

Кузьменков М.И., Сакович А.А.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

ВВЕДЕНИЕ

Процессы гидратации и твердения клинкерных минералов и цемента недостаточно изучены, что требует проведения дальнейших исследований для уяснения механизма этих процессов, который позволит максимально использовать потенциальные возможности цемента, так как прочность цементного камня составляет лишь одну пятую часть от предельно возможной величины, достигнутой в лабораторных условиях. Особого внимания заслуживает использование специально синтезированных добавок, оказывающих влияние на процессы гидратации клинкерных минералов и процессы кристаллизации продуктов гидратации с возможным прогнозированием свойств получаемых цементов. Среди широкого многообразия добавок применяемых для интенсификации твердения цемента, добавки на основе сульфата кальция представляются наиболее перспективными [1-3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевыми материалами для получения сульфоалюминатной добавки (САД) являлись фосфогипс и глины различного минералогического состава, химический состав которых находился в следующих пределах мас. %: SiO_2 -44-68; Al_2O_3 -9-17; Fe_2O_3 -5-8; RO -2,5-14; R_2O -2-5. Для исследования процессов гидролиза и гидратации применяли индивидуальные клинкерные минералы опытного завода НИИЦемент - $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (β - C_2S), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) и портландцементный клинкер ОАО "Красносельскцемент", который имел следующий минералогический состав мас. %: C_3S - 55,6; C_2S - 20,4; C_3A - 4,4; C_4AF - 15,0.

Для изучения термических эффектов, обусловленных физическими и химическими превращениями в материалах и смесях при обжиге, установления фазового и вещественного состава продуктов гидратации индивидуальных клинкерных минералов и цемента с САД применяли следующие методы: дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM (материал тигля - корунд; эталон - прокаленный Al_2O_3 ; чувствительность ДТА - 250, ДТГ - 500, ТГ - 200-500 мг в зависимости от прогнозируемой потери массы; масса навески 1 г) на воздухе со скоростями нагрева 5 и 10 град·мин⁻¹ в интервале температур 20-1000°C; рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, Ni - фильтр, комнатная температура); инфракрасная спектроскопия (ИКС) на спектрографе SPEKORD-IR75 (область частот 400-4000 см⁻¹, концентрация вещества в таблетке из КВг - 0,5%.

Определение степени гидратации C_3A и C_4AF проводилось с помощью количественного РФА (аналитические линии: C_3A $d/n = 2,7 \cdot 10^{-10}$ м, C_4AF $d/n = 2,63 \cdot 10^{-10}$ м; эталонное вещество CaF_2). За степень гидратации цементного камня принимали отношение количества связанной воды в цементе при заданной продолжительности твердения к количеству связанной воды при его полной гидратации. Руководством по определению физико-механических свойств цемента служил ГОСТ 310.4-81.

Для получения добавки оптимальными являются следующие

технологические параметры: содержание фосфогипса в сырьевой смеси 70 мас.%, температура обжига 850-900°C, продолжительность обжига 20-30 минут. Комплексом инструментальных методов исследования установлено, что в результате твердофазового взаимодействия компонентов добавки она представляет собой гетерогенную смесь новообразований: метасиликат, сульфосиликат, сульфоалюминат кальция. Вещественный состав продуктов обжига помимо новообразованной включает β -кварц и несвязанный ангидрит. Присутствие в составе САД $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$ и $2(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$ предопределяет возможность ее использования для получения быстротвердеющих цементов (БТЦ).

Для исследования взаимодействия САД с индивидуальными клинкерными минералами C_3A , β - C_2S , C_3S , C_4AF изготавливали методом пластического формования образцы размерами 1·1·1 см, которые твердели в воздушно-влажных условиях и определяли их прочность при сжатии в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток (табл. 1).

Таблица 1 - Влияние сульфоалюминатной добавки на прочность клинкерных минералов

Состав композиций	Прочность при сжатии (МПа%), через сутки			
	1	3	7	28
95% C_3A + 5% гипс	1,3/100	1,6/100	1,9/100	1,4/100
90% C_3A + 10% САД	3,1/238	5,2/325	5,0/263	2,9/207
100% C_4AF	8,2/100	15,9/100	19,6/100	15,0/100
90% C_4AF + 10% САД	7,3/89	13,2/83	20,2/103	25,4/169
100% β - C_2S	3,0/100	4,9/100	7,2/100	9,7/100
90% β - C_2S + 10% САД	2,8/93	9,5/193	11,7/162	25,5/262
100% C_3S	10,1/100	29,0/100	36,6/100	46,5/100
90% C_3S + 10% САД	13,5/133	38,5/132	47,8/130	56,9/122

В ранние сроки твердения (3 сут.) минералы по эффекту действия на них САД (критерий эффективности - предел прочности при сжатии) располагаются в ряду $\text{C}_3\text{A} > \beta$ - $\text{C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF}$, то в 28-ми суточном возрасте ряд имеет вид β - $\text{C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_3\text{A}$. Результаты количественного рентгенофазового анализа по определению степени гидратации C_3A и C_4AF также подтверждают неадекватную реакцию минералов на САД (табл. 2).

Таблица 2 - Изменение степени гидратации алюминатных минералов

Состав композиций	Степень гидратации (%), через сутки		
	1	3	28
95% C_3A + 5% гипса	24,0	47,0	60,5
90% C_3A + 10% САД	55,5	65,0	86,0
100% C_4AF	56,0	87,0	93,0
90% C_4AF + 10% САД	19,5	41,5	88,0

Физико-химические исследования продуктов гидратации, проводимые при помощи РФА и ДТА, показали следующее: при гидратации композиций C_3A с 5% гипсового камня независимо от продолжительности твердения образуются кубиче-

Кузьменков Михаил Иванович. Д.т.н., профессор, зав. каф. Белорусского государственного технологического университета.
Саковис Александр Александрович. Ассистент Белорусского государственного технологического университета.
Беларусь, БГТУ, г. Минск.

ские гидроалюминаты кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) ($d/n = 5,10; 4,43; 3,34; 3,13; 2,80; 2,46; 2,30; 2,04; 1,67; 1,60 \cdot 10^{-10}\text{м}$), которым и соответствуют эндоэффекты при 330°C и 500°C обусловленные удалением $\sim 4,5$ и $\sim 1,5$ молей воды из данных гидратов (рис. 1, 2). Незначительный эндотермический эффект с минимумом при 210°C связан с дегидратацией гексагонального $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{13}).

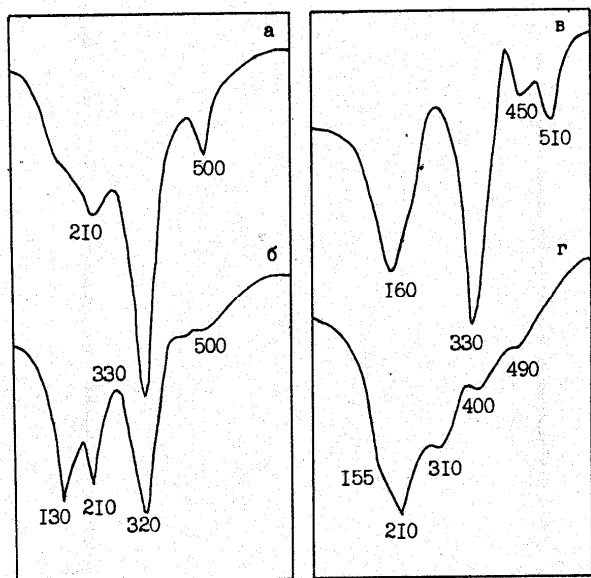


Рисунок 1 - Фрагменты термограмм образцов: C_3A +гипс (а), C_3A +САД (б), C_4AF (в), C_4AF +САД (г) после 3 суток гидратации.

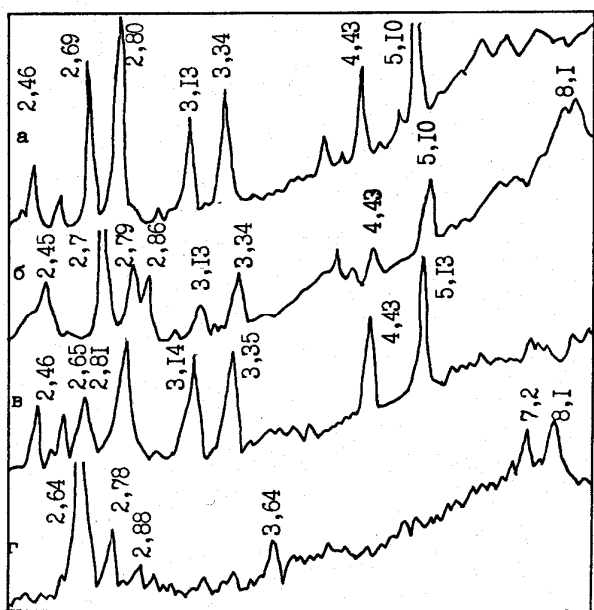


Рисунок 2 - Рентгенограммы образцов: C_3A +гипс (а), C_3A +САД (б), C_4AF (в), C_4AF +САД (г) после 3 суток гидратации

При введении в состав композиции C_3A 10% САД происходит существенное изменение фазообразования: значительно уменьшается интенсивность пиков C_3AH_6 , вследствие чего и эндоэффекты при 320 и 500°C менее выражены (рис. 1). Кроме того, появляются пики при ($d/n=2,86; 2,45; 1,65 \cdot 10^{-10}\text{м}$), соответствующие гексагональному C_4AH_{13} , а наличие в области малых углов дифракционных максимумов в диапа-

зоне $8,8-8,2 \cdot 10^{-10}\text{м}$ характерно для твердого раствора низко-сульфатной формы гидросульфаломината кальция (ГСАК) состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, что подтверждают эндотермические эффекты при 130°C и 210°C , соответствующие ступенчатой дегидратации последнего (рис. 1, 2). По всей видимости, твердый раствор ГСАК с C_4AH_{13} представляет собой равновесный состав гидросульфаломинатной фазы цементного теста, что и приводит к значительному росту прочности композиции C_3A с САД.

Введение САД в состав C_3A приводит к образованию камня с плотной структурой и повышенной механической прочностью, так как состав продуктов гидратации композиции C_3A с САД представлен как кубическими, так и гексагональными гидроалюминатами кальция и твердым раствором ГСАК, кристаллы которого армируют начальную структуру твердеющей системы.

При гидратации $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в начальный период времени САД блокирует гидратационный процесс, хотя существенного снижения прочности в ранние сроки не обнаруживается, а в возрасте 7-28 суток идет интенсивный набор прочности (табл. 1). При затворении водой C_4AF первоначально образуется кубический $\text{C}_{1,5}(\text{A}_x\text{F}_y)\text{H}_6$, о чем свидетельствуют рефлексы на рентгенограмме ($d/n = 5,13; 4,43; 3,35; 3,14; 2,81; 2,04; 1,71 \cdot 10^{-10}\text{м}$) (рис. 2) и эндоэффекты при 330 и 510°C , с неуставленным соотношением между Al_2O_3 и Fe_2O_3 (рис. 1, 2). При введении 10% САД в композицию подавляется образование $\text{C}_{1,5}(\text{A}_x\text{F}_y)\text{H}_6$, о чем свидетельствует практически полное отсутствие характерных для данного гидрата пиков и крайне незначительные эндоэффекты при 310 и 490°C по сравнению с составом C_4AF без САД (рис. 1, 2). Наличие эндотермических эффектов при 155 и 210°C и присутствие пиков ($d/n = 8,10; 7,2; 2,88 \cdot 10^{-10}\text{м}$) указывает на образование твердого раствора $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с C_4AH_{13} , а дифракционное отражение $8,1 \cdot 10^{-10}\text{м}$ можно отнести как к $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Во всех этих формулах допускается возможность того, что часть Al^{3+} замещено Fe^{3+} . ИК-спектры также указывают на присутствие ГСАК в композиции с САД.

Исходя из вышеуказанного можно предположить, что быстрое образование высоководных гидратов типа ГСАК приводит к замедлению процесса гидролиза C_4AF за счет образования экранирующих пленок на поверхности материала.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, САД оказывает существенное влияние на процессы гидратации и структурообразования камня $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S . На ранней стадии гидратации САД способствует растворению клинкерных силикатных фаз за счет действия бренстедовских и льюисовских активных центров на поверхности добавки. Вблизи их локально образуется раствор с высоким значением pH, инициирующий полимеризацию гидросиликатов кальция. Наблюдаемое ускорение процесса гидратации трехкальциевого силиката в присутствии САД может быть связано с интенсивной сорбцией ионов Ca^{2+} добавкой с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B) ($d/n = 3,06; 2,81; 2,11 \cdot 10^{-10}\text{м}$). Вывод из раствора ионов кальция способствует интенсивному растворению силикатов кальция, вследствие чего сокращается индукционный период. Степень гидратации композиций $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S с САД в 1,3-1,4 раза выше чем цемент без таковой.

Дальнейшие исследования проводились на клинкере ОАО "Красносельск-цемент". Количество САД, вводимое в портландцементный клинкер составляло 10 мас.%. Для сравнения было приготовлено вяжущее содержащее 97 мас.% клинкера и 3 мас.% природного гипсового камня. Независимо от продолжительности гидратации образцов цемента с САД, количество Ca(OH)_2 , выделяющегося в результате гидролиза C_3S значительно ниже чем у контрольного цемента. О чем свидетельствует меньшая интенсивность пиков характерных для

Ca(OH)₂ (d/n = 4,91; 2,63; 1,93 · 10⁻¹⁰ м) и эндоэффекта на кривой ДТА при 520⁰С (рис 3, 4). Однако, это не следует связывать с замедлением процесса гидратации, так как САД активно связывает до 35% выделяющегося портландита (табл. 3). Подтверждению этого, может служить активное поглощение добавкой извести из насыщенного известкового раствора, которая составляет 90-99 мг · г⁻¹. Степень гидратации цемента с САД в 1,2-1,4 раза выше чем у контрольного цемента.

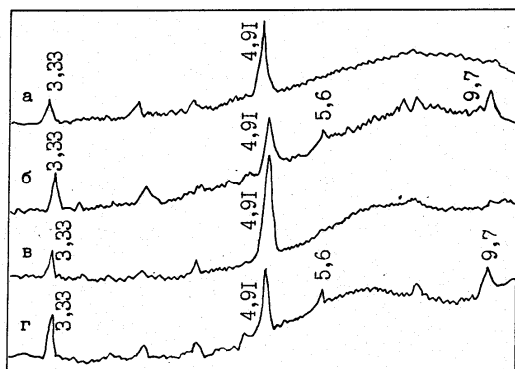


Рисунок 3 - Рентгенограммы гидратированных цементов: контрольный цемент через 3 суток (а), через 28 суток (в); цемент с САД через 3 суток (б), через 28 суток (г).

Физико-химические исследования продуктов гидратации, проводимые с использованием РФА и ДТА показали следующее: в образцах цемента с САД образуется высокосульфатная форма ГСАК - 3СаО · Al₂O₃ · 3СаSO₄ · 31Н₂O (эттрингит) (d/n = 9,7; 5,6 · 10⁻¹⁰ м), которому соответствует эндоэффект при 160⁰С, являющийся кооперативным эффектом дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция. Причем увеличение интенсивности вышеуказанного эндотермического эффекта по сравнению с аналогичным при 170⁰С контрольного цемента указывает на различные соотношения образовавшихся гидратов (рис. 3, 4). Количество образующегося эттрингита практически постоянно во времени и находится в пределах 4-5 мас.%. Эта величина ГСАК является оптимальной для быстрого набора прочности цементным камнем. Этот вывод согласуется с выводами, сделанными Ф.Тейлором и является основной составляющей для быстрого набора прочности цементом [4].

Расчет энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция проводили по начальной ветви кооперативного эффекта в интервале температур 70-120⁰С, на участке отвечающем степени превращения α < 0,5 (рис. 4).

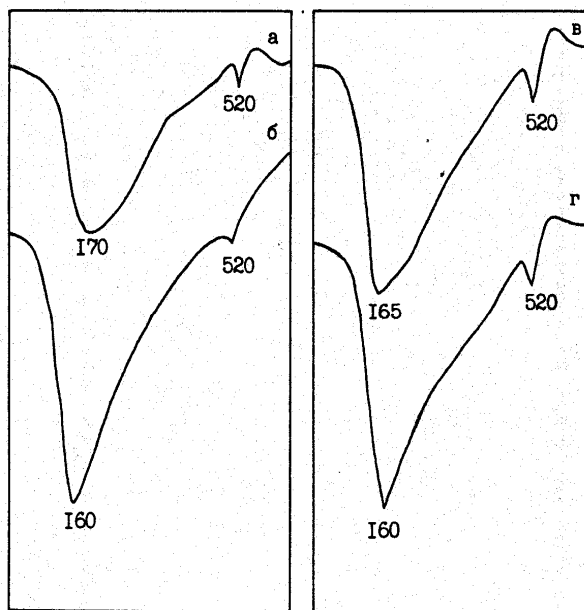


Рисунок 4 - Фрагменты термограмм образцов цемента: после 3 суток гидратации (а) - контрольный цемент, (б) - цемент с САД; после 28 суток гидратации: (в) - контрольный цемент, (г) - цемент с САД.

Экспериментально полученные величины энергии активации представлены в табл. 4.

Анализ данных табл. 4 показывает, что энергия активации в обоих случаях указывает на высокую скорость процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция (меньше 40 кДж · моль⁻¹). Причем, более низкое значение энергии активации для состава цемента с САД свидетельствует о более слабой связи молекул воды в продуктах гидратации данного состава, что характерно для эттрингита, а не для гидросиликатов кальция. Поэтому соотношение между количеством эттрингита и гидросиликатами кальция различно, с преобладанием в составе цемента с САД эттрингита, который способствует армированию начальной структуры цементного камня и обеспечивает твердеющей системе повышение прочности, что подтверждают результаты физико-механических испытаний цементов с САД (табл. 5).

Таким образом, повышение прочности цемента в ранние сроки твердения (1-3 сут) на 50-100% обусловлено формированием оптимального количества (4-5 мас.%) эттрингита. Конверсия алюминатных составляющих цементного клинкера

Таблица 3 - Количество Ca(OH)₂ в цементных пастах и степень гидратации цемента

Состав цемента, мас.%			Продолжительность гидратации, сут	Количество Ca(OH) ₂ мас.%	Количество связанного Ca(OH) ₂ , %	Степень гидратации, %
клинкер	гипс	САД				
97	3	-	1	3,08	-	39,3
			3	4,11	-	46,0
			28	5,13	-	61,8
90	-	10	1	1,85	33,2	47,4
			3	3,28	11,3	64,0
			28	4,11	10,9	67,4

Таблица 4 - Изменение энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция от состава и продолжительности твердения цемента

Состав цемента, мас.%			Энергия активации кДж · моль ⁻¹ , через сутки		
Клинкер	гипс	САД	1	3	28
97	3	-	15,29	21,65	24,94
90	-	10	13,58	15,73	17,03

Таблица 5 - Результаты физико-механических испытаний и свойства цеметов с сульфоалюминатной добавкой

Свойства цеметов	Состав цеметов, мас.%		
	клинкер - 97, гипс - 3	клинкер - 90, САД - 10	клинкер - 85, САД - 15
Нормальная густота, %	26,00	23,00	23,50
Начало схватывания, час. - мин.	4-40	3-45	3-05
Конец схватывания, час. -мин.	6-00	5-20	4-15
Тонкость помола, остаток на сите 008, %	9,0	9,0	7,0
Предел прочности при изгибе, МПа, в возрасте: 1 сут. 3 сут. 28 сут.			
	1,6	2,9	9,8
	3,6	4,8	26,5
	5,9	6,0	49,2
Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте: 1 сут. 3 сут. 28 сут.			
	5,2	12,1	9,8
	17,8	30,9	26,5
	47,3	50,7	49,2

в ранние сроки в гидросульфоалюминат кальция, обуславливает будущую высокую устойчивость цемента в сульфатсодержащих средах.

ВЫВОДЫ

1. Сульфоалюминатная добавка интенсифицирует процесс гидратации клинкерных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердение вяжущей системы и в итоге обеспечивает высокий темп набора прочности цементным камнем.

2. Физико-химические основы регулирования гидратационных и кристаллизационных процессов цемента с помощью САД могут служить основанием для разработки технологии быстротвердеющего цемента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Атакузиев Т.А.. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цеметов и разработка низкотемпературной технологии их получения. - Ташкент: Из-во АН Уз-бССР, 1983, -127 с.

- Исследование высокопрочного портландцементов с добавкой сульфоалюминатного продукта (САСП). / И.В. Пономарев, Г.В. Должкова, И.А. Крыжановская, А.А. Соколова// Тр. ВНИИ цементной промышленности. - М.: ВНИИЦМ, 1982, №61, -С. 72-89.
- Влияние добавок сульфоалюмината кальция и гипса на твердение портландцементов. / Т.А. Шишкина, Т.А. Атакузиев, Т.В. Кузнецова, Д.Ф. Таджикива // Ред. журн. "Узбек. хим. журн." - Ташкент, 1990. - 6 с, - Деп. в Уз. НИИТИ, №1293.
- Физико-химические основы формирования структуры цементного камня. / Л.Г. Шныпова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др. Под. ред. Л.Г. Шныповой. -Львов: Вища школа, 1981. -157 с.
- Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов.-М.: МГУ, 1977.-175 с.
- Ларионова З.М. Методы исследования цементного камня и бетона. -М.: Стройиздат, 1970. -158 с.
- Тейлор Х. Химия цемента. -М.: Мир, 1996, -560 с.

УДК 697.137.3

Афонин А.В., Никитин В.И.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ЖИДКОЙ ВЛАГИ В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

ВВЕДЕНИЕ

При расчетах температурно-влажностных полей в материалах строительных конструкций необходимо знать значения коэффициентов теплопроводности, паропроницаемости, влагопроводности и т. д. Эти коэффициенты зависят от различных факторов. Установить все такие зависимости чисто экспериментальным путем для каждого материала в отдельности очень сложно. Поэтому целесообразно проводить теоретические исследования, позволяющие выявить соотношения между вышеназванными коэффициентами и теплофизическими свойствами паровоздушной смеси и жидкой влаги, а также некоторыми структурными и физическими свойствами строительного материала. Такого рода соотношения позволяют не только установить зависимости коэффициентов переноса

тепла и влаги от температурно-влажностного состояния материала, но в ряде случаев и существенно упростить весь экспериментальный процесс определения этих коэффициентов.

В [1] была предложена модель для вычисления коэффициента влагопроводности и коэффициента фильтрации под действием гравитационных сил для гидрофильного капиллярно-пористого строительного материала на основе данных о функции распределения объема пор по их радиусам, краевом угле смачивания материала жидкостью и объемной массе материала; кроме того, предполагались известными плотность, коэффициент поверхностного натяжения и вязкость жидкости. В данной работе эта модель усовершенствована с учетом сорбционного увлажнения материала; получены аналогичные соотношения для гидрофобных материалов; пред-

Афонин Александр Владимирович. Аспирант каф. технологии бетона и строительных материалов Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Никитин Вадим Иванович. Доктор технических наук, профессор, Политехника Белостоцка, Польша.