его содержание весьма незначительно. По составу гидроалюминатов кальция камень на основе C_6A_4MS занимает промежуточное положение между гидратированными CA и $C_{12}A_7$. По содержанию гидратов CAH_{10} и C_2AH_8 в цементном камне фаза C_6A_4MS близка к CA . Наличие высокоосновного гидроалюмината кальция C_4AH_{13} свидетельствует о некотором сходстве C_6A_4MS и $C_{12}A_7$. Отмеченные особенности обусловлены характером изменения величины мольной основности исследуемых фаз: $CA - 0,55$; $C_6A_4MS - 0,66$; $C_{12}A_7 - 0,94$.

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) подтверждают и дополняют данные рентгенофазовых исследований. Эндозффект при $130-160^\circ C$ на термограммах цементного камня из C_6A_4MS различного возраста указывает на присутствие гексагональных гидроалюминатов кальция (рис. 2). Отмеченный термический эффект свидетельствует также о наличии тоберморитового геля, образованного при гидратации кремнийсодержащей части фазы C_6A_4MS .

Эндозффект при $320^\circ C$, характеризующий присутствие C_3AH_6 и AH_3 , выразителен на термограмме гидратированного C_6A_4MS только по ис-

течении 1 года. Сравнение кривых ДТА обнаруживает сходство термоэффектов гидратированных фаз CA и C_6A_4MS . Различие в сроках твердения сопоставляемых цементов указывает на замедленное формирование при гидратации C_6A_4MS фаз, характерных для CA . Это свидетельствует о повышенной устойчивости гидратных соединений в камне из C_6A_4MS .

По данным дифрактометрического анализа, основными кристаллогидратами цементного камня из C_6A_4MS , твердевшего в течение 10 лет, являются C_3AH_6 и AH_3 . Полная перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов кальция обусловила снижение прочности материала в этот период (см. табл. 1). По сравнению с CA , гидратированным в аналогичных условиях, в камне из C_6A_4MS содержание C_3AH_6 в 1,2 раза больше, доля AH_3 в 2,6 раза меньше.

Незначительная доля кристаллического гибсита обусловлена меньшей концентрацией глинозема в составе исходной фазы, а также сохранением гелеобразного AH_3 . Повышенное количество гелевой фазы препят-

ствовало резкому спаду прочности камня в отдаленный период твердения.

Гидратообразование C_6A_4MS основано на гидролизе, способствующем формированию гексагональных гидроалюминатов кальция, гелей гидрооксидов кремния, магния, алюминия. Поверхность алюминатных частиц покрывается пленками гелевой массы, снижающей скорость гидратации.

Повышенная устойчивость гексагональных гидроалюминатов кальция к перекристаллизации в кубическую форму достигается стабилизирующим влиянием гидратированных магний- и кремнийсодержащих ионов, образованных при гидролизе C_6A_4MS . Вероятно также сохранение гидросиликатного геля.

Таблица 2

Состав и содержание основных гидратов

Фаза	Интенсивность отражений, отн.ед., гидратов на рентгенограмме цементного камня в возрасте, сут									
	CAH_{10} (1,41 нм)		C_2AH_8 (1,07 нм)		C_4AH_{13} (0,79 нм)		C_3AH_6 (0,51 нм)		AH_3 (0,48 нм)	
	3	28	3	28	3	28	3	28	3	28
CA	21	26	16	19	нет	нет	7	16	11	17
$C_{12}A_7$	17	19	17	18	19	15	20	42	10	16
C_6A_4MS	18	21	17	22	12	12	нет	3	нет	нет

Проявление вяжущих свойств C_6A_4MS , отличающее фазу от структурно родственной C_2AS , предопределено уменьшением доли кремнекислородных тетраэдров и степени их ассоциации; нерегулярной координацией ионов кальция, равной 6 и 7. С другой стороны, замедленная, по сравнению с CA , гидратация C_6A_4MS обусловлена наличием в структуре менее активных $[(Al,Mg)O_4]$, $[SiO_4]$. Соединение тетраэдров как вершинами, так частично и ребрами повышает устойчивость фазы к гидролизу [4].

Результаты исследований подтверждают данные о высокой гидравлической активности магнезиевого силикоалюмината кальция и указывают на целесообразность его присутствия в клинкере.

Разработана методика расчета состава трехкомпонентных магнезийкремний-содержащих смесей для алюминатных клинкеров, учитывающая образование C_6A_4MS . Для характеристики состава сырьевой шихты и клинкера введены модули: основности a , кремнеземный n и магнезиальный m .

Модуль основности a выражает степень насыщения глинозема оксидом кальция и характеризует соотношение ($CaO:Al_2O_3$):

$$a = \frac{C - 1,87S - 1,05F - 0,70\bar{S}}{0,55A} \quad (1)$$

При значениях $a \geq 1$ в клинкере исключается образование инертного геленита C_2AS .

Кремнеземный модуль n выражает долю SiO_2 ,

связанного в C_6A_4MS , и соотношение между алюминатным и силикатными фазами клинкера:

$$n = \frac{0,147A}{S} \quad (2)$$

Магнезиальный модуль m характеризует отношение MgO , необходимого для связывания Al_2O_3 в C_6A_4MS , к общей концентрации MgO :

$$m = \frac{0,099A}{M} \quad (3)$$

Для минимизации содержания C_2S и ограничения доли свободного MgO в клинкере целесообразны повышенные значения модулей: $n \geq 0,5$; $m \geq 0,5$.

Правомерность расчетов по предложенной методике подтверждена синтезом клинкеров с различным содержанием C_6A_4MS , отличающихся значением кремнеземного модуля (табл. 3). Сырьевые шихты составлены из доломитизированного известняка и технического глинозема, в качестве корректирующей кремнеземсодержащей добавки использованы отходы обогащения скарново-магнетитовых руд. Смеси обжигали при температуре 1300–1370°C до завершения клинкерообразования.

Прослеживается влияние химического состава смесей на характер их поведения при обжиге. Интенсивность усвоения CaO при спекании смесей возрастает по мере увеличения кремнеземистой добавки в ряду: $K-1,5 \rightarrow K-1,0 \rightarrow K-0,5$. Дифрактометрический анализ свидетельствует о преобладании в клинкерах магнезиевого силикоалюмината кальция и коррелируется с расчетными данными (см. табл. 3).

Таблица 3

Влияние кремнеземного модуля на состав и свойства алюминатных клинкеров

Показатели	Клинкер		
	K-1,5	K-1,0	K-0,5
Модуль основности a	1,0	1,0	1,0
Кремнеземный модуль n	1,5	1,0	0,5
Магнезиальный модуль m	0,9	0,8	0,6
Фазовый состав, %:			
- C_6A_4MS	67	84	58
- $3(CA)C\bar{S}$	7	8	11
- C_4AF	5	6	10
- CA	20	нет	нет
- C_2S	нет	нет	17
- MgO (свободный)	0,6	1,3	3,4
Предел прочности при сжатии, МПа:			
- 1 сут	57	51	39
- 7 сут	83	79	67
- 28 сут	105	115	94

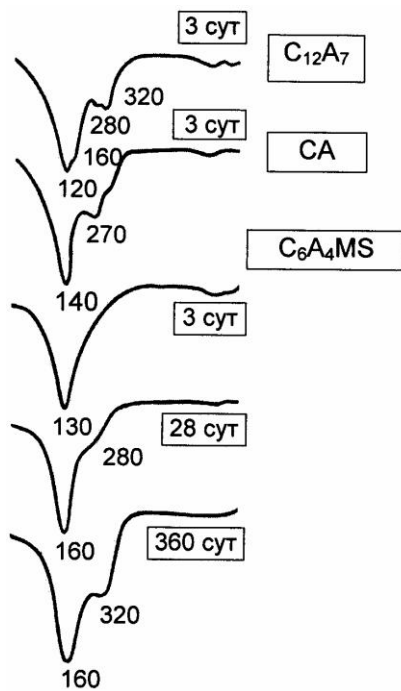


Рис. 2. Термограммы гидратированных алюминатных фаз

Таблица 4

Характеристики клинкера

Модули			Содержание основных фаз, % (по расчету)				
a	n	m	C ₆ A ₄ MS	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	3(CA)CS̄	C ₄ AF
1,10	0,98	1,01	55	12	11	15	7

Таблица 5

Основные характеристики цемента

Остаток на сите № 008, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч – мин			Предел прочности при изгибе / сжатии, МПа, в возрасте, сут					
		начало	конец	период	1	3	7	14	28	3600
1,1	27,7	1–55	2–50	0–55	8/41	15/70	16/72	16/87	17/99	10/70

- C₆A₄MS; ∅ C₃A; ◆ C₁₂A₇; ⊙ 3(CA)CS̄;
- ⊙ AH₃; ■ CAH₁₀; ⊠ C₂AH₈; ▲ C₃AH₆;
- C₄AH₁₃; ⊕ C₃A · 3CS̄ · 31H₂O

Магнийсодержащий силикоалюминат кальция – предпочтительная магникремнийсодержащая фаза алюминатных клинкеров. При формировании C₆A₄MS происходит взаимная «нейтрализация» нежелательных для алюминатных клинкеров примесей SiO₂ и MgO. Образование C₆A₄MS сопровождается уменьшением или исключением из состава клинкера фаз с низкой гидратационной активностью C₂AS, C₂S и MgO.

Гидравлическая активность клинкеров зависит от содержания алюминатных фаз и достигает наибольших показателей при повышенных значениях кремнеземного модуля (n ≥ 1). Наличие моноалюмината кальция в клинкере К–1,5 обеспечивает ускоренное твердение в ранний период. Общее содержание MgO в клинкерах состава К–1,5; К–1,0 и К–0,5 превышает рекомендуемый предел и соответственно равно, мас. %: 5,1; 5,4; 6,1. Однако основная часть оксида магния связана в магниевый силикоалюминат кальция. Концентрация периклаза невелика (см. табл. 3) и не вызывает деструктивных изменений цементного камня при твердении.

Исследованы процессы гидратации и твердения цемента, полученного из клинкера (табл. 4) с высоким содержанием магниевого силикоалюмината кальция.

Цемент характеризуется умеренной скоростью схватывания, интенсивным твердением в первые 3 сут, стабильным нарастанием прочности и сохранением ее высоких показателей при длительном твердении (табл. 5).

Характер гидратообразования в исследуемом цементе отражает особенности гидратации чистой фазы C₆A₄MS. Анализ дифрактограмм цемента в ранние сроки гидратации (рис. 3) свидетельствует о первоначальном появлении гидрата C₄AH₁₃ (d=0,804 нм), последующем образовании CAH₁₀ (d=1,43; 0,716 нм), C₂AH₈ (d=1,08 нм). На рентгенограмме камня суточного возраста появляются слабые отражения этрингита (d=0,98), выделившегося при гидратации сульфата алюмината кальция. В период 1–3 сут фазовый состав гидратных образований меняется незначительно.

Стабильное нарастание прочности цементного камня в течение длительного твердения связано с повышенной устойчивостью гексагональных гидроалюминатов кальция, низкой скоростью их перекристаллизации. В цементе, твердевшем 10 лет, обнаружен CAH₁₀ (d=1,43; 0,720; 0,375; 0,255 нм), содержание которого превышает долю C₃AH₆ (d=0,514; 0,336; 0,278; 0,228; 0,202 нм) и AH₃ (d=0,482; 0,440; 0,240 нм).

Следовательно, разработанная методика расчета состава сырьевой смеси позволяет расширить возможности направленного регулирования

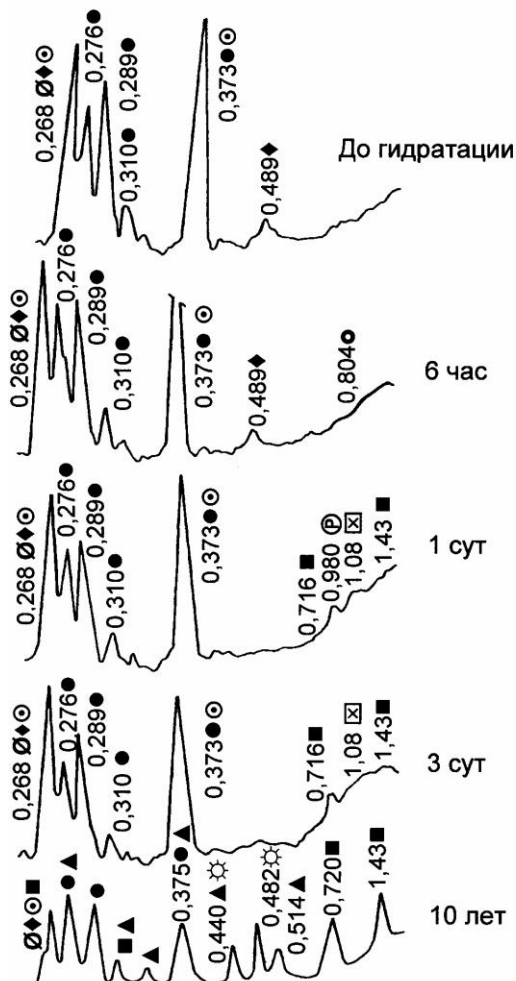


Рис. 3. Дифрактограммы гидратированного цемента

фазового состава алюминатных клинкеров посредством предварительного выбора соответствующих значений модулей a , n , m . Расчет по новой методике предполагает оптимизацию содержания MgO и SiO_2 в сырьевых смесях, снижение отрицательного влияния силикатных фаз на свойства цементов.

Анализ результатов исследований позволяет выделить особенности гидратации и твердения магнезиевого силикоалюмината кальция:

– замедленная гидратация и, как следствие, более плавная кристаллизация устойчивых магнийкремнийсодержащих гексагональных гидроалюминатов кальция, формирующих каркас цементного камня;

– продолжительность существования гексагональных гидроалюминатов кальция, достигаемая стабилизирующим влиянием гидратированных магний- и кремнийсодержащих ионов, образованных при гидролизе исходной фазы C_6A_4MS

и внедренных в структуру матрицы.

– обилие гелеобразных соединений на протяжении длительного периода твердения подавляет рост и соединяет кристаллические гидраты, способствует снижению напряжений в твердеющей системе;

– стабильное упрочнение цементного камня при длительном твердении и меньший спад прочности в многолетнем возрасте.

Высокая гидравлическая активность и характер твердения C_6A_4MS свидетельствуют о целесообразности формирования фазы в цементных клинкерах и ее использования в качестве самостоятельного вяжущего. Возможность синтеза активных специальных клинкеров с повышенным содержанием MgO , SiO_2 способствует широкому вовлечению в цементное производство доломитизированных известняков, глиноземсодержащих материалов с низким кремниевым модулем, техногенного сырья.

Библиографический список

1. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.
2. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев: Наук. думка, 1988. 200 с.
3. Васильченко Ю.В., Лугинина И.Г. Тампонажные материалы для цементирования низкотемпературных скважин // Энергосберегающая технология строительных материалов. Белгород: БТИСМ, 1988. С. 8–12.
4. Капралик И., Ганиц Ф. Изучение системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ по отношению к фазе Q // Тезисы докладов 2 советско-чехослов. симпозиума по строению и свойствам силикатных и оксидных систем. Л.: Наука, 1981. С. 10–13.