
ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.2-142

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ
КЛИНКЕРНЫХ ФАЗ И СВОЙСТВА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА
НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Б.В. МОВСИСЯН¹, Р.А. АВЕТЯН², Н.Б. КНЯЗЯН¹

¹Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА
Ереван 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., д.10
E-mail: chembagrat@gmail.com

² Национальный политехнический университет Армении
Армения, Ереван, Терян 105.

Поступило 26.05.2024.

В работе приведены результаты исследования процессов образования клинкерных минералов глиноземистого цемента при использовании в качестве алюминатного сырья обогащенную глину Разданского месторождения. Выявлено, что примеси обогащенного алюмосиликатного сырья эффективно влияют на процессы получения клинкерного расплава и необходимых кристаллически фаз СА и $C_{12}A_7$. Показано, что каркасы клинкерных фаз строятся из тетраэдров AlO_4 с низкой плотностью упаковки групп, способствующей внедрению в клинкерные фазы до 7,05 - 8,02 % примесей. Обнаружено, что примесные оксиды, изоморфно замещая основные оксиды глиноземистого цемента, не снижают гидратационные свойства клинкера, способствуют получению необходимой микроструктуры и высокопрочного цементного камня. Выявлено, что при температуре ≤ 25 °C продуктами гидратации клинкерных фаз являются соединения, в которых кислород связан в виде гидроксильных групп соединений CAH_{10} , C_3AH_6 , C_4AH_3 и AH_3 . Разработан низкотемпературный состав глиноземистого цемента на основе местной обогащенной глины и известняка.

Библ.ссылки 18, рис. 3, табл. 1

Ключевые слова: глиноземистый цемент, алюминаты кальция, диаграмма состояния, плавление, кристаллизация, термический и фазовый анализ.

Введение. Среди гидравлически вяжущих веществ особое место занимают кальцевоалюминатные цементы с высоким содержанием Al_2O_3 (более 30%), обладающие множеством отличительных преимуществ по сравнению с другими цементами: быстрый рост прочности, высокая механическая и химическая устойчивость к истиранию и агрессивным средам, термостойкость. Композиции глиноземистых цементов с огнеупорными наполнителями отличаются повышенной стойкостью к высоким температурам [1]. Почти все цементы промышленного производства классифицируются на основе химического состава и метода производства. Известны два способа производства глиноземистого цемента на основе различных видов сырья, связанные с величиной температурного интервала ликвидуса и спекания смеси компонентов. При высоком содержании оксидов щелочных, щелочноземельных и трехвалентных (Fe, V, Al) металлов снижаются температура ликвидуса системы и вязкость расплава, способствующие низкотемпературному синтезу основных кристаллических фаз клинкера. Вышеприведенные оксиды практически всегда содержатся в исходных сырьевых алюмосиликатных материалах и при управляемой обработке сырья можно обеспечить требуемые количества примесных компонентов в шихте и, следовательно, в клинкерных минералах. Фазовая диаграмма $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, которая относится к глиноземистым цементам, с включением оксидов двух и трехвалентных металлов, интенсивно изучается и последние годы. Исследования привели к значительному изменению диаграммы состояния системы, особенно поля кристаллизации CA , C_{12}A_7 , CA_2 , их устойчивости при плавлении [2], что стимулировало поиск многокомпонентных систем для разработки новых составов цементов. Для вяжущих на основе алюминатов кальция особое значение имеют диаграммы состояния трех- и четырехкомпонентных систем на основе CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 , образующие основные клинкерные фазы [3,4]. Исходная система является тугоплавкой и для снижения температуры образования жидкой фазы в ряде случаев вводятся дополнительные компоненты, снижающие также вязкость клинкерной жидкой фазы. В исходных клинкерных композициях, составляемых из природных материалов и побочных продуктов различных производств всегда присутствуют более десяти различных элементов. Основными элементами в оксидных системах являются Ca, Al, Fe, Si и кислород, являющиеся основой

реальных клинкерных фаз силикатов, алюминатов и алюмоферритов. Примесные элементы играют важную роль при снижении температуры ликвидуса системы, вязкости расплава, в протекании процесса кристаллизации и клинкерообразования. Ввиду особенностей кристаллических структур кальциевых алюминатов можно предположить, что при формировании реальных клинкерных фаз примесные компоненты могут внедряться в решетку основных клинкерных фаз и образовать более сложный состав, не изменяя структуры основного вещества и его кристаллической решетки. В алюмосиликатах такие замещения могут быть как изовалентные, так и гетеровалентные, а также одновременно несколько видов примесных атомов могут участвовать в замещении, сохраняя при этом электронейтральность кристаллической решетки. Природные алюмосиликаты отличаются сложностью составов, связанной с наличием в них многочисленных совершенных или несовершенных замещений катионов [5]. Выявлено, что в процессе формирования реальных клинкерных фаз примеси размещаются преимущественно в решетках фаз с кристаллохимически более выгодными позициями. Так, наибольшее количество Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , как изоморфные примеси, сосредотачиваются в алюмоферритах кальция благодаря удобным для них октаэдрическим и тетраэдрическим позициям ионов Fe^{3+} и Al^{3+} в структуре. Пределы растворимости примесей зависят от присутствия каждого компонента и могут составить до 3-5% при высоких температурах [6]. Наличие крупных полостей в структуре СА ($\sim 1,47 \text{ \AA}$) в сочетании с крупным катионом Ca^{2+} ($r \sim 1,0 \text{ \AA}$) создает благоприятные условия как для размещения других крупных катионов (K^+ , Na^+), так и для осуществления разнообразных гетеровалентных изоморфных замещений. В результате натрий исходного сырья поступает в основном в СА, а вместе с натрием и кремний по схеме $Ca^{2+} + Al^{3+} \leftrightarrow Si^{4+} + Na^+$. Пределы замещений для Al^{3+} - Fe^{3+} зависят от концентрации каждого элемента, при этом октаэдрические позиции Al^{3+} удобны для Fe^{3+} , а для Mg^{2+} - Al^{3+} , Mg^{2+} - Fe^{3+} не зависят. В производстве глиноземистого цемента методом плавления основным сырьем служат бокситы с низким содержанием оксидов железа (до 5,0%) и известняки, в которых содержание SiO_2 не должно превышать 1,5%. К глиноземистым материалам, которые могут быть использованы в качестве второго компонента сырьевых смесей глиноземистого цемента, кроме бокситов относится обширная группа материалов, содержащих в своем составе преимущественно алюмосиликаты. Каолины и глины, содержащие до 16,5-18,0% Al_2O_3 , интересны тем, что основную массу балластной примеси в них при химическом обогащении составляет SiO_2 , который может быть отделен на первой стадии процесса [7,8]. При разработке рационального способа

переработки глин, Армении можно обеспечить глиноземистым сырьем, содержащим допустимые количества примесных компонентов для производства глиноземистого качественного цемента.

В работе приведены результаты исследования процессов образования клинкерных минералов глиноземистого цемента при использовании в качестве алюминатного сырья обогащенную глину Разданского месторождения. Методами РФ, ДТ и химического анализов определены содержания основных и примесных элементов в клинкерных минералах, их влияние на структуру кристаллических фаз, гидратацию цемента и прочностные характеристики цементного камня.

Методы исследования. Синтез цементов, составы которых расположены в поле первичной кристаллизации соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (СА), проводился плавлением шихты в электрической печи Nabertherm P570 в атмосфере воздуха при температурах 1400-1500 °С в корундовом тигле с продолжительностью 60 мин., скорость охлаждения расплава в печи составила $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$. Для синтеза клинкеров применялись химически чистые вещества (хч) CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , AlF_3 , CaF_2 . Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился при нагревании порошкообразного образца в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон- Al_2O_3), скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ синтезированных материалов проводили на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла $2^\circ/\text{мин}$. Образцы получены при температуре твердения 15°C смешиванием цементного порошка с кипяченой дистиллированной водой в соотношении В/Ц=0,5. Спектры поглощения измерены в области 700-1200 см^{-1} на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific).

Экспериментальная часть. Образование клинкера глиноземистого цемента рассматривается как параллельно идущие реакции в твердом состоянии в присутствии жидкой фазы, далее при повышении температуры, образовавшиеся соединения взаимно растворяются, образуя однородный по составу расплав. Отливку кристаллизующегося расплава в зависимости от состава производят при 1450-1600 °С. Химический состав сырьевых материалов является решающим для получения цемента определенного состава и кристаллических фаз. Различие, существующие между клинкерами, охлажденными с разными скоростями, в основном связано с текстурой полученного многокомпонентного материала. Низкая вязкость и высокая кристаллизационная способность расплава способствуют получению цемента с высоким отношением СА/ C_{12}A_7 . Главным вяжущим компонентом в глиноземистом цементе

является CA , но состав промышленного цемента изменяется в более широких пределах чем цементы, которые получают плавлением шихт на основе систем $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ или $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Цвет и химический состав цементов зависят от вида сырьевых материалов или от способа получения клинкера. Цементы, получаемые плавлением шихты, отличаются серыми или светло-серыми тонами, химический состав которых меняется в следующих пределах в *масс%*: Al_2O_3 37,0-51,0; Fe_2O_3 1,5-17,0; CaO 36-42; SiO_2 3,0-8,0. Соотношения Al_2O_3/Fe_2O_3 и Al_2O_3/SiO_2 в составах цементов различны, и суммарное содержание Fe_2O_3 и SiO_2 зависит от состава глиноземистого сырья [9]. На рис.1 представлена часть фазовой диаграммы системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, относящаяся к глиноземистым цементам и точки составов изученных образцов. Диаграмма включает устойчивые поля кристаллизации соединений $C_{12}A_7$, CA и CA_2 , плавящихся конгруэнтно.

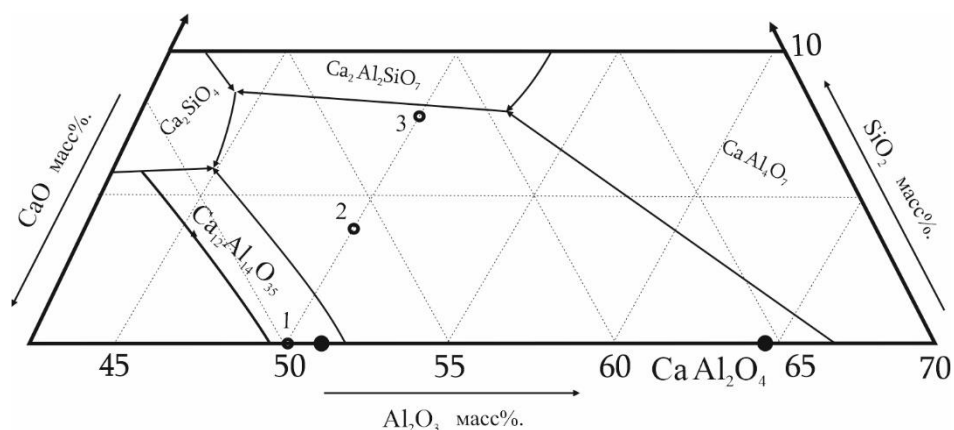


Рис.1. Диаграмма состояния системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

в исследованной области и составы образцов; содержание сверх 100 Fe_2O_3 следующих количествах (*масс%*):

1. CaO 50, Al_2O_3 50, Fe_2O_3 3,0 ; 2. CaO 46, Al_2O_3 50, SiO_2 4,0, Fe_2O_3 3,0;
3. CaO 42, Al_2O_3 50, SiO_2 8,0, Fe_2O_3 3,0;

Основным кристаллическим соединениям цемента, содержащим оксиды CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 , характерна предрасположенность к изоморфизму замещению элементов при высокотемпературном твердофазовом синтезе или при охлаждении кристаллизующего расплава. Стабильное соединение $C_{12}A_7$, расположено между двумя эвтектическими составами, плавится конгруэнтно при $1392^{\circ}C$, при гидратации быстро схватывается и набирает высокую прочность [10]. Содержание $C_{12}A_7$ в нормальных цементах составляет 12-15%, так как вызывает быстрое схватывание, особенно при содержании щелочных ионов. $C_{12}A_7$ отличается деформированной кристаллической решеткой, которая

строится из AlO_4 тетраэдров ($\text{Al}_2\text{O}_7^{8-}$), ионы кальция находятся в шестерной координации по кислороду, который распределен вокруг кальция беспорядочно, образуя большие пустоты в решетке. Свободные объемы в решетке могут заполнять одновалентные ионы, которые также могут способствовать ускорению гидратации цемента. Подобно всем алюминатам кальция, в решетку C_{12}A_7 могут внедряться Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Si^{4+} как изоморфные элементы и входить в кристаллическую решетку как основные ионы [11].

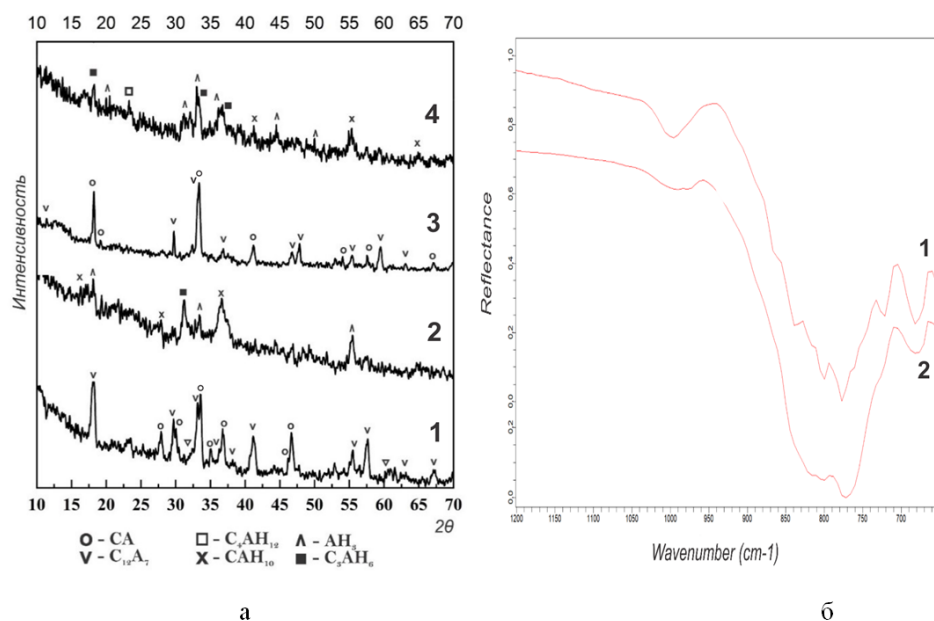


Рис. 2. а. Рентгенограммы порошков цемента и продуктов их гидратации :

1- цемент из чистых материалов (масс%); CaO 46, Al_2O_3 50, SiO_2 4,0, (сверх 100- Fe_2O_3 3,0); 2- гидратированный цемент из химически чистых материалов; 3- цемент из обогащенного сырья состава N 2; 4- гидратированный цемент из обогащенного сырья;

б. ИК-спектры поглощения цемента, из разных шихт; 1. цемент, синтезированный из химически чистых реактивов; 2. цемент, синтезированный на основе обогащенной глины

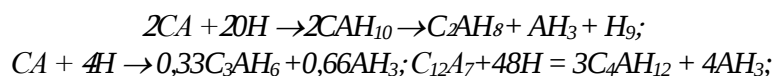
Структура СА соответствует структуре β - тридимита: атомы Al занимают позиции Si, а крупные атомы Ca встраиваются в пустоты пространственного каркаса, сильно искажая его, повышая энергию решетки и мольный объем кристалла. В различных клинкерах степень замещения Fe изменяется в зависимости от содержания Fe_2O_3 , достигая до 4,5%, а гидратация СА, содержащего Fe^{3+} проходит значительно быстрее, чем чистого СА [12]. Чистое соединение CA_2 гидратируется настолько медленно, что его считают гидравлически инертным соединением при обычной температуре. CA_2 с водой реагирует при 5 °C и реакция ускоряется при более высокой температуре и может стать

самоускоряющейся. Наличие в составе небольшого количества щелочных металлов эффективно действует на скорость реакции с водой в нормальных условиях. Выявлено, что вхождение в решетку CA_2 трехвалентных ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} увеличивает скорость гидратации и прочность бетона [13].

В работе исследованы возможные ионные замещения в основных клинкерных фазах, выкристаллизовывающихся из расплавов, полученных из реактивных чистых материалов и обогащенного алюмосиликатного сырья с учетом закономерностей изоморфных замещений в кристаллах.

Результаты РФА порошков цементов состава N2 на диаграмме состояния системы и продуктов их гидратации приведены на рис. 2. Из приведенных рентгенограмм можно предположить, что использование обогащенной глины Разданского месторождения [14], содержащей до 7,05-8,02% примесей, не приводит к изменению состава закристаллизованных фаз в цементе. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что при кристаллизации расплавов из разных шихт, состав (N2) которых расположен в поле кристаллизации соединения CA , в продуктах кристаллизации образуются CA и $C_{12}A_7$. Эти фазы образуются в относительно широкой области при содержании до 7,05-8,02% примесей ($\Sigma Na_2O, K_2O, MgO, Fe_2O_3$). Рентгенограммы различаются мало, однако изменение состава цемента приводит к незначительному смещению дифракционных максимумов. Следовательно, примесные элементы входят в структуру клинкерных фаз, изменяя только постоянные кристаллической решетки. При понижении температуры путь кристаллизации проходит в сторону пограничной кривой, на которой одновременно кристаллизуются CA и $C_{12}A_7$.

Для определения характера процесса гидратации клинкерных минералов, полученных на основе чистых реактивов и обогащенной глины и известняка, изучены фазовые изменения в составе теста. Выявлено, что при гидратации цементов из разных шихт образование продуктов взаимодействия наблюдается в течении первых минут и происходит увеличение температуры системы, а также резко повышается прочность образцов. Взаимодействия алюминатов кальция с водой протекают по близким схемам и образуются практически идентичные соединения [15]. При температуре $\leq 25^\circ C$ продуктами гидратации являются соединения, в которых кислород связан в виде гидроксильных групп соединений CAH_{10} , C_3AH_6 , C_4AH_7 и AH_3 . Как видно из рентгенограмм, в начальные сроки твердения продуктом CA гидратации является CAH_{10} , которое в дальнейшем переходит в C_2AH_8 или C_3AH_6 и гидрат оксида алюминия AH_3 . Соединение $C_{12}A_7$ с водой реагирует активно и схватывается за считанные минуты и в начальный период образует гидроалюминат состава C_4AH_{12} , который обволакивает зерна $C_{12}A_7$, затрудняя дальнейшую гидратацию алюмината. В процессе гидратации выделяется также гелеобразный гидроксид алюминия. Процесс гидратации компонентов цемента при низких температурах можно рассматривать как одновременно происходящие реакции;



Кристаллизующиеся при гидратации алюминатные фазы глиноземистого цемента срстаются, образуя трехмерный каркас с высокой начальной прочностью.

В трехмерной сетке тетраэдров AlO_4 , образованной мостиковыми связями $Al-O-Al$, рентгеноструктурными исследованиями были выявлены алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов [16]. Структуры CA и $C_{12}A_7$ строятся из тетраэдров AlO_4 и каркасы значительно искажены, что объясняет их высокую активность к гидратации. Плотность упаковки кристаллической решетки из AlO_4 групп $\sim 16,0\%$ меньше плотности упаковки групп AlO_6 и, следовательно, большое количество катионов $Me^{(2,3,4)+}$ (Mg, Mn, Fe, Ti, Si), как изоморфные примеси могут входить и выгодно распределяться в структуре кальциевых алюминатов.

На рис. 2.б. представлены ИК - спектры цементов состава N 2, полученных из химически чистых реактивов (кр.1) и обогащенной глины и известняка (составы шихт и сырьевых материалов приведены в табл.1). Если придерживаться структурной стехиометрии, то формулы клинкерных фаз CA и $C_{12}A_7$ в оксидной форме при использовании обогащенной глины можно представит следующим образом: $CA - 0,82CaO.0,49 Al_2O_3.0,067 SiO_2.0,019 Fe_2O_3$; $C_{12}A_7 - 12,00 CaO. 6,72 Al_2O_3. 2,36 SiO_2.0,94 Fe_2O_3. 0,18 MgO; 0,06 R_2O$; $CA - 1,00 CaO. 0,92 Al_2O_3. 0,31 SiO_2. 0,12 Fe_2O_3. 0,05. MgO. 0,001R_2O$.

Связь $Al - O$ при четверной координации алюминия в структуре цемента отличается высокой степенью ковалентности и валентные колебания атомов в алюмоокислородных группах AlO_4 проявляются в области $870 \div 650 \text{ см}^{-1}$ с максимумом поглощения при 740 см^{-1} . Сравнение ИК-спектров двух образцов показывает, что спектральная кривая(рис. 2.б.2) образца на основе природного сырья диффузная, с сохранением основных областей поглощения колебаний связей $Al - O$. Следовательно, можно предположить о сохранении основных характеристик ближнего порядка при охлаждении расплава и совместном образовании кристаллической и стеклообразной фаз. По-видимому, относительно быстрое охлаждение расплава и эффект многокомпонентности состава второго образца способствуют стеклообразованию, минуя процесс кристаллизации. Следует отметить, что в области составов где находится область стеклообразования системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, расположены также составы глиноземистых цементов [17].

Таблица.1

**Составы цементов на основе химических реактивов и
обогащенного сырья**

Элементы	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Mg
атом. %	55.65	—	18.6	1.3	—	23.3	1.2	—
масс. %	38.1	—	24.6	2	—	33.2	2.1	—
Состав шихты		SiO ₂		CaO		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃
100		4.0		46.0		50.0		3.0 (Сверх 100)

Элементы	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Mg
атом. %	56.4	0.07	16.5	2.8	0.07	20.0	3.6	0.5
масс. %	35.6	0.07	21.8	4.25	0.08	28.6	6.3	0.6
Состав шихты		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O
100		8,525	40,08	41,17	8,96	0,968	0,23	0,217

Прочность цементного теста определяется характером его структуры, состоящей из продуктов гидратации и его взаимодействием с частицами негидратированного цемента.

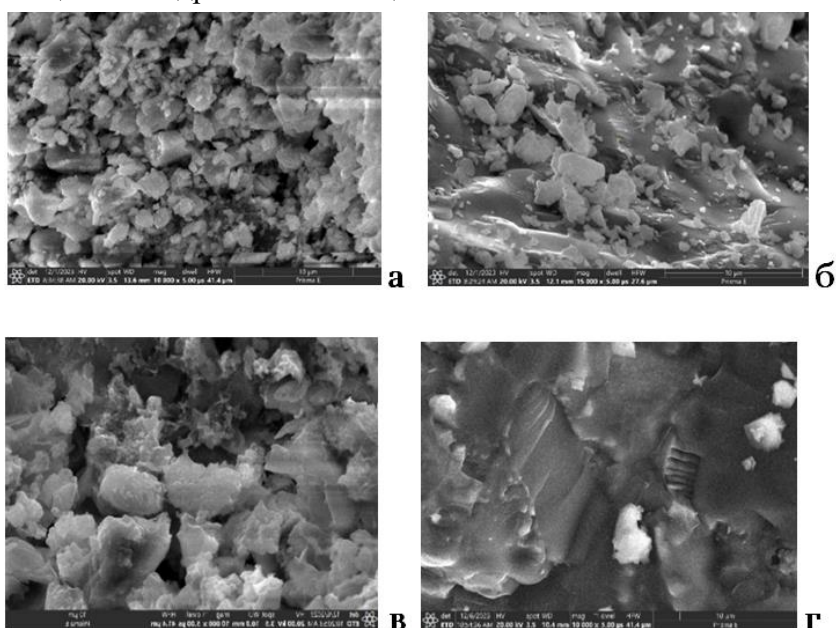


Рис.3. ЭМ снимки поверхности излома образцов цементов и затвердевших цементных тестов через 24 часа. а- цемент из реактивных материалов; б- затвердевшее тесто после гидратации; в- цемент из обогащенного сырья; г- затвердевшее тесто из обогащенного сырья;

Из электронно-микроскопических снимков (рис.3) видно, что в цементе из обогащенного сырья (рис. 3.а,в) не наблюдается значительных изменений в морфологии продуктов замещения, а микроструктуры превращенных продуктов гидратации представляют собой неравномерные скопления гидроалюминатов кальция и частиц цемента, погруженных в частично закристаллизованный аморфный $АН_3$ (рис. 3.б,г). [18]. Из гидроалюминатов кальция, образовавшихся при гидратации цементов, стабильный состав имеет $C_3АН_6$, а в кристаллогидратах $C_2АН_8$ и $C_4АН_{12}$ количество молекул воды изменяется, поэтому структура геля неоднородная. Следовательно, гидратация в обоих цементах происходит взаимодействием образовавшихся соединений переменного состава, образующих единый прочный каркас и, следовательно, высокие механические характеристики цементов.

Закключение. Выявлено, что примеси обогащенного алюмосиликатного сырья эффективно влияют на процессы получения клинкерного расплава и необходимых кристаллических фаз CA и $C_{12}A_7$. Показано, что примесные оксиды, изоморфно замещая основные оксиды глиноземистого цемента, не снижают гидратационные свойства клинкера, способствуют получению необходимой микроструктуры и высокопрочного цементного камня. Разработан низкотемпературный состав глиноземистого цемента на основе местной обогащенной глины и известняка.

ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՂԱԿԱՆ ՀՈՒՄՔԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐՋՆԱՀՈՂԱՅԻՆ ՑԵՄԵՆՏԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԼԻՆԿԵՐԱՅԻՆ ՖԱԶԵՐԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՎՐԱ

Բ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ¹, Ռ.Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ², Ն.Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ¹

Աշխատանքում ներկայացված են Հրազդանի հանքավայրի հարստացված կավը որպես ալյումինատային հումք օգտագործելու դեպքում կավահողային ցեմենտի կլինկերային միներալների գոյացման գործընթացների ուսումնասիրության արդյունքները: Պարզվել է, որ հարստացված ալյումինատային հումքի խառնուրդներն արդյունավետ են ազդում կլինկերի հալույթի և անհրաժեշտ՝ CA և $C_{12}A_7$ բյուրեղային ֆազերի ստացման գործընթացների վրա: Ցույց է տրված, որ կլինկերային ֆազերի կառուցվածքը կազմված է ցածր ծրարված AlO_4 քառանիստային խմբերից, ինչը նպաստում է կլինկերային ֆազերում 7.05-8.02% օքսիդային խառնուրդների ներդրմանը: Բացահայտվել է, որ խառնուրդային օքսիդները, իզոմորֆ տեղակալելով ալյումինատային ցեմենտի հիմնական օքսիդներին, չեն նվազեցնում կլինկերի հիդրատացման հատկությունները և նպաստում են անհրաժեշտ միկրոկառուցվածքով և բարձր ամրությամբ ցեմենտաքարի ստացմանը: Պարզվել է, որ 25°C-ից ցածր ջերմաստիճանում կլինկերային ֆազերի հիդրատացման արգասիքներում

Թթվածինը կապված է հիդրոքսիլային խմբերով՝ CAH_{10} , C_3AH_x , C_4AH_x , AH_x : Մշակվել է ցածր ջերմաստիճանային արգնահողային ցեմենտի բաղադրություն՝ հարստացված կավի և կրաքարի հիմքով:

THE EFFECT OF OXIDE IMPURITIES ON THE FORMATION OF CLINKER PHASES AND THE PROPERTIES OF ALUMINA CEMENT BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

B.V. MOVSISYAN¹, R. A. AVETYAN², N. B. KNYAZYAN¹

¹ M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan str, 2 lane:
E-mail: chembagrat@gmail.com

² National Polytechnic University of Armenia
105 Teryan St, Yerevan, RA
E-mail: info@polytechnic.am

The paper presents the results of a study of the formation of clinker minerals of alumina cement when using enriched clay from the Hrazdan deposit as an aluminate raw material. It was found that the impurities of enriched aluminosilicate raw materials effectively affect the processes of obtaining clinker melt and the necessary crystalline phases CA and $C_{12}A_7$. It is shown that the frameworks of clinker phases are constructed from AlO_4 tetrahedra with a low packing density of groups, contributing to the introduction of up to 7.05-8.02 % impurities into the clinker phases. It was found that impurity oxides, isomorphically replacing the main oxides of alumina cement, do not reduce the hydration properties of the clinker, contribute to obtaining the necessary microstructure and high-strength cement stone. It was found that at a temperature of $\leq 25^\circ C$, the hydration products of clinker phases are compounds in which oxygen is bound in the form of hydroxyl groups of compounds CAH_{10} , C_3AH_x , C_4AH_x and AH_x . A low-temperature composition of alumina cement based on locally enriched clay and limestone has been developed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lothenbach, B. -Thermodynamic Modelling of Effect of Time and Silica on the Conversion Process // Calcium Aluminates, 2014, p.p. 665.
- [2] Jae Min Lee, Hee Jun Yang, Dong-Hyuk Jung - Comparison of Calcium Aluminate Cements on Hydration and Strength Development at Different Initial Curing Regimes // Case Stud. Constr. Mater., 2022, v.17, №1. Doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01596
- [3] Bizzozero, J., Gosselin, C. Scrivener, K.L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate // Cem Concr Res, 2014, v. 56. p. 190–202.
- [4] Georgin, J.F., Prud'homme, E. - Hydration modelling of an ettringite-based binder // Cem Concr Res, 2015, v.76, p. p. 51–61.
- [5] Le Saout, G., Lothenbach, B., Taquet, P., Fryda, H., Winnefeld, F. - Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite // Adv.Cem. Res., 2018, v.30, p. p. 24–36.

- [6] Adams, M.P., Ideker, J.H. - Influence of aggregate type on conversion and strength in calcium aluminate cement concrete // *Cem Concr Res*, 2017, v.100, p. p. 284–296.
- [7] Park, S.M., Jang, J.G., Son, H.M., Lee, H.K. Stable conversion of metastable hydrates in calcium cement by early carbonation curing // *Journal of CO2 Utilization*. 2017, v. 21, p. p. 224–226.
- [8] Մովսիսյան, Բ.Վ., Մովսեսյան, Է.Մ., Առաքելովա, Է.Ռ., Ավետյան, Ռ.Ա. - Նեֆելինային սիենիտներից կավահողաբեկիտային ցեմենտի բաղադրության մշակում // *Հայ. քիմ. հանդ.*, 2023, հ. 76, № 3, էջեր 218-227.
- [9] Мовсисян, Б. В. Особенности получения высокоглиноземистого цемента, содержащего оксифторидные добавки трёхвалентных элементов // *Хим. ж. Арм.*, 2024, т. 77, № 1, с. 34-42.
- [10] Puerta-Falla, G., Balonis, M., Le Saout, G., Kumar, A., Rivera, M., Falzone, G., Neithalath, N., Sant, G. The influence of slightly and highly soluble carbonate salts on phase relations in hydrated calcium aluminate cements // *J. Mat. Sci.*, 2016, v. 51. p. p. 6062–6074.
- [11] Falzone, G., Balonis, M., Sant, G.X - AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements // *Cem Concr Res*, 2015, v. 72, p. p. 54–68.
- [12] Fryda, H., Estival, J., Berger, S., Bordet, F., Andreani, P.A., Martinet, A., Brigandat, P. - Ultra-fast hydration opening new application fields: a comparison of different calcium aluminate technologies // *Calcium Aluminates- Proceeding of the international conference*, 2014, p.p. 42- 53.
- [13] Hueller F., Naber C., Neubauer J., GoetzNeunhoeffler F. - Impact of initial CA dissolution on the hydration mechanism of CAC // *Cem. Concr. Res.*, 2018. in press. p.p. 12-20. Doi: 10.1016/j. cemconres.2018.06.004.
- [14] Scrivener K.L., Capmas A. - Lea's Chemistry of Cement and Concrete // *Calcium Aluminate Cements*, 1998, p. p.713-782. Doi:10.1016/b978-075066256-7/50025-4
- [15] Gwenn Le Saout – Phase assemblage in calcium aluminate cements: a review // *ALITinform*, 2018, v. 51, №2, p. p. 12-20.
- [16] 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, v. 3, №3 . Doi: 10.1002/adma.201804690
- [17] Fu T., Adams M. P., Ideker J.H. - A Preliminary Study on Calcium Aluminate Cement Concrete Maturity Theory in Predicting Conversion // *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement*, 2015. Doi: 10.13140/RG.2.1.2606.5369
- [18] Zapata J.F., Gomez M., Colorado H. A. - Structure-property relation and Weibull analysis of calcium aluminate cement pastes // *Mater. Charact.*, 2017, v.134, p. 9-17, Doi: 10.1016/j.matchar.2017.10.010