

С. Д. ОКороков, С. Л. ГОЛЫНКО-ВОЛЬФсон, Т. Н. ЯРКИНА

**О ВОЗМОЖНОСТИ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ  
ХОДА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 X 1962)

Для получения портланд-цемента с высокими прочностными показателями очень существенно обеспечить в нем при обжиге повышенное содержание высокоактивных минералов и соответственно пониженное содержание малоактивных минералов. Из двух алюминатов кальция, образование которых возможно в портландцементном клинкере, —  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_6\text{A}_3$ , более желателен последний, так как он дает по сравнению с  $\text{C}_3\text{A}$  значительно более высокую прочность<sup>(1)</sup>. Равным образом из двух силикатов кальция —  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$  более желателен второй в связи с тем, что он превосходит  $\text{C}_2\text{S}$  по абсолютной прочности и по скорости твердения.

Известно однако, что при обжиге смесей, состоящих из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , в процессе связывания окиси кальция кислотными окислами, по мере повышения температуры и длительности нагрева, сначала из  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется  $\text{CA}$ , который затем переходит в  $\text{C}_6\text{A}_3$  и далее в  $\text{C}_3\text{A}$ ; аналогично из  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  образуется вначале  $\text{C}_2\text{S}$ , который по достижении высоких температур переходит в  $\text{C}_3\text{S}$ . Важно отметить, что  $\text{C}_3\text{A}$  образуется при более низкой температуре, чем  $\text{C}_3\text{S}$ ; таким образом нормально насыщение двуокиси кремния известно до  $\text{C}_3\text{S}$  возможно лишь после насыщения глинозема до наиболее основного его соединения —  $\text{C}_3\text{A}$ .

Мы поставили целью выяснить, нельзя ли направленно изменить ход минералообразования в системе  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  таким образом, чтобы окись кальция после получения  $\text{C}_6\text{A}_3$  шла не на образование маложелательного  $\text{C}_3\text{A}$ , а на насыщение  $\text{C}_2\text{S}$  для получения высокоактивного трехкальциевого силиката. Для решения указанной задачи мы использовали известные наблюдения о неустойчивости  $\text{C}_3\text{A}$  при нагревании его с фторидами<sup>(2-6)</sup>, а также сведения о значительной интенсификации образования  $\text{C}_3\text{S}$  при введении в шихту фторсодержащих минерализаторов<sup>(7)</sup>.

Ниже излагаются результаты опытов, доказывающих возможность направленного минералообразования в рассматриваемой системе, а именно получения из одной и той же шихты вместо нормальной композиции —  $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S}$ , более желательной —  $\text{C}_6\text{A}_3 + \text{C}_3\text{S}$ .

В первой серии опытов были изготовлены из заранее синтезированных чистого  $\text{C}_3\text{A}$  и чистого  $\text{C}_2\text{S}$  две смеси следующих составов (в молях): 1)  $3\text{C}_3\text{A} + 4\text{C}_2\text{S}$  и 2)  $3\text{C}_3\text{A} + 8\text{C}_2\text{S}$ .

Каждая из этих смесей была разделена на три равные части. К первой из них фториды не добавлялись, ко второй же и третьей были добавлены  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в количестве, соответствующем 2% фтора от веса смеси минералов. Смеси без минерализаторов были обожжены при  $1400^\circ$ , а с минерализаторами — при  $1300^\circ$ .

Полученные спеки были растерты до одинаковой удельной поверхности, равной приблизительно  $3000\text{ см}^2/\text{г}$ . В порошках определялось содержание свободной  $\text{CaO}$  и устанавливалась их прочность при твердении путем испытания в малых образцах. Для спеков состава  $3\text{C}_3\text{A} + 4\text{C}_2\text{S}$  были сняты также рентгенограммы.

Химическим анализом было обнаружено, что спеки свободной  $\text{CaO}$  не содержат. Рентгенографическое исследование показало, что при обжиге двуминеральной смеси состава  $3\text{C}_3\text{A} + 4\text{C}_2\text{S}$  без добавки фторидов никаких изменений в ее минералогическом составе не происходит: на рентгенограм-

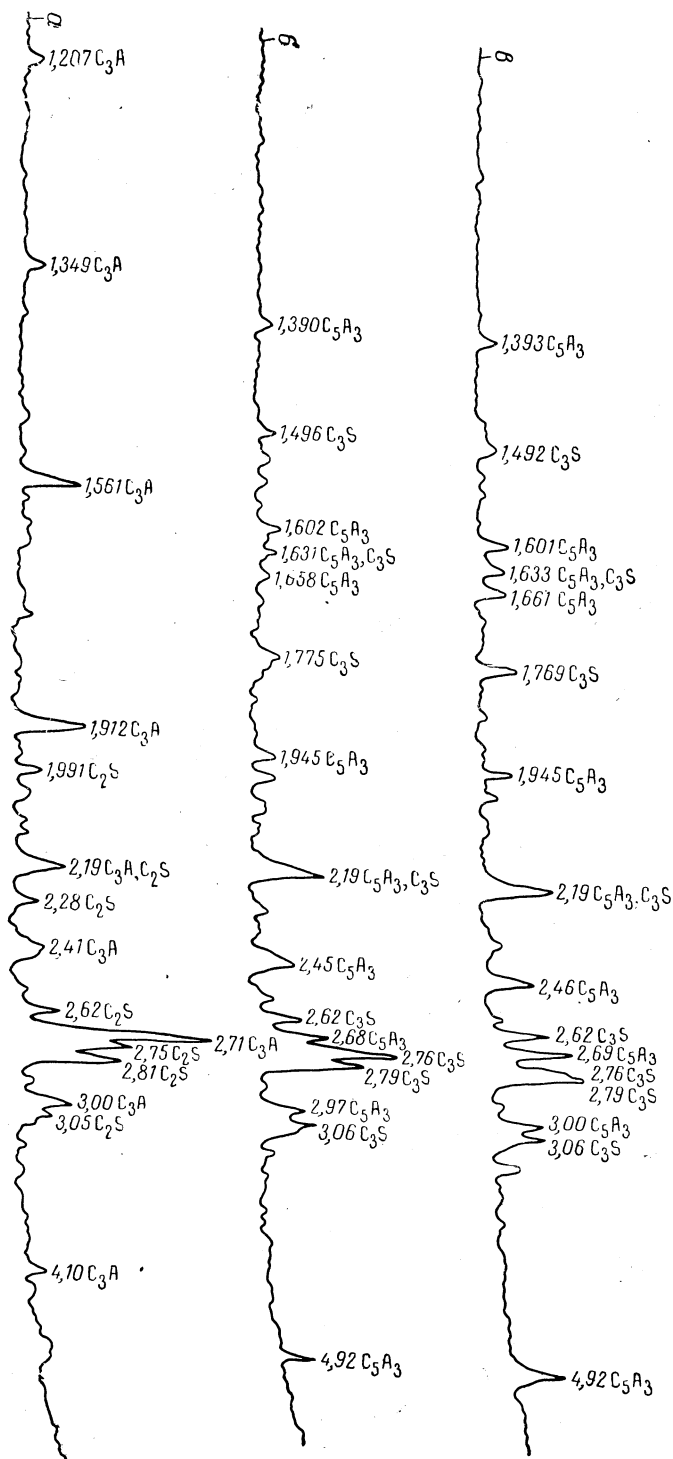


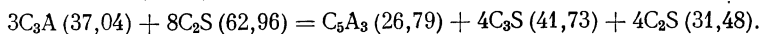
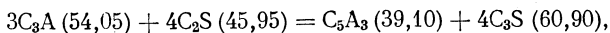
Рис. 1. Рентгенограммы смесей минералов  $3 C_3A + 4 C_2S$ , обожженных без добавки (а) и с добавкой  $CaF_2$  (2% F) (б), с добавкой  $Na_2SiF_6$  (2% F) (в)

ме, относящейся к этому спеку (см. нижнюю рентгенограмму на рис. 1), видны лишь дифракционные максимумы межплоскостных расстояний, характерных для  $C_3A$  и  $C_2S$ . Совершенно иную картину мы видим на рентгенограммах, снятых со спеков, обожженных с добавкой фторидов. В этом

случае (см. две верхние кривые на рис. 1) на рентгенограммах наблюдаются только дифракционные максимумы межплоскостных расстояний, характерных для  $C_5A_3$  и  $C_3S$ . Линии  $C_3A$  и  $C_2S$  полностью отсутствуют.

Эти данные, а также отсутствие в спеках свободной извести, убедительно показывают, что при обжиге смеси двух минералов —  $C_3A + C_2S$  — в присутствии фторидов происходит перераспределение извести между глиноземом и кремнеземом. Добавка фторсодержащих соединений приводит к разложению трехкальциевого алюмината и в результате получается более низкоосновный алюминат  $C_5A_3$ , а отщепившаяся окись кальция присоединяется к  $C_2S$  с образованием повышенного количества  $C_3S$ . Изменение минералогического

состава происходит в соответствии со следующими уравнениями (в скобках дано процентное содержание исходных и вновь образующихся минералов):



Столь существенное изменение фазового состава, вызванное добавками фторидов, приводит к весьма сильному повышению прочности полученных продуктов при их твердении. Об этом убедительно свидетельствует табл. 1.

Вторая серия опытов была проведена нами, чтобы показать, что направленное минералообразование можно осуществить не только при обжиге смеси из готовых минералов, но и при обжиге сырьевых шихт соответствующего состава. Для опытов из химически чистых карбоната кальция, силикагеля и гидрата окиси алюминия были приготовлены две шихты, рассчитанные таким образом, чтобы после обжига они дали (в условиях нормального минералообразования) клинкера тех же двух составов, какие были приняты в первой серии опытов: 1)  $3C_3A + 4C_2S$  и 2)  $3C_3A + 8C_2S$ .

Шихты были обожжены без добавки и с добавкой фторидов по режиму, принятому в первой серии. Клинкера по их получению были измолоты до удельной поверхности, соответствующей  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Свободной  $CaO$  в клинкерах обнаружено не было. Рентгенографическое исследование показало, что процесс минералообразования при обжиге шихт без добавки и с добавкой фторидов протекает резко отлично, в результате чего и фазовый состав продуктов обжига получается разный. Клинкер расчетного состава  $3C_3A + 4C_2S$  при получении его из шихты без фторидов состоял только из  $C_3A$  и  $C_2S$ . Наоборот клинкера того же исходного расчетного состава при обжиге их с добавками фторидов не содержали  $C_3A$  и  $C_2S$ ; на рентгенограммах этих клинкеров были видны только дифракционные максимумы межплоскостных расстояний, характерных для  $C_3S$  и  $C_5A_3$ . Данные табл. 2 показывают, что прочность клинкеров при получении их с фторидами весьма сильно превышает прочность соответствующих клинкеров, обожженных без фторидов. Это также является хотя и косвенным, но веским доказательством направленного хода минералообразования при обжиге.

Из изложенного ясно, что основным отличительным признаком направленного минералообразования является то обстоятельство, что окись кальция в присутствии фторидов присоединяется (после образования в обжига-

Таблица 1

Прочность при твердении двуминеральных спеков, полученных обжигом без добавки и с добавками фторидов

Добавка	Количество введенного F, %	Предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>		
		через 3 дня	через 7 дней	через 28 дней
Спек исходного состава $3C_3A + 4C_2S$				
Без добавки	—	24	25	42
$CaF_2$	2	200	210	220
$Na_2SiF_6$	2	180	184	188
Спек исходного состава $3C_3A + 8C_2S$				
Без добавки	—	23	24	36
$CaF_2$	2	184	220	225
$Na_2SiF_6$	2	150	165	165

емом материале  $C_5A_3$  и  $C_2S$ ) не к пятикальциевому трехалюминату, а к двухкальциевому силикату. Для дополнительной проверки этого мы решили провести третью серию опытов. Была приготовлена из заранее синтезированных  $C_5A_3$ ,  $C_2S$  (в виде  $\gamma$ -модификации) и  $CaCO_3$  смесь состава (в молях):  $C_5A_3 + 4 C_2S + 4 CaCO_3$ .

Количество  $CaCO_3$  в указанной смеси нарочито было взято таким, чтобы его хватило либо для полного превращения всего  $C_5A_3$  в  $C_3A$ , либо для полного превращения  $C_2S$  в  $C_3S$ . Опыты должны были

Показать, с каким минералом —  $C_5A_3$  или  $C_2S$  — будет соединяться  $CaO$  при обжиге указанной смеси без фторидов и с добавкой фторидов.

Таблица 2

Добавка	Количество введенного F, %	Предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>		
		через 3 дня	через 7 дней	через 28 дней
Клинкер расчетного состава $3 C_3A + 8 C_2S$				
Без добавки	—	21	24	39
$CaF_2$	2	160	185	207
$Na_2SiF_6$	2	150	165	188
Клинкер расчетного состава $3 C_3A + 8 C_2S$				
Без добавки	—	19	23	35
$CaF_2$	2	150	175	200
$Na_2SiF_6$	2	120	115	155

$CaO$  в клинкерах обнаружено не было. При рентгенографическом исследовании на рентгенограмме спека, полученного без добавки фторсодержащих соединений, были обнаружены только дифракционные максимумы межплоскостных расстояний, характерных для  $C_3A$  и  $C_2S$ . Это свидетельствует о том, что нормально (т. е. в отсутствие фторидов)  $CaO$  соединяется предпочтительно с  $C_5A_3$ , а не с  $C_2S$ . На рентгенограммах, снятых со спеков с добавками  $CaF_2$  и  $Na_2SiF_6$ , были видны лишь дифракционные максимумы межплоскостных расстояний, характерных для  $C_3S$  и  $C_5A_3$ ; максимумы, характерные для  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $CaO$ , отсутствуют. Таким образом, при обжиге шихты с добавкой фторидов  $CaO$  соединяется предпочтительно с  $C_2S$ , а не с  $C_5A_3$ . Механические испытания подтвердили описанные выше особенности минералообразования при обжиге шихты состава  $C_5A_3 + 4 C_2S + 4 CaCO_3$  без добавки и с добавкой фторидов: прочность в последнем случае получилась значительно более высокой, чем в первом.

Результаты третьей серии опытов еще раз ясно показывают, что наличие в обжигаемой шихте фторсодержащих минерализаторов как бы налагает запрет на образование высокоосновного алюмината кальция состава  $C_3A$  и, наоборот, содействует быстрейшему и при более низких температурах образованию трехкальциевого силиката.

Общий вывод на основании проведенных трех серий опытов заключается в том, что введение в сырьевую смесь фторсодержащих добавок в надлежащем количестве (порядка 1—2%, считая на фтор) позволяет осуществить направленное изменение хода минералообразования при обжиге, приводящее к получению высокопрочных, быстро твердеющих минералов  $C_5A_3$  и  $C_3S$ , вместо малопрочных и медленно твердеющих  $C_3A$  и  $C_2S$ .

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило  
16 X 1962

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Д. Окорочков, Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента, 1945. <sup>2</sup> W. Eitel, Zement, №№ 2, 3 (1941). <sup>3</sup> Н. А. Горюпов, Б. В. Волконский, В. И. Садков, Цемент, № 4 (1955). <sup>4</sup> Б. В. Волконский, Тр. совещ. по химии цементов, 1956. <sup>5</sup> В. И. Сатарин, Цемент, № 3 (1957). <sup>6</sup> С. Д. Окорочков, Б. В. Волконский, Т. Н. Яркина, Цемент, № 4 (1962). <sup>7</sup> С. Д. Окорочков, С. Л. Гольинко-Вольфсон, Р. И. Садыкова, Тр. Ленингр. технол. инст. им. Ленсовета, в. 52 (1961).