

Д. т. н. Ю. Р. Кривобородов¹, д. т. н. С. В. Самченко²,
д. т. н. Т. В. Кузнецова¹ (✉)

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1].017:620.186

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Рассмотрено влияние добавок органических и неорганических веществ к алюминатам кальция на процессы гидратации и формирование структуры цементного камня при нормальных и повышенных температурах. Приведены результаты исследований фазовых превращений затвердевших образцов алюминатов кальция при их нагревании в интервале 20–900 °С. Описаны механизм структурных изменений и причины снижения прочности затвердевшего цементного камня при воздействии высоких температур.

Ключевые слова: алюминаты кальция, твердение, огнеупорный бетон, модифицирующие добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Неформованные огнеупоры широко применяются при строительстве тепловых агрегатов на предприятиях разных отраслей промышленности [1]. Их применение позволяет решать задачи комплексной механизации производства работ по возведению сложных конфигураций тепловых установок, ускоряя сроки их строительства в сравнении со штучными огнеупорами. Для приготовления жаростойких бетонов используют различные вяжущие материалы, специальные добавки, улучшающие огнеупорные свойства, и заполнители, стойкие к воздействию высоких температур [2, 3]. Особый интерес представляют вяжущие материалы на основе алюминатов кальция. Алюминатные цементы обладают высокими скоростью набора прочности и огнеупорностью и при введении в бетоны и растворы обеспечивают им быстрое твердение, стойкость в агрессивных средах и высокую огнеупорность [3–7]. Алюминатные цементы получают как полным расплавлением сырьевой смеси с последующей ее кристаллизацией, так и методом спекания [3, 8–10]. В настоящее время к техногенным промышленным отходам, содержащим оксид алюминия, проявляется повышенный интерес, поскольку их использование позволяет получать алюминатные цементы [11–15].

Однако использование огнеупорных бетонов сопряжено с определенными трудностями. Футеровка тепловых агрегатов подвержена со-

вместному воздействию высоких температур, тепловых ударов, агрессивных сред, истиранию и химическому взаимодействию футеровочного материала с реакционной средой, в которой происходит синтез основного продукта. Влажный бетон под воздействием высокой температуры изменяет свои физико-механические свойства. В различных диапазонах температур в бетоне протекают разные физико-химические процессы, значительно влияющие на тепло- и массоперенос в бетоне, его прочностные характеристики. Знание этих процессов позволяет разработать режимы сушки и первого нагрева бетона, повысить его долговечность и сократить сроки ввода тепловых агрегатов в эксплуатацию. Изучению режимов сушки и первого нагрева, выявлению причин снижения прочности бетона и его разрушения посвящены работы К. Д. Некрасова с учениками и многих других исследователей [16]. Улучшение технических свойств существующих огнеупорных бетонов по-прежнему является актуальной задачей в связи с применением различных добавок, влияющих на гидратацию и твердение алюминатных цементов [17–19].

Цель настоящей работы — изучение возможности совершенствования свойств высокоглиноземистого цемента и бетона на его основе путем использования химических и пластифицирующих материалов при их производстве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были использованы моноалюминат кальция (CaAl_2O_4) и диалюминат кальция ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7$), поскольку высокие технические свойства алюминатных цементов обеспечиваются



Т. В. Кузнецова
E-mail: tkouzn@mail.ru

этими минералами, а их основной фазой является Al_2O_3 [20]. Состав технических алюминатов кальция приведен в табл. 1. В качестве химических и пластифицирующих материалов использовали поверхностно-активные вещества: суперпластификатор С-3 и сульфосалициловую кислоту (ССК). Добавки вводили с водой затворения в количестве 1,3 и 1,8 % соответственно от массы цемента. Суперпластификатор С-3 — добавка в бетон, изготавливается путем многоступенчатого синтеза соединений целлюлозы. Суперпластификатор содержит сульфированные поликонденсаты (до 82–84 %) и натриевый сульфат (8–10 %). Использование С-3 позволяет достичь заданной степени удобоукладываемости цементного теста при более низком В/Ц. Соответственно, при нагревании цементного камня можно ожидать снижения степени его деградации. ССК представляет собой белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы без запаха, легко растворима в воде и этиловом спирте, нерастворима в бензоле и хлороформе, светочувствительна. Эмпирическая формула $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$, в основе структуры лежит бензольное кольцо [22]. ССК может изменить pH среды гидратации и, соответственно, характер деструктивных процессов.

Из технических алюминатов кальция, а также алюминатов кальция с добавками готовили цементное тесто с В/Ц, равным его нормальной густоте, и изготавливали образцы, которые в течение 1 сут хранили в воздушно-влажных условиях. После извлечения из форм их помещали в воду с температурой $(20 \pm 2)^\circ C$ до заданного срока испытаний. После 3-сут твердения образцы термообработывали при 150, 400, 600 и $900^\circ C$, а затем испытывали на предел прочности при сжатии. Процессы, протекающие в образцах, изучали с применением рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. РФА проводили на дифрактометре с $Cu K_\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), идентификацию минералов — по данным картотеки JCPDS (Всемирный банк данных порошковой дифрактометрии). ДТА проводили с помощью дериватографа модели Q-1500D венгерской фирмы MOM при скорости нагрева образцов до $1000^\circ C$ $10^\circ C/\text{мин}$.

Таблица 1. Химический состав исходных технических алюминатов

Материал	Содержание, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	$\Delta m_{\text{прк}}$
CaAl ₂ O ₄	2,42	64,06	0,09	33,20	0,34	0,14
CaAl ₄ O ₇	2,10	74,85	0,09	23,41	0,30	0,11

Таблица 2. Результаты испытаний алюминатных образцов

Образец	Удельная поверхность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа, образцов				
		после 3-сут твердения в воде	после термообработки при температуре, $^\circ C$			
			150	400	600	900
CaAl ₂ O ₄	270	80,0	100,6	85,6	71,8	61,5
CaAl ₄ O ₇	400	77,5	152,2	130,31	123,0	96,0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После твердения и термообработки образцы технических алюминатов кальция без добавки испытывали на предел прочности при сжатии (табл. 2). Испытания показали, что прочность цементного камня после термообработки при $150^\circ C$ значительно повышается. Это связано с увеличением степени гидратации цемента, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа и РФА. Гидратированные образцы алюминатов кальция после термообработки при $150^\circ C$ имеют повышенное количество связанной гидратной воды; количество выделившейся воды показано на рис. 1. В образ-

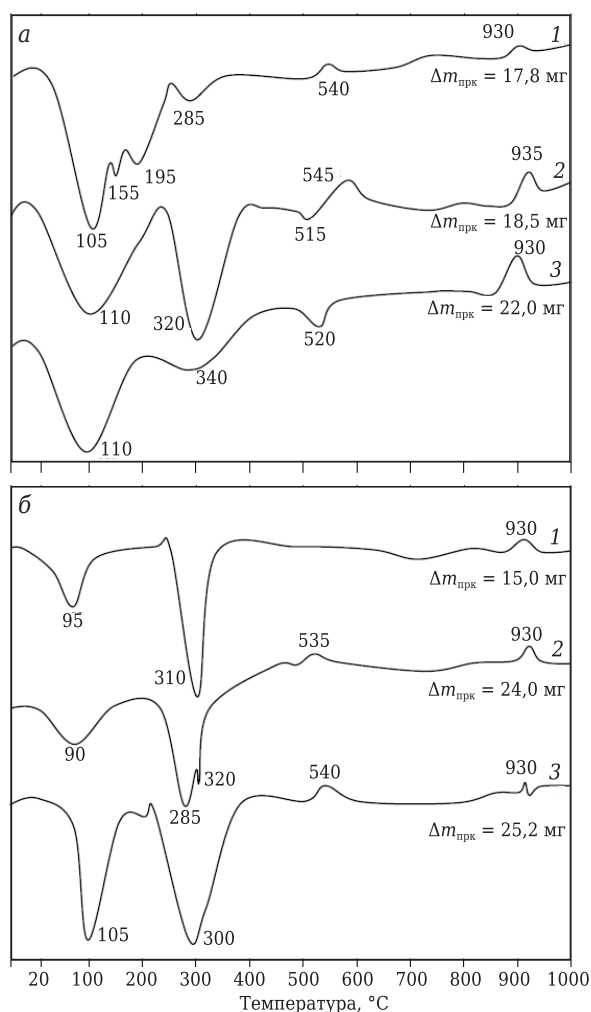


Рис. 1. ДТА-кривые гидратированных моно- (а) и диалюмината кальция (б): 1 — после гидратации в течение 3 сут; 2 — после термообработки при $150^\circ C$; 3 — с добавкой С-3 после термообработки при $150^\circ C$

цах CaAl_2O_4 количество связанной воды ($\Delta m_{\text{прк}}$) увеличивается на 23,6 %, в образцах CaAl_4O_7 на 68 %; такое повышенное количество воды при дегидратации этих образцов обусловлено образованием дополнительного количества $\text{Al}(\text{OH})_3$.

По данным РФА интенсивность основной дифракционной линии CaAl_2O_4 с $d = 0,296$ нм у образцов после твердения в воде равна 900 имп/с. При нагревании образцов до 150 °С интенсивность линии снижается до 580 имп/с, т. е. степень гидратации цемента увеличивается в 2,8 раза, или на 70 % (рис. 2, а). У образцов CaAl_4O_7 интенсивность основной дифракционной линии с $d = 0,2599$ нм снижается от 780 имп/с после твердения в воде до 490 имп/с после нагревания до 150 °С (рис. 2, б).

По результатам РФА и ДТА механизм структурных изменений гидратированного цемента при воздействии повышенных температур можно представить следующим образом. При гидратации CaAl_2O_4 при 20 °С образуются гексагональные гидроалюминаты кальция $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ (ступенчатая дегидратация при 155 и 285 °С) и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{13}$ (ступенчатая гидратация в интервалах 70–100, 150–200 и 250–320 °С). При 150 °С происходит дополнительная гидратация CaAl_2O_4 и одновременно перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$ с выделением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Увеличивающаяся степень гидратации цемента способствует уплотнению цементного камня и уменьшению его пористости (табл. 3). При дальнейшей термообработке затвердевшего камня до 400 °С происходят разложение $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$ (эндотермический эффект удаления из гидрата 4,5 молекулы воды), обезвоживание $\text{Al}(\text{OH})_3$. В составе цементного камня появляются бёмит $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и алюминат кальция состава C_{12}A_7 как вторичный продукт взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{AlO}(\text{OH})$. В этот период из цементного камня удаляется значительное количество кристаллизационной воды. Согласно ДТА, $\Delta m_{\text{прк}}$ при 150–400 °С составляет более 50 % общего количества кристаллизационной воды. Пористость цементного камня достигает 48 %, и, соответственно, более чем

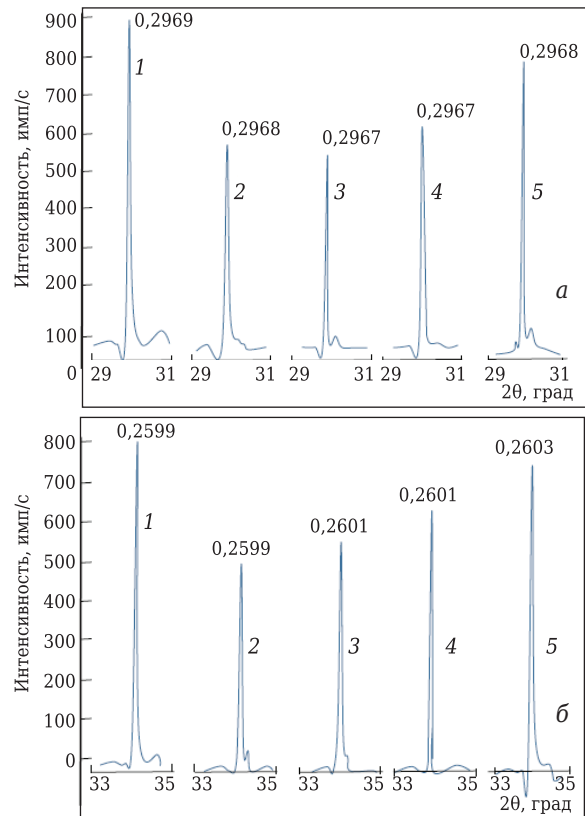


Рис. 2. Участки рентгенограмм гидратированных моно- (а) и диалюмината кальция (б): 1 — твердение в нормальных условиях в течение 3 сут; 2 — после термообработки при 150 °С; 3 — то же при 400 °С; 4 — то же при 600 °С; 5 — то же при 900 °С

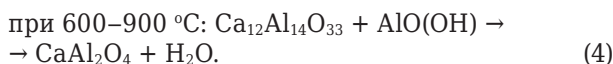
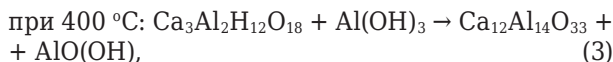
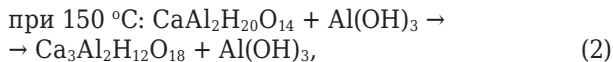
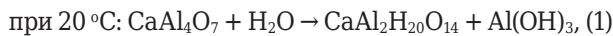
на 20 % снижается его прочность. Дальнейшее повышение температуры обуславливает ускорение образования $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Одновременно в результате взаимодействия этого соединения с бёмитом образуется CaAl_2O_4 ; происходит уплотнение образца вследствие развивающегося процесса спекания материала, которому способствует наличие паров воды, выделяющихся при дегидратации бёмита. При 900 °С количество $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CaAl_2O_4 в образцах почти в 1,4 раза больше, чем в образцах, термообработанных при 600 °С.

Аналогичные результаты были получены при исследовании образцов диалюмината кальция. Процесс изменения фазового состава цементно-

Таблица 3. Пористость образцов алюминатов кальция

Материал	Общая пористость, %, образцов				
	после 3-сут твердения в воде	после термообработки при температуре, °С			
		150	400	600	900
CaAl ₂ O ₄ :					
без добавки	28,0	24,0	48,0	51,0	46,0
с добавкой С-3	14,6	12,3	24,2	26,0	24,1
с добавкой ССК	13,4	11,8	23,5	24,5	23,3
CaAl ₄ O ₇ :					
без добавки	27,5	23,0	30,0	42,0	28,0
с добавкой С-3	13,3	11,6	15,4	20,9	14,2
с добавкой ССК	12,6	10,8	13,9	18,9	12,8

го камня при 20–900 °С происходит следующим образом:



Сравнение реакций гидратации цементов CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 показывает, что первоначально продукты взаимодействия с водой не различаются по составу. В обоих случаях образуются в основном $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{13}$ и $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$. Повышение температуры до 150 °С сопровождается перекристаллизацией гексагонального $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ в кубическую форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$ с выделением дополнительного количества $\text{Al}(\text{OH})_3$. Образование большого количества гидрата глинозема способствует уплотнению образца и увеличению контакта между образовавшимися продуктами гидратации цементного камня. Значительное количество $\text{Al}(\text{OH})_3$ компенсирует отрицательное влияние перекристаллизационных процессов на структуру цементного камня, обуславливающих повышение его пористости. В процессе термообработки гидратированного CaAl_4O_7 пористость его равна 30 %, в то время как при нагревании затвердевшего CaAl_2O_4 в этих же условиях она достигает 48 %. В результате перекристаллиза-

ционных процессов прочность цементного камня диалюмината кальция снижается, но в меньшей степени, чем у моноалюмината кальция. В целом можно отметить, что снижение прочности цементного камня как из моноалюмината кальция, так и из диалюмината кальция в процессе первого нагрева связано с дегидратацией гидроалюминатов кальция при 400–600 °С и потерей физически связанной воды. Отсюда следует вывод: чтобы уменьшить сброс прочности цементного камня, необходимо снизить количество испаряющейся воды и замедлить перекристаллизационные процессы. С этой целью при дальнейших исследованиях в цементы CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 вводили С-3 и ССК. Результаты показали (рис. 3), что добавки С-3 и ССК значительно увеличивают прочность цементного камня при твердении в нормальных условиях и сохраняют повышенную прочность после термообработки при 150 °С.

С применением РФА и ДТА, а также оптической микроскопии [21] установлено, что скорость гидратации цемента в присутствии добавок ускоряется, особенно значительно в присутствии ССК. Основными гидратными соединениями являются вытянутые в виде игл кристаллы, характерные для $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$, и гексагональные пластинки $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{13}$. При сушке цементного камня до 150 °С не обнаружен переход гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$, что характерно для цемента без добавки. Выявлено, что в присутствии добавок основная часть кристаллизационной воды выделяется при 150 °С. При дальнейшем повышении температуры влага из образцов медленно испаряется, гидраты алюминатов кальция превращаются в $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ с последующим образованием при 900 °С исходного минерала CaAl_2O_4 . Более медленная перекристаллизация новообразований в присутствии добавок и испарение небольшого количества влаги вызывают меньшие нарушения в структуре цементного камня. Соответственно, и прочность цементного камня при всех температурах выше, чем прочность цемента без добавки. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследований пористости образцов: у образцов цемента с добавками при одних и тех же условиях термообработки она в 2,0–2,5 раза меньше, чем у образцов цемента без добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение прочности огнеупорного бетона из алюминатов кальция при воздействии высоких температур вызвано удалением влаги и перекристаллизацией гидроалюминатов кальция. В результате перекристаллизационных процессов прочность цементного камня снижается, причем у образцов диалюмината кальция в меньшей степени, чем у образцов моноалюмината каль-

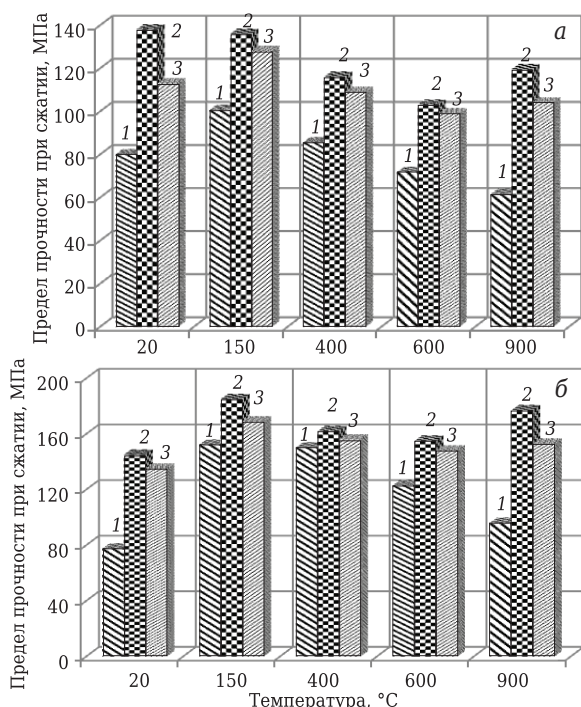


Рис. 3. Изменение предела прочности при сжатии образцов моно- (а) и диалюмината кальция (б) после твердения в воде 3 сут (20 °С) и после термообработки: 1 — без добавки; 2 — с добавкой С-3; 3 — с добавкой С-3

ция. Это обусловлено образованием большого количества $Al(OH)_3$ при твердении диалюмината кальция, что способствует уплотнению материала и увеличению контакта между образовавшимися продуктами гидратации цементного камня. Значительное количество $Al(OH)_3$ компенсирует отрицательное влияние перекристаллизационных процессов на структуру цементного камня, обуславливающих повышение его пористости.

Введением в аллюминатные цементы добавок суперпластификатора С-3 и сульфосалициловой

кислоты ССК можно уменьшить количество воды при изготовлении бетона. В присутствии добавок происходят более медленная перекристаллизация новообразований и испарение небольшого количества влаги, что вызывает меньшие нарушения в структуре цементного камня. Соответственно, прочность цементного камня при всех температурах выше, чем у цемента без добавок. Таким образом, введение добавок к аллюминатным цементам позволит в конечном счете уменьшить потерю прочности бетона при его нагревании.

Библиографический список

1. **Кашеев, И. Д.** Неформованные огнеупоры : справочное изд. В 2-х т. / И. Д. Кашеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский. — 2-е изд. ; под ред. И. Д. Кашеева. — М. : Теплотехник, 2004. — 400 с.
2. **Некрасов, К. Д.** Состояние и перспектива развития научных исследований и применения жаростойких бетонов / К. Д. Некрасов // Исследования в области жаростойкого бетона. — М. : НИИЖБ, 1981. — С. 14–30.
3. **Кузнецова, Т. В.** Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, И. Талабер. — М. : Стройиздат, 1989. — 267 с.
4. **Alonso, M. C.** Aluminate based cement for concrete to be used as thermal energy storage in solar thermal electricity plants / M. C. Alonso, J. Vera-Agullo, L. Guerreiro [et al.] // Cement and Concrete Research. — 2016. — Vol. 82. — P. 74–86.
5. **Khalik, Wasim.** High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete/ Wasim Khalik, Hammad Anis Khan // Construction and Building Materials. — 2015. — Vol. 94. — P. 475–487.
6. **Wang, Yulong.** Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables / Yulong Wang, Boquan Zhu, Xiangcheng Li, Pingan Chen // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1, part A. — P. 711–720.
7. **Heikal, M.** Physico-mechanical characteristics and durability of calcium aluminate blended cement subject to different aggressive media / M. Heikal, M. M. Radwan, O. K. Al-Duaij // Construction and Building Materials. — 2015. — Vol. 78. — P. 379–385.
8. **Бурлов, И. Ю.** Получение аллюминатных и алюмоферритных клинкеров в печном агрегате плазменного типа / И. Ю. Бурлов, Ю. А. Бурлов, Ю. Р. Кривобородов // Цемент и его применение. — 2002. — № 6. — С. 25–28.
9. **Tian, Yongpan.** Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction / Yongpan Tian, Xiaolin Pan, Haiyan Yu, Ganfeng Tu // J. Alloys Compd. — 2016. — Vol. 670. — P. 96–104.
10. **Zhang, Di.** Mineral transition of calcium aluminate clinker during high-temperature sintering with low-lime dosage / Di Zhang, Xiaolin Pan, Haiyan Yu, Yuchun Zhai // J. Mater. Sci. Technol. — 2015. — Vol. 31, № 12. — P. 1244–1250.
11. **Samchenko, S. V.** Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements / S. V. Samchenko, Y. R. Krivoborodov, I. Y. Burlov // 17th International multidisciplinary scientific geoconference - SGEM 2017, Bulgaria, 2017. — Vol. 17, № 62. — P. 465–472.
12. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминиотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, С. И. Гильверг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.
13. **Arbi, K.** Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite / K. Arbi, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 8. — P. 9237–9245.
14. **Mladenović, A.** Calcium aluminate rich secondary stainless steel slag as a supplementary cementitious material / A. Mladenović, B. Mirtiç, A. Meden, V. Z. Serjun // Construction and Building Materials. — 2016. — Vol. 116. — P. 216–225.
15. **Ewais, E. M. M.** Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement / E. M. M. Ewais, N. M. Khalil, M. S. Amin [et al.] // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3381–3388.
16. **Некрасов, К. Д.** Тяжелый бетон в условиях повышенных температур / К. Д. Некрасов, В. В. Жуков, В. Ф. Гуляева. — М. : Стройиздат, 1972. — 128 с.
17. **Kouznetsova, T. V.** Influence of minor components on the phase composition of high aluminate cements / T. V. Kouznetsova, Y. R. Krivoborodov, A. A. Abdel Kader // 3rd International symposium on cement and concrete. New Delhi, 1993. — Vol. 1. — P. VIII-31–VIII-34.
18. **Кривобородов, Ю. Р.** Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Бойко // Техника и технология силикатов. — 2011. — № 4. — С. 12–15.
19. **Самченко, С. В.** Гидратация и свойства коррозионностойкого глиноземистого цемента с добавкой карбоната кальция / С. В. Самченко // Техника и технология силикатов, 2003. — Т. 10, № 1/2. — С. 12–19.
20. **Абзаев, Ю. А.** Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. — 2014. — № 3. — С. 56–62.
21. **Кузнецова, Т. В.** Микроскопия материалов цементного производства / Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко. — М. : МИКХиС, 2007. — 304 с.
22. **ГОСТ 4478–78.** Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия (с изменением № 1) (Reagents. Sulphosalicylic acid, 2-aqueous. Specifications). — М. : Стандартинформ, 2008. ■

Получено 05.02.18

© Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко,
Т. В. Кузнецова, 2018 г.