

Про можливість отримання пористих склокристаличних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин / Я. І. БЛИЙ, Я. І. КОЛЬЦОВА, С. В. НІКІТІН // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 138 – 146. – Библиогр.: 9 назв.

В статье приведены основные свойства глин Днепропетровской и Запорожской областей; установлена возможность использования суглинков в композиции с боем оконного стекла для получения пористых стеклокристаллических материалов строительного назначения при пониженных температурах обжига.

In this article the main properties of fusible clay of Dnipropetrovsk and Zaporizhye regions are presented; the possibility of loam use in composition with glass breakage for obtaining of building porous glass crystalline materials at low firing temperature is established.

В.В. ПЕСЧАНСКАЯ, канд.техн.наук, доц., НМетАУ, Днепропетровск,
Ю.А. ОНАСЕНКО, асп., НМетАУ, Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМЕ «АЛЮМИНАТКАЛЬЦИЕВЫЙ ЦЕМЕНТ – МИКРОКРЕМНЕЗЕМ»

В статье приведены результаты исследований процесса гидратации композиций «алюминаткальциевый цемент – микрокремнезем». С использованием рН-метрии, методов рентгенофазового анализа, ИК-спектрометрии, 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.

© В.В. Песчанская, Ю.А. Онасенко, 2012

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 (SO_3 , Na_2O , CaO , K_2O , Mg_2O , S , Al_2O_3 , Fe_2O_3), которые изменяют рН среды и характер процессов гидратообразования, и могут оказывать флокулирующее действие, ухудшая подвижность, текучесть и удобоукладываемость бетона [1 – 3, 8, 9].

Различия в химическом составе микрокремнезёмов 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 алюминаткальциевый цемент «Gorkal-70», следующего химического состава, %: Al_2O_3 – 70,72, CaO – 28, SiO_2 – 0,32, Fe_2O_3 – 0,96; микрокремнезем в виде шламовых отходов Стахановского завода ферросплавов, с удельной поверхностью 15000 $\text{см}^2/\text{г}$ и химическим составом, %: SiO_2 – 88,6, Al_2O_3 – 1,7, $\text{CaO} + \text{MgO}$ – 2,4, Fe_2O_3 – 3,2, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 1,1, C – 2,8, 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 ионометре «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.

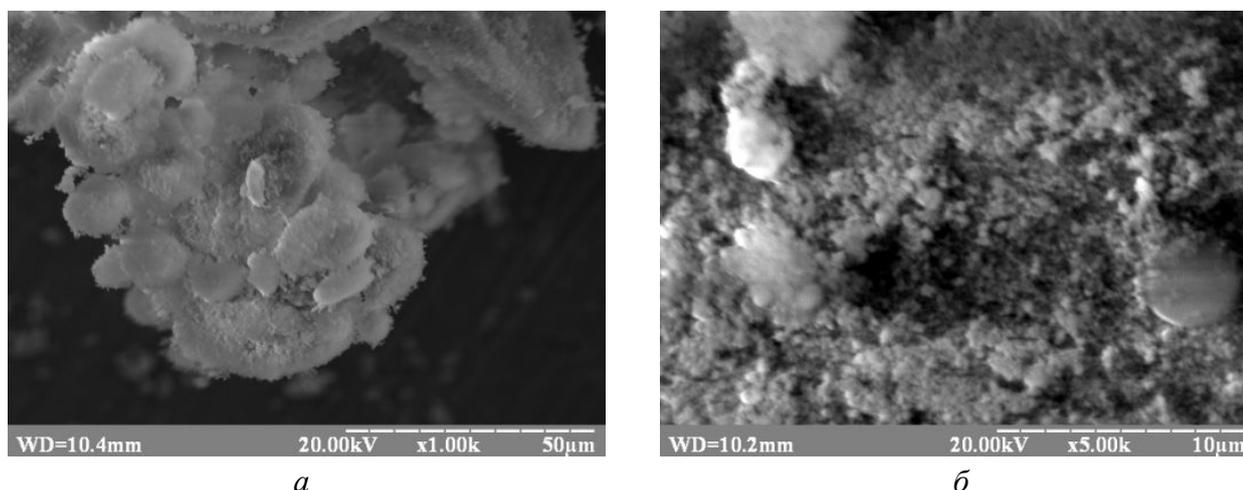


Рис. 1 – Микрокремнезем при увеличении: *a* – 1000; *б* – 5000.

На ИК-спектрограмме (рис. 2) исходного микрокремнезема полосы поглощения в области 470 – 1120 см^{-1} характерны для колебаний группы SiO_4^{4-} (рис. 2, 1), а полосы 1118 см^{-1} , 805 см^{-1} и 480 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\text{Si} - \text{O}$ аморфного кремнезема и связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

Полосы поглощения на ИК-спектрограмме цемента (рис. 2, 2) в области 500 – 870 см^{-1} соответствуют смешанным сложным комбинациям связей $\text{Al} - \text{O}$ и $\text{Ca} - \text{O}$, что характерно для смеси моно-, диалюминатов кальция и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Максимумы поглощения на частотах 880 см^{-1} , 570 см^{-1} и 784 см^{-1} отвечают колебаниям алюминия в октаэдрических координациях $[\text{AlO}_6]$ и тетраэдрических координациях в Al_2O_3 . Полосы поглощения 3435 см^{-1} и 3430 см^{-1} , 1625 см^{-1} и 1624 см^{-1} (рис. 2, 1, 2) характерны для валентных и де-

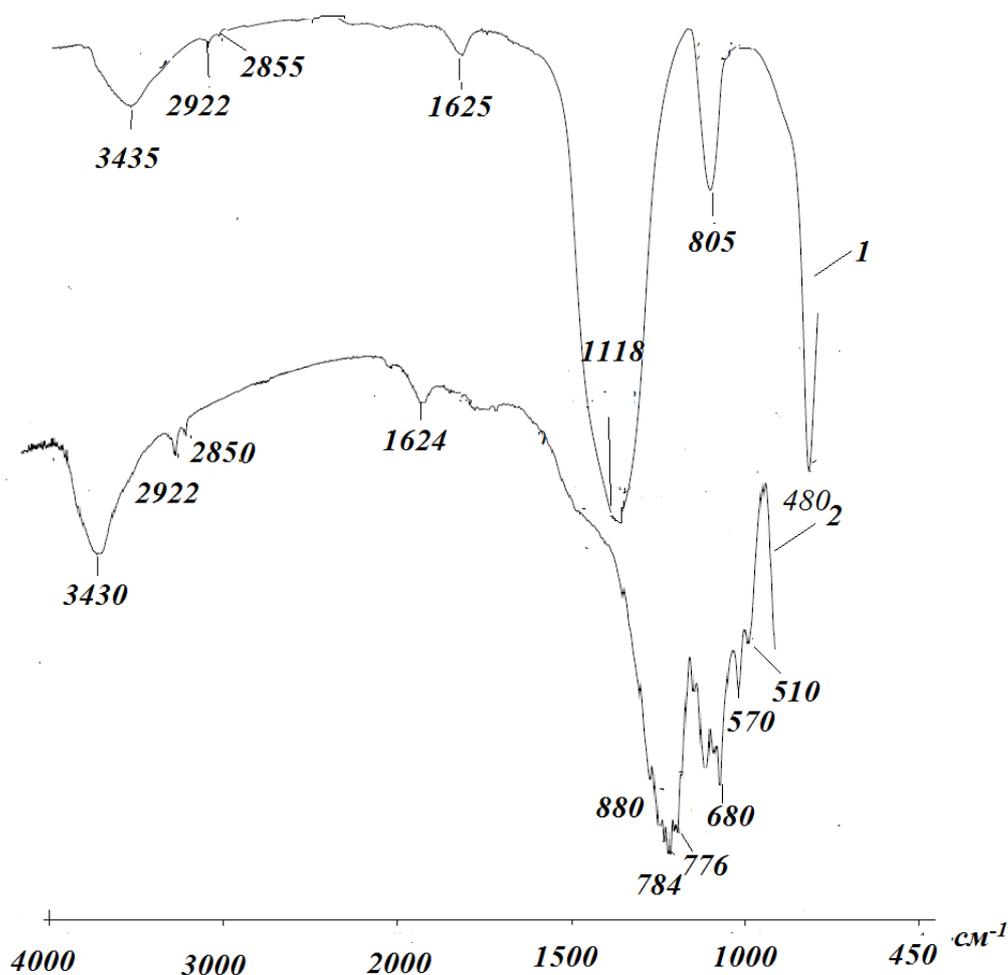
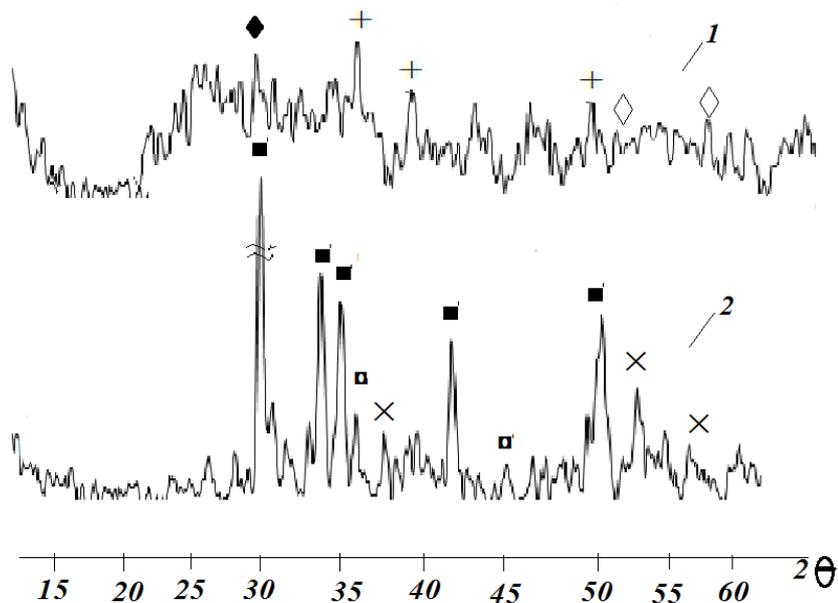


Рис. 2 – ИК-спектры: 1 – микрокремнезем; 2 – цемент.

деформационных колебаний ОН-групп и Н – О – Н, 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^{-1} и 2855 см^{-1} , которые относятся к серосодержащим и карбонильным функциональным группам.

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 α -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).



■ – CA; × – α -Al₂O₃; + – α -SiO₂; ◆ – C ■ – CA₂ ◇ – Fe₂O₃
 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, растворе-

ние примесей сопровождается увеличением рН суспензии МК с 8,22 до 8,35 в течение 24 час.

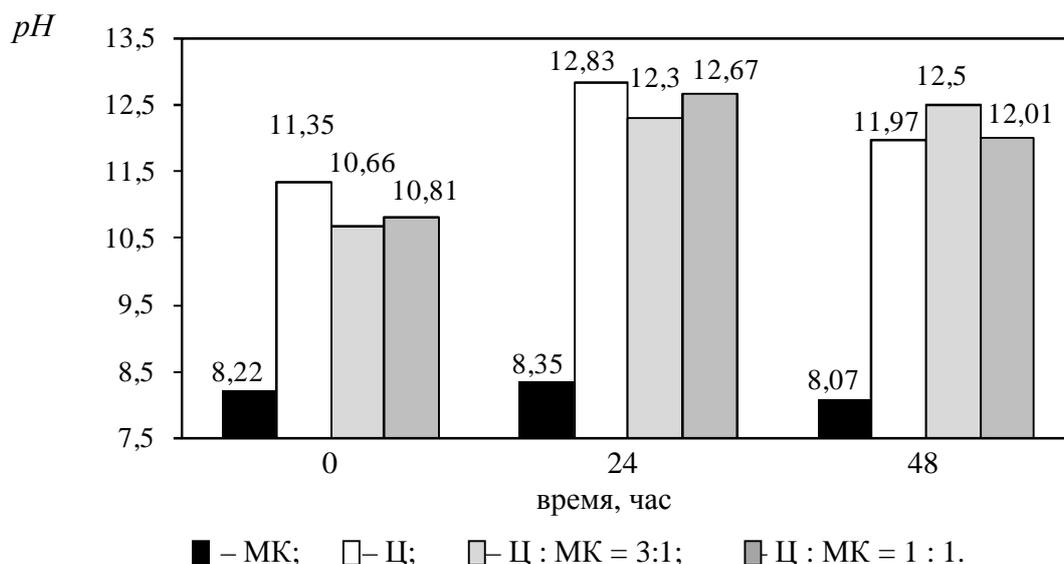


Рис. 4 – Изменение рН водных суспензий

Резкое снижение рН до 8,07 через 48 час. можно объяснить связыванием гидроксидов катионами металлов. Увеличение рН 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 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с образованием гидрат-геля (AH_3) и метастабильных кристаллогидратов. Результатом кристаллизации новообразований гидратных фаз является снижение рН до 11,97 через 48 час.

В начальный период гидратации рН композиций, содержащих микрокремнезем, отличается более низкими значениями – 10,66 и 10,81, чем суспензия цемента (рН = 11,35). Однако, через 24 часа рН суспензий резко повышается до 12,3 и 12,67 и незначительно отличается от рН цемента. Существенное увеличение рН 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 C_3AH_6 , C_2AH_8 и C_3AH_6 .

ИК-спектрограммы гидратированных материалов и их композиций ($\text{B/T} = 0,4$) 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 OH^- групп с максимумами 3435 см^{-1} (рис. 2, 1) и 3430 см^{-1} (рис. 2, 2) увеличивается и смещается в высокочастотную область 3480 см^{-1} (рис. 5, 1) и 3470 см^{-1} (рис. 5, 2). Также отмечено увеличение глубины пиков, отвечающих деформационным колебаниям молекул воды, и появление новой полосы с максимумом 1420 см^{-1} , что вероятно связано с наличием карбоксилатионов и функциональных сульфогрупп $\text{S} = \text{O}$ (рис. 5, 1, 2). В спектре микрокремнезема (рис. 5, 1) полоса с максимумом 528 см^{-1} характерна для валентных колебаний $\text{Me} - \text{O}$ и обусловлена наличием растворимых примесей в составе микрокремнезема.

В ИК-спектре гидратированного цемента (рис. 5, 2) полосы поглощения 540 см^{-1} и 780 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связей $\text{Al} - \text{O}$. В области частот $880 - 600 \text{ см}^{-1}$ 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^{-1} относится к деформационным колебаниям AlOON -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^{-1} и 1640 см^{-1} (рис. 5, 3, 4) свидетельствует об усилении водородных связей по гидроксильным группам. Аналогичные изменения отмечены и для полос в области $418 - 1430 \text{ см}^{-1}$. На спектрограмме композиции, содержащей $\text{Ц} : \text{МК} = 3 : 1$ (рис. 5, 3) уширение полосы с максимумом 780 см^{-1} и 550 см^{-1} свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии. Слаборельефная линия в области частот $700 - 600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, 3) указывает на кристаллизацию гидрокальцийалю-минатов, алюмогеля и отражает сложную картину наложения спектров новообразований кристаллогидратов и структур типа CSH и CASH . Существенным отличием ИК-спектра композиции $\text{Ц} : \text{МК} = 1 : 1$ (рис. 5, 4), является появление четких полос по-

глощения с максимумами 796 см^{-1} , 665 см^{-1} и 550 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи Al – O. Причем полоса 796 см^{-1} смещена в высокочастотную область и может рассматриваться как результат наложения полос деформационных колебаний Si – O с максимумом 805 см^{-1} (рис. 5, 1) и Al – O с максимумом 780 см^{-1} (рис. 5, 2).

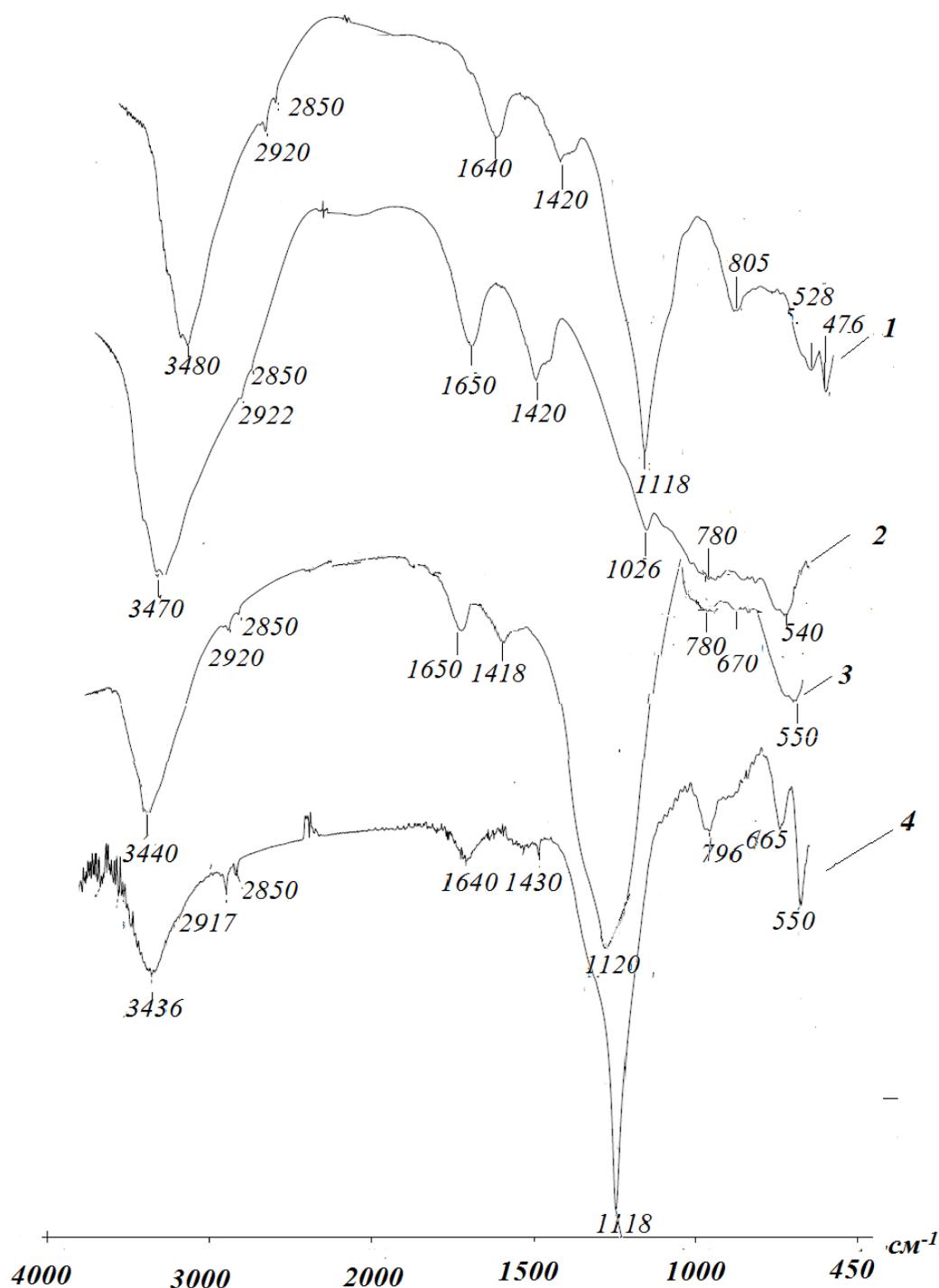
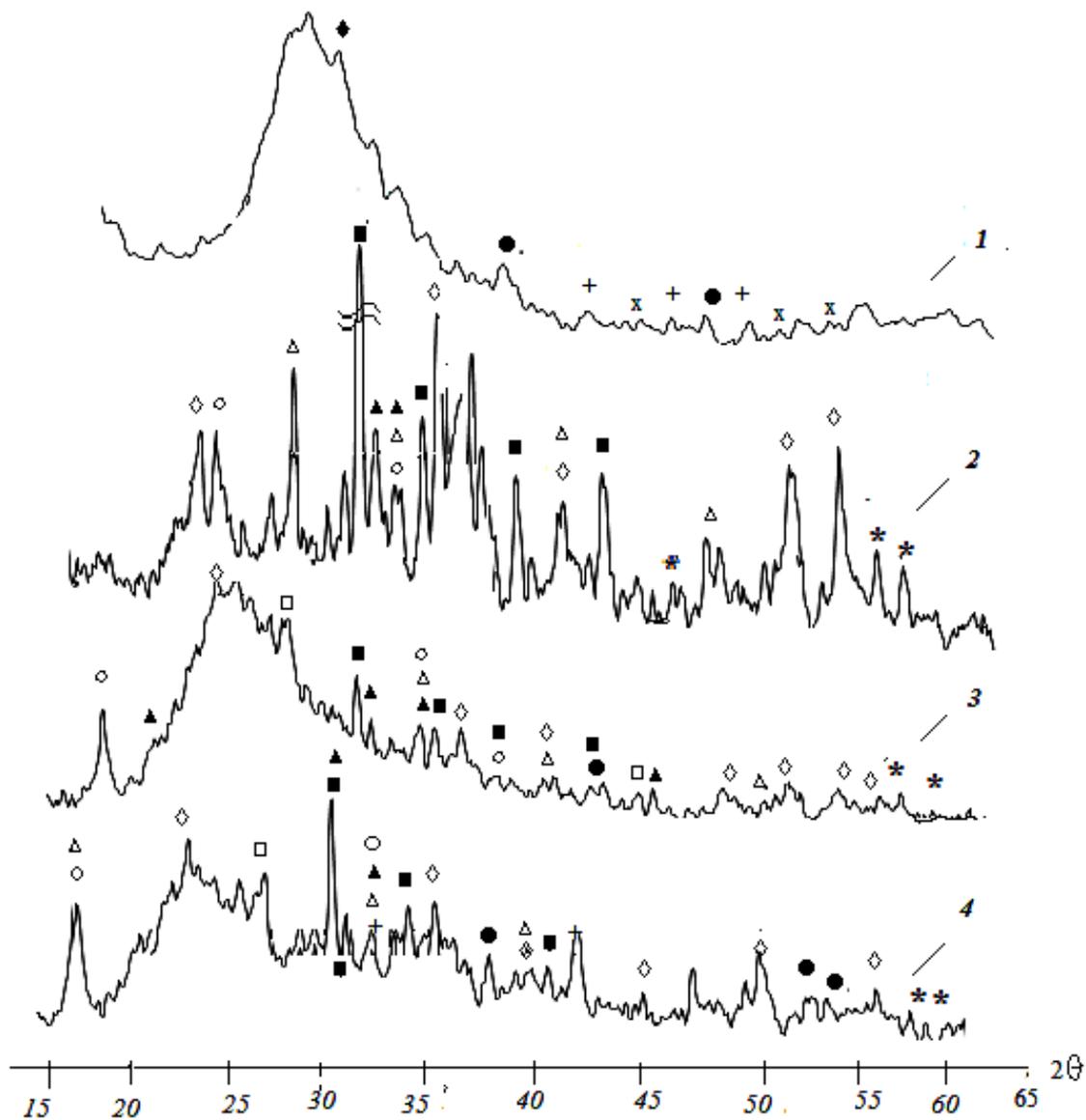


Рис. 5 – ИК-спектры гидратированных материалов: 1 – микрокремнезем (МК); 2 – цемент (Ц); 3 – Ц : МК = 3 : 1; 4 – Ц : МК = 1 : 1.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 6) в гидратированном микрокремнеземе (рис. 6, 1) помимо аморфной фазы, обнаружены пики соответствующие α -SiO₂ (d(Å) – 2,58, 2,28, 1,82), CASH (d(Å) – 2,66, 2,16), и Fe₂O₃(d(Å) – 1,82, 1,45, 1,69).



○ – CAH₁₀; Δ – C₃AH₆; ▲ – C₂AH₈; ■ – CA; □ – CSH; ● – CASH; ◇ – AH₃;
+ – α-SiO₂; × – Fe₂O₃; ◆ – углерод; * – α-Al₂O₃

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 CAH₁₀ (d(Å) – 3,29, 2,57) и C₂AH₈ (d(Å) – 2,82, 2,57) и C₃AH₆ (d(Å) – 3,16, 2,57, 1,67), а также гидроксида алюминия AH₃ в форме бемита (d(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 моноалюминатов кальция (СА).

Снижение интенсивности дифракционных пиков СА ($d(\text{Å}) - 2,39, 2,50, 2,17, 1,91$) 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 слабозакристаллизованным 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 рН 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 ($B/T = 0,4$).

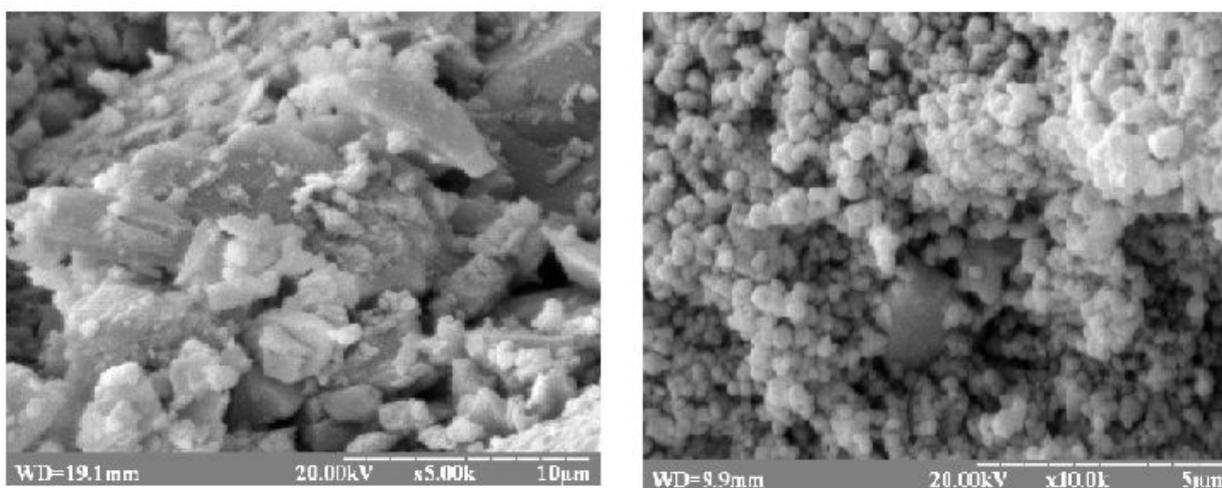


Рис. 7 – Электронно-микроскопические снимки образцов: 1 – цемент (Ц); 2 – Ц : МК = 1 : 1

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.* Аллюминаткальциевые 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 аллюминатного 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 V.* Microsilica in refractory castables. How does microsilica quality influence performance / В. 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.* Золь-гель 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. отд-ние, 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.

Поступила в редколлегию 20.10.12

УДК 666.946.6:001.8

Исследование процессов гидратации в системе «аллюминаткальциевый цемент – микрокремнезем» / В.В. Песчанская, Ю.А. Онасенко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 146 – 156. – Библиогр.: 9 назв.

У статті наведено результати досліджень процесу гідратації композицій «аллюмінаткальциевий цемент – мікрокремнезем». З використанням рН-метрії, методів рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектрометрії, растрової мікроскопії досліджено вплив кількості мікрокремнезему на змінення характеру процесу гідратації цементу. Встановлено механізм гідратації та тужавлення цементу в присутності мікрокремнезему низької якості.

In article results of research of influence of the process of hydration of composition "calcium-alumina cement – microsilica ". Has been researched the influence of amount of the microsilica on the change of character of the cement hydration process by using pH-meters, X-ray diffraction, infrared (IR) spectroscopy, raster microscopy. The mechanism of hydration and hardening of cement with microsilica low quality was established.