

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМЕ

### «АЛЮМИНАТКАЛЬЦИЕВЫЙ ЦЕМЕНТ – МИКРОКРЕМНЕЗЕМ»

В статье приведены результаты исследований процесса гидратации композиций «алюминаткальцевый цемент – микрокремнезем». С использованием рН-метрии, методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, растровой микроскопии исследовано влияние количества микрокремнезема на изменение характера процесса гидратации цемента. Установлен механизм гидратации и твердения цемента в присутствии микрокремнезема низкого качества.

Постановка проблемы. Перспективным направлением создания эффективных композиционных материалов, в частности огнеупорных бетонов с низким содержанием цемента, является их модифицирование минеральными добавками. Использование таких добавок является инструментом направленного регулирования процессов гидратации и твердения цемента, реологических свойств, удобоукладываемости, макро- и микроструктуры бетонов, что в сочетании с синтезом новых огнеупорных фаз при высоких температурах, обеспечивает получение бетонов с комплексом заданных физико-технических и эксплуатационных свойств.

К модификаторам полифункционального действия относятся кремний-содержащие добавки: коллоидный кремнезем, золи кремниевой кислоты, диспергирующий кремнезем, микрокремнезем [1 – 5], из которых наиболее широкое применение получили добавки микрокремнезема, представляющего собой отходы металлургических производств. Учитывая то, что морфология, гранулометрический и химико-минералогический состав микрокремнезема и алюминаткальцевого цемента, количество модификатора существенно влияют на характер и кинетику гидратации, формирование структуры цементного камня, исследование системы «алюминаткальцевый цемент – микрокремнезем» является важной научно-практической задачей в технологии изготовления низкоцементных огнеупорных бетонов.

Анализ литературы. Как универсальный микрозаполнитель и гидравлически активная добавка, микрокремнезем является дополнительным источником центров кристаллизации новообразований при гидратации цемента и оказывает положительное действие на формирование микроструктуры бетона [4, 6, 7]. Неоднозначно влияние микрокремнезема на скорость гидратации цемента, образование и осаждение кристаллогидратов: в одних случаях он выступает в роли добавки-ускорителя гидратации цемента [3, 8]; в других, замедляя растворение алюминаткальцевых цементов, увеличивает сроки его схватывания [1, 9].

Различное влияние микрокремнезема на скорость гидратации цемента обусловлено доминирующей ролью примесей ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2\text{O}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), которые изменяют рН среды и характер процессов гидратации, и могут оказывать флоккулирующее действие, ухудшая подвижность, текучесть и удобоукладываемость бетона [1 – 3, 8, 9].

Различия в химическом составе микрокремнеземов и избирательное действие примесей на коллоидно-химические и структурно-механические процессы формирования цементного камня определяют необходимость изучения системы «алюминаткальцевый цемент – микрокремнезем».

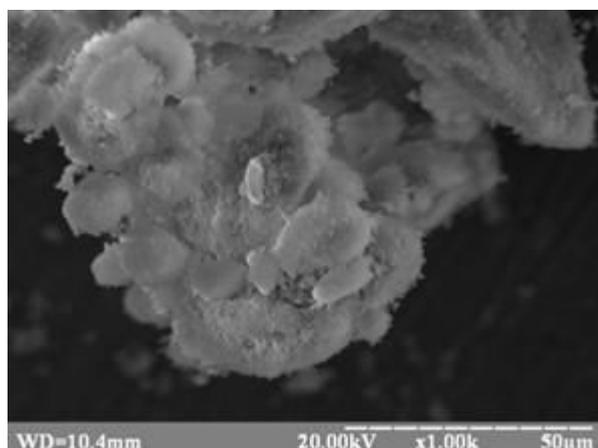
Цель работы. Цель данной работы – исследование влияния микрокремнезема низкого качества на процессы гидратации, фазообразования и твердения алюминаткальцевого цемента.

Экспериментальная часть. Исследования проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3), инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр Spectrum One (Perkin Elmer), электронной микроскопии (электронный микроскоп "РЭМ-106И").

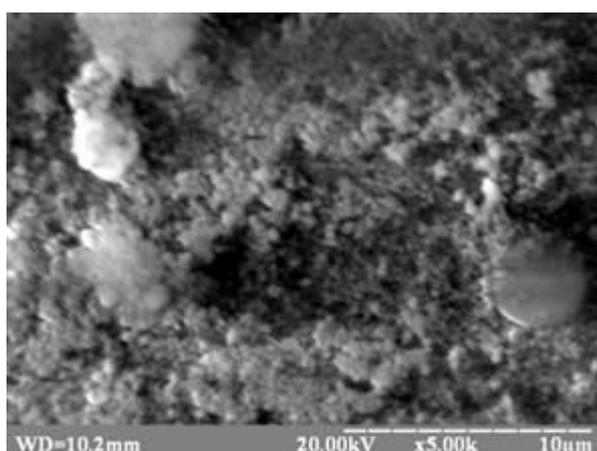
В качестве исходных материалов использовали алюминаткальцевый цемент «Gorkal-70», следующего химического состава, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 70,72,  $\text{CaO}$  – 28,  $\text{SiO}_2$  – 0,32,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,96; микрокремнезем в виде шламовых отходов Стахановского завода ферросплавов, с удельной поверхностью 15000  $\text{см}^2/\text{г}$  и химическим составом, %:  $\text{SiO}_2$  – 88,6,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,7,  $\text{CaO} + \text{MgO}$  – 2,4,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,2,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  – 1,1,  $\text{C}$  – 2,8,  $\text{SO}_3$  – 0,2.

Определение сроков схватывания цемента и его композиций с микрокремнеземом проводили согласно ГОСТ 310.3-76; pH водного раствора над осадком твердой части композиций измеряли на ионметре «И-130».

Микрокремнезем шламовых отходов представлен частицами сферической и удлиненной формы (рис. 1) со средним диаметром до 4 мкм, преимущественно менее 1 мкм, и представляют собой сегрегированные конгломераты.



а



б

Рис. 1 – Микрокремнезем при увеличении: а – 1000; б – 5000.

На ИК-спектрограмме (рис. 2) исходного микрокремнезема полосы поглощения в области 470 – 1120 см<sup>-1</sup> характерны для колебаний группы SiO<sub>4</sub>- (рис. 2, 1), а полосы 1118 см<sup>-1</sup>, 805 см<sup>-1</sup> и 480 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям Si – O аморфного кремнезема и связи Si – O – Si.

Полосы поглощения на ИК-спектрограмме цемента (рис. 2, 2) в области 500 – 870 см<sup>-1</sup> соответствуют смешанным сложным комбинациям связей Al – O и Ca – O, что характерно для смеси моно-, диалюминатов кальция и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимумы поглощения на частотах 880 см<sup>-1</sup>, 570 см<sup>-1</sup> и 784 см<sup>-1</sup> отвечают колебаниям алюминия в октаэдрических координациях [AlO<sub>6</sub>] и тетраэдрических координациях в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полосы поглощения 3435 см<sup>-1</sup> и деформационных колебаний OH-групп и H – O – H, что и свидетельствует о высокой адсорбционной способности и наличии гидроксильного покрова на тонкодисперсных частицах микрокремнезема и цемента. На спектрограммах микрокремнезема и

цемента фиксируются полосы низкой интенсивности с максимумами 2922 см<sup>-1</sup> и 2855 см<sup>-1</sup>, которые относятся к серосодержащим и карбонильным функциональным группам.

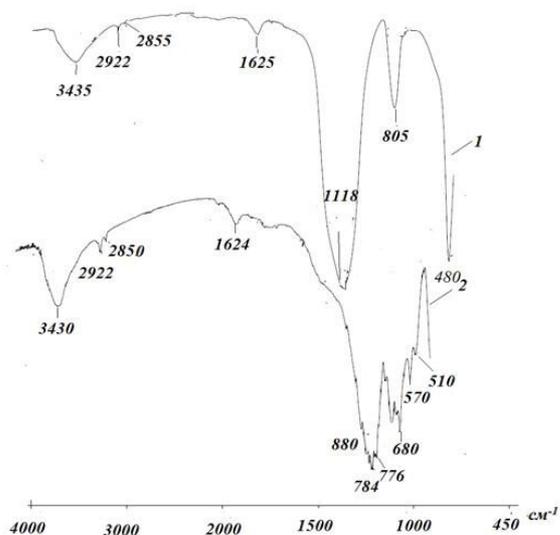


Рис. 2 – ИК-спектры: 1 – микрокремнезем; 2 – цемент.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3) исходный микрокремнезем (рис. 3, 1) представлен аморфным кремнеземом, незначительными примесями железа ( $d(\text{Å})$  – 1,45, 1,69), углеродсодержащих веществ ( $d(\text{Å})$  – 3,37) и кристаллического  $\alpha$ -кварца ( $d(\text{Å})$  – 2,28, 2,58, 1,85).

На дифрактограмме цемента (рис. 3, 2) рефлексы  $d(\text{Å})$ : 2,96, 2,51, 2,53, 2,20, 1,92 соответствуют моноалюминату кальция  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (CA),  $d(\text{Å})$ : 2,08, 1,59, 1,37 –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; слабые рефлексы ( $d(\text{Å})$ : 2,607, 2,75) свидетельствуют о присутствии в минералогическом составе цемента незначительных количеств диалюмината кальция  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (CA2).

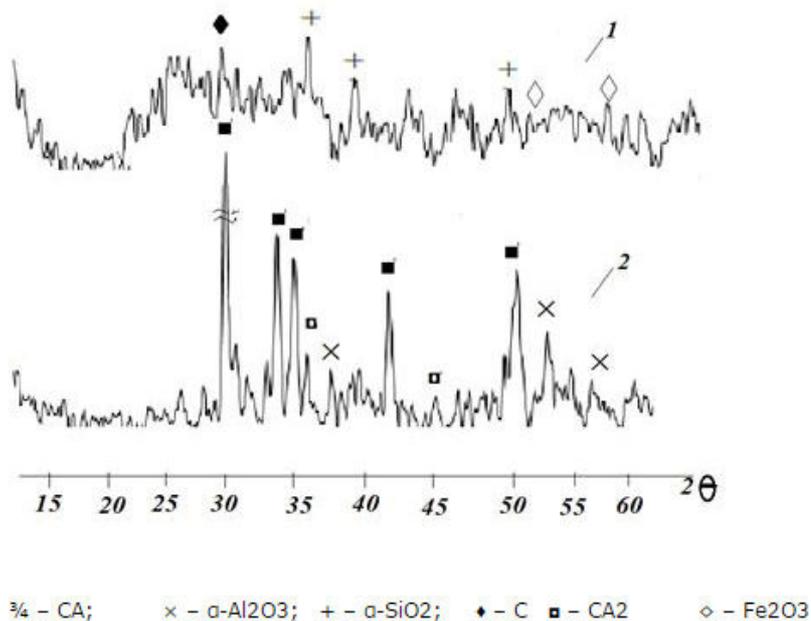


Рис. 3 – Дифрактограммы: 1 – микрокремнезем; 2 – цемент.

Результаты определения сроков схватывания цемента и модельных смесей «цемент – микрокремнезем» при водотвердом отношении (В/Т) 0,4 показали (таблица), что микрокремнезем интенсифицирует процессы гидратации и твердения цемента, снижая сроки начала и конца схватывания цемента.

Таблица – Состав композиций и сроки схватывания

№	Состав, %		Сроки схватывания, час. - мин.	
	Цемент	Микрокремнезем	начало	конец
1	100	–	2 - 11	7 - 45
2	75	25	0 - 21	5 - 50
3	50	50	1 - 48	6 - 00

Однако, увеличение количества микрокремнезема существенно замедляет гидратацию цемента в начальный период, удлиняя время начала схватывания на, и практически не оказывает влияния на изменение сроков конца схватывания композиций.

Результаты измерения pH растворной части водных суспензий цемента (Ц), микрокремнезема (МК) и их композиций при соотношении Ц : МК = 3 : 1 и 1 : 1 (В/Т = 2) в начальный период, через 24 и 48 час. представлены на рисунке 4.

Адсорбция гидроксильных ионов на поверхности частиц МК, растворение примесей сопровождается увеличением pH суспензии МК с 8,22 до 8,35 в течение 24 час.

pH 13,5

12,5

11,5

10,5

11,35

10,66

10,81

12,83 12,3 12,67

12,5

11,97

12,01

9,5

8,5

8,22 8,35 8,07

7,5

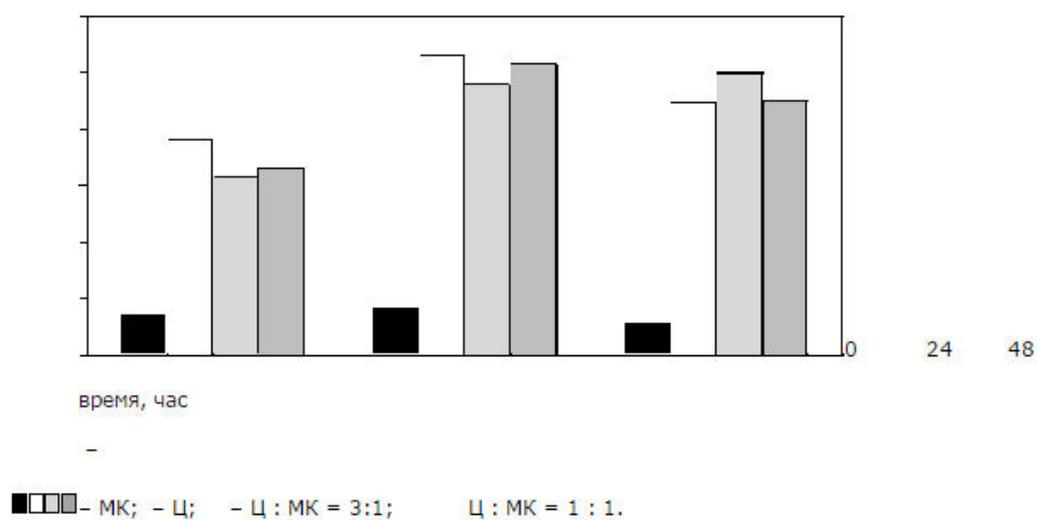


Рис. 4 – Изменение pH водных суспензий

Резкое снижение pH до 8,07 через 48 час. можно объяснить связыванием гидроксидов катионами металлов. Увеличение pH водного раствора цемента с 11,35 до 12,83 в течение 24 час. характерно для алюминаткальциевых цементов и обусловлено растворением алюминатов кальция, насыщением раствора ионами  $Ca^{2+}$  и  $Al(OH)_4^-$  с образованием гидрат-геля (АНЗ) и метастабильных кристаллогидратов. Результатом кристаллизации новообразований гидратных фаз является снижение pH до 11,97 через 48 час.

В начальный период гидратации pH композиций, содержащих микрокремнезем, отличается более низкими значениями – 10,66 и 10,81, чем суспензия цемента (pH = 11,35). Однако, через 24 часа pH суспензий резко повышается до 12,3 и 12,67 и незначительно отличается от pH цемента. Существенное увеличение pH обусловлено насыщением раствора катионами растворимых примесей микрокремнезема, причем, чем больше микрокремнезема в композиции, тем выше степень насыщения. Одновременно протекающий процесс растворения цемента сопровождается переходом  $Ca^{2+}$  в раствор и адсорбцией ионов на поверхности микрокремнезема, что ускоряет образования структур типа CSH и CASH, которые замедляют процессы растворения цемента, ускоряя при этом осаждение кристаллогидратов цементных фаз. Описанный механизм объясняет замедление начала схватывания композиции Ц : МК = 1 : 1 (таблица).

По истечению 48 час. рН композиции Ц : МК = 3 : 1 повышается незначительно (с 12,3 до 12,5). Резкое снижение рН композиции Ц : МК = 1 : 1 с 12,67 до 12,01 свидетельствует о том, что увеличение количества МК интенсифицирует процесс осаждения кристаллогидратов САН10, С2АН8 и С3АН6.

ИК-спектрограммы гидратированных материалов и их композиций (В/Т = 0,4) в возрасте 2-х суток представлены на рисунке 5.

Сравнительный анализ ИК-спектров гидратированных микрокремнезема и цемента со спектрами исходных материалов (рис. 2) выявил качественные изменения в спектрах. Так, интенсивность полос ОН- групп с максимумами 3435 см<sup>-1</sup> (рис. 2, 1) и 3430 см<sup>-1</sup> (рис. 2, 2) увеличивается и смещается в высокочастотную область 3480 см<sup>-1</sup> (рис. 5, 1) и 3470 см<sup>-1</sup> (рис. 5, 2). Также отмечено увеличение глубины пиков, отвечающих деформационным колебаниям молекул воды, и появление новой полосы с максимумом 1420 см<sup>-1</sup>, что вероятно связано с наличием карбоксилатионов и функциональных сульфогрупп S = O (рис. 5, 1, 2). В спектре микрокремнезема (рис. 5, 1) полоса с максимумом 528 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний Me – O и обусловлена наличием растворимых примесей в составе микрокремнезема.

В ИК-спектре гидратированного цемента (рис. 5, 2) полосы поглощения

540 см<sup>-1</sup> и 780 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям связей Al – O. В области частот 880 – 600 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы слабой интенсивности и значительной полуширины, которые можно рассматривать как суммарную полосу образования алюмогеля и гидратов клинкерных минералов. Четко выраженная полоса с максимумом 1026 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям AlOОН-групп и свидетельствует об образовании алюмогеля.

Характерным для ИК-спектров композиций «алюминаткальциевый цемент – микрокремнезем» (рис. 5, 3, 4) является уменьшение интенсивности полос, отвечающих валентным и деформационным колебаниям воды, по сравнению с гидратированными материалами (рис. 5, 1, 2). Ослабление интенсивности полос 1650 см<sup>-1</sup> и 1640 см<sup>-1</sup> (рис. 5, 3, 4) свидетельствует об усилении водородных связей по гидроксильным группам. Аналогичные изменения отмечены и для полос в области 418 – 1430 см<sup>-1</sup>. На спектрограмме композиции, содержащей Ц : МК = 3 : 1 (рис. 5, 3) уширение полосы с максимумом 780 см<sup>-1</sup> и 550 см<sup>-1</sup> свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии. Слаборельефная линия в области частот 700 – 600 см<sup>-1</sup> (рис. 5, 3) указывает на кристаллизацию гидрокальцийалюминатов, алюмогеля и отражает сложную картину наложения спектров новообразований кристаллогидратов и структур типа CSH и CASH. Существенным отличием ИК-спектра композиции Ц : МК = 1 : 1 (рис. 5, 4), является появление четких полос по-

гЮО:W:eHIUIC MaKCM:M)'MaMM 796 CM-1

1

65

CM-

M 550 CM- , KOTOpbie COOTBeTCTBY

IOT Kone6ammM CB.H3M AI - 0. ITpwqeM rronoca 796 cM-1 cMe:rn:eHa B BhiCOKoqac TOTHYIO  
o6JiaCTh M MO)(eT paCCMaTpMBaTbC.SI KaK pe3yJihTaT HaJIO)(eHM.SI IIOJIOC ,Ue

cpopMa[(MOHHhX Kone6aHMM Si- 0 c MaKCM:M)'MOM 805 cM-1 (pwc. 5, 1) M AI- 0 c

1

MaKCMMYMOM 780 CM-

(pHC. 5, 2).

1 780 / 2

r T I"" t40

1026.1-./

1 780670 . 3

I /

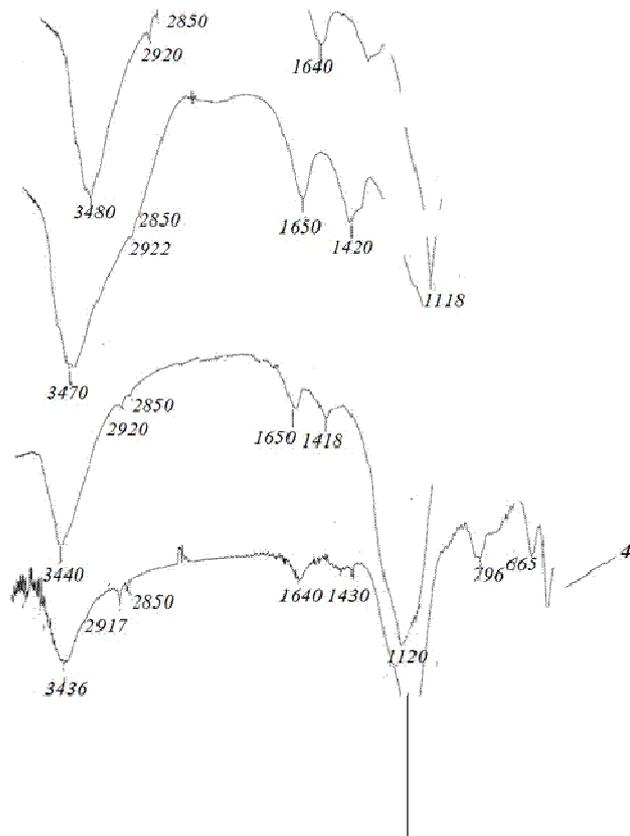
I

c;c;n

-.'V

I

550



----- =11.8 ----- . CM.-1

4000

3000 2000

1500 1000 450

P11c. 5 - НК-crreK1phi rH,n;paTHpoBaHHhiX MaTepHarpoB: 1 - MI1KpoKpeMHe3eM (MK);

2 - u:eMeHT (Q); 3 - Q : JviK = 3 : 1; 4 - Q : JviK = 1 : 1.

ISSN 2079-0821. BиcHHK HTY «XIII». 2012. N2 48 (954) 153

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 6) в гидратированном микрокремнеземе (рис. 6, 1) помимо аморфной фазы, обнаружены пики соответствующие  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (d(Å) – 2,58, 2,28, 1,82), CaSH (d(Å) – 2,66, 2,16), и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(d(Å) – 1,82, 1,45, 1,69).

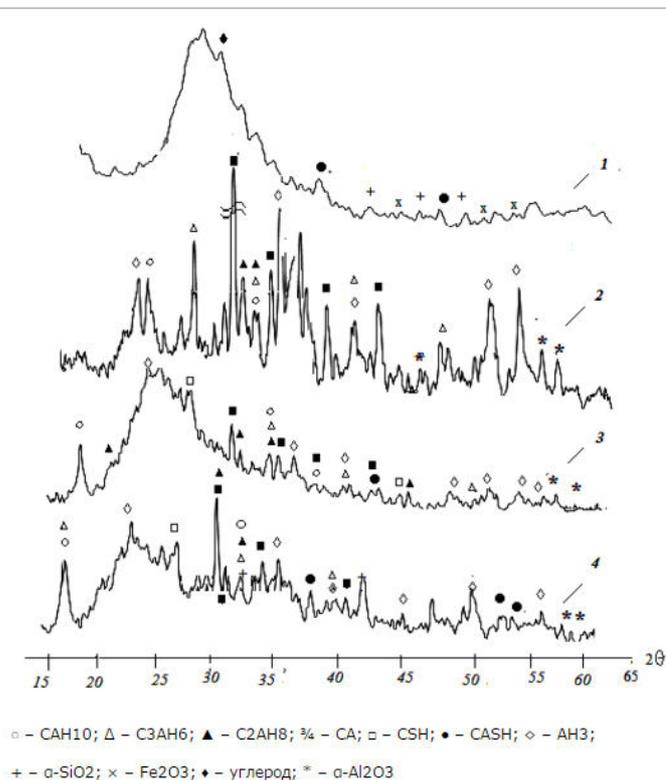


Рис. 6 – Рентгенограммы: 1 – микрокремнезем (МК); 2 – цемент (Ц); 3 – Ц : МК = 3 : 1; 4 – Ц : МК = 1 : 1.

На рентгенограмме цемента (рис. 6, 2) идентифицированы пики кристаллогидратов кальция  $C_3AH_6$  ( $d(\text{Å}) - 3,29, 2,57$ ) и  $C_2AH_8$  ( $d(\text{Å}) - 2,82, 2,57$ ) и  $C_3AH_6$  ( $d(\text{Å}) - 3,16, 2,57, 1,67$ ), а также гидроксида алюминия  $AH_3$  в форме бемита ( $d(\text{Å}) - 4,35, 2,37, 2,03$ ).

Наличие пиков  $d(\text{Å}) - 2,39, 2,50, 2,17, 1,91$ , (рис. 6, 2) свидетельствует о присутствии в цементе непрогидратированных минералов цемента моно-алюминатов кальция (CA).

Снижение интенсивности дифракционных пиков CA ( $d(\text{Å}) - 2,39, 2,50, 2,17, 1,91$ ) композиций (рис. 6, 3, 4) свидетельствует о более полном прохождении процессов гидратации цемента в присутствии микрокремнезема.

Характерной особенностью исследуемых композиций является наличие пиков, которые соответствуют слабокристаллизованным структурам типа CASH ( $d(\text{Å}) - 2,19, 1,94, 1,29$ ) и CSH ( $3,09, 1,82$ ), причем их большее количество наблюдается при соотношении Ц : МК = 1 : 1 (рис. 5, 4), что согласуется с результатами определений pH суспензий (рис. 4) и сроками схватывания композиций (таблица).

Положительное влияние микрокремнезема на формирование структуры цементного камня (рис. 7) иллюстрируется растровыми снимками излома образцов в возрасте 2-х суток ( $B/T = 0,4$ ).

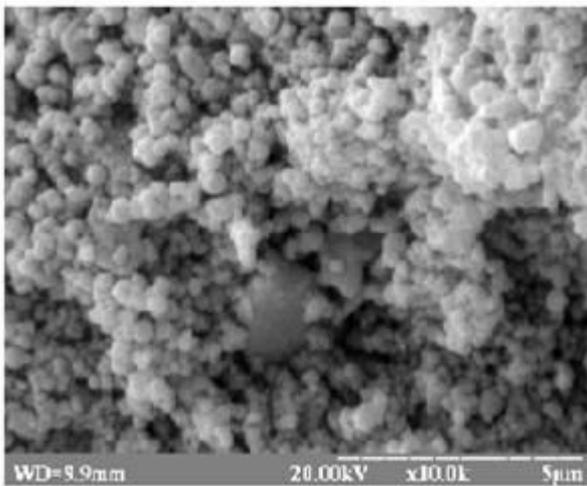
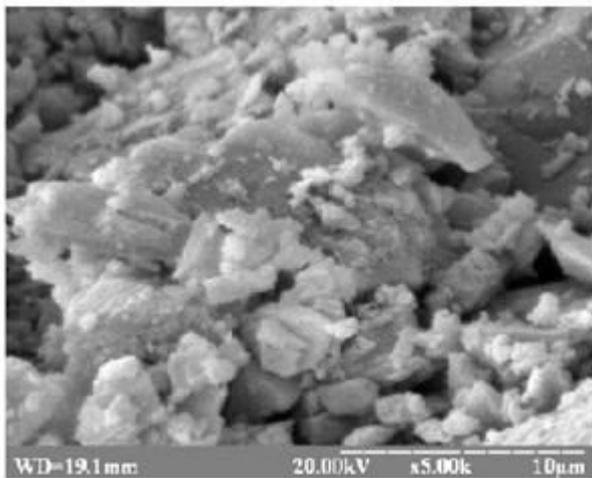


Рис. 7 – Электронно-микроскопические снимки образцов: 1 – цемент (Ц);

2 – Ц : МК = 1 : 1

Присутствие микрокремнезема сглаживает микрорельеф зерен гидратирующегося цемента, уплотняя структуру цементного камня.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено влияние количества микрокремнезема низкого качества на процессы растворения алюминаткальцевого цемента и осаждения кристаллогидратных фаз. Предложен механизм воздействия микрокремнезема на процессы гидратации, фазообразования и твердения алюминаткальцевого цемента.

### Список литературы:

1. Парр К. Алюминаткальциевые цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента / [К. Парр, Ф. Симонен, В. Муха и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 4.– С. 135 – 141.
2. Денисов Д.Е. Дефлокулированные огнеупорные бетоны с высоким содержанием цемента / Д.Е. Денисов, М.Е. Попова, М.В. Максимов // Новые огнеупоры. – 2008. – № 1.– С. 44 – 48.
3. Гоберис С. Кинетические особенности алюминатного цемента „Gorkal - 40” в суспензиях с микрокремнеземом и полифосфатом натрия / С. Гоберис, И. Пундене, Э. Спудулис // Цемент и его применение. – 2002. – № 4. – С. 21 – 23.
4. Myhre B. Microsilica in refractory castables. How does microsilica quality influence performance / B. Myhre // UNITECR '05: 9-th Biennial Worldwide congress on refractories, nov. 8-11 2005: proceedings. – Orlando, Florida, USA, 2005. – P. 191 – 195.
5. Семченко Г.Д. Зольгель композиции полифункционального назначения / [Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, А.Н. Бутенко и др.]; под. ред. Г.Д. Семченко. – Х.: Радуга, 2011. – 240 с.
6. Сватовская Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1983. – 160 с. 7. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996.– 560 с.
8. Антонович В. Исследование возможности применения микрокремнезема низкого качества в среднецементном жаростойком бетоне с дефлокулянтom Castament FS 20 / [В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундене и др.] // Новые огнеупоры. – 2007. – № 9. – С. 53 – 57.
9. Антонович В. Влияние качества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе / [В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундене, и др.] // Новые огнеупоры. – 2007. – № 5. – С. 41 – 46.