

УДК 666.948.4(498)

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ СВЯЗКИ: СВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ

Исследуются механизмы синтеза, процессы гидратации некоторых высокоогнеупорных кальцийбарийглиноземистых цементов, обсуждается их поведение в бетонах. Исследование касается комплексных процессов отвердевания связок составов  $C_2BA_4$ ,  $CA_2-C_2BA_4$  и  $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$  после термообработки при различных температурах в течение 2 ч. Изучены химическая активность соединений и природа полученных гидратов. Изготовлены бетоны из 15 % цемента и 85 % заполнителя из табулярного глинозема. Обнаружено, что изученные цементы при определенном минеральном составе приобретают связующие свойства.

**Ключевые слова:** высокоогнеупорные глиноземистые цементы, кальцийбарийглиноземистые цементы, механизм синтеза, уровень конверсии гидратации.

**В** настоящее время единственными применяемыми глиноземистыми цементами, имеющими относительно широкий диапазон составов, являются кальцийалюминатные. Их свойства и применение базируются на кальцийалюминатном составе с соотношением  $Al_2O_3 / CaO$  в диапазоне  $1 \leq Al_2O_3 / CaO < 2,2$ . Информация о гидратации и отвердевании кальцийалюминатных цементов имеется в публикациях [1–6]. Получение огнеупорных бетонов с низким содержанием цемента, обладающих высокой огнеупорностью по сравнению с другими широко применяемыми бетонами, является очень важной задачей, решение которой — тема настоящего исследования. С учетом того что барийалюминатные цементы обладают более высокой огнеупорностью, чем кальцийалюминатные (температура плавления  $BA_6$  1915 °C [7, 8],  $BA$  1815 °C, в то время как  $CA_6$  1833 °C [7],  $CA$  1605 °C,  $CA_2$  1750 °C), оправдана частичная замена  $CaO$  на  $BaO$  в высокоглиноземистых огнеупорных цементах с высоким содержанием  $Al_2O_3$  без ухудшения прочности. В тройной системе  $CaO-BaO-Al_2O_3$  известно только тройное соединение  $C_2BA_4$ , имеющееся в кальцийбарийалюминатных цементах [7]. Комплексные изоморфные взаимосвязи показаны на рис. 1 [7, 9].

Из смеси исходных материалов были изготовлены глиноземистые соединения для получения из них огнеупорных цементов системы  $CaO-BaO-Al_2O_3$ . Подсистемная группа  $BA_6-CA_6-CA-BA$  ( $B = BaO$ ,  $C = CaO$ ,  $A = Al_2O_3$ ) была изучена в соответствии с рис. 1. Компоненты подсистем пред-

ставляют интерес с точки зрения их пирометрических свойств и взаимосвязи этих свойств с прочностью, когда термообработка, применяемая при их синтезе, осуществляется в условиях неравновесия [10]. В этой связи был исследован механизм синтеза кальций- и барийалюминатов систем  $CA_2-C_2BA_4$  и  $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$  ( $ss_{CA-BA}$  — твердые растворы  $BA$  и  $CA$ ) при различных соотношениях компонентов. Кроме того, были изучены механизмы гидратации и отвердевания [11, 12] для улучшения химического состава и структуры бетонов, изготовленных из этих типов связок, физические и прочностные свойства которых подходят для изготовления высококачественных бетонов. Можно утверждать, что существует связь между способностью синтетических глиноземистых соединений взаимодействовать с водой и их способностью приобретать механическую прочность [13, 14].

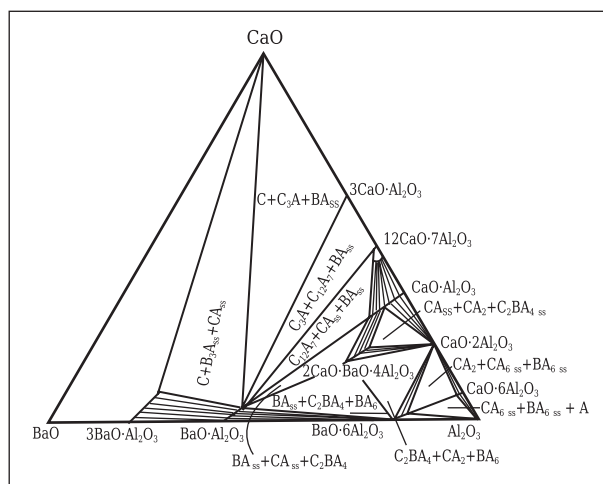


Рис. 1. Диаграмма состояния тройной системы  $CaO-BaO-Al_2O_3$

✉  
Л. Мелита  
E-mail: larisamelita@gmail.com

## УСЛОВИЯ И ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Были синтезированы цементы составов 40 %  $C_2BA_4$ , 40 %  $CA_2$ , 20 %  $ss_{CA-BA}$  и 50 %  $C_2BA_4$ , 30 %  $CA_2$ , 20 %  $ss_{CA-BA}$ , соответствующие тройному соединению  $C_2BA_4$ , а также системам  $CA_2-C_2BA_4$  и  $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$ .

В качестве исходных материалов использовали  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$  [15, 16]; все материалы имели аналитическую степень чистоты (analytical purity)\*. Смеси были гомогенизированы в изопропиловом спирте, затем профильтрованы, высушены и спрессованы под давлением  $4 \cdot 10^4$  Н (одноосное прессование). Полученные образцы спекали в электропечи при скорости нагрева 10 °С/мин и времени до достижения полного участка кривой нагрева 2 ч, а затем быстро охлаждали на воздухе и далее были подвергнуты гидратации (соотношение вода/связка 0,5) в течение 6, 12, 24, 72 и 168 ч. Гидратация была прекращена с помощью ацетона.

Для определения природы полученных цементных составляющих и их химической активности, степени гидратации и природы полученных гидратов использовали рентгеновский дифрактометр XRD 6000 (Shimadzu) с  $Cu K_\alpha$ -излучением в диапазоне  $2\theta = 10 \div 50$  град. С применением внешних стандартов по монофазным соединениям были определены составляющие глиноземистых клинкеров и их фазовый состав. Расчет количества импульсов дифракционных линий максимальной интенсивности безводных компонентов и их восстановления при гидратации определяли степень гидратации (соответствующие безводные образцы использовали при этом в качестве сравнительных).

Природу гидратов, полученных в течение первых 7 сут гидратации, исследовали в соответствии с изученными цементными составляющими. Были определены также физические и связующие характеристики (механическая прочность, плотность и сроки схватывания) бетонов из 15 % цемента и 85 % заполнителя (табулярный глинозем). Замеры осуществляли в воздухе на образцах-кубах, полученных из этих упрочненных бетонов в течение 3, 7 и 28 сут. Срок схватывания определяли на стандартном по консистенции тесте с помощью иглы Вика.

\* Видимо, по классификации химических реактивов, принятой в России, это ч. д. а — «чистый для анализа». — Примеч. переводчика.

Таблица 1. Составы синтезированных цементов

Компонент	Состав, %								
	оксидный			исходный			минеральный		
	BaO	CaO	$Al_2O_3$	$BaCO_3$	$CaCO_3$	$Al_2O_3$	$CA_2$	$C_2BA_4$	$ss_{CA-BA}$
$CA_2$	—	21,53	78,47	—	32,90	67,10	100	—	—
$C_2BA_4$	22,76	16,16	60,60	24,48	24,85	50,67	—	100	—
$ss_{CA-BA}$	10,85	29,05	60,10	11,10	41,18	47,73	—	—	100
50 % $CA_2$ , 50 % $C_2BA_4$	16,40	18,00	65,60	17,76	27,05	55,18	27,98	72,01	—

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Механизм образования минеральных составляющих глиноземистых цементов системы $BaO-CaO-Al_2O_3$

Природа полученных составляющих и их количество в синтезированной связке зависят, во-первых, от состава сырой смеси и условий термообработки [17, 18].

Оксидный и исходный составы а также расчетный минеральный состав (при равновесии) приведены в табл. 1. Кристаллические фазы, обнаруженные с помощью рентгеновской дифракции, показаны на рис. 2, 3. Количества импульсов дифракционных линий максимальной интенсивности цементов из соединений  $C_2BA_4$ ,  $CA_2-C_2BA_4$  и  $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$  приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что в цементе из соединения  $C_2BA_4$  начиная с 1200 °С образуются

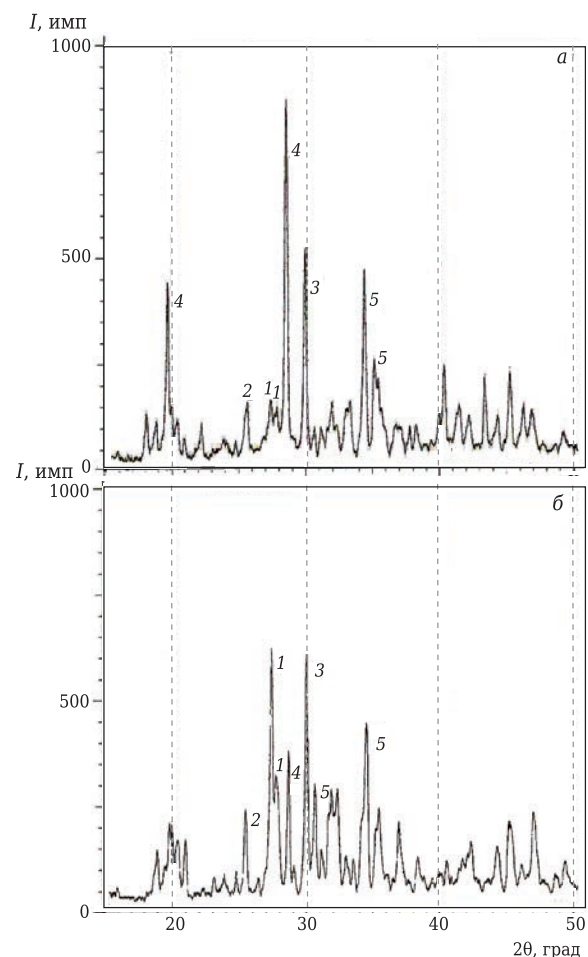
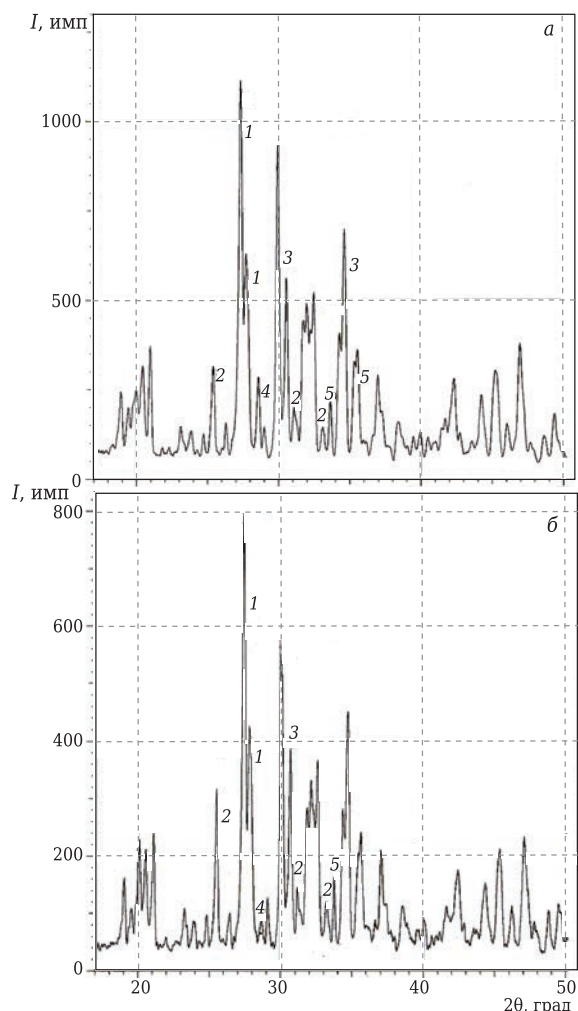


Рис. 2. Рентгенограмма образца безводного цемента составов  $C_2BA_4$  (а) и 50 %  $CA_2$  - 50 %  $C_2BA_4$  (б): 1 —  $C_2BA_4$ ; 2 —  $CA_2$ ; 3 —  $CA$ ; 4 —  $BA$ ; 5 —  $\alpha-Al_2O_3$



**Рис. 3.** Рентгенограмма образца безводного цемента составов 50 %  $C_2BA_4$ , 30 %  $CA_2$ , 20 %  $SS_{CA-BA}$  (а) и 40 %  $C_2BA_4$ , 40 %  $CA_2$ , 20 %  $SS_{CA-BA}$  (б): 1 —  $C_2BA_4$ ; 2 —  $CA_2$ ; 3 —  $SS_{CA-BA}$ ; 4 —  $BA$ ; 5 —  $\alpha-Al_2O_3$

ВА и СА. При 1300 °С и выше наблюдается образование  $CA_2$  и  $C_2BA_4$ , количество которых постепенно нарастает по мере повышения температуры, как и количество соединений  $C_2BA_4$  (ВА, СА,  $CA_2$ ). Термодинамические ( $T, P$ ) и кинетические параметры ( $t$ ) не приводят в ходе синтеза  $C_2BA_4$  к необратимой реак-

ции. При 1500 °С пик, соответствующий  $\alpha-Al_2O_3$ , исчезает.

В цементе из  $CA_2-C_2BA_4$  после термообработки при 1100–1500 °С (см. табл. 2) в течение 2 ч обнаруживаются: при 1100 °С  $C_2BA_4$ , а также ВА, СА и  $\alpha-Al_2O_3$ , при 1300 °С —  $CA_2$ . Соответствующий пик интенсифицируется с ростом температуры. То же самое наблюдается с пиком  $C_2BA_4$ , в то время как интенсивность пика  $\alpha-Al_2O_3$  снижается. Замечено значительное увеличение количества импульсов линий дифракции максимальной интенсивности, соответствующих соединениям СА и ВА при 1300 °С, в то время как при 1500 °С интенсивность пиков снижается. В диапазоне 1300–1500 °С в синтезированной смеси наблюдаются дифракционные линии максимальной интенсивности у обоих алюминатных соединений СА и ВА, что указывает на возможное образование  $C_2BA_4$  в присутствии  $CA_2$ .

Из табл. 2 видно, что в обоих составах цемента из системы  $C_2BA_4-CA_2-SS_{CA-BA}$  при 1300 °С получаются твердый раствор, два других равновесных соединения —  $CA_2$  и  $C_2BA_4$ , а также ВА и  $\alpha-Al_2O_3$ . Дифракционная линия максимальной интенсивности, соответствующая соединению  $C_2BA_4$ , растет по мере повышения температуры до 1500 °С. Видно также, что одновременно с увеличением содержания соединения  $C_2BA_4$  (от 40 до 50 %) при 1500 °С растет количество импульсов по дифракционному пику с максимальной интенсивностью, соответствующему этому соединению. Наблюдается большее содержание в смеси ВА, чем в смеси с 40 %  $C_2BA_4$ . Наблюдается также снижение пика  $CA_2$  (по мере уменьшения содержания  $CA_2$  от 40 до 30 %). Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что у составов, расположенных вблизи соединения  $C_2BA_4$ , нет равновесия, на что указывают и другие исследователи [19–21].

### Гидратация минеральных составляющих синтезированных глиноземистых цементов

Исследовали процессы гидратации и упрочнения глиноземистых соединений синтезированных цементов системы  $CaO-BaO-Al_2O_3$ , которые представляют большой интерес с точки зрения их связующих

**Таблица 2. Минеральный состав цементов, синтезированных из соединений  $C_2BA_4$ ,  $CA_2-C_2BA_4$  и  $CA_2-C_2BA_4-SS_{CA-BA}$  и термообработанных при 1100–1500 °С в течение 2 ч**

Состав	Температура синтеза, °С	Компонент, число импульсов						
		$C_2BA_4$	$CA_2$	$SS_{BA-CA}$	прочие обнаруженные компоненты			
					ВА	СА	$CA_2$	$\alpha-Al_2O_3$
$C_2BA_4$	1200	—	—	—	545	31	4	377
	1300	12	—	—	314	24	23	219
	1400	42	—	—	360	217	51	197
	1500	60	—	—	741	353	57	—
50 % $CA_2$ ,	1100	26	—	—	600	29	—	358
50 % $C_2BA_4$	1300	137	95	—	639	615	—	32
	1500	253	88	—	146	245	—	32
40 % $C_2BA_4$ , 40 % $CA_2$ ,	1300	191	116	89–433	22	—	—	26
20 % $SS_{CA-BA}$	1500	327	116	143–217	13	—	—	51
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ ,	1300	178	125	78–494	107	—	—	45
20 % $SS_{CA-BA}$	1500	437	102	206–365	91	—	—	60

свойств. Для исследования механизма гидратации изучали химическую активность минеральных составляющих и природу полученных гидросоединений. Получена информация о степени гидратации соединений, обнаруженных в изученных подсистемах, при исследовании методом рентгеновской дифракции. При исследовании гидратированных образцов в разные промежутки времени особое внимание было уделено полученным гидросоединениям, особенно алюминатным гидратам оксида бария.

В табл. 3 представлены кристаллические фазы, соответствующие составам  $C_2BA_4$ ,  $C_2BA_4-CA_2$  и тройной подсистемы  $C_2BA_4-CA_2-ss_{CA-BA}$ , которые были обнаружены в ходе исследования на рентгеновском дифрактометре, а также интенсивность линий рентгеновской дифракции, характерных для этих фаз (безводных и гидратированных).

Твердые растворы  $ss_{CA-BA}$  (см. рис. 3) демонстрируют частичный изоморфизм. В их составе имеются два соединения (two limit terms): одно содержит больше СА (обозначено  $CA_{ss1}$ , см. табл. 3), а другое содержит меньше СА, но больше ВА, чем первое соединение (обозначено  $CA_{ss2}$ , см. табл. 3). Следовательно, линии рентгеновской дифракции максимальной интенсивности исследуемых твердых растворов имеют два пика, которые соответствуют этим двум соединениям (these two terms).

В табл. 4 приведена степень гидратации компонентов синтезированных цементов. В системе  $CA_2-C_2BA_4$  после 24 ч гидратации ВА полностью гидра-

тировался. В течение того же промежутка времени другие компоненты имели такую же степень гидратации, за исключением СА, гидратация которого составила 34,3 %. Такое же поведение соединения СА описывает С. Мохмел (S. Mohmel) [22], который акцентирует внимание на том, что в системе  $CA-CA_2$  происходит более медленная гидратация СА, чем в  $CA_2$ . Медленную гидратацию СА можно объяснить только образованием на границе между негидратированным и гидратированным СА толстого слоя, менее проницаемого для водного раствора. Когда ВА полностью гидратируется, гидратация  $C_2BA_4$  заканчивается. Это можно объяснить большим количеством теплоты, выделяемой в ходе гидратации ВА (ВА в присутствии воды является высоко химически активным соединением [23, 24]). Следует учитывать, что гидратация  $C_2BA_4$  зависит от присутствия соединения ВА.

Что касается соединения  $C_2BA_4$ , то наблюдается увеличение степени его гидратации благодаря другим активным компонентам. Подтверждается утверждение о гидратации СА в смеси с другими соединениями.

При сравнении степени гидратации СА в сочетании с другими компонентами при различных температурах ( $CA_2-C_2BA_4$  и  $C_2BA_4$ ) (см. табл. 4) видно, что разница в гидратационном поведении СА зависит от применяемой температуры спекания. Следовательно, при высоких температурах в составе, в котором обнаруживается СА в качестве нерав-

Таблица 3. Линии рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью, соответствующие связкам из соединений  $C_2BA_4$ ,  $C_2BA_4-CA_2$  и  $C_2BA_4-CA_2-ss_{CA-BA}$

Состав	Температура синтеза, °C	Продолжительность гидратации, ч	Число импульсов линий рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью				
			$C_2BA_4$	$CA_2$	ВА	$ss_{CA-BA}$ ( $CA_{ss1}-CA_{ss2}$ )	СА
$C_2BA_4$	1400	0	42	51	360	–	217
		6	24	9	50	–	180
		12	8	5	22	–	171
		24	8	5	22	–	130
		72	4	0	20	–	91
		168	4	0	7	–	91
50 % $CA_2$ , 50 % $C_2BA_4$	1500	0	253	88	146	–	245
		12	98	35	16	–	209
		24	83	30	6	–	161
		72	83	28	0	–	148
		168	82	24	0	–	148
40 % $C_2BA_4$ , 40 % $CA_2$ , 20 % $ss_{CA-BA}$	1500	0	327	116	13	143–217	–
		3	179	77	0	79–132	–
		6	173	77	0	69–114	–
		24	173	67	0	66–94	–
		72	156	53	0	58–49	–
		168	140	53	0	50–37	–
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ , 20 % $ss_{CA-BA}$	1500	0	437	102	91	206–365	–
		6	194	51	6	77–116	–
		12	189	48	6	72–116	–
		24	164	39	3	66–116	–
		168	122	36	0	54–58	–
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ , 20 % $ss_{CA-BA}$	1300	0	178	125	107	78–394	–
		6	83	73	10	33–163	–
		24	78	73	9	33–150	–
		72	69	59	0	26–123	–
		168	68	49	0	26–123	–



Таблица 4. Степень гидратации компонентов синтезированных из соединений цемента  $C_2BA_4$ ,  $C_2BA_4-CA_2$  и  $C_2BA_4-CA_2-SS_{CA-BA}$

Состав синтезированной связки	Температура синтеза, °C	Число импульсов линии рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью	Продолжительность гидратации, ч	Степень гидратации, %, компонента синтезированного цемента				
				$C_2BA_4$	$CA_2$	BA	$SS_{CA-BA}$ ( $CA_{ss1}-CA_{ss2}$ )	CA
$C_2BA_4$	1400	$C_2BA_4 \rightarrow 42$	6	42,9	82,35	86,1	–	17,1
		$CA_2 \rightarrow 51$	12	80,9	90,2	93,9	–	21,2
		$BA \rightarrow 360$	24	80,9	90,2	93,9	–	40,1
		$CA \rightarrow 217$	72	90,5	100,0	94,4	–	58,1
			168	90,5	100,0	98,1	–	58,1
50 % $CA_2$ , 50 % $C_2BA_4$	1500	$CA_2 \rightarrow 88$	12	61,3	60,2	89	–	14,7
		$C_2BA_4 \rightarrow 253$	24	67,2	65,9	100	–	34,3
		$CA \rightarrow 245$	72	67,2	68,2	100	–	39,6
		$BA \rightarrow 146$	168	67,6	72,2	100	–	39,6
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ , 20 % $SS_{CA-BA}$	1300	$CA_2 \rightarrow 125$	6	53,4	41,6	90,65	57,7–58,6	–
		$C_2BA_4 \rightarrow 178$	24	56,2	42,4	91,6	59,0–61,9	–
		$CA_{ss1}-CA_{ss2} \rightarrow 78-394$	72	61,2	52,8	100,0	66,7–68,7	–
		$BA \rightarrow 107$	168	61,8	60,8	100,0	66,7–68,7	–
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ , 20 % $SS_{CA-BA}$	1500	$CA_2 \rightarrow 102$	6	55,6	50,0	93,4	62,6–68,2	–
		$C_2BA_4 \rightarrow 437$	24	56,8	52,9	93,4	65,0–68,2	–
		$CA_{ss1}-CA_{ss2} \rightarrow 206-365$	72	62,5	61,8	96,7	68,0–68,2	–
		$BA \rightarrow 91$	168	72,1	64,7	100,0	73,8–84,1	–
40 % $C_2BA_4$ , 40 % $CA_2$ , 20 % $SS_{CA-BA}$	1500	$CA_2 \rightarrow 116$	3	45,3	33,6	100	44,8–39,2	–
		$C_2BA_4 \rightarrow 327$	6	47,1	34,5	100	51,7–47,5	–
		$CA_{ss1}-CA_{ss2} \rightarrow 143-217$	24	47,1	42,2	100	53,8–56,7	–
		$BA \rightarrow 13$	72	52,3	53,3	100	59,4–77,4	–
			168	57,2	55,2	100	65,0–82,9	–

новесного продукта из-за механизма образования  $C_2BA_4$  ( $CA_2 + CA + BA \rightleftharpoons C_2BA_4$ ), он может быть более уплотненным, чем  $CA_2$ . То есть химическая активность SA меньше, чем у  $CA_2$ .

В течение 3 сут наблюдается постоянное увеличение степени гидратации всех компонентов состава 50 %  $C_2BA_4$ , 30 %  $CA_2$ , 20 %  $SS_{CA-BA}$ , термообработанного при 1300 °C, причем BA полностью гидратируется. По истечении этого промежутка времени степень гидратации  $C_2BA_4$  и соединений  $SS_{CA-BA}$  не меняется. Таким образом, можно утверждать, что гидратация зависит от присутствия в системе BA и выделенной в ходе гидратации теплоты [23, 24]. Даже через 7 сут наблюдается повышенный уровень гидратации  $CA_2$ , что не зависит от других соединений системы. Даже по истечении 6 ч и даже после 24 ч степень гидратации  $CA_2$  заметно ниже, чем у остальных компонентов синтезированной связки. В том же самом составе, термообработан-

ном при 1500 °C, наблюдается высокая степень гидратации всех соединений при более короткой продолжительности гидратации (6 ч). Это следствие теплоты гидратации, генерируемой соединением BA, степень гидратации которого составляет 93,4 %. При полной гидратации BA остальные компоненты гидратируются медленно, особенно  $CA_2$ .

В составе 40 %  $C_2BA_4$ , 40 %  $CA_2$ , 20 %  $SS_{CA-BA}$ , термообработанном при 1500 °C (см. табл. 4), гидратация  $C_2BA_4$ ,  $SS_{CA-BA}$  и  $CA_2$  сначала зависит от присутствия BA, но в меньшей степени, так как его количество меньше, чем в составе 50 %  $C_2BA_4$ , 30 %  $CA_2$ , 20 %  $SS_{CA-BA}$ . Во всех соединениях, содержащих  $SS_{CA-BA}$ , степень гидратации  $C_2BA_4$  и  $CA_2$  почти одинакова — от коротких промежутков времени до 1 сут.

Экспериментальные данные, полученные с помощью метода рентгеновской дифракции по вопросу получения гидроалюминатов бария, представлены в табл. 5. Через 7 сут гидратации

Таблица 5. Обнаруженные гидроалюминаты оксида бария после гидратации исследуемых составов цемента

Состав	Температура синтеза, °C	Число импульсов линии рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью		
		$BAH_4$	$\alpha-Ba(OH)_2$	$B_2AH_5$
$C_2BA_4$	1400	24	12	13
50 % $CA_2$ , 50 % $C_2BA_4$	1500	41	4	12
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ , 20 % $SS_{CA-BA}$	1300	61	6	9
50 % $C_2BA_4$ , 30 % $CA_2$ , 20 % $SS_{CA-BA}$	1500	66	5	8
40 % $C_2BA_4$ , 40 % $CA_2$ , 20 % $SS_{CA-BA}$	1500	60	11	14

основным гидратированным кристаллическим соединением стало соединение  $\text{BAH}_4$ . Его характерные отличия: возможная трансформация менее основных гидроалюминатов в более основные гидроалюминаты в результате присутствия  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и образования  $\text{B}_2\text{AH}_5$ . На это указывают и другие исследователи [25].

### Взаимосвязь между составами исследованных цементов и свойствами полученных бетонов

Исходя из полученных составов цементов можно прогнозировать их связующие свойства в зависимости от условий их синтеза, а также механизма реакций гидратации [26]. Особое внимание при исследовании было уделено физико-механическим свойствам бетонов, изготовленных из этих цементов.

Характеристики бетонов, изготовленных из 15 % цемента и 85 % заполнителя, приведены в табл. 6, отношение вода / цемент составляет 0,5. Химический состав заполнителя, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,50,  $\text{SiO}_2$  0,04,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,02,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,30,  $\text{CaO}$  0,05. Зерновой состав заполнителя, мас. %: фракции мельче 0,212 12, 0,212–0,60 13, 0,60–0,85 3, 0,85–1,68 24, 1,68–3,35 48.

Из табл. 6 видно, что оба состава цемента (из  $\text{C}_2\text{BA}_4$ , термообработанного при 1400 °С в течение 2 ч, и из 50 %  $\text{CA}_2$  – 50 %  $\text{C}_2\text{BA}_4$ , термообработанного при 1500 °С в течение 2 ч) обладают почти одинаковыми показателями плотности и механической прочности. Хотя эти составы различаются компонентами, полученные после термообработки, одинаковы; разница только в их количестве (см. табл. 3). Через 7 и 28 сут у состава  $\text{C}_2\text{BA}_4$  наблюдался немного более высокий предел прочности при сжатии, чем у состава 50 %  $\text{CA}_2$  – 50 %  $\text{C}_2\text{BA}_4$  (см. табл. 3 и 6). Неравновесная термообработка первого состава цемента (в течение 2 ч при 1400 °С) позволяет получить химически активные соединения в ущерб менее химически активному соединению  $\text{C}_2\text{BA}_4$ . Во втором составе благодаря термообработке возможно образование большого количества  $\text{C}_2\text{BA}_4$  при высокой температуре (1500 °С).

Из табл. 6 видно, что в составах  $\text{C}_2\text{BA}_4$ – $\text{CA}_2$ – $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$  не наблюдается существенных различий между кажущейся плотностью отвердевших в течение 7 сут бетонных образцов и синтезированных составов, термообработанных при такой же температуре (1500 °С, составы 4 и 5). Выделен состав 3, термообработанный при 1300 °С, с более высокой плотностью, чем у состава, синтезированного при 1500 °С.

В составах 3 и 4 важную роль в формировании свойств связки играет температура синтеза, так как она заметно влияет на минеральный состав цемента. Так, при повышении температуры синтеза от 1300 до 1500 °С расход соединений  $\text{CA}_2$  и  $\text{BA}$  при реакции образования  $\text{C}_2\text{BA}_4$  положительно влияет на свойства связки. Количество соеди-

Таблица 6. Физические и связующие характеристики бетонов, полученных с использованием исследуемых цементов

Номер состава	Состав (температура синтеза, °С)	Минеральные составляющие	Первоначальный срок схватывания	Окончательный срок схватывания	Срок схватывания	Предел прочности при сжатии, МПа, через			Кажущаяся плотность, кг/м³
						3 сут	7 сут	28 сут	
1	$\text{C}_2\text{BA}_4$ (1400)	$\text{C}_2\text{BA}_4$ , $\text{CA}_2$ , $\text{BA}$ , $\text{CA}$	48 мин	5 ч 28 мин	4 ч 40 мин	6,13	8,3	11,3	2462
2	50 % $\text{CA}_2$ , 50 % $\text{C}_2\text{BA}_4$ (1500)	$\text{CA}_2$ , $\text{C}_2\text{BA}_4$ , $\text{BA}$ , $\text{CA}$	1 ч 5 мин	3 ч 15 мин	2 ч 10 мин	6,24	7,7	10,8	2143
3	50 % $\text{C}_2\text{BA}_4$ , 30 % $\text{CA}_2$ , 20 % $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ (1300)	$\text{CA}_2$ , $\text{C}_2\text{BA}_4$ , $\text{BA}$ , $\text{CA}_{\text{ss1}}$ , $\text{CA}_{\text{ss2}}$	1 ч 22 мин	8 ч 22 мин	7 ч	7,2	10,9	14,3	2500
4	50 % $\text{C}_2\text{BA}_4$ , 30 % $\text{CA}_2$ , 20 % $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ (1500)	$\text{CA}_2$ , $\text{C}_2\text{BA}_4$ , $\text{BA}$ , $\text{CA}_{\text{ss1}}$ , $\text{CA}_{\text{ss2}}$	2 ч	8 ч 30 мин	6 ч 30 мин	11,04	18,44	20,1	2463
5	40 % $\text{C}_2\text{BA}_4$ , 40 % $\text{CA}_2$ , 20 % $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ (1500)	$\text{CA}_2$ , $\text{C}_2\text{BA}_4$ , $\text{BA}$ , $\text{CA}_{\text{ss1}}$ , $\text{CA}_{\text{ss2}}$	37 мин	1 ч	23 мин	12,7	20,1	23,8	2472

нений  $CA_2$  и  $BA$  в составе 3 (1300 °C) больше, чем в составе 4 (1500 °C, см. табл. 3). Вероятно, это объясняется более высокой химической активностью этих соединений (см. табл. 4). Соединение  $BA$  почти полностью гидратируется всего лишь через 6 ч хранения. У соединения  $CA_2$  через 6 ч наблюдается степень гидратации 53,4 %. Эти соединения вызывают в системе напряжения в результате выделения теплоты гидратации.

Если в тех же системах поддерживать постоянную температуру и менять только состав (40 %  $C_2BA_4$ , 40 %  $CA_2$ , 20 %  $ss_{CA-BA}$ ), можно получить более высокие показатели механической прочности. Следует отметить, что механическая прочность составов 3–5 возрастает по мере уменьшения количества  $BA$  (см. табл. 3, 4 и 6). В составах 1 и 2 не наблюдается различий в сроке схватывания при повышении температуры синтеза, что наблюдается у состава 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

### Библиографический список

1. **Bensted, J.** / Zement-Kalk-Gips. — 1993. — Vol. 46, № 9. — P. 560–566.
2. **Buttler F. G., Taylor H. F. W.** / J. Chem. Soc. — 1958. — P. 2103–2110.
3. **Scrivener K. L., Taylor H. F. W.** Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement. In Calcium Aluminate Cements (Mangabhai RJ (ed.)), Chapman and Hall, London, UK, 1990. — P. 41–51.
4. **Guirado F., Galí S., Chinchón J. S.** / Cem. & Concr. Res. — 1998. — Vol. 28. — P. 381–390.
5. **Perez M., Vazquez T., Trivino F.** / Cem & Concr. Res. — 1983. — Vol. 13. — P. 759–770.
6. **Klaus S. R., Neubauer J., Goetz-Neunhoffer F.** / Cem. & Concr. Res. — 2013. — Vol. 43. — P. 62–69.
7. **Teoreanu I.** Fundamentals of inorganic binder technology (in Romanian) (Ed. Didactica si Pedagogica RA, Bucharest), 1993.
8. **Segal E., Fătu D.** Introduction to the non-isothermal kinetics (Academiei Publishing House, Bucharest), 1983.
9. **Teoreanu I., Ciocea N.** Binders, masses and concrete refractory (in Romanian) (Ed. Tehnica, Bucharest), 1977.
10. **Amareanu M.** Hydration and hardening of some untraditional aluminous binders. Kinetic studies (PhD Thesis, University POLITEHNICA of Bucharest), 2006.
11. **Smith A., Chotard T., Gimet-Breart N., Fargeot D.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 12. — P. 1947–1958.
12. **Tsakiridis P. E., Samouhos M., Peppas A., Katsiotis N. S., Velissariou D., Katsiotis M. S., Beazi M.** / Constr. and Build Materials. 2016. — Vol. 126. — P. 673–681.
13. **Soro J., Smith A., Gault C.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 2/3. — P. 1469–1474.
14. **Chotard T., Rotureau D., Smith A.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 16. — P. 3523–3531.
15. **El Hafiane Y., Smith A., Chartier T., Abouliatim Y., Nibou L., Bonnet J. P.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 10. — P. 2103–2111.
16. **El Hafiane Y., Smith A., Bonnet J. P., Tanouti B.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 1143–1147.
17. **Guirado F., Galí S., Chinchón S.** / Cem. & Concr. Res. — 2000. — Vol. 30, № 7. — P. 1023–1029.
18. **Ufimtsev V. M., Gulyaev A., Kamenskikh V. A.** / Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 35–38.
19. **Collepari M., Monosi S., Piccioli P.** / Cem. & Concr. Res. — 1995. — Vol. 25, № 5. — P. 961–968.
20. **Le-Bihan T., Georgin J. F., Michel M., Ambroise J., Morestin F.** / Cem. & Concr. Res. — 2012. — Vol. 42, № 8. — P. 1055–1065.
21. **Ciocea N.** Refractory cements (PhD thesis, Polytechnic Institute of Bucharest), 1976.
22. **Mohmel S., Geßner W., Muller D.** The behaviour of  $CA/CA_2$  cements during hydration and thermal treatment, paper presented at UNITECR 97, New Orleans, Louisiana USA, 1997.
23. **Teoreanu I., Folea A., Amareanu M.** / Rev. Materiale de constructii. — 1998. — № 1. — P. 47–51.
24. **Teoreanu I., Amareanu M., Folea A.** Kinetics approaches to the hidration of highly refractory calcium barium cements, paper presented at The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton Conference Centre, UK, 1999.
25. **Carlson E. T., Berman H. A.** / J. Res. Nat. Bureau of Standard. — 1960. — Vol. 64, № 4. — P. 333–341.
26. **Kırca Ö., Özgür Y. I., Tokyay M.** / Cement & Concrete Composites. — 2013. — Vol. 35. — P. 163–170. ■

Получено 14.12.17

© М. Амареану, Л. Мелита, 2018 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнезит»)