

Б.В. МОВСИСЯН

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ  $C_{12}A_7/CA$  И ФТОРИДОВ  $CaF_2$  И  $AlF_3$  НА ПРОЦЕСС ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА**

Исследовано влияние соотношения  $CaO-Al_2O_3/12CaO-7Al_2O_3$ ,  $AlF_3$  и  $CaF_2$  на формирование структуры и фазового состава клинкерных минералов алюминатного цемента в процессе гидратации. Установлено, что после 24 часов гидратации основными гидратированными фазами в изученных цементных камнях являются  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$ ,  $AH_3$ . Показано, что введение фторидов  $AlF_3$  и  $CaF_2$  снижает температуру ликвидуса систем и способствует увеличению скорости образования  $CA$ . Сканирующей электронной микроскопией выявлено, что процесс гидратации кальциевых алюминатов цемента при низких температурах можно рассматривать как одновременно происходящие реакции.

**Ключевые слова:** высокоглиноземистый цемент, алюминаты кальция, плавление, кристаллизация, гидратация, термический и фазовый анализ.

**Введение.** Моноалюминат кальция является основным вяжущим компонентом в клинкере глиноземистого цемента, который отличается наиболее высокими гидратационными и вяжущими свойствами, обеспечивает высокую прочность и быстрое твердение [1]. Следовательно, исходные составы, являющиеся основой клинкерных фаз, расположены в относительно узкой области системы  $CaO-Al_2O_3$  [2].  $CaAl_2O_4$  плавится конгруэнтно при 1600 °С, и получение глиноземистого цемента методом спекания неэффективно ввиду малого количества образующейся жидкой фазы и высокой вязкости расплава. Поэтому глиноземистый цемент преимущественно получают методом плавления, в процессе которого инертные оксиды восстанавливаются и не входят в состав клинкера. Реальные клинкерные фазы являются многокомпонентными системами, состоящими из природных минералов, содержащих значительное количество разнородных элементов. Наличие в незначительном количестве других элементов, не изменяющих образование основных кристаллических фаз клинкера, существенно снижает температуру ликвидуса многокомпонентной системы (эффект первых добавок) и температуру образования жидкой фазы [1, 3]. Клинкер глиноземистого цемента, получаемого охлаждением расплава, характеризуется определенным химическим составом и составом клинкерных фаз,

формирующихся при различных скоростях охлаждения клинкерного расплава. Основными кристаллическими фазами, представляющими практический интерес в глиноземистых цементах, являются  $CA(CaO \cdot Al_2O_3)$ ,  $C_{12}A_7(12CaO \cdot 7Al_2O_3)$  и  $CA_2(CaO \cdot 2Al_2O_3)$ . Матричные клинкерные соединения могут содержать в кристаллических решетках изоморфные изовалентные и гетеровалентные замещенные катионы и анионы, что характерно при формировании реальных фаз [4, 5]. Выявлено, что наибольшие концентрации примесных элементов локализуются в алюминатных и алюмоферритных фазах (до ~13-15%) ввиду особенностей их кристаллической структуры (одновременное присутствие октаэдрических и тетраэдрических позиций  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  [6]). В работах выявлено, что при вхождении трехвалентных ионов ( $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) в кристаллическую решетку  $CA(CaO \cdot Al_2O_3)$  и  $CA_2(CaO \cdot 2Al_2O_3)$  ускоряются процессы гидратации и повышается прочность бетона из глиноземистого цемента [7].

**Постановка задачи и обоснование методики.** В настоящей работе приведены результаты исследования процессов гидратации цементов, содержащих до 5,0 масс.% флюсующие добавки -  $AlF_3$  и  $CaF_2$  в системе  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , находящиеся в поле первичной кристаллизации соединений  $C_{12}A_7$ ,  $CA$  с постоянным содержанием 50 масс.%  $Al_2O_3$  и ограниченным постоянным содержанием 10 масс.%  $SiO_2$ . Исследованы закономерности процессов фазообразования, теплоты и скорости протекания при гидратации цементов. Представлены результаты исследования микроструктуры цементного камня. Синтез определенных составов проводился двумя способами: твердофазовым синтезом и плавлением шихты в электрической печи Nabertherm P570 в атмосфере воздуха при температуре 1500 °C в корундовом тигле с продолжительностью 60 мин, скорость охлаждения расплава в печи составила ~20 °C мин<sup>-1</sup>. Для синтеза клинкеров применялись химически чистые вещества (хч)  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ . Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился при нагревании порошков образца в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон- $Al_2O_3$ ), скорость нагрева 10 °C мин<sup>-1</sup>. Гидратацию порошков цементов и тепловой эффект изучали на дериватографе Q-1500. Насыпная плотность порошков ~1100 кг/м<sup>3</sup>. Пасты готовили путем смешивания цементного порошка с кипяченой дистиллированной водой при W/C соотношении 0,5. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов и продуктов гидратации цементов проводили на дифрактометре URD 63 с использованием  $SiK\alpha$  – излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла 2 °/мин. Электронно-микроскопические (ЭМ) исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Prisma E( Thermo Fisher Scientific).

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Глиноземистые цементы, в отличие от других цементов, в которых образующиеся фазы и процесс твердения не зависят от времени и температуры гидратации, в процессе гидратации образуют различные кристаллические и аморфные гидраты в зависимости от соотношения W/C, времени отверждения и, главным образом, от температуры [8]. При низких температурах гидратации (ниже 15 °C) образуется  $CAH_{10}$ , тогда как в интервале температур 15... 27 °C  $CAH_{10}$  может сосуществовать с  $C_2AH_8$  и  $AH_3$  [8,9]. Состав продуктов гидратации может зависеть от повышения температуры связующей массы за счет тепла, выделяющегося при гидратации. Кинетика превращения зависит от температуры и влажности и связана с особенностями структуры стабильных гидратов и их равномерного распределения в объеме твердеющей массы. Процесс и образующиеся фазы взаимодействия алюминатов кальция с водой изучались многими исследователями [10], и до настоящего времени нет определенных данных об образовании ряда соединений, что, по-видимому, связано с неопределённостью соотношения вяжущего и воды, присутствием углекислого газа, примесей и т.д.

На рис. 1 представлены данные исследований ДТА исходного и образцов шихт, содержащих дополнительно  $AlF_3$  и  $CaF_2$ . На кривой ДТА порошка исходного состава (масс%: CaO - 48,0,  $Al_2O_3$  - 48,  $SiO_2$  - 4,0) выраженный эндотермический эффект при 873 °C (кр. 1) обусловлен разложением карбоната кальция  $CaCO_3$ . При дальнейшем повышении температуры в широкой области до 1250 °C наблюдается возрастание энергии системы, связанное с процессами спекания частиц компонентов шихты. Полностью система переходит в расплавленное состояние с эндотермическим эффектом при  $T_L=1420$  °C.

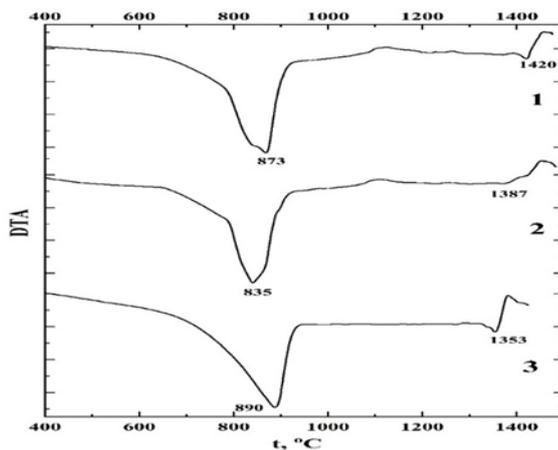


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа исходных шихт цементов (в масс.%): 1- CaO 48,0,  $Al_2O_3$  48,  $SiO_2$  4,0; 2 - сверх 100% 5%  $AlF_3$ ; 3 - сверх 100 5%  $CaF_2$

Результаты термического анализа порошков, содержащих 5,0%  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ , показывают, что введение фторидов значительно снижает температуру ликвидуса систем ( $33^\circ\text{C}$  и  $67^\circ\text{C}$ ) и способствует увеличению скорости образования СА при относительно низких температурах. Слабовыраженные эндотермические эффекты на кривых 2 и 3 при  $1353^\circ\text{C}$  и  $1387^\circ\text{C}$  связаны с полным плавлением компонентов смеси.

Основными фазами при кристаллизации расплавов цементов являются СА и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (рис. 2, кр. 1, 3). Результаты РФА образцов цементов, составы которых расположены в поле первичной кристаллизации СА, показывают, что в продуктах кристаллизации превалирует моноалюминат кальция, отличающегося наибольшей интенсивностью дифракционных максимумов. Менее интенсивные максимумы принадлежат соединению  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , проявляются также относительно слабые линии, относящиеся к гелениту  $\text{C}_2\text{AS}$ . Результаты изучения фазовых изменений в составе теста, происходящих на ранних стадиях гидратации цемента в условиях низких температур (ниже  $15^\circ\text{C}$ ), показали, что образование продуктов гидратации наблюдается в течение первых минут (рис. 2, кр. 1, 3), и происходит увеличение температуры системы и резкое повышение прочности образцов.

Известно, что продукты гидратации цемента с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  постепенно видоизменяются с образованием новых гидратированных фаз. Взаимодействие алюминатов кальция с водой протекает по близким схемам, и образуются практически одинаковые соединения [10]. Как видно из рентгенограмм, в начальные сроки твердения продуктом гидратации является  $\text{CAH}_{10}$ , которое в дальнейшем переходит в  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Соединение  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  с водой реагирует активно, схватывается за считанные минуты и в начальный период образует гидроалюминат состава  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , которые, облекая зерна  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , затрудняют гидратацию алюмината. В процессе гидратации выделяется также гелеобразный гидроксид алюминия. Взаимодействие геленита  $\text{C}_2\text{AS}$  с водой протекает очень медленно с образованием  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  и практически является инертной примесью. Процесс гидратации компонентов цемента при низких температурах можно рассматривать как одновременно происходящие реакции:



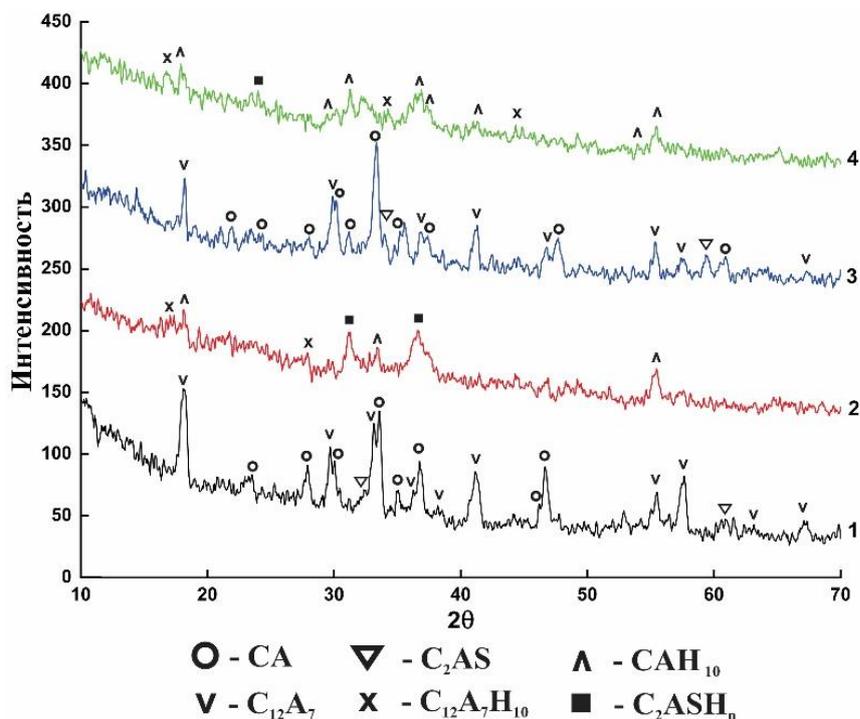


Рис. 2. Рентгенограммы порошков цементов и продуктов их гидратации:  
 1- цемент, содержащий 5% AlF<sub>3</sub>; 2- гидратированный цемент с 5 % AlF,  
 3- цемент; содержащий 5% CaF<sub>2</sub>; 4- гидратированный цемент с 5 % CaF<sub>2</sub>

Кристаллизующиеся при гидратации алюминатные фазы глиноземистого цемента срастаются, образуя трехмерный каркас с высокой начальной прочностью. Интересно то обстоятельство, что выделившаяся твердая фаза CAH<sub>10</sub> далее распадается на C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> и гель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(AH<sub>3</sub>) [11].

Из ЭМ снимков (рис.3) видно, что микроструктура превращенных продуктов гидратации представляет собой неравномерные скопления гидроалюминатов кальция, погруженных частично в закристаллизованный аморфный AH<sub>3</sub>.

Полностью гидратированные алюминаты при водоцементном отношении 0,5 образуют три типа гидратированных алюминатов. Структура цемента, содержащего фторид алюминия (рис. 3а), представлена плотным скоплением закрученных пластинчатых кристаллов, и при гидратации образуются массивные кристаллы, покрытые аморфной фазой (рис. 3б). Цемент, содержащий CaF<sub>2</sub>, представлен игольчатыми и хлопьевидными частицами, при гидратации образуются преимущественно игольчатые частицы.

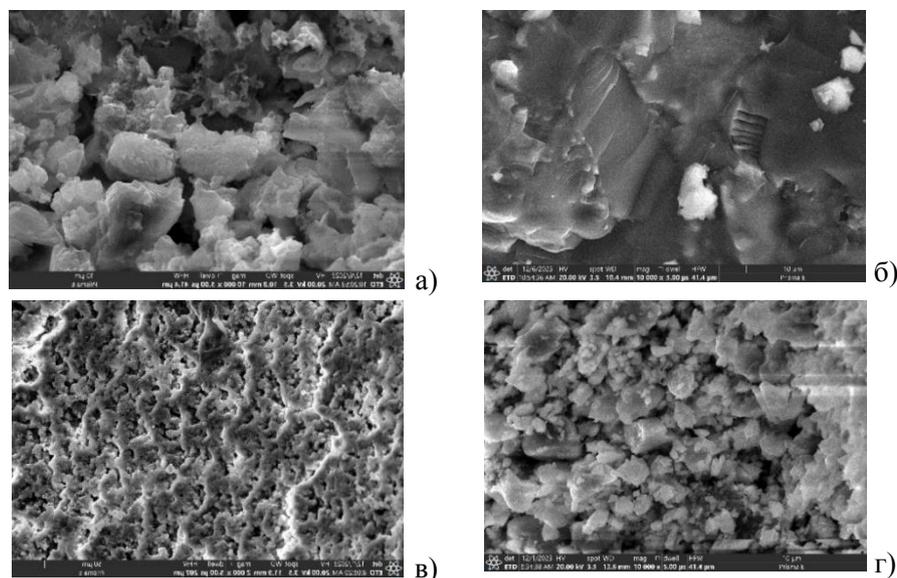


Рис. 3. ЭМ снимки поверхности излома образцов цементов и затвердевших цементных тестов через 24 часа: а - цемент, содержащий  $\text{CaF}_2$ ; б- затвердевшее тесто с  $\text{CaF}_2$ ; в- цемент, содержащий  $\text{AlF}_3$ ; з- затвердевшее тесто с  $\text{AlF}_3$

**Закключение.** Установлено, что при гидратации алюминатного цемента после 24 часов гидратации основными гидратированными фазами в изученных цементных камнях являются  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  и  $\text{AH}_3$ . Показано, что введение фторидов  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$  снижает температуру ликвидуса систем и способствует увеличению скорости образования СА. Сканирующей электронной микроскопией выявлено, что процесс гидратации кальциевых алюминатов цемента при низких температурах можно рассматривать как одновременно происходящие реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тейлор Х.** Химия цемента.- М.: Мир, 1996.- 560с.
2. **Kurdowsky W.** Chemia cementa.- Warszawa, 1991.- 479 p.
3. **Pöllmann, H.** Calcium Aluminate Cements Raw Materials, Differences, Hydration Properties // Reviews in Mineralogy and Geochemistry.- 2012.- Vol. 74.- P. 1–82.
4. **Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J.** Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : Implications for astronomical environments // Geochimica et Cosmochimica Acta.- 2004.- Vol. 68, N. 21.- P. 4485-4503.
5. **Georgin J.F., Prud'homme E.** Hydration modelling of an ettringite-based binder // Cement and Concrete Research.- 2015.- Vol. 76.- P. 51–61, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.009>.

6. **Krivoborodov Yu., Samchenko S.** Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.- 2019.- Vol. 687, No. 2.- P. 1-7, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022034>.
7. **Nilforoushan, Mohammad Reza; Talebian, Nasrien** The Hydration Products of a Refractory Calcium Aluminate Cement at Intermediate Temperatures // Iranian Journal Of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition.- 2007.- Vol. 26.- No.3.- P. 19-24.
8. **Linderoth O., Wadsö L., Jansen D.** Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry // Cement and Concrete Research.- 2021.- Vol. 141, 106344, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106344>.
9. **John F. Zapataa, Maryory Gomez, Henry A. Colorado.** Structure-property relation and Weibull analysis of calcium aluminate cement pastes // Materials Characterization.- 2017.- Vol. 134.- P. 9-17, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.010>.
10. **Kim H., Son H.M., Lee H.K.** Review on recent advances in securing the long-term durability of calcium aluminate cement (CAC)-based systems // The Korean Society for Composite Materials and IOP Publishing Lim.- 2021.- Vol. 3, N. 3, <https://doi.org/10.1002/adma.201804690>.
11. **Tengfei Fu, Matthew P. Adams, Jason Henry Ideker.** A Preliminary Study on Calcium Aluminate Cement Concrete Maturity Theory in Predicting Conversion // The 14th International Congress on the Chemistry of Cement.- 2015, <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2606.5369>.

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА.  
Материал поступил в редакцию 09.04.2024.

## Բ.Վ. ՍՈՎՍԻՍՅԱՆ

### **C<sub>12</sub>A7/CA ԵՎ CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> ՖՏՈՐԻՂՆԵՐԻ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ՑԵՄԵՆՏԻ ՀԻՂՐԱՏԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՄՐԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՎՐԱ**

Ուսումնասիրվել է CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> և CaF<sub>2</sub> հարաբերակցության ազդեցությունը հիդրատացման գործընթացում ալյումինատային ցեմենտի կլինկերային միներալների բաղադրության և ֆազային կազմի ձևավորման վրա: Պարզվել է, որ հիդրատացումից 24 ժամ հետո ուսումնասիրված ցեմենտաքարերի հիմնական հիդրատացված ֆազերը հանդիսանում են CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, AH<sub>3</sub>: Ցույց է տրված, որ AlF<sub>3</sub>-ի և CaF<sub>2</sub>-ի ներմուծումը նվազեցնում է համակարգերի լիկվիդուսի ջերմաստիճանը և նպաստում է CA-ի առաջացման արագության բարձրացմանը: Սկանավորող էլեկտրոնային միկրոսկոպի միջոցով պարզվել է, որ ցածր ջերմաստիճաններում կալցիումի ալյումինատների հիդրատացման գործընթացը կարելի է դիտարկել որպես միաժամանակ ընթացող ռեակցիաներ:

**Առանցքային բառեր.** բարձր ալյումինատային ցեմենտ, կալցիումի ալյումինատներ, հալում, բյուրեղացում, հիդրատում, ջերմային և ֆազային անալիզ:

**B.V. MOVSISYAN**

**THE IMPACT OF THE  $C_{12}A_7/CA$  RATIO AND THE FLUORIDE  $CaF_2$  AND  $AlF_3$  ON THE PROCESS OF HYDRATION AND HARDENING OF ALUMINA CEMENT**

The effect of the ratio  $CaO.Al_2O_3/12CaO.7Al_2O_3$ ,  $AlF_3$  and  $CaF_2$  on the formation of the structure and phase composition of clinker minerals of aluminate cement during hydration has been studied. It is found that after 24 hours of hydration, the main hydraulic phases in the studied cement stones are  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$ ,  $AH_3$ . It has been shown that the introduction of  $AlF_3$  and  $CaF_2$  fluorides reduces the liquidus temperature of the systems and increases the rate of CA formation. Scanning electron microscopy has revealed that the process of hydration of calcium aluminates of cement at low temperatures can be considered as simultaneous reactions.

**Keywords:** high-alumina cement, calcium aluminates, fusion, crystallization, hydration, thermal and phase analysis.