

УДК 666.974.2

А. Н. ЕФРЕМОВ, А. Н. ЛИЩЕНКО

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ТОНКОМОЛОТЫХ ДОБАВОК ШАМОТА И ГЛИНОЗЕМА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАМНЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА ПРИ ТВЕРДЕНИИ И НАГРЕВЕ

Установлено, что добавки тонкомолотых шамота и технического глинозема уменьшают концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и отношение $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ в жидкой фазе камня глиноземистого цемента при твердении. Это стабилизирует основной продукт твердения цемента – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и предотвращает его перекристаллизацию в $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в результате чего снижения прочности камня глиноземистого цемента при твердении в нормальных условиях и при последующей сушке не происходит. При обжиге добавка тонкомолотого шамота вызывает взаимодействие его кремнеземистого стекла с алюминатами кальция и образует дополнительную кристаллическую связку из ромбического анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, что повышает относительную остаточную прочность цементного камня после полной дегидратации в результате обжига. Аналогичное повышение остаточной прочности цементного камня с добавкой глинозема происходит за счет увеличения количества и упорядочения структуры $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и особенно $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

глиноземистый цемент, добавки тонкомолотых шамота и глинозема, структурно-фазовые изменения камня смешанного вяжущего при твердении и прогреве до 1 200 °С

ВВЕДЕНИЕ

Глиноземистый цемент характеризуется высокой прочностью и огнеупорностью, быстрым твердением, низкими усадкой и капиллярной пористостью. При отсутствии или минимальном содержании оксида железа – имеет белый цвет и может применяться для цветных бетонов.

Одним из основных направлений использования глиноземистого цемента является изготовление огнеупорных бетонов. Для них обязательной является сушка при температуре 110...150 °С перед прогревом до температуры службы [1].

Главным недостатком бетонов на глиноземистом цементе является снижение прочности при температурах выше 30 °С, в том числе и при сушке. Это происходит вследствие перекристаллизации основного продукта твердения – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Уменьшение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в жидкой фазе камня цемента при введении, например, золы ТЭС стабилизирует $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, и падения прочности камня не происходит [2–4]. Аналогичное влияние оказывает добавка $\text{Al}(\text{OH})_3$ [2]. Поэтому можно было предположить, что добавки тонкомолотых шамота, содержащего 40–60 % кремнеземистого стекла, и технического глинозема стабилизируют $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и предотвратят падение прочности камня глиноземистого цемента после сушки. Анализ системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показывает, что введение шамота практически не снизит температуру плавления, а значит и огнеупорность смешанного вяжущего. Добавка же глинозема должна ее увеличить. Кроме того, тонкодисперсные добавки из-за ограниченной химической активности будут сохранять функции наполнителя, что снизит огневую усадку цементного камня.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установить влияние тонкомолотых добавок шамота и технического глинозема на термомеханические свойства и структурно-фазовые изменения камня глиноземистого цемента при твердении и прогреве.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовались материалы, характеристика которых приведена в работах [5, 6]. Испытания термомеханических свойств выполнялись стандартными методами на аттестованном оборудовании. Структурно-фазовые исследования проведены с использованием дифференциального термографического и рентгенофазового методов анализа.

Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе Q-1500 (Венгрия) по методике А. Г. Берга [7].

Минералогический состав композиций исследовался рентгенофазовым методом на установке УРС-50 ИМ в монохроматическом Cu K_α излучателе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

После 28 суток твердения в нормальных условиях и последующей сушки при 110°C на рентгенограмме камня глинозёмистого цемента (рис. 1) остаются реликтовые отражения алюминатов кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,293, 0,247, 0,240, 0,217$ нм) и $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,308, 0,288, 0,276, 0,267$ нм). Из продуктов гидратации фиксируются четкие рефлексы $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,372, 0,356, 0,269, 0,255, 0,236$ нм) и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,230, 0,223, 0,204$ нм). Кроме того, из новообразований цементного камня на рентгенограмме присутствуют достаточно четкие максимумы дифракции, характерные для диаспора – $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,230, 0,213, 0,207$ нм).

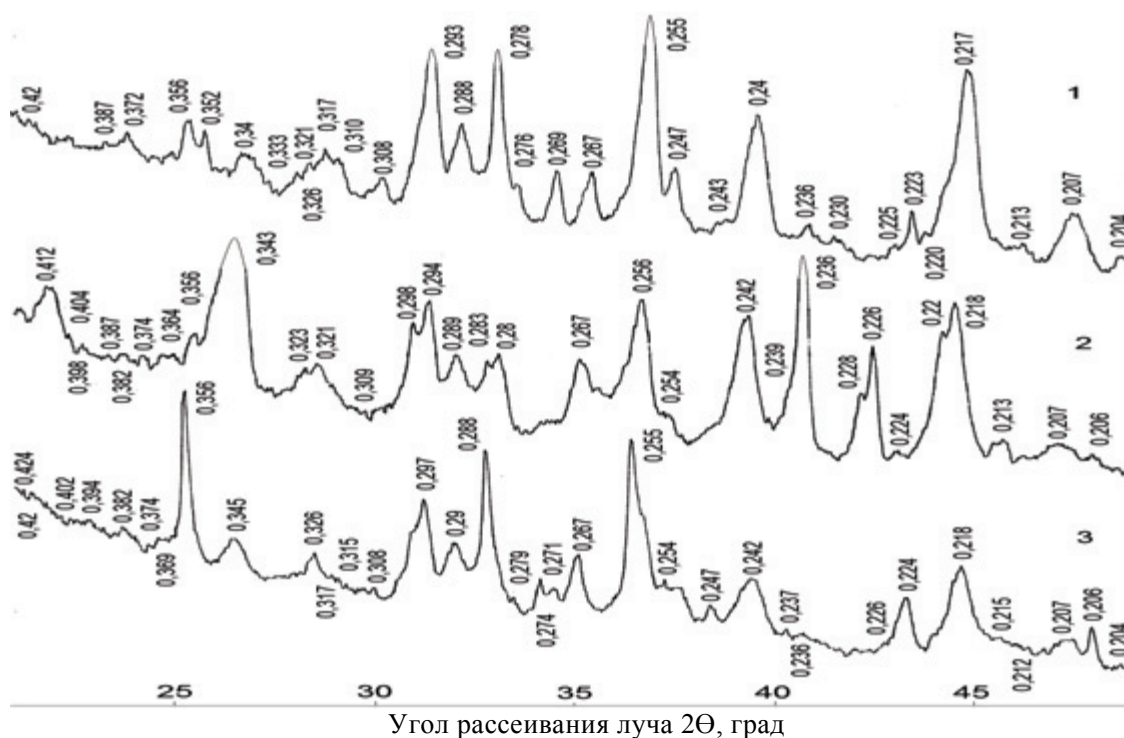


Рисунок 1 – Рентгенограммы камня вяжущих на основе глинозёмистого цемента после 28 суток твердения в нормальных условиях и последующей сушки при 110°C : 1 – 100 % цемента; 2 – «цемент + шамот = 60 + 40 %»; 3 – «цемент + глинозем = 60 + 40 %».

Перекристаллизация низкоосновного гидроалюмината $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в высокоосновный $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и является причиной существенного снижения прочности камня глинозёмистого цемента в результате сушки после твердения в нормальных условиях [6].

На рентгенограмме № 2 камня глинозёмистого цемента с добавкой шамота отражения исходных алюминатов кальция ослабевают более существенно, непропорционально снижению доли цемента в смешанном вяжущем. Это свидетельствует об увеличении степени гидратации цементной составляющей смешанного вяжущего. Кроме того, за счет инертной части шамота на рентгенограмме присутствуют сильные пики α -кварца, α -тридимита и муллита.

По аналогии с золой-унос ТЭС [3] добавка тонкомолотого шамота, за счет пуццоланизирующего действия кремнеземистого стекла, предотвращает перекристаллизацию низкоосновного гидроалюмината в высокоосновный. На рентгенограмме № 2 отражения $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ исчезают. В результате сушка такого камня не вызывает снижения прочности по сравнению с образцами, твердевшими в течение 28 суток в нормальных условиях.

Стабилизирующее, пуццоланизирующее действие кремнеземистого стекла шамота сказывается на усилении дифракционных пиков $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,236, 0,226$ нм) и ослаблении отражений диаспора ($d = 0,207, 0,213, 0,230$ нм).

Введение в состав смешанного вяжущего тонкомолотого глинозема и его гидратация вызывают активное взаимодействие $\text{Al}(\text{OH})_3$ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Аналогично композициям с шамотом отношение $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ жидкой фазы камня смешанного вяжущего понижается. Это предотвращает перекристаллизацию $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отражения $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,356, 0,288, 0,255$ нм) на рентгенограмме № 3, рис. 1 существенно возрастают и становятся более заостренными.

Рефлексы, характерные для гидроксидов алюминия на рентгенограмме № 3 практически не просматриваются, за исключением «размытого» отражения с $d = 0,207$, принадлежащего, возможно, диаспору. Это свидетельствует о том, что наиболее вероятно гидроксид алюминия находится в цементном камне в аморфной форме.

Прогрев цементного камня из чистого глиноземистого цемента ведет к восстановлению его первоначального минералогического состава цемента. На рентгенограмме № 1 этого камня, приведенной на рис. 2, преобладают отражения с $d = 0,371, 0,319, 0,298, 0,253, 0,250$ нм и др., характеризующие наличие $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Присутствуют также достаточно сильные рефлексы $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,3079, 0,288, 0,276, 0,271, 0,267$ нм).

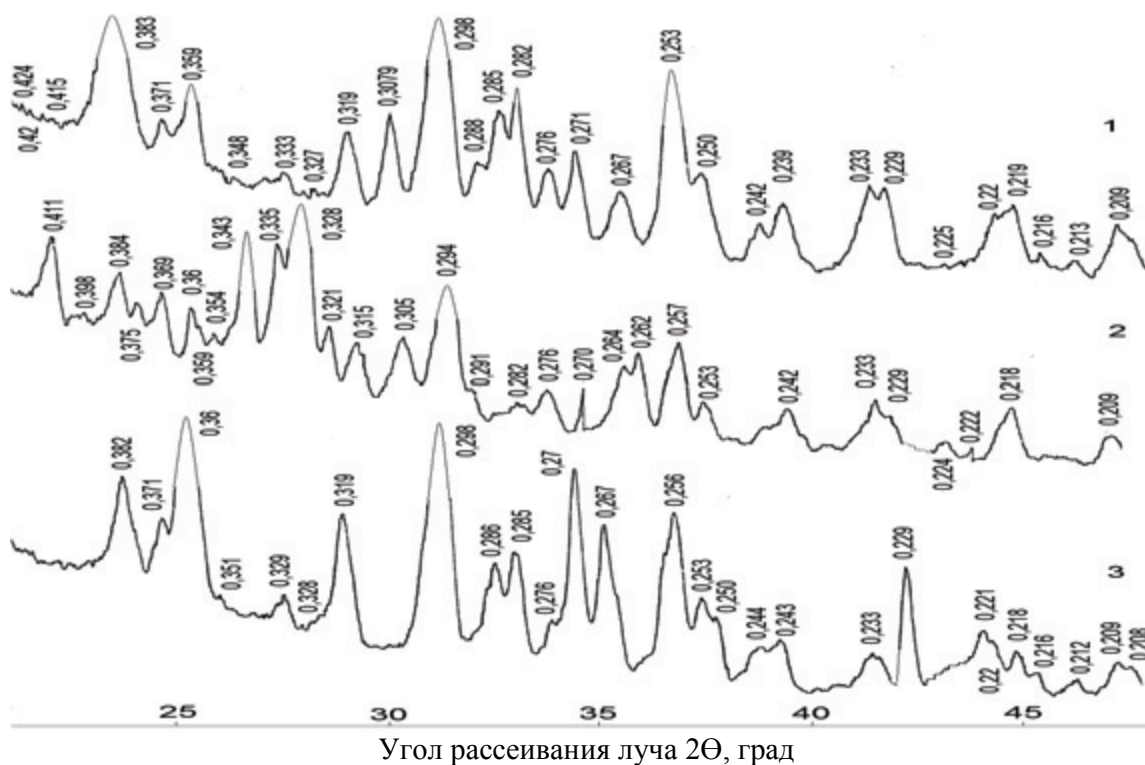


Рисунок 2 – Рентгенограммы камня вяжущих на основе глиноземистого цемента после 28 суток твердения в нормальных условиях, сушки при 110°C и обжига при 1200°C : 1 – 100 % цемента; 2 – «цемент + шамот = 60 + 40 %»; 3 – «цемент + глинозем = 60 + 40 %».

Введение в глиноземистый цемент добавки тонкомолотого шамота изменяет минералогический состав обожженного камня вяжущего. Кроме реликтовых отражений α -кварца, α -тридимита и муллита на его рентгенограмме (№ 2, рис. 2) появляются достаточно сильные и четкие дифракционные максимумы, характерные для ромбического анортита $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 0,375, 0,321, 0,270, 0,224$ нм).

Это свидетельствует о взаимодействии, скорее всего, кремнеземистого стекла шамота, не прореагировавшего при твердении с алюминатами кальция камня смешанного вяжущего, об образовании дополнительного количества керамической связки, что повышает его относительную остаточную прочность после обжига.

По сравнению с камнем глиноземистого цемента, обожженного при 1 200 °С, в композиции с техническим глиноземом избыток оксида алюминия, не прореагировавшего при твердении, в процессе обжига увеличивает количество и вызывает упорядочение структуры $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и, особенно, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате дифракционные отражения этих алюминатов кальция заметно возрастают, их пики становятся более острыми.

Наличие на термограммах (рис. 3) эндоэффектов дегидратации камня чистого глиноземистого цемента и проб камня вяжущих с добавками шамота и глинозема в температурных интервалах 100...140 и 200...270 °С свидетельствует о преобладании в составе продуктов твердения низкоосновного гидроалюмината кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

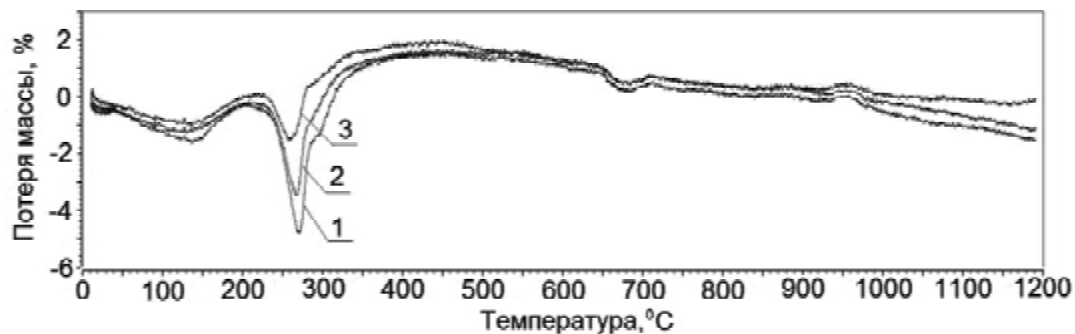


Рисунок 3 – Термограммы камня вяжущих на основе глиноземистого цемента после 28 суток твердения в нормальных условиях и последующей сушки: 1 – 100 % цемента; 2 – «цемент + шамот = 60 + 40 %»; 3 – «цемент + глинозем = 60 + 40 %».

ВЫВОДЫ

Добавки тонкомолотых шамота и технического глинозема предотвращают перекристаллизацию основного продукта твердения глиноземистого цемента $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в результате чего снижения прочности камня глиноземистого цемента в результате твердения в нормальных условиях и последующей сушки не происходит. Введение в глиноземистый цемент добавки тонкомолотого шамота вызывает взаимодействие его кремнеземистого стекла с алюминатами кальция при обжиге и образует дополнительную кристаллическую связку из ромбического анортита $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, что повышает относительную остаточную прочность цементного камня после полной дегидратации в результате обжига. Аналогичное повышение остаточной прочности цементного камня с добавкой глинозема происходит за счет увеличения количества и упорядочения структуры $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и, особенно, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон [Текст] / К. Д. Некрасов. – М. : Промстройиздат, 1957. – 283 с.
2. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент [Текст] / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. – М. : Стройиздат, 1988. – 272 с.
3. Кобояси, М. Использование золы для повышения прочности глиноземистого цемента в длительные сроки твердения [Текст] / М. Кобояси, Н. Миякэ, М. Кокубу // Шестой Международный конгресс по химии цемента. Труды в 3-х т. Т. 3 / под общ. ред. А. С. Болдырева. – М. : Стройиздат, 1976. – С. 110–122.
4. The effect of pozzolanas on the tricalcium aluminate hydration [Текст] / M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, M. Corradi // Cement and Concrete Research. – 1978. – 8(6). – P. 741–752.
5. Лищенко, А. Н. Влияние добавок шамота и технического глинозема на термомеханические свойства камня глиноземистого цемента [Текст] / А. Н. Лищенко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2010. – Вип. 2010-5(85). Т. 1. – С. 167–172.
6. Ефремов, А. Н. Влияние добавок шамота и технического глинозема на жаростойкие свойства камня глиноземистого цемента [Текст] / А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса : Зовнішрекламсервіс, 2010. – Вип. 39 (Ч. 1). – С. 220–229.
7. Берг, Л. Г. Введение в термографию [Текст] / Л. Г. Берг. – М. : АН СССР, 1969. – 395 с.

Получено 03.03.2016

О. М. ЄФРЕМОВ, Г. М. ЛИЩЕНКО
ВПЛИВ ТОНКОМЕЛЕНИХ ДОБАВОК ШАМОТУ І ГЛИНОЗЕМУ НА
СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ЗМІНИ КАМЕНЮ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТУ
ПРИ ТВЕРДІННІ І НАГРІВАННІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Встановлено, що добавки тонкомелених шамоту та технічного глинозему зменшують концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і відношення $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в рідкій фазі каменю глиноземистого цемента при твердінні. Це стабілізує основний продукт твердіння цементу – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і запобігає його перекристалізації у $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в результаті чого зниження міцності каменю глиноземистого цементу при твердінні в нормальних умовах і при подальшому сушінні не відбувається. При випалюванні добавка тонкомеленого шамоту спричиняє взаємодію його кремнеземистого скла з алюмінатами кальцію і утворює додаткову кристалічну зв'язку з ромбічного анортиту $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, що підвищує відносну залишкову міцність цементного каменю після повної дегідратації в результаті випалу. Аналогічне підвищення залишкової міцності цементного каменю з добавкою глинозему відбувається за рахунок збільшення кількості та упорядкування структури $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ і, особливо, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

глиноземистий цемент, добавки тонкомелених шамоту і глинозему, структурно-фазові зміни каменю змішаного в'язучого при твердінні і прогріванні до 1 200 °C

ALEXANDER YEFREMOV, ANNA LISHCHENKO
THE INFLUENCE OF ADDITIVES OF FINE GRAINED CHAMOTTE AND
ALUMINA ON THE STRUCTURAL-PHASE MODIFICATIONS OF ALUMINOUS
CEMENT DURING THE PROCESSES OF HARDENING AND HEATING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It has been determined that the additives of fine grained chamotte and technical alumina powder reduce the concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the ratio of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in liquid phase of aluminous cement during hardening. This stabilizes the main product of cement hardening product – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and prevents its recrystallization into $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, thereby reducing the strength of aluminous cement hardening at normal conditions and subsequent drying is not occurred. The additive of fine grained chamotte during heating interacts with calcium aluminates and forms an additional crystalline bond of rhombic anorthite $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. It increases the relative residual strength of cement paste after complete dehydration as a result of firing. A similar increasing the residual strength of cement paste with the addition of alumina powder is due to the increasing the quantity and ordering the structure of $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and especially $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

aluminous cement, additives of fine grained chamotte and alumina powder, structural and phase modifications of composite binder during hardening and heating up to 1 200 °C

Єфремов Олександр Миколайович – доктор технічних наук, професор кафедри технології будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: в'язучі і бетони на основі промислових відходів; жаростійкі і вогнетривкі бетони.

Лищенко Ганна Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

Єфремов Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов; жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Лищенко Анна Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Yefremov Alexander – D.Sc. (Eng.), Professor, Technology of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: binders and concretes on the basis of industrial waste; heat-resistant concretes.

Lishchenko Anna – Ph.D. (Eng.) Associate Professor, Technology of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant binders and concretes.