

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ХРОМА

В.К. Козлова, В.Г. Григорьев, Е.В. Божок, А.М. Соколов, А.В. Вольф

Изучены особенности состава продуктов гидратации минералов алюминатов, входящих в состав высокоглиноземистых шлаков. Показано, что основные продукты гидратации алюминатных фаз сохраняют структурные элементы гидратирующихся минералов.

Ключевые слова: высокоглиноземистые шлаки, продукты гидратации.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время много внимания уделяется необходимости внедрения нанотехнологий в производстве различных материалов.

Можно считать, что основой производства большинства видов бетонов и растворов (с использованием различных цементов) являются нанотехнологии, так как свойства получаемых материалов в значительной степени зависят от формирования состава и структуры цементного камня, в котором более половины гидратных фаз характеризуются дисперсностью, близкой размеру наночастиц, особенно в начальный период гидратации.

По этой причине особенно важным является выяснение химической сути нанопроцессов, протекающих при гидратации и твердении цементов, а также при их службе в условиях действия различных факторов окружающей среды. Без ясности в этих вопросах трудно обеспечить протекание процессов в нужном направлении, найти способы предупреждения отрицательных явлений и борьбы с их последствиями.

При гидратации высокоглиноземистых цементов образуется значительное количество гидроксидов алюминия в высокодисперсном (коллоидном) состоянии. В целом, значительная часть продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов представлена частицами наноразмеров.

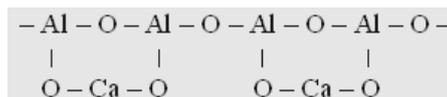
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство авторов при характеристике продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов сходятся во мнении, что образующиеся гидратные фазы идентичны продуктам гидратации глиноземистых цементов [1], основным минералом которых является однокальциевый алюминат, CA .

Однако состав глиноземистых цементов изготовленных из шлаков алюминотермического производства представлен, в основном, однокальциевым диалюминатом и однокальциевым шестиалюминатом (CA_2 и CA_6).

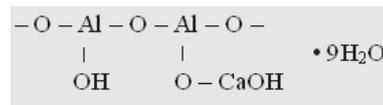
Изучению состава продуктов гидратации CA_2 и CA_6 до настоящего времени не уделяется значительного внимания.

Однокальциевый алюминат CA или $Ca(AlO_2)_2$ представляет собой кальциевую соль метаалюминиевой кислоты $HAIO_2$. Основу этого соединения представляет алюмоксановая цепь [2]



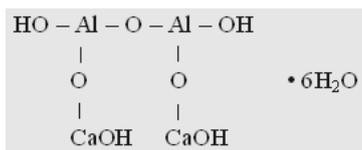
В процессе гидролиза однокальциевого алюмината выделяется гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, что способствует быстрому повышению показателя рН жидкой фазы до 11,7-12,0.

В высокощелочной жидкой фазе начинается растворение алюминатного аниона, сопровождающееся образованием гидроксидов алюминия в коллоидной форме. Основными продуктами гидратации однокальциевого алюмината в начальном этапе являются однокальциевый гидроалюминат (гидроксогидрометаалюминат кальция, гидрат) состава



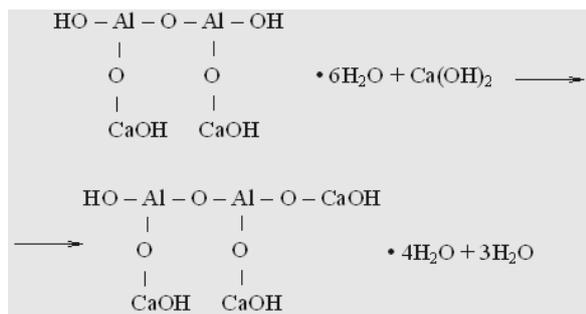
CAH_{10} , гидроксид кальция и гидроксиды алюминия $AlOОН$ и $Al(OH)_3$. Однокальциевый гидроалюминат способен превращаться в двухкальциевый гидроалюминат C_2AH_8 состава

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ,
ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ХРОМА**



или $\text{CaH}_2(\text{AlO}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дигидроксиди-гидродиортоалюминат кальция, гидрат.

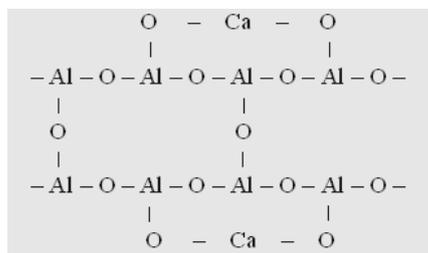
При повышении температуры и повыше-нии показателя pH двухкальцевый гидро-алюминат C_2AH_8 превращается в наиболее стабильную фазу, кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6



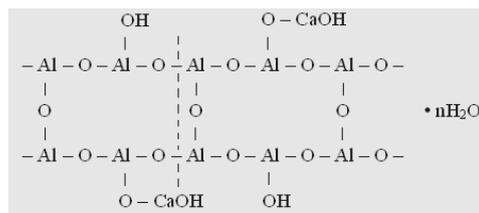
$\text{Ca}_3\text{HA}_2\text{O}_5(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – тригидроксиди-ортоалюминат кальция, гидрат.

Основные фазы высокоглиноземистых цементов на основе шлаков алюминотерми-ческого производства (однокальцевый диа-люминат CA_2 и однокальцевый шестиалю-минат CA_6) относятся к группе полиалюми-натов, характеризующихся более высокой сте-пенью полимеризации алюминатных анионов.

CA_2 представляет собой твердый рас-твор однокальцевого алюмината CA и окси-да алюминия. Схема валентных связей в этом соединении имеет следующий вид



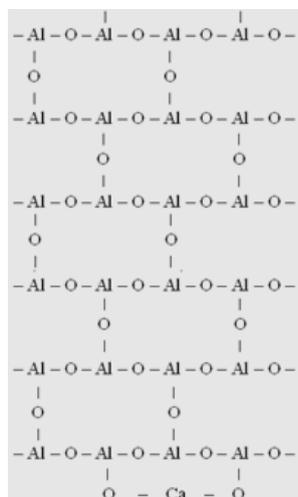
При гидролизе этой фазы выделяется значительно меньшее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, основной продукт гидратации может иметь следующий состав



$\text{CaHA}_4\text{O}_7(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – гидроксигидрополиа-люминат кальция, гидрат¹.

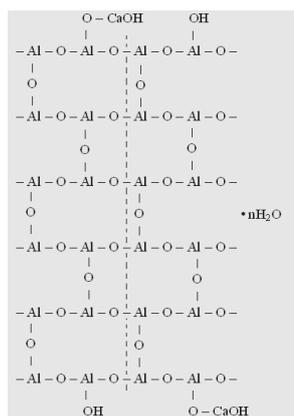
Считается, что однокальцевый шестиа-люминат не взаимодействует с водой при нормальной температуре. Это справедливо только в случае смеси чистого CA_6 с водой. В составе смеси CA_2 и CA_6 последний начинает активно взаимодействовать с щелочной жид-кой фазой, особенно при повышенных темпе-ратурах, например, при пропаривании.

В отличие от глиноземистых цементов, для которых недопустимы режимы твердения при повышенных температурах, материалы, изготовленные с применением высокоглино-земистых цементов, содержащих CA_2 и CA_6 , можно подвергать тепловлажностной обра-ботке, способствующей получению высокой прочности. Такая способность объясняется тем, что в составе продуктов гидратации CA_2 и CA_6 практически не содержится однокаль-цевого гидроалюмината CAH_{10} , способного к переходу в C_2AH_8 с последующим превраще-нием в кубический гидроалюминат C_3AH_6 , ко-торое всегда сопровождается сбросом проч-ности. Схема валентных связей для одно-кальцевого шестиалюмината CA_6 имеет вид



Основной продукт гидратации CA_6 имеет состав

¹ Примечание: здесь и далее пунктиром выделен повторяющийся фрагмент.



$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – гидроксогодрополиалюминат кальция, гидрат.

В продуктах гидратации CA_6 содержится еще меньшее количество составляющих, способных к фазовым превращениям, чем в продуктах гидратации CA_2 . Видимо, такой способностью состава продуктов гидратации CA_2 и CA_6 объясняется отмеченный в литературе факт, что для цементного камня из высокоглиноземистых цементов в меньшей степени характерно явление сброса прочности, присущее цементному камню из глиноземистого цемента.

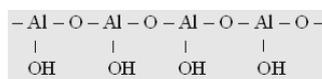
Изучение продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента, изготовленного из клинкеров КВЦ-70, и КВЦ-75, отходов алюминотермического производства Ключевской обогатительной фабрики выполнено при помощи дифференциально-термического, тер-

могравиметрического и рентгенографического анализов.

Используемые клинкеры имели следующий химический состав: Al_2O_3 – $70\div 76\%$; CaO – $17,3\div 20,8\%$; MgO – $1,2\div 2,1\%$; SiO_2 – $0,1\div 1,0\%$; FeO – $0,15\div 0,55\%$. Фазовый состав клинкера КВЦ-70 представлен 55% однокальциевого двуалюмината и 36% однокальциевого шестиалюмината, клинкер КВЦ-75 содержит 30% CA_2 и 62% CA_6 .

Высокоглиноземистый цемент изготовлен совместным помолом клинкеров в соотношении 1:1.

На термограмме продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента твердевшего в нормальных условиях (рисунок 1), имеется глубокий эндотермический эффект при температуре 210°C , указывающий на наличие бемитовой цепи, минерал бемит – гидроксид алюминия состава $\text{Al}(\text{OH})_3$, со схемой валентных связей



Меньший по глубине эндотермический эффект при температуре 320°C указывает на появление в продуктах гидратации заметного количества гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде минерала гиббсита. Отсутствует эндотермический эффект разложения гидроксида кальция при 560°C , характерный для кубического гидроалюмината C_3AH_6 .

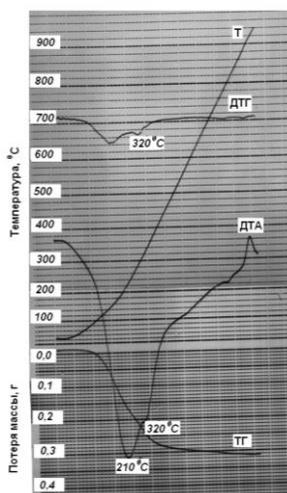


Рисунок 1 – Дериватограмма продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента, твердевшего в нормальных условиях

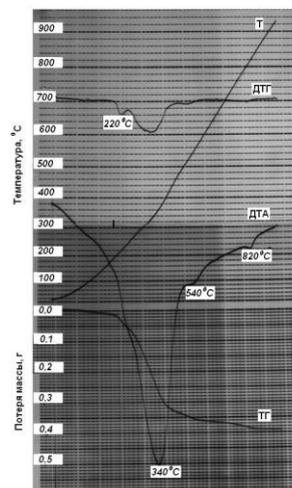


Рисунок 2 – Дериватограмма продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента (пропаривание, хранение на воздухе 5 месяцев)

Однако в интервале температур 540-560 °С имеет место небольшая потеря массы, около 0,1 г, видимо, характеризующая разложение ионных групп CaOH^+ из состава гидрополиалюминатов кальция. Расчет состава продуктов гидратации по данным термогравиметрического анализа показал, что в них присутствует гидроксигидрополиалюминат кальция на бемитовой основе, его количество составляет около 45%. Одновременно присутствует около 17% гидроксида алюминия в виде гиббсита. Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в связанном состоянии в гидроксигидрополиалюминате составляет около 9%. Расчетная степень гидратации высокоглиноземистого цемента за 28 суток твердения в нормальных условиях составляет около 40%. На кривой ДТА продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента, твердевшего в условиях пропаривания (рисунок 2) имеется большой эндотермический эффект при 340 °С, принадлежащий гидроксиду алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. На этой кривой эффект гиббсита перекрывает эффект бемита, но на кривой ДТГ четко видна потеря массы, соответствующая бемиту. На обеих кривых ДТА отсутствуют эндотермические эффекты, характеризующие кубический гидроалюминат C_3AH_6 .

На рентгенограммах цементного камня имеются дифракционные максимумы, принадлежащие негидратированным минералам C_2A и CA_6 , отсутствуют дифракционные максимумы гидратных фаз, причиной этому, по видимому, является наличие в продуктах гидратации большого количества рентгеноаморфных фаз в виде гидроксидов алюминия в высокодисперсном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ литературных данных и результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют утверждать, что основные продукты гидратации

алюминатных фаз в составе глиноземистых и высокоглиноземистых цементов сохраняют структурные элементы исходных взаимодействующих с водой минералов-алюминатов.

При гидратации основного минерала глиноземистого цемента – однокальцевого алюмината $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$, имеющего цепочечную структуру, образуется продукт гидратации однокальцевый гидроалюминат, основой которого является бемитовая цепь. При гидратации полиалюмината кальция CA_2 (CaAl_4O_7), основой которого является алюминатная лента, в нормальных условиях образуется гидроксигидрополиалюминат кальция ленточной структуры. Однокальцевый шестиалюминат CA_6 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), характеризующийся слоистой структурой, образует при взаимодействии с водой гидроксигидрополиалюминат слоистой структуры.

Продукты гидратации полиалюминатов в нормальных условиях характеризуются на кривой ДТА эндотермическим эффектом бемита, при гидратации в условиях повышенных температур происходит превращение значительного количества бемита в гиббсит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т. В., Талабер Й. Глиноземистый цемент - М.: Стройиздат, 1988. – 272 с.
2. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. – Изд-во Химия, 1967. – 223 с.

Козлова В.К. – д.т.н., профессор, E-mail: kozlova36@mail.ru, Алтайский государственный технический университет; Соколов А.М. – д.т.н., доцент, Ивановский энергетический университет; Григорьев В.Г. – докторант; Божок Е.В. – аспирант; Вольф А.В. – к.т.н., доцент, Алтайский государственный технический университет.