

¹Иващенко С.И., д-р техн. наук, проф.,²Фатиев М.М., д-р экон. наук, проф.,¹Иващенко С.С., канд. техн. наук,¹Горшкова И.В., канд. техн. наук, доц.,¹Леонтьев Я.С., студент¹Московский государственный строительный университет²Российский университет дружбы народов

ГИДРАТАЦИЯ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕЗВОДНОГО СУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

sergeiivachemi@yandex.ru

Установлено влияние различных модифицирующих добавок на процессы гидратации безводного сульфатоалюмината кальция; выявлены пути повышения качества сульфатированных цементов.

Ключевые слова: гидратация, модифицирующие добавки, безводный сульфатоалюминат кальция, сульфатированные цементы.

При изучении процессов, протекающих при гидратации модифицированного сульфатоалюмината кальция, применяли оптическую и электронную микроскопию, дифференциально-термический и рентгеновский анализы, а также

химический метод анализа и физико-механические испытания (табл. 1). Результаты исследований, выполненные различными методами, хорошо согласуются между собой и дополняют друг друга [8].

Таблица 1

Прочностные характеристики образцов, изготовленных на основе модифицированного безводного сульфатоалюмината кальция

№№ пп	Количество добавки, масс. %	Предел прочности при сжатии, МПа, образцов, твердевших в течении							
		2 ч	6 ч	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут	
1	Контрольный бездобавочный образец	0	0	14,8	21,0	30,0	38,5	46,0	
2	0,39 % Na ₂ O	0	0	14,7	20,8	29,8	38,2	46,0	
3	0,79 % Na ₂ O	0	0	14,9	21,5	30,4	38,8	46,3	
4	1,4 % Na ₂ O	1,6	12,0	25,3	29,0	35,0	41,0	46,5	
5	1,68 % Na ₂ O	1,65	12,5	27,5	30,0	35,5	42,0	46,8	
6	3 % Na ₂ O	10,0	25,0	30,0	33,5	39,0	47,5	58,5	
7	0,28 % K ₂ O	0	0	13,0	20,9	29,0	37,5	46,8	
8	0,48 % K ₂ O	0,5	15,0	15,5	21,8	31,0	40,0	46,5	
9	0,7 % K ₂ O	0	17,1	17,5	22,5	32,0	42,0	50,0	
10	1 % K ₂ O	4,5	18,2	19,0	23,5	33,0	43,0	51,0	
11	1,53 % K ₂ O	1,3	22,0	23,0	32,5	42,5	52,0	55,0	
12	0,5 % MgO	0	0	27,7	30,5	35,0	41,5	46,0	
13	1 % MgO	0	0	35,	39,0	44,5	49,0	50,0	
14	2 % MgO	0	0	32,5	36,0	40,0	43,5	46,0	
15	3 % MgO	0	0	30,0	32,5	37,0	42,0	46,0	
16	5 % MgO	0	0	19,0	22,5	27,5	33,0	36,0	
17	0,12 % в пересчете на ионы фтора	0	0	22,5	28,1	35,0	42,5	44,5	
18	0,24 % "-	0	1,3	28,5	36,5	46,5	55,0	62,0	
19	0,65 % "-	0	0,8	33,0	39,8	49,0	57,5	64,0	
20	1,86 % "-	0	0	31,0	35,5	42,5	48,0	50,5	
21	0,07 % в пересчете на ионы хлора	0	0	27,5	31,1	37,0	43,0	47,5	
22	0,58 % "-	0	1,3	40,0	42,0	45,0	47,0	49,0	
23	1,61 % "-	0	0	20,0	25,4	35,0	42,0	46,0	
24	0,5 %	отход производства гидрохинона и солей марганца	0	0	22,0	25,0	31,0	37,0	41,6
25	1 %		0	0	22,5	25,5	32,0	37,7	42,6
26	2 %		0	0	23,5	27,5	32,6	38,6	43,2
27	3 %		0	0	25,5	29,0	34,0	40,0	46,1
28	5 %		0	0	30,0	34,0	38,7	43,4	46,9
29	0,5 % CdO		0	0	15,0	22	31	40	47

№№ пп	Количество добавки, масс. %	Предел прочности при сжатии, МПа, образцов, твердевших в течении							
		2 ч	6 ч	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут	
30	1 % CdO	0	0	18	23	33	46	54	
31	2 % CdO	0	0	20	26	37	48	59	
32	3 % CdO	0	0	24	30	41	53	61	
33	5 % CdO	0	0	42,5	46,2	51,0	58,5	62,5	
34	0,5 % Co ₂ O ₃	0	3,5	33,0	36,0	40,0	43,5	46,0	
35	1 % Co ₂ O ₃	0	7,4	39,0	42,5	47,5	51,5	54,0	
36	2 % Co ₂ O ₃	0	0	40,0	44,0	49,0	53,0	54,5	
37	5 % Co ₂ O ₃	0	0	41,0	46,0	50,0	55,0	56,0	
38	0,5 % CuO	0	0	28,0	32,5	39,5	45,0	49,0	
39	1 % CuO	0	0	32,5	39,0	47,5	53,5	55,0	
40	2 % CuO	0	0	33,5	41,0	49,9	54,7	56,0	
41	5 % CuO	0	0	31,0	37,5	46,0	52,5	54,5	
42	0,5 % ZnO	0	0	38,0	42,0	45,5	50,0	54,0	
43	1 % ZnO	0	0,8	40,0	42,5	46,5	51,0	55,0	
44	2 % ZnO	0	0,8	44,0	45,5	48,0	52,5	55,5	
45	5 % ZnO	0	0	41,0	42,0	44,0	47,0	48,5	
46	0,5 % Mn ₂ O ₃	0	0	33,0	35,0	38,5	42,5	46,0	
47	1 % Mn ₂ O ₃	0	0	34,0	36,0	40,0	43,0	46,0	
48	2 % Mn ₂ O ₃	0	0	35,0	37,5	40,5	44,0	46,5	
49	5 % Mn ₂ O ₃	0	0	33,5	36,0	41,0	45,5	48,5	
50	0,5 % TiO ₂	0	0	15,0	20,0	25,5	28,5	29,0	
51	1 % TiO ₂	0	0	13,5	17,0	21,5	25,0	26,5	
52	2 % TiO ₂	0	0	12,5	15,0	18,5	22,0	23,0	
53	3 % TiO ₂	0	0	13,0	14,7	16,0	17,5	18,0	
54	5 % TiO ₂	0	0	13,0	13,3	15,0	16,0	17,0	
55	0,5 % Cr ₂ O ₃	0	0	14,7	21,0	29,9	37,5	44,3	
56	1 % Cr ₂ O ₃	0	0	14,7	21,0	29,1	35,0	37,5	
57	2 % Cr ₂ O ₃	0	0	14,7	21,0	27,5	33,0	36,7	
58	3 % Cr ₂ O ₃	0	0	0,8	13,2	22,5	29,1	34,6	
59	5 % Cr ₂ O ₃	0	0	0	8,1	16,0	23,5	30,1	
60	0,5 % BaO	0	0	24,1	25,6	33,3	42,2	46,1	
61	1 % BaO	0	0	27,4	39,8	45,1	50,0	52,3	
62	2 % BaO	0	0	27,0	39,0	43,6	48,5	49,0	
63	3 % BaO	0	0	24,8	35,9	40,0	45,1	46,6	
64	5 % BaO	0	0	21,5	24,5	29,0	35,0	41,3	
65	0,5 % отхода П/О «Аммофос»	0	0	15,7	25,0	30,4	39,1	47,2	
66	1 % "-	0	0	16,1	26	30,9	40,3	47,8	
67	2 % "-	0	0	16,5	27,3	33,1	42,5	49,9	
68	3 % "-	0	0,8	18,7	30,1	36,5	53,3	58,0	
69	5 % "-	0,8	0	19,1	31,0	37,4	53,1	55,1	
70	0,5 % шлак силикомарганца	0	0	14,9	22,4	29,9	38,0	45,6	
71	1 % "-	0	0	16,9	23,8	33,5	40,7	45,4	
72	2 % "-	0	0	16,0	24,1	33,7	42,5	45,8	
73	3 % "-	0	0	15,7	24,0	33,1	42,0	49,1	
74	5 % "-	0	0	16,1	24,7	33,0	42,2	49,0	
75	0,5 %	отход производства электролитического диоксида марганца	0	0	21,0	25,3	31,4	38,8	44,7
76	1 %		0	0	22,0	26,1	32,0	39,0	45,4
77	2 %		0	0	23,8	27,9	33,1	39,8	46,0
78	3 %		0	0	25,1	29,8	34,7	41,9	47,3
79	5 %		0	0	30,9	33,5	39,1	44,5	49,4

Исследовали образцы сульфаломината кальция, модифицированные 3 % Na₂O, 1,53 % K₂O, 5 % ZnO, 5 % CdO, 5 % BaO, 5 % MgO, 5 % CuO, 5 % Co₂O₃, 5 % Mn₂O₃, 1,86 % ионами фтора, 1,61 % ионами хлора, 5 % Cr₂O₃, 5 %

TiO₂, а также контрольный (бездобавочный) образец C₄A₃ \bar{S} . В контрольном образце сульфаломината кальция уже через 2 часа гидратации фиксировали тонкие призмы этtringита как от контуров частиц, так и в межзерновом про-

странстве длиной 3 мкм и более, которые на кривых ДТА обнаруживали по эндоэффектам при 110 °С и 190 °С, а на рентгенограммах – по пикам $9,60 \cdot 10^{-10}$ м; $5,58 \cdot 10^{-10}$ м; $3,85 \cdot 10^{-10}$ м; $2,56 \cdot 10^{-10}$ м; $2,207 \cdot 10^{-10}$ м [8].

Через 6 часов гидратации увеличилось количество кристаллов этtringита в виде иголок и призм, а их размеры выросли до 15 мкм. В отдельных участках гидратирующихся образцов петрографическим методом анализа были обнаружены "друзы" пластинчатых гидроалюминатов кальция сложного состава.

После 1 суток гидратации в контрольном образце увеличилось как количество этtringита, так и его размеры (длина от 10 до 30 мкм, толщина иголок и призм – от 1 до 2 мкм). Фиксировались участки "войлочноподобной" структуры, а также плотные участки из тонкодисперсной массы (вероятно $Al(OH)_3$ – эндоэффекты 260 °С, 580 °С, дифракционный максимум с $d = 4,91 \cdot 10^{-10}$ м и т.д.), "лепестки" гидроалюминатов кальция достигали размеров 30–60 мкм.

При дальнейшей гидратации (3, 7 и 28 суток) не обнаружено признаков разложения (перекристаллизации) гидратных новообразований, а фиксируется только увеличение количества и размеров кристаллов гидратных фаз: например, иголки или тонкие призмы этtringита имеют максимальную длину до 30 мкм и толщину 2–3 мкм.

Таким образом, продуктами гидратации контрольного безводного сульфалюмината кальция являются этtringит, гидроксид алюминия, гидроалюминаты кальция сложного состава или их твердые растворы (очевидно состава $C_4A_3H_3$ – эндоэффект при 750–770 °С и $d = 3,60 \cdot 10^{-10}$ м, $2,79 \cdot 10^{-10}$ м).

Необходимо отметить, что в исследуемой сульфатированной системе ($C - A - \bar{S}$), а также в сульфатированных клинкерах и цементах на их основе затруднено определение рентгеновским методом степени гидратации $C_{12}A_7$, которое осуществлялось некоторыми исследователями по уменьшению основного характерного для майенита пика на рентгенограмме – $4,91 \cdot 10^{-10}$ м. Указанное затруднение связано с тем, что наряду с гидратацией $C_{12}A_7$, и уменьшением в связи с этим пика $4,91 \cdot 10^{-10}$ м наблюдается интенсивное образование появляющихся при гидратации указанных вяжущих гидроксидов алюминия и кальция, которые характеризуются аналогичными пиками на рентгенограмме ($4,82 \cdot 10^{-10}$ м и $4,93 \cdot 10^{-10}$ м, соответственно). Это и затрудняет определение степени гидратации майенита в данных системах.

Модифицирование безводного сульфалюмината кальция исследованными добавками

приводит к следующим изменениям при его гидратации.

Так при введении соединений, содержащих s-элементы, что особенно четко проявляется в присутствии оксидов калия и натрия, уже в первые часы и сутки твердения в модифицированных системах фиксируются более крупные, чем в контрольной пробе, кристаллы этtringита и гидроалюминатов кальция, причем в опытных препаратах этtringита больше, а гидроалюминатов кальция меньше, чем в контрольном образце. В модифицированных щелочами пробах обнаружены кристаллы этtringита длиной от 20 до 70 мкм, а в контрольном препарате без добавок – от 3 до 30 мкм. При этом установлено, что отношение длины (l) кристаллов этtringита к их толщине (d) в модифицированных s-элементами образцах значительно меньше ($3 \div 1$ к $2 \div 1$), чем в контрольном (10 к 1).

Средний размер гидроалюминатов кальция в модифицированных s-элементами сульфатированных образцах был равен 30–200 мкм.

В щелочесодержащих образцах зафиксировано меньшее количество тонкодисперсной массы гидроксида алюминия, что было отмечено как петрографическими исследованиями, так и дифференциально-термическим анализом по уменьшению экзоэффекта при 950–970 °С, относящемуся к $Al(OH)_3$.

Основное же отличие состоит в том, что в модифицированных s-элементами пробах кристаллы этtringита крупнее и толще и начинают четко двупреломлять, а также "закругляться" или "расщепляться" на концах, чего не наблюдается в контрольной пробе. Вероятно эти структурные изменения связаны с тем, что примесные s-элементы замещают в безводном сульфалюминате кальция катионы Ca^{2+} , а после гидратации модифицированного безводного сульфалюмината кальция примеси входят в состав твердого раствора этtringита, что некоторыми исследователями для добавок галогенидов, Na_2O , CO_3^{2-} , MnO_4^{2-} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , ионов щелочно-земельных металлов уже отмечалось ранее [1, 3, 7, 9–11].

Так, Макинтайр и Шоу синтезировали Fe-замещенный этtringит, в котором ионы Al^{3+} замещены ионами Fe^{3+} , а авторы [10–11] определили параметры кристаллической решетки такого замещенного этtringита.

Мелквори и Чирилли показали, что в серии твердых растворов этtringита замещение ионов алюминия железом является неполным. Максимум, который указанные авторы определили для соотношения F/A, составил 3 к 1.

Хлорсодержащий гидрат, соответствующий по составу этtringиту, так как содержит $CaCl_2$,

вместо $CaSO_4(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O)$, был описан и изучен Серб-Сербиной, Швите и Людвигом [11].

К. Огава, Д.Рой [7], а также П. Гупта, С. Чаттерджи, И. Джеффри приписывают указанному выше соединению формулу $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_x$ или $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot H_x$, указывая, что в том случае, когда хлор-ион изоморфно замещает в структуре гидросульфалюмината кальция ионы SO_4^{2-} , в системе образуются кристаллы модифицированного этtringита более толстые и укороченные, чем в бездобавочной пробе. При этом, в работе [7] установлено, что, если гидратация безводного сульфалюмината кальция осуществляется в системе с добавкой $NaOH$ или $NaCl$, то скорость образования этtringита и степень реакции гидратации $C_4A_3\bar{S}$ намного выше, а образующиеся при этом кристаллы этtringита более толстые и короткие, чем в образцах без добавки.

Каминская А.Ю., Митузас Ю.И., Митузас А.Ю. [4] предполагают, что возможно возникновение в цементных системах при гидратации комплексов типа $C_3A \cdot nCaSiO_3 \cdot aq$, $C_3A \cdot nCaSO_4 \cdot aq$, $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot aq$, а также определенных взаимных связей между этими комплексами с образованием более крупных комплексов типа $C_3A \cdot nCa[SiO_3 \cdot SO_4, (OH)_2] \cdot aq$. Существование в твердеющих цементных системах комплексов типа $C_3A \cdot nCaSiO_3 \cdot aq$ было подтверждено позже другими учеными [5].

Японские исследователи установили [6], что ионы хрома, марганца, кадмия, свинца и мышьяка образуют твердые растворы замещения в этtringите и в моносульфогидроалюминате кальция, замещая в указанных кристаллогидратах ионы алюминия и сульфатные ионы. Это может быть использовано при захоронении различных отходов, содержащих вредные вещества, путем смешивания их предварительно (перед захоронением) с особобыстротвердеющим сульфалюминатнобелитовым цементом.

Следует отметить, что двупреломление и расщепление кристаллов модифицированного этtringита обнаружено нами во всех образцах с исследуемыми примесными ионами, за исключением проб, модифицированных ионами фтора и хлора (объяснение этому факту будет дано ниже).

Субмикроструктура гидратированных образцов, состоящих из модифицированного s-элементами сульфалюмината кальция, представлена [8] на примере образца, модифицированного 1,53 мас.% K_2O .

Продуктами гидратации образцов сульфалюмината кальция, модифицированного такими d-элементами, как Mn , Cd , Zn , Cu , являются

также этtringит, гель гидроксида алюминия и гидроалюминаты кальция состава $C_4A_3H_3$. Этtringита в модифицированных образцах во все сроки гидратации фиксируется больше, чем в контрольном образце, но несколько меньше, чем в пробах, модифицированных Na_2O и K_2O . Размеры модифицированных кристаллов этtringита в основном крупные: длина от 20–70 мкм до 100–120 мкм, а толщина до 18 мкм. При этом, в большинстве своем соотношение длины кристаллов этtringита к их толщине в образцах, модифицированных Mn_2O_3 , CdO , ZnO , CuO составляет $3 \div 1$ к $2 \div 1$, то есть такое же, как и в системах, модифицированных s-элементами.

Было отмечено, что в пробах с добавкой Mn_2O_3 фиксируются самые крупные "друзы" гидроалюминатов кальция (до 400 мкм в диаметре).

Процесс гидратации образцов сульфалюмината кальция, модифицированного Co_2O_3 практически аналогичен гидратации образцов, модифицированных Mn_2O_3 , CdO , ZnO и CuO . Отличие состоит в том, что в присутствии Co_2O_3 в системе, кроме перечисленных выше продуктов гидратации, фиксируется в 28 суточном возрасте и моносульфалюминат кальция – (дифракционные максимумы на рентгенограмме с $d = 8,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $3,85 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $2,88 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $2,44 \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

Кристаллы модифицированного этtringита во всех пробах с добавками Mn_2O_3 , CdO , ZnO , CuO , Co_2O_3 двупреломляют и расщепляются на концах, при этом форма расщепленных кристаллов этtringита очень напоминала [8] форму кристаллов твердого раствора этtringита в щелочесодержащих образцах.

Модифицирование безводного сульфалюмината кальция многовалентными ионами Cr^{6+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} и др. приводило также к двупреломлению кристаллов этtringита, но расщепление кристаллов отличалось по форме от зафиксированного в щелочесодержащих системах. Последнее подтверждает установленный при изучении ИК-спектров модифицированных образцов факт, что присутствующие в безводном сульфалюминате кальция ионы Cr^{6+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} и др. многовалентные катионы из исследуемого ряда d- и p-элементов, замещают в безводном сульфалюминате кальция не катионы Ca^{2+} , а ионы S^{6+} , вследствие чего и изменяется форма расщепления кристаллов этtringита. На это косвенно указывает также увеличение после обжига в модифицированных данными добавками сырьевых смесях для получения $C_4A_3\bar{S}$ концентрации сульфат-ионов пропорционально количеству введенной примесной добавки, не-

смотря на то, что содержание синтезируемого минерала сульфоалюмината кальция при этом не уменьшалось, то есть не наблюдалось его разложения с выделением $CaSO_4$.

При взаимодействии с водой образцов сульфоалюмината кальция, модифицированного многовалентными катионами из исследуемого ряда d -элементов, образуются эттрингит, гель гидроксида алюминия и гидроалюминаты кальция состава $C_4A_3H_3$. Но фиксируются при этом и некоторые особенности гидратации этих образцов [8].

Во-первых, соотношение между длиной и толщиной кристаллов эттрингита в основном больше, чем в описанных выше пробах, и составляет величину $3 \div 1$ к $5 \div 1$, иногда как в контрольном образце до 10 к 1 .

Во-вторых, в модифицированных TiO_2 образцах кроме эттрингита обнаружен и моносульфоалюминат кальция (дифракционные максимумы на рентгенограммах с $d = 8,97 \cdot 10^{-10}$ м; $4,47 \cdot 10^{-10}$ м; $4,03 \cdot 10^{-10}$ м; $3,88 \cdot 10^{-10}$ м; $2,88 \cdot 10^{-10}$ м; $2,45 \cdot 10^{-10}$ м).

В третьих, в титансодержащих образцах фиксируются частицы, которые не гидратируются и после 28 суток твердения (рентгеновский анализ показал, что это перовскит – $CaO \cdot TiO_2 - 2,69 \cdot 10^{-10}$ м; $1,909 \cdot 10^{-10}$ м; $1,559 \cdot 10^{-10}$ м, который вязущими свойствами не обладает).

В четвертых, в модифицированных Cr_2O_3 пробах, почти не видно при петрографическом анализе гидроалюминатов кальция, но только в этой пробе через трое суток гидратации обнаружены полисинтетические двойники желто-зеленоватого цвета, которые идентифицировать не удалось.

Указанные особенности в гидратации, вероятно, и приводят к снижению прочностных характеристик образцов, на основе сульфоалюмината кальция, модифицированного многовалентными d -элементами.

Иначе идет гидратация образцов, полученных обжигом сырьевых смесей с добавкой ионов фтора и хлора, рассчитанных на получение $C_4A_3\bar{S}$. Ввиду того, что в образцах после обжига образуются не только сульфоалюминат кальция, но и модифицированный фтором (хлором) майенит [8] (смещение на рентгенограмме основного дифракционного максимума – пика $4,91 \cdot 10^{-10}$ м, характерного для $C_{12}A_7$, в первом случае в сторону уменьшения его значения – $4,86 - 4,87 \cdot 10^{-10}$ м а во-втором, – в сторону его увеличения – $4,92 \cdot 10^{-10}$ м), то в первые часы взаимодействия таких образцов с водой фиксируется уменьшение (по сравнению с контрольным образцом) количества кристаллов эт-

трингита и появление "улиток" пластинчатых сферолитов, характерных для $C_{12}A_7$ и продуктов его гидратации [8].

Необходимо отметить, что кристаллы эттрингита в галогенсодержащих образцах по размерам очень напоминают эттрингит в контрольной пробе, при этом они также не расщепляются и не двупреломляют. Это косвенно подтверждает тот факт, что фтор- и хлорсодержащие добавки в данной сульфатированной системе не образуют твердых растворов с безводным сульфоалюминатом кальция, что наблюдалось при модифицировании системы $C - A - \bar{S}$ d - и s -элементами.

Однако, в сульфатированных галогенсодержащих образцах образующиеся $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ или $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ начинают четко двупреломлять (как известно, "чистый" $C_{12}A_7$ имеет кубическую сингонию и не двупреломляет), что наряду с данными, полученными рентгеновским методом анализа, подтверждает присутствие ионов фтора, хлора в майените, а не в безводном сульфоалюминате кальция.

К 28 суткам твердения в модифицированных ионами фтора и хлора образцах фиксируются [8] четко преломляющие "улитки" пластинчатых сферолитов ($d = 30-50$ мкм), вокруг которых расположены иголки эттрингита в виде "ежей", а также гидроалюминаты кальция в виде "друз" диаметром до 400 мкм. Кроме того, в отличие от всех других проб в образцах, модифицированных ионами фтора, начиная с 1 суток твердения и до 28 суток включительно, обнаружен [8] гидроалюминат кальция состава CAH_{10} – ($d = 7,21 \cdot 10^{-10}$ м; $3,51 \cdot 10^{-10}$ м; $2,56 \cdot 10^{-10}$ м; эндозэффекты при $140^\circ C$, $280^\circ C$ и экзозэффекты при $930^\circ C$). В модифицированных ионами хлора образцах через 1 сутки гидратации одновременно с CAH_{10} фиксируется и моносульфоалюминат кальция (пики на рентгенограмме $8,40 \cdot 10^{-10}$ м; $4,68 \cdot 10^{-10}$ м; $3,88 \cdot 10^{-10}$ м; $2,88 \cdot 10^{-10}$ м; $2,44 \cdot 10^{-10}$ м), однако через 28 суток гидратации основные пики ($7,21 \cdot 10^{-10}$ м для CAH_{10} и $8,40 \cdot 10^{-10}$ м для $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) исчезают и в образцах фиксируется эттрингит, гель гидроксида алюминия и гидроалюминаты кальция состава $C_4A_3H_3$.

Как показали [8] результаты физико-механических испытаний образцов, изготовленных из мономинерального вяжущего на основе модифицированного сульфоалюмината кальция (табл. 1), присутствие в исследуемом минерале оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов Na_2O , K_2O , MgO и BaO повышает прочностные характеристики цементного камня на его основе. Причем, присутствие оксидов натрия и калия приводит к увеличению прочности при

сжатии образцов практически пропорционально росту концентрации вводимой добавки, при этом модифицированные образцы приобретают прочность при сжатии через 2–6 часов твердения от 0,5 до 25,0 МПа, чего не наблюдалось в контрольном вяжущем.

Модифицирование безводного сульфоалюмината кальция добавками MgO и BaO (табл. 1) увеличивает предел прочности при сжатии образцов особенно в первые 1-7 суток твердения, однако к 28 суткам гидратации рост прочности образцов значительно уменьшается [8]. При этом введение в сульфоалюминат кальция 1 мас.% MgO и 1 мас.% BaO является для исследуемой системы оптимальным. Как видно из табл. 1, наиболее значительный рост прочности модифицированных MgO и BaO образцов (до 50,0–52,3 МПа) через 28 суток гидратации наблюдается в присутствии 1 мас.% MgO и BaO . Увеличение концентрации добавки (2–5 % MgO) сверх оптимального количества приводит к снижению прочности при сжатии образцов, вероятно за счет образования магнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, не обладающей вяжущими свойствами. При этом за счет связывания оксида алюминия в магнезиальную шпинель уменьшается в образцах количество безводного сульфоалюмината кальция.

Аналогичное влияние на прочностные характеристики вяжущего на основе модифицированного безводного сульфоалюмината кальция оказывает и добавка оксида бария (табл. 1).

Рост прочностных характеристик цементного камня на основе модифицированного s -элементами безводного сульфоалюмината кальция объясняется тем, что образующийся твердый раствор безводного сульфоалюмината кальция, в котором часть катионов кальция замещена на катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ba^{2+} , обладает большей способностью к взаимодействию с водой (табл. 1), чем бездобавочный "чистый" $C_4A_3\bar{S}$. При этом в гидратирующейся модифицированной системе в отличие от контрольной (матричной) образуется большее количество этtringита, а его кристаллы более крупные с меньшим отношением l/d (2 ÷ 1 к 3 ÷ 1), чем в бездобавочном образце, где $l/d = 10$ к 1.

Присутствие в составе модифицированного этtringита катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , вероятно, препятствует его перекристаллизации в процессе твердения в моносulfоалюминат кальция, что также ведет к повышению прочности цементного камня на основе модифицированных образцов.

Модифицирование безводного сульфоалюмината кальция такими d -элементами как Cd , Zn , Cu , Mn , Co , также увеличивает прочность

при сжатии образцов в прямой зависимости от концентрации введенного модификатора [8]. Процессы гидратации безводного сульфоалюмината кальция, модифицированного CdO , ZnO , CuO , Mn_2O_3 , Co_2O_3 , аналогичны процессам гидратации модифицированного s -элементами безводного сульфоалюмината кальция. Отличие состоит в том, что в модифицированных указанными d -элементами образцах этtringита меньше, чем в щелочесодержащих системах (но больше, чем в контрольной пробе), при этом в образцах преобладают кристаллы этtringита с соотношением $l/d = 3$ к 1, а кристаллы гидроалюминатов кальция более крупные.

Было установлено [8] значительное снижение прочности образцов на основе модифицированного многовалентными d -элементами (Cr^{6+} , Ti^{4+}) безводного сульфоалюмината кальция (табл. 1), причем прочностные характеристики модифицированных указанными добавками образцов снижались пропорционально росту концентрации этих добавок в системе, что можно объяснить несколькими причинами.

Во-первых, несмотря на высокую гидратационную способность модифицированного Ti^{4+} и Cr^{6+} безводного сульфоалюмината кальция при его взаимодействии с водой образуются кристаллы этtringита, в которых отношение l/d равно в основном от 5 к 1 до 10 к 1, то есть кристаллы этtringита более длинные и тонкие, чем в системах с Na_2O , K_2O , MgO , CdO , ZnO , CuO , Mn_2O_3 , Co_2O_3 . Структуры из таких кристаллов в системе $C - A - \bar{S} - H$ обладают, как известно, меньшей прочностью при сжатии, чем структуры, состоящие из более коротких и толстых кристаллов [7].

Во-вторых, при гидратации безводного сульфоалюмината кальция, модифицированного многовалентными d -элементами, снижение прочностных характеристик цементного камня на его основе вызвано переходами гидросульфоалюмината кальция из моно- в трехсульфатную форму и обратно, а также появлением в гидратирующейся системе новых соединений, не обладающих вяжущими свойствами (перовскит в титансодержащих образцах, в хромсодержащих пробах фиксировались полисинтетические двойники желто-зеленоватого цвета, которые идентифицировать не удалось).

Повышение прочности цементного камня на основе галогенсодержащих образцов фиксировалось [8] только до концентрации добавок в образце равной 0,65 мас.% в пересчете на ионы фтора и 0,58 мас.% в пересчете на ионы хлора (табл. 1). Дальнейшее повышение содержания ионов фтора и хлора в образцах, соответственно, до 1,86 мас.% в пересчете на ионы фтора и до

1,61 мас. % в пересчете на ионы хлора приводило к снижению прочности цементного камня на основе модифицированных галогенами вяжущих. Первоначальное повышение прочности (до концентрации 0,65 мас. % ионов фтора и до 0,58 мас. % ионов хлора) объясняется более быстрой гидратацией $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ и $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, по сравнению с "чистым" майенитом. Указанные выше соединения не только сами чрезвычайно быстро взаимодействуют с водой, но и как бы катализируют гидратацию безводного сульфоалюмината кальция, что приводит к повышению прочностных характеристик образцов. Однако дальнейшее увеличение содержания в образцах модифицированного хлором или фтором майенита приводит к снижению прочностных характеристик модифицированного вяжущего, вследствие уменьшения концентрации в пробах более активного безводного сульфоалюмината кальция.

Кроме того, в состав сырьевой шихты для синтеза $C_4A_3\bar{S}$ вводили фторсодержащие отходы П/О "Аммофос", а также марганецсодержащие отходы: шлак силикомарганца, отходы производства гидрохинона и солей марганца, отходы производства электролитического диоксида марганца [8]. Влияние указанных отходов на прочностные характеристики цементного камня, полученного на основе модифицированного безводного сульфоалюмината кальция, представлены в табл. 1, из которой следует, что модифицирование безводного сульфоалюмината кальция указанными выше отходами повышает прочность при сжатии цементного камня, при этом оптимальная концентрация вводимых отходов находится в интервале 2–5 мас. %.

Для определения различия в прочностных характеристиках мономинеральных вяжущих на основе безводного модифицированного сульфоалюмината кальция, испытания проводили не только в малых образцах-кубиках размером $2 \times 2 \times 2$ см (из цементного теста), но и готовили стандартные балочки размером $4 \times 4 \times 16$ см из цементного раствора 1:3. Как показали исследования, установленные закономерности влияния добавок на прочностные характеристики модифицированных мономинеральных вяжущих на основе сульфоалюмината кальция не изменились при переходе от одной методики испытаний к другой, однако прочностные характеристики вяжущего, испытанного в малых образцах, были на 2,6–10,0 МПа выше, чем прочность образцов, испытанных на основе образцов размером $4 \times 4 \times 16$ см. При этом, если в первые 1–3 сутки твердения разница между сравниваемыми методиками составляет 2,6–4,9 МПа, то в

последующие сроки гидратации (7–28 суток) она возрастала до 4,8–10,0 МПа.

Таким образом, на основании лабораторных исследований [8] были выявлены добавки и установлены их оптимальные концентрации, введение которых в состав сырьевых смесей для получения сульфоалюмината кальция существенно изменяет его размолоспособность и гидравлические свойства. Вследствие того, что характеристики безводного сульфоалюмината кальция оказывают решающее воздействие на свойства сульфоалюминатнобелитового (САБ) клинкера, то модифицирование сульфатированных цементных сырьевых смесей даст возможность улучшить свойства модифицированного САБ клинкера и строительно-технические свойства сульфатированных цементов на его основе. Проведение исследования [8] позволили от лабораторных проработок перейти к полупромышленным и промышленным экспериментам, которые подтвердили высокую эффективность предложенного метода повышения качества цемента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горшков В.С. Исследование устойчивости сульфоалюмината и сульфоферрита кальция и влияние их на свойства цементов. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. М., МХТИ им. Д.И.Менделеева.1957.
2. Кузнецова Т.В. Химия, технология и свойства специальных цементов алюминатного и сульфоалюминатного твердения. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. М., МХТИ им. Д.И.Менделеева.1981.
3. Иващенко С.И. Модифицирование цементов силикатного и сульфоалюминатного твердения. Дисс. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук. М., МХТИ им. Д.И.Менделеева.1989.
4. Каминская А.Ю., Митузас Ю.И., Митузас А.Ю. Фазовые превращения алюминатных соединений в твердеющем портландцементе. V Всесоюзное научно-техническое совещание по химии цемента. М.1980. С. 161–165.
5. Regourd M., Homan H.,Mortureux B. Evidence of Calcium Silicoaluminats in Hydrated Mixtures of Tricalcium Silicate and Tricalcium Aluminate. 3 Cement and Concrete Research.1976.
6. Uchikawa Hirochi, Tsukiyama Koichi. On the fixation of harmful element with special super high early strength cement. Cem. Assoc.Jap.Rev.13th Gen.Meet.Techn.Sess. Tokyo,1976.Sem. Gijutsu nempo,1976. Synop. Tokyo, 1976. Pp. 56–68.
7. Ogawa K., Roy D. $C_4A_3\bar{S}$ Hydration Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: 111.

Effect of CaO, NaOH and NaCl; Conclusions // Cement and Concrete Research. 1982. V.12. №2. Pp. 247–256.

8. Иващенко С.И., Фатиев М.М., Горшкова И.В., Иващенко С.С. Модифицированные сульфатированные клинкеры и цементы на их основе. М., «Форум». 2015. 191 с.

9. Олесова Т.Н., Зозуля П.В. и др. Синтез и вяжущие свойства хромалюмината кальция и твердых растворов в ряду хромалюминат-

сульфоалюминат кальция // Цемент. 1982. №3. С. 14–16.

10. Schwiete H.E., Ludwig V. und Jager P. Untersuchungen über die Hydratation von C₃A, C₂F, C₄AF und C₆A₂F mit Ca(OH)₂ und CaSO₄. Inst. für Gestelnsrohutenskunde. Aachen. 1973.

11. Швите Г.Е., Людвиг У. Гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Пятый международный конгресс по химии цемента. М. Стройиздат. 1973. С.139–152.

Ivaschenko S.I., Fatiev M.M., Ivaschenko S.S., Gorshkova I.V., Leontiev J.S.
HIDRATATION OF SULFATED CEMENT BASED ON MODIFIED ANHYDROUS CALCIUM SULPHOALUMINATE

We've established the influence of various modifying additives on the hydration of anhydrous calcium sulphoaluminate; identified ways to improve the quality of sulfated cements.

Key words: *hydration, modifying additives, anhydrous calcium sulphoaluminate. sulfated cements Moscow state university of civil engineering RUDN University*

Иващенко Сергей Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры химии.
Московский государственный строительный университет.
Адрес: Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26.
E-mail: sergeiivachemi@yandex.ru

Фатиев Миращаф Мирджафар-оглы, доктор экономических наук, профессор кафедра «Строительство и эксплуатация объектов ландшафтной архитектуры».
Российский университет дружбы народов.
Адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Макляя, д. 6

Иващенко Сергей Сергеевич, кандидат технических наук, кафедры химии.
Московский государственный строительный университет.
Адрес: Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26.

Горшкова Ирина Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии.
Московский государственный строительный университет.
Адрес: Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26.

Леонтьев Ярослав Сергеевич, студент
Московский государственный строительный университет.
Адрес: Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26.