

УДК 666.944.017

М.А. Саницький, О.Р. Позняк, Б.В. Федунь, О.Т. Мазурак
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної технології силікатів

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ МОДИФІКОВАНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ЦЕМЕНТІВ

@ Саницький М.А., Позняк О.Р., Федунь Б.В., Мазурак О.Т., 2002

Досліджено процеси гідратації та дегідратації головних клінкерних мінералів. Встановлено, що модифікування портландцементу термоактивованим каоліном забезпечує повне зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у гідрогеленіт. Це сприяє підвищенню температури експлуатації жаростійких матеріалів та висолостійкості розчинів і бетонів на основі модифікованих багатокомпонентних цементів.

In this paper the hydration and dehydration processes of main clinker minerals were investigated. It has been established that the modification of Portland cement by thermal-active kaolin provides full binding of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hydrogelenite. It promotes increasing of the exploitation temperature of refractory materials efflorescence resistance of mortars and concretes on the based multicomponent cement.

В деяких галузях промисловості все ширше використовуються теплові агрегати, що футеруються жаростійкими матеріалами на основі портландцементів. Разом з тим високі експлуатаційні характеристики жаростійких матеріалів забезпечують глиноземні цементы. Однак дороговизна таких цементів і відсутність налагодженого їх виробництва в Україні вимагає його заміни при виробництві жаростійких матеріалів. Для одержання жаростійких матеріалів високого класу міцності, а також при виготовленні вібропресованої тротуарної плитки та будівельних розчинів часто використовують високоалітові цементы ($\text{C}_3\text{S} > 60\%$). При гідратації таких цементів утворюється до 25 % гідроксиду кальцію (відносно маси цементу), що приводить до зниження міцності жаростійких матеріалів після нагрівання та зберігання на повітрі. Слід відзначити, що тротуарна плитка на високоалітових цементах характеризується інтенсивним висолоутворенням на поверхні, що погіршує її естетичний вигляд. Для підвищення якісних характеристик жаростійких матеріалів, висолостійкості вібропресованої плитки та будівельних розчинів перспективним є модифікування портландцементу мінеральними та комплексними хімічними додатками.

Встановлено, що високим ступенем зв'язування гідроксиду кальцію характеризується термоактивований каолін, одержаний дегідратацією каоліну при 700 °С. Високореакційно-здатні продукти дегідратації каоліну з питомою поверхнею 700 м²/кг забезпечують повне зв'язування портландиту термоактивованим каоліном. Використання комплексного хімічного модифікатора поліфункційної дії дозволяє знизити водопотребу багатокомпонентного цементу та прискорити набір міцності каменю в ранні терміни тверднення.

З метою встановлення фізико-хімічних особливостей процесів гідратації та дегідратації модифікованих багатокомпонентних цементів проведено дослідження процесів гідратації та дегідратації головних клінкерних мінералів портландського (C_3S) та глиноземного (CA) цементів. Як показали дослідження фазового складу каменю на основі C_3S , через 28 діб тверднення основним кристалічним продуктом його гідратації є $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Міцність зразків

мономінерального каменю C_3S після нагрівання до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ становить 61 % від початкової міцності. Зниження міцності каменю відбувається внаслідок скорочення в об'ємі гелю гідрату двокальцієвого силікату, що приводить до виникнення внутрішніх напружень. Під час нагрівання каменю на основі C_3S до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ проходить дегідратація гідросилікатів кальцію і портландиту з утворенням $\beta\text{-}C_2S$ і CaO . Після зберігання випалених зразків на повітрі проходить їх повне руйнування внаслідок гасіння CaO вологою повітря, що супроводжується значним збільшенням об'єму. Цей процес і порушує структуру цементного каменю.

Міцність мономінерального каменю SA на 28 добу тверднення становить 50,8 МПа, а після нагрівання до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – зменшується до 56 % від початкової. Однокальцієвий алюмінат при гідратації утворює пересичений розчин, з якого викристалізуються у вигляді дрібних гексагональних пластинчастих кристалів гідроалюмінати кальцію $CaO\cdot Al_2O_3\cdot 10H_2O$ і $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O$, що мають шарувату структуру, в якій між портландитоподібними шарами $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ знаходяться аніони $[Al(OH)_4]^-$ і три молекули води. Товщина шару становить 1,07 нм.

Слід відзначити, що головний клінкерний мінерал C_3S характеризується високою міцністю як в нормальних умовах тверднення, так і після нагрівання, однак при зберіганні на повітрі внаслідок вторинної гідратації CaO спостерігається руйнування каменю. В той же час, камінь SA характеризується достатньо високою міцністю, але після нагрівання і зберігання на повітрі його міцність не зменшується.

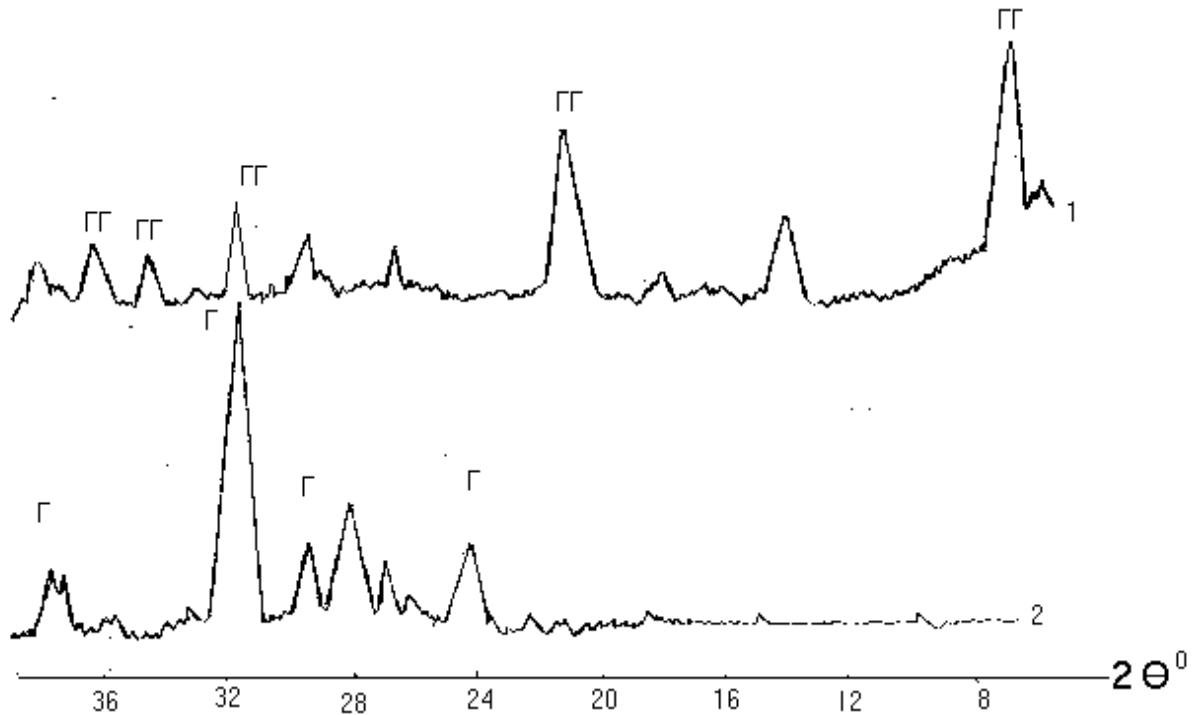
Згідно з даними рентгенофазового аналізу каменю C_3S , модифікованого термоактивним каоліном, основні кристалічні продукти гідратації представлені гідрогеленітом та незначною кількістю портландиту. Гідрогеленіт належить до гексагональної сингонії і відомий під назвою стратлінгіт і являє собою AF_m -фазу, імовірний склад його $[Ca_2Al(OH)_6][AlSiO_3(OH)_2\cdot 4H_2O]$. Між портландитоподібними шарами $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ знаходяться аніони $[AlSiO_3(OH)_2]^-$ і чотири молекули води. Товщина шару становить 1,25 нм. За будовою гідрогеленіт є кристалохімічним аналогом гідроалюмінату $CaO\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O$. За даними електронно-мікроскопічних досліджень, структура гідрогеленіту представлена дрібними гексагональними кристалами. При нагріванні гідрогеленіту до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається видалення води із його структури і утворення геленіту. Геленіт $Ca_2Al[AlSiO_7]$ за кристалічною будовою належить до силікатів з ізольованими диортогрупами і до тетрагональної сингонії.

За даними рентгенофазового аналізу (див. рисунок), гідрогеленіт представлений лініями з $d/n = 1,25; 0,418; 0,285$ нм, а геленіт – лініями з $d/n = 0,368; 0,342; 0,285$ нм. Наявність лінії з $d/n = 0,285$ нм на дифрактограмі геленіту і гідрогеленіту свідчить про спорідненість їх структури. Тому перехід гідрогеленіту в геленіт проходить без виникнення суттєвих напружень у цементному камені.

Аналіз діаграми стану трикомпонентної системи $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ показує, що температура топлення геленіту – $1590\text{ }^\circ\text{C}$, а температура евтектики продуктів дегідратації багатоконпонентного цементу $C_2AS + C_3S_2 + CS +$ рідина становить $1310\text{ }^\circ\text{C}$, що створює можливість підвищення температури експлуатації жаростійкого матеріалу.

Вивчення модифікованих багатоконпонентних цементів з використанням диференційно-термічного аналізу дозволяє встановити, що після 28 діб тверднення кількість гідратів в зразках розробленого багатоконпонентного цементу більша, ніж у звичайному портландцементі. Дослідженнями температурних деформацій цементного каменю встановлено, що структурні складові цементного каменю, які мають жорсткий кристалічний зросток, перешкоджають розвитку деформацій зсідання. Так, величина термічних деформацій

цементного каменю на основі звичайного портландцементу в 4,5 раза більша, ніж у каменю на основі багатокомпонентного цементу, що пояснюється утворенням під час гідратації цементного каменю підвищеної кількості кристалічних сполук типу гідрогеленіту.



Дифрактограми гідрогеленіту (1) і геленіту (2):
Г – геленіт; ГГ – гідрогеленіт

Наявність висолів на поверхні будівельних виробів на основі високоалітових портландцементів значною мірою визначається тим, що розчинність гідроксиду кальцію зменшується із підвищенням температури. Так, розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1,30\text{ г CaO/л}$, а при $25\text{ }^\circ\text{C}$ – $1,13\text{ г CaO/л}$, для дрібнокристалічного ж матеріалу характерні ще більш високі значення розчинності, аж до $1,5\text{ г CaO/л}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$. Тому природні коливання температури приводять до міграції гідроксиду кальцію на поверхню виробу з наступною карбонізацією. В результаті використання модифікованих багатокомпонентних цементів внаслідок зв'язування гідроксиду кальцію в гідрогеленіт, забезпечується кольтатація пор і ущільнення структури, що запобігає висолоутворенню.

Отже, використання модифікованих багатокомпонентних цементів забезпечує зменшення кількості гідроксиду кальцію за рахунок його зв'язування у гідросилікати та гідроалюмосилікати кальцію, що підвищує однорідність структури та зумовлює високі показники будівельно-технічних властивостей матеріалів на його основі.