

КИНЕТИКА ГИДРАТАЦИИ, ТВЕРДЕНИЕ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8071842>

Эгамбердиев М.С

профессор кафедры

“Гидрология и экология”

Аннотация

Первичным продуктом гидратации безводного $C_4A_3\bar{S}$ является $3(CA)*CS*nH_2O$, который затем перекристаллизовывается в $C_3A*3C\bar{S}*31H_2O$, являющийся устойчивой фазой с момента затворения водой $C_4A_3\bar{S}$ на всем протяжении процесса гидратации. Моносульфат образуется в более поздние сроки твердения.

Annotation

The primary product of hydration of anhydrous $C_4A_3\bar{S}$ is $3(CA)*CS*nH_2O$, which then recrystallizes into $C_3A*3C\bar{S}*31H_2O$, which is a stable phase from the moment $C_4A_3\bar{S}$ is mixed with water throughout the hydration process. Monosulfate is formed at a later time of curing.

Ключевые слова

моносульфат, фазообразование, формирование, микроструктуры, эттрингит, сульфоалюмината, моногидросульфоалюминат, суспензия.

Поскольку в САС цементе одним из основных минералов, придающих цементному камню специальные свойства, является $C_4A_3\bar{S}$ исследовались кинетика гидратации, фазообразование и формирование его микроструктуры.

А. Клейн [1, 2] и В.В.Михайлов [3, 4] считают, что при гидратации $C_4A_3\bar{S}$ образуется моногидросульфоалюминат кальция, который в дальнейшем перекристаллизовывается в эттрингит.

Т. В. Кузнецова и др. [5] показывают, что при гидратации сульфоалюмината как в присутствии гипса, так и без него первичным является эттрингит: моногидросульфоалюминат кальция образуется после кристаллизации эттрингита, который является достаточно устойчивой фазой. Изучение процесса гидролиза при гидратации $C_4A_3\bar{S}$ в самые ранние сроки показало, что в разбавленных (0,1...0,5%) и концентрированных (1...2%)

суспензиях первыми продуктами гидратации безводного $C_4A_3\bar{S}$ являются $3(CA)*CaSO_4*nH_2O$ ($16 \leq n \leq 20$) и $C_3A*CaSO_4*31H_2O$ [6]. Хорошо оформленные кристаллы моносульфата обнаруживаются после 28 суточного возраста. Он легко образуется за счет нового гидрата - $3(CA) CaSO_4*nH_2O$, неустойчивого в насыщенной водной среде. Кроме того, превращению трехсульфата в моносульфат способствует недостаток гипса в системе.

Гидратация сульфатоалюмината кальция в камне протекает в более жестких условиях, чем в суспензиях, и поэтому данные по его кинетике в суспензиях в самые ранние сроки не могут полностью отражать кинетику процессов, протекающих в камне.

Кинетика, гидратации безводного сульфатоалюмината кальция исследовалась на образцах-кубиках размером 14,1x14,1x14,1 мм состава 1:3 с вольским песком (давление при формировании 10 МПа). В результате установлено, что сульфатоалюминат через 1 мин после затворения связывает 1,4% воды, которая, как показывают рентгенограммы, затрачивается на образование небольшого количества однокальциевого гидросульфатоалюмината кальция - $3(CA)*CaSO_4*nH_2O$ ($d = 7,85; 5,83; 3,86 \text{ \AA}^\circ$) и трехсульфатного гидросульфатоалюмината кальция ($d=9,38; 5,55; 4,65; 4,43 \text{ \AA}^\circ$) (рис. 1). Содержание связанной воды через 30 мин достигает 1,5%.

Рентгенограмма $C_4A_3\bar{S}$, гидратированного в течение 10 мин, характеризуется присутствием более интенсивных линий эттрингита ($d=9,81; 9,40; 5,65; 4,51 \text{ \AA}^\circ$) и однокальциевого гидросульфатоалюмината кальция ($d=7,57; 3,86 \text{ \AA}^\circ$), а также очень интенсивной (с $d=9,13 \text{ \AA}^\circ$) и менее интенсивной (с $d = 4,00 \text{ \AA}^\circ$) линий, относящихся к моносульфату, который содержит 13...16 молекул воды. Через 1 ч количество связанной воды составляет 1,9%. На рентгенограммах интенсивность линии $9,13 \text{ \AA}^\circ$ резко уменьшается, и наряду с линиями однокальциевого и трехсульфатного гидросульфатоалюминатов кальция появляется слабая линия с $d = 8,28 \text{ \AA}^\circ$, характерная для гидроалюмината кальция (C_3A*H_{13}). К 3 ч количество связанной воды возрастает до 2,8%, на рентгенограммах линия с $d=9,13 \text{ \AA}^\circ$ снова появляется, а линия с $d=7,68 \text{ \AA}^\circ$ исчезает. Через 6 ч прочность камня составляет 5 МПа, содержание связанной воды - 3,9%, через 12 ч - 41 МПа и 11,2% соответственно. В последующие сроки (к 7 сут) прочность постепенно снижается и лишь к

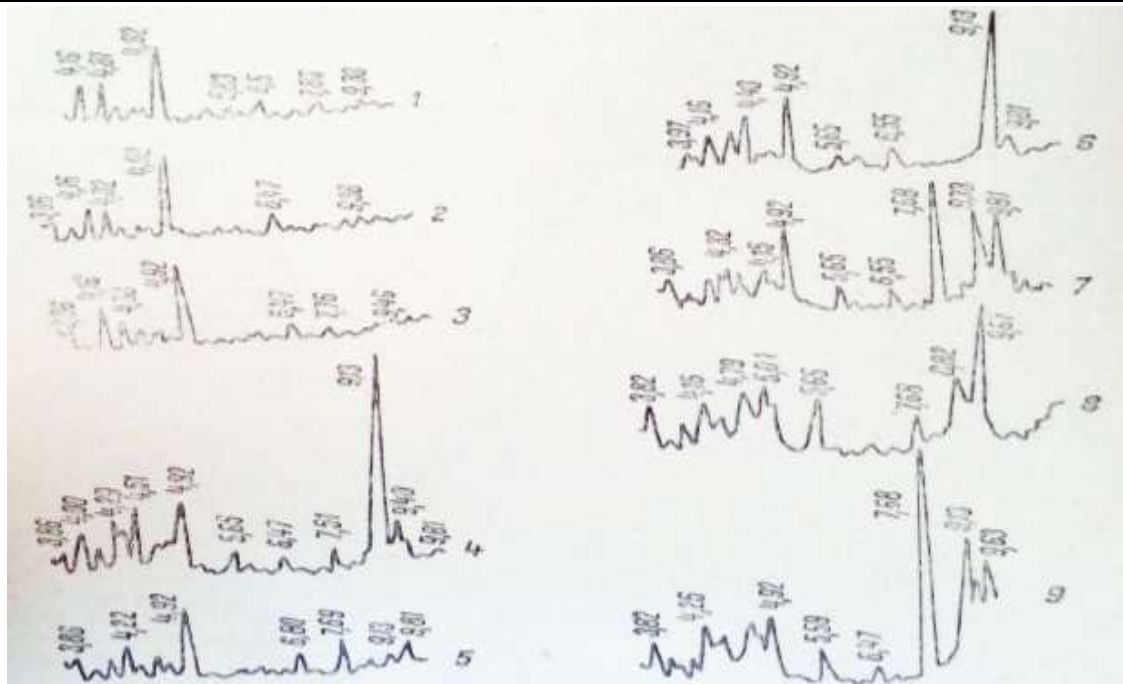


Рис.1. рентгенограммы сульфата алюмината кальция, гидратированного в воде течение: 1-30с, 2-1мин, 3-5мин, 4-10мин, 5-1ч, 6-3ч, 7-1сут, 8-3сут, 9-7сут.

28 сутки вновь повышается (60 МПа). Такой неравномерный, скачкообразный рост прочности камня $C_4A_3\bar{S}$, видимо, связан с перекристаллизацией продуктов новообразований в определенный период гидратации. Сразу же после затворения водой безводный сульфат алюмината гидратируется с образованием эттрингита и гидросульфат алюмината кальция с различным содержанием воды. По мере гидратации накопленные гидросульфат алюмината кальция перекристаллизуются в высокосульфатную форму. После этого начинается гидратация новых порций исходного сульфата алюмината кальция, и в системе происходят накопление различных форм гидросульфат алюмината и их перекристаллизация до тех пор, пока весь безводный сульфат алюминат не гидратируется полностью.

К односуточному возрасту в системе в значительном количестве накапливаются однокальциевый и трехсульфатный гидросульфат алюмината кальция, о чем свидетельствует увеличение на рентгенограммах интенсивности линий этих соединений, линии с $d=9,13$ и $8,28 \text{ \AA}$ отсутствуют. Через 3 сут. вместо линий $d=9,81$ и $9,73$ появляется одна интенсивная с $d=9,61 \text{ \AA}$, ярко выражена линия $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ с $d=8,83 \text{ \AA}$, линии $3(CA) \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ менее заметны. К семисуточному возрасту линия

моносulfата исчезает, появляется интенсивная линия с $d=9,13 \text{ \AA}^\circ$, резко увеличивается интенсивность линии с $d=7,68 \text{ \AA}$.

Таким образом, первичными продуктами гидратации безводного сульфoалюмината кальция в самые ранние сроки являются однокальциевый и трехсульфатный гидросульфoалюминаты кальция с различным содержанием воды. Моносulfат в системе появляется через 3 суток после гидратации. Эттрингит образуется сразу же с момента взаимодействия $C_4A_3\bar{S}$ с водой и является довольно устойчивой фазой системы.

Фазовый состав безводного $C_4A_3\bar{S}$ и продуктов его гидратации изучался также методом ИК-спектроскопии. Полосы $C_4A_3\bar{S}$ на ИК-спектрах представлены поглощениями при волновых числах 690, 720, 820, 880, 1100, 1150, 1190 cm^{-1} (рис.2). Через 1 и 10 мин на ИК-спектрах поглощения заметных изменений не происходило. Через 15 мин в диапазоне волновых чисел 3000...4000 cm^{-1} наблюдалось слабое поглощение, интенсивность которого через 30 мин. заметно увеличивалась. Через

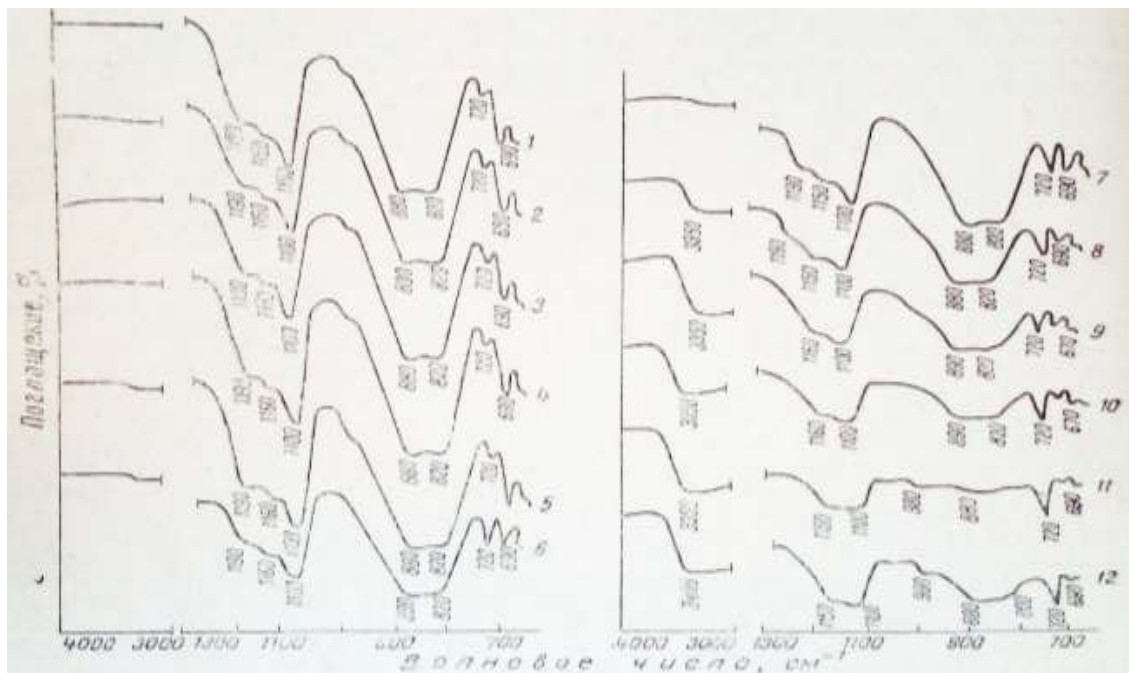


Рис.2. ИК-спектры поглощения сульфoалюмината кальция:

1-негидратированного; 2- негидратированного в воде 1мин; 3-10мин; 4-15мин; 5-30мин; 6-1ч; 7-3ч; 8-12ч; 9-1сут; 10-3сут; 11-7сут; 12-14сут.

сутки полосы при волновых числах 1150 и 1190 cm^{-1} отсутствовали. С возрастом твердения интенсивность полос поглощения исходного $C_4A_3\bar{S}$ при

волновых числах 690, 820, 880, 1100, 1150 и 1190 cm^{-1} постепенно уменьшалась, а при 720 и 3350...3400 cm^{-1} увеличивалась (максимум интенсивности полосы поглощения H_2O при волновом числе 3350 cm^{-1} наблюдался к 3 сутки). Через 7 сутки на левой части ИК-спектров существенных изменений не отмечалось, т.е. в этот период содержание гидратов в продуктах кристаллизации не менялось, что хорошо согласуется с результатами определения количества связанной воды (через 3 сутки - 25%, через 7 сутки - 25,5%). Некоторые изменения произошли на правой части ИК-спектра: сильно уменьшилась интенсивность полос поглощения при волновых числах 690, 820, 880, 1100, 1150 cm^{-1} и значительно возросла интенсивность полосы при волновом числе 720 cm^{-1} , а через 14 сутки-при волновом числе 1100 cm^{-1} , что связано с увеличением содержания этtringита в системе.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что микроструктура безводного $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ представлена множеством плотно упакованных сросшихся зерен различной (круглой, грушевидной, неопределенной) формы с гладкой поверхностью. Через 30 с после взаимодействия с водой отдельные зерна как бы сливались, создавая сплошные плоскости, разделенные бороздками. На поверхности этих плоскостей появлялись мельчайшие бугорки роста (зародышей), которые быстро увеличивались через 10 мин, соприкасаясь друг с другом, образовывали множество чешуек. В дальнейшем из этих чешуек выкристаллизовывались мельчайшие игольчатые кристаллы различной длины и толщины. Через сутки эти кристаллы(рис. 3), переплетаясь друг с другом, образовывали каркас, а через семь-приобретали монолитность, созданную из агрегатов сросшихся кристаллов гидросульфоалюмината кальция. К 28 сут на поверхности монолита наблюдался перпендикулярный рост кристаллов этtringита.

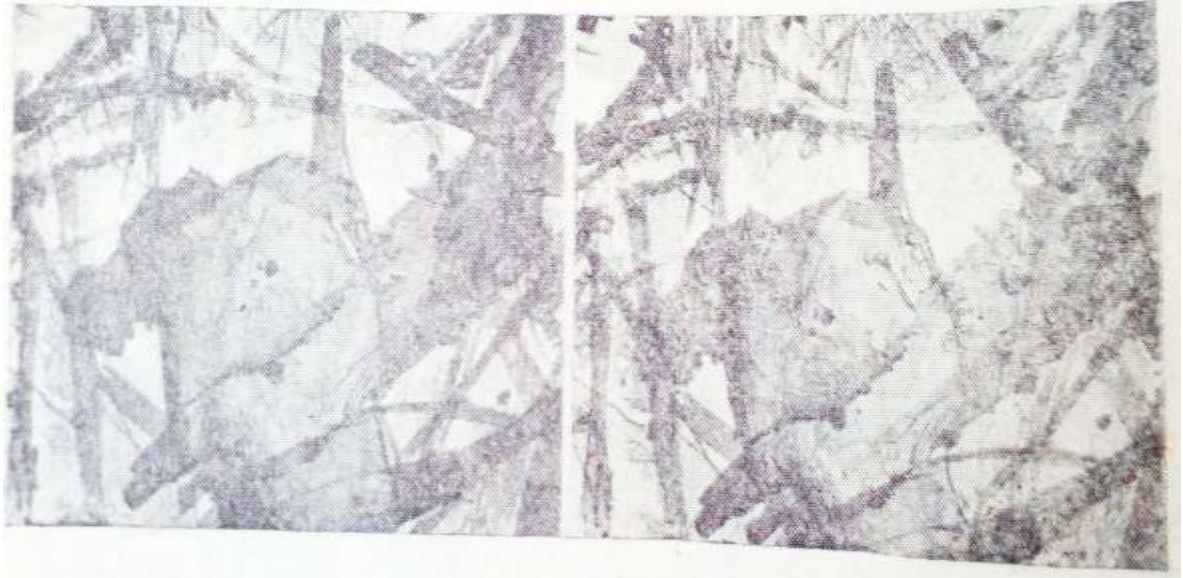


Рис.3. Электронная стереомикрофотография реплики с поверхности сульфогидрата кальция, гидратированного 1сутки (x10 000).

Таким образом, первичным продуктом гидратации безводного $C_4A_3\bar{S}$ является $3(CA) \cdot CS \cdot nH_2O$, который затем перекристаллизовывается в $C_3A \cdot 3CS \cdot 31H_2O$, являющийся устойчивой фазой с момента затворения водой $C_4A_3\bar{S}$ на всем протяжении процесса гидратации. Моносульфат образуется в более поздние сроки твердения.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Клейн А., Мета П. К. Природа продуктов гидратации $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 - CaO - H_2O$. В кн. Пятый международный конгресс по химии цемента. М., 1973.
2. Мета П.К., Поливка М. В кн. Шестой Международный конгресс по химии цемента, М., 1976, т. 3, с. 158...172.
3. Михайлов В.В., Литвер С.Л. Расширяющийся и напрягающийся цементы и самоупражные железобетонные конструкции. М., 1974.
4. Михайлов В.В. Самонапряженный железобетон. М., 1955.
5. Кузнецова Т. В., Клишанис Н. Д., Безрукова С. Г. Исследование процесса гидратации сульфогидрата кальция. Там же, М., 1979.
6. Атакузиев Т. А., Мирзаев Ф. М. Сульфоминеральные цементы на основе цемента фосфогипса. Ташкент, 1979.

7. Эгамбердиев М.С., Влияние добавок сульфоклинкера на свойства портландцемента, Finland Academic Research Science Publishers, 2023, 652-658 с.
8. Эгамбердиев М.С., The role of psychology in architecture, Finland Academic Research Science Publishers, 2023, 642-647 с.