

УДК 666.948

СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА

Т.В. Кузнецова

COMPOSITION, PROPERTIES AND APPLICATION OF SULFO-ALUMINATE CEMENT

T.V. Kouznetsova

Аннотация. В статье приводятся этапы исследования сульфоалюмината кальция, его состава и гидратации. Показано, что в отличие от обычного портландцемента, сульфоалюминатный цемент гидратируется очень быстро, обеспечивая высокую прочность цементного камня уже через 6 час твердения. Особенности его гидратации и образующиеся при гидратации этtringит одновременно с аллюминатами и гидроксидом аллюминия обуславливают способность цемента к расширению. На основе сульфоалюмината получены расширяющийся (напрягающий), сверхбыстротвердеющий и коррозионно стойких цементы. Показана область применения указанных цементов.

Ключевые слова: сульфоалюминат кальция; гидратация; твердение; расширяющийся; сверхбыстротвердеющий и коррозионностойкий цементы.

Abstract. This paper deals with the study of calcium sulfoaluminate, its composition and hydration. It is shown that unlike portland cement, sulphoaluminous cement hydrates very quickly, providing high strength of cement stone after 6 hours of hardening. The peculiarities of its hydration and the formation of ettringite during hydration together with aluminates and aluminum hydroxide determine the ability of the cement to be expansive. On the basis of sulfoaluminate, expansive (self-tossing), superfast hardening and corrosion resistant cements have been obtained. The area of application of these cements is shown.

Keywords: calcium sulfoaluminate; hydration; hardening; expansive; superfast hardening; corrosion resistant cements.

Создание сульфоалюминатных цементов прошло длинный путь научно-технических поисков, в основе которых лежит синтез минералов сульфоалюминатного клинкера, технологических параметров его получения, изучение процессов гидратации цементов, формирования структуры цементного камня, определение технических свойств цементов и рациональной области применения [1-4].

Впервые в 1957 году Т.А. Рагозиной [1] была опубликована статья, в которой излагались результаты исследований взаимодействия аллюминатов кальция с гипсом при 1200⁰С. Было показано, что в этой системе образуется соединение состава $n\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, где "n" колеблется в пределах 1,6-3,6. В 1958 году Клейн и Троксель [2] показали в своих исследованиях, что состав сульфоалюмината кальция колеблется в пределах от $4\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ до $8\text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$. Затем в 1961 год П.П. Будниковым и И.П. Кузнецовой [3] было установлено, что в соединении $n\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ "n" равно 3. Длительное время существование тройного соединения $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) вызывало сомнение. Публикация работы [4] развеяла эти сомнения. Авторы изучили структуру сульфоалюмината кальция и установили, что состав сульфоалюмината кальция действительно соответствует предложенному авторами [3]. С тех пор интенсивные исследования по синтезу и изучению свойств сульфоалюмината кальция проводились как в нашей стране, так и за рубежом.

Многочисленные исследования в основном проводились в лабораторных условиях, лишь отдельные публикации касались промышленного выпуска сульфоалюминатного продукта, который использовался не как самостоятельное вяжущее, а в качестве добавки к портландцементу для компенсации усадочных явлений при его гидратации. Состав указанного продукта, по данным японских исследователей содержал наряду с сульфоалюминатом кальция известь и сульфат кальция [5].

В нашей стране разработка технологических параметров промышленного производства сульфоалюминатного клинкера и цементов на его основе были начаты в 1969 году. В течение нескольких лет были изучены кинетика процесса получения клинкера, последовательность образования минералов и фазовый состав конечного продукта обжига. Выполненные исследования по синтезу сульфоалюмината кальция и клинкера, содержащего это соединение, были использованы при разработке требований к природному сырью, составу клинкера. Разработана методика оценки качества сырья, согласно которой, учитывая количество примесей в сырье, можно рассчитать максимально возможное количество сульфоалюмината кальция в клинкере. Были составлены номограммы, по которым можно определить ожидаемое количество $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) в клинкере в зависимости от содержания примесей кремнезема в сырьевых компонентах и тем самым оценить потенциальную пригодность сырья для получения сульфоалюминатного клинкера. Были разработаны формулы для расчета минералогического состава клинкера. На ряде цементных заводов с использованием различных сырьевых компонентов (каолиновые глины, низкосортный боксит, шлаки от вторичной переплавки алюминия) выпускались промышленные партии нового типа клинкера и сульфоалюминатных цементов на его основе. Состав сульфоалюминатного клинкера в опытно-промышленных партиях был представлен белитом C_2S , сульфоалюминатом кальция $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ и алюминатом кальция состава $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7). Эти работы позволили окончательно разработать технологический регламент производства сульфоалюминатного цемента и с 1975 года на Подольском цементном заводе было организовано постоянное его производство.

Детальными исследованиями сульфоалюмината кальция $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ было установлено, что процесс гидратации этого соединения протекает интенсивно, по скорости гидратации сульфоалюминат кальция опережает скорость взаимодействия CA с водой. Образовавшиеся в начальный период гидратации эттрингит, гидроалюминаты CAH_{10} и C_2AH_8 , гидроксид алюминия сохраняются в затвердевшем цементном камне в течение длительного времени, перекристаллизации гидратных соединений не происходит, соответственно цементный камень характеризуется плавным нарастанием прочности во времени. Реакция гидратации может быть представлена следующим уравнением:



Наличие одновременно эттрингита и гидроксида алюминия обеспечивает быстрое твердение цементного камня в ранний период твердения и его расширение. Эти особенности сульфоалюмината кальция были использованы при разработке технологических параметров получения различных цементов: расширяющегося (напрягающего), сверхбыстротвердеющего, коррозионностойкого и др. [6,7].

Расширяющиеся цементы. Создание расширяющихся и напрягающих цементов (НЦ) как результат поиска снижения отрицательных последствий усадочных деформаций стало возможным благодаря фундаментальным исследованиям физико-химических процессов твердения и структурообразования цементного камня И.В. Кравченко, В.В. Михайлова, О.П. Мчедлова-Петросяна и многих других отечественных и зарубежных ученых. В основе химии расширяющихся цементов лежит реакция образования кристаллов гидросульфоалюмината кальция (эттрингита), гидроксида кальция и магния, увеличивающихся в объеме в процессе структурообразования и твердения цементного камня. Промышленное применение нашли

цементы, расширение которых достигается реакцией образования этtringита. Нашими исследованиями, предпринятыми с целью решения технологических задач, было установлено, что имеется определенная взаимосвязь между расширением цементного камня и его прочностью и самоупругением. Установлено, что с увеличением линейного расширения цементного камня до определенного момента самоупругение и прочность увеличивается. Дальнейшее увеличение расширения вызывает менее интенсивное увеличение самоупругения, прочность при сжатии снижается и наступает момент, когда прочность кристаллизационной структуры цементного камня не в состоянии сдержать силы расширения, что приводит к разрушению образца. С целью получения качественного цемента с высокими показателями прочности, расширения и самоупругения нами были установлены технологические факторы, определяющие свойства, которые можно расположить (в порядке убывания степени их влияния) в следующий ряд: количество расширяющегося компонента, гипса, тонкость помола, минералогический состав расширяющегося компонента (сульфоалюминатный клинкер, глиноземистый шлак и другие алюминийсодержащие компоненты), минералогический состав портландцементного клинкера.

Роль расширяющегося компонента, в частности сульфалюминатного клинкера (САК) сводится к тому, что образующиеся при его гидратации алюминаты кальция частично расходуются на образование этtringита, а после его образования избыточная часть сульфалюмината кальция выступает как самостоятельное вяжущее, обеспечивая высокую прочность цементного камня. В табл. 1 приведены результаты испытаний напрягающего цемента, полученного с применением различных видов расширяющегося компонента.

Таблица 1 – Свойства промышленных партий НЦ на основе различных расширяющих компонентов

Вид расширяющего компонента в цементе	Остаток на сите №008, %	Прочность при сжатии, МПа	Расширение, %	Самоупругение, МПа
САК	7,8	69,0	0,30	3,8
Обожженный каолин	7,3	42	0,35	2,1
Глиноземистый шлак	7,2	53	0,30	2,8

Данные табл.1 свидетельствуют о высокой эффективности применения сульфалюминатного клинкера для получения НЦ. В течение многих лет Подольский завод постоянно выпускал сульфалюминатный клинкер и использовал его для производства напрягающего цемента [7].

Цемент использовался для строительства различных объектов: для наливных полов, гидроочистных сооружений, для зачеканки тубингов при строительстве тоннелей метро, для устройства покрытий с упрочненным верхним слоем, плавательного бассейна, конькобежных дорожек и т.д.

Сверхбыстротвердеющие и быстросхватывающиеся цементы. Эти цементы используются при аварийных работах дорожных магистралей или взлетных полос, время закрытия которых и связанные с этим нарушения движения должны быть сведены к минимуму, при необходимости остановить течь жидкости, находящейся под напором. В случае ремонта транспортных магистралей необходимо обеспечить удобоукладываемость цементных растворов и бетонов в течение сравнительно длительного времени (около 2 ч) и иметь высокую прочность. Для приостановки фильтрации жидкостей, находящихся под напором необходимы цементы с коротким периодом схватывания: начало – не позднее 5 мин, а конец схватывания – не позднее 15 мин. Прочность цементного камня необязательно должна быть высокой.

Длительное время считалось, что портландцементный клинкер состоит из четырех минералов, однако интенсивные исследования их твердых растворов с различными элемен-

тами привели к выводу, что внедрение элементов в различные клинкерные минералы создают локальные дефекты, изменяют полиморфную модификацию и соответственно физические и гидратационные их свойства [8,9]. Стало ясным, что открылся новый путь формирования структуры клинкеров и свойств цементов. Это привело к созданию быстротвердеющего портландцемента (БТЦ), но очень скоро было установлено, что все известные классические БТЦ быстро затвердевают только в период 1-3 сут, а в более ранний период от 3 до 6 ч они не отличаются от обычного портландцемента, а в более длительный период до 28 сут прочность цемента приблизилась к некоторому пределу (60 МПа). Наличие этого предела обусловлено самой природой цементного камня, в состав которого входит гидроксид кальция – компонент с прочностью не более 30 МПа. Когда его количество превышает 25% (а это возможно при содержании алита в цементе около 65-70%), прочность цементного камня не растет, а в некоторых случаях даже снижается. Как только это было осознано, начались поиски новых направлений во избежание упомянутых ограничений.

Естественно первое внимание было уделено глиноземистым цементам. Их прочность 40-50 МПа достигает уже через 3 сут. (в отличие от портландцемента, при твердении которого такая прочность достигается только к 28 сут.). Однако применение глиноземистых цементов для вышеуказанных целей также ограничивается из-за фазовых превращений при твердении, сопровождающиеся снижением прочности цементного камня. В связи с этим сульфоалюминатные цементы явились именно тем материалом, который обеспечивает и быстрое схватывание, и высокую прочность цементного камня в ранние сроки твердения. В зависимости от состава сульфоалюминатного клинкера цементы обладают следующими свойствами (табл.2).

Таблица 2– Свойства быстротвердеющих и быстросхватывающихся цементов на основе сульфоалюминатного клинкера

№	Вид цемента	Сроки схватывания, час - мин		Прочность при сжатии, МПа, через		
		начало	конец	2 часа	1 сут	28 сут
1	быстросхватывающийся	0-05	0-12	10,2	14,0	27
2	быстротвердеющий	0-20	0-60	5,2	35,0	57

Минералогический состав сульфоалюминатного клинкера для получения сверхбыстротвердеющего цемента содержит (%): $C_4A_3\hat{S}$ = 45-55; C_2S = 25-30; $CaSO_4$ = 7-10; C_4AF = 3-8.

Цемент из такого клинкера характеризовался быстрым нарастанием прочности: цементный камень уже через 6 час имел прочность, равную 20 МПа, через 1 сут – 35 и чрез 28 сут – 57 МПа.

При исследовании гидратации $C_4A_3\hat{S}$ было установлено, что процесс гидратации этого соединения протекает интенсивно, по скорости гидратации сульфоалюминат кальция опережает скорость взаимодействия CA с водой. Кроме того, как уже упоминалось, при длительном твердении не происходит перекристаллизация гидратных соединений, что является весьма важным для долговечности цементного камня (бетона).

Быстросхватывающиеся цементы в сочетании с полимерными добавками эффективно используются для для зачеканки швов между тубингами в метростроении.

Исследованиями было установлена еще одна особенность сульфоалюмината кальция. Добавление $C_4A_3\hat{S}$ к C_3S и C_2S интенсифицирует процесс их гидратации, связывая выделяющуюся $Ca(OH)_2$, обуславливая образование низкоосновных гидросиликатов кальция. Прочность цементного камня при гидратации композиций сульфоалюминта кальция с алитом и белитом сравнительно высокая во все сроки твердения. Анализ экспериментальных данных позволил сделать выводы о целесообразности добавления сульфоалюминатного клинкера к портландцементу при его помоле для повышения ранней прочности цементного камня.

Сверхбыстротвердеющие сульфоалюминатные цементы использовались при изготовлении железобетонных изделий без пропаривания или в процессе сокращенного времени тепловлажностной обработки.

Коррозионностойкие цементы. Агрессивное воздействие сульфатных растворов на портландцемент предопределяется не только химическим взаимодействием агрессивной среды с цементом, но и физическими процессами.

Даже сульфатостойкий портландцемент, соответствующий по химическому составу требованиям стандарта, не всегда является стойким. Установлено, что происходит выщелачивание извести из цементного камня как при хранении образцов в воде, так и в растворах сульфатов. Это приводит к увеличению пористости цементного камня, что сопровождается снижением прочности цементного камня. Сульфоалюминатные цементы в силу особенностей гидратации обуславливают образование плотного цементного камня. Соответственно при воздействии агрессивных сред прочность цементного камня остается высокой (табл.3).

Таблица 3 – Сульфатостойкость сульфоалюминатных цемента

Раствор	K _c цементного камня после твердения, мес							
	2	3	4	5	18	24	30	36
1% MgSO ₄	1,2	1,15	1,25	1,16	0,92	0,96	0,8	0,8
5% Na ₂ SO ₄	1,12	1,06	1,18	1,2	1	0,9	0,95	0,95
морская вода	1,08	0,9	1,05	1	0,95	0,89	0,86	0,84

Как видно из данных табл.3, сульфоалюминатный цемент обладает высокой стойкостью против коррозионного воздействия агрессивных растворов. Коэффициент стойкости образцов через 3 года твердения в 5%-ном растворе Na₂SO₄ составляет 0,95, в растворе сульфата магния – 0,80 и в морской воде 0,84. Высокая сульфатостойкость сульфоалюминатного цемента объясняется большой плотностью, что не позволяет проникать сульфатным ионам из внешней среды во внутренние части образцов (табл.4). Снижению проникновения сульфат-ионов из окружающей водной среды способствует насыщенность системы сульфат-ионами. Соответственно пористость изменяется незначительно, и прочность образцов остается высокой.

Таблица 4– Пористость цементного камня, %

Среда твердения	Сроки твердения, мес		
	2	12	36
вода	6,7	4,7	4,2
1% MgSO ₄	4,8	2,8	3,0
5% Na ₂ SO ₄	5,2	3,0	3,2
Морская вода	5,7	3,5	3,7

Выше было указано, что сульфоалюминат кальция, будучи добавлен к алиту и белиту, способен связывать выделяющийся при их гидратации гидроксид кальция, поэтому дальнейшие исследования были проведены с использованием портландцемента, к которому был добавлен сульфоалюминатный клинкер с целью определения влияния последнего на коррозионную стойкость портландцемента. Стойкость к сульфатной коррозии определяли на цементах из портландцементных клинкеров различного минералогического состава. Установлено, что изменение C₃A в портландцементном клинкере (в пределах 4-10%) приводит к изменению прочности в сульфатных водах. При этом характер изменения свойств портландцемента с добавкой сульфоалюминатного клинкера аналогичен изменению свойств цементного камня из портландцемента. Высокоалюминатные портландцементы разрушаются быстрее, чем низкоалюминатные. Однако, для всех образцов характерна одна и та же закономерность.

В образцах из цемента с добавкой сульфоалюминатного клинкера снижение прочности замедляется во времени в сравнении с прочностью образцов из портландцемента без добавок сульфоалюминатного клинкера. При этом, образцы из портландцемента разрушаются к 3 годам твердения, в то время как образцы из смеси портландцемента с добавкой сульфоалюминатного клинкера в этот же период твердения имеют коэффициент стойкости $K_{ст} = 0,92$. Установлено, что увеличение C_3S в портландцементном клинкере с 50 до 60% оказывает положительное действие на стойкости цементного камня. С увеличением количества алита в цементе обуславливает повышение коэффициента стойкости цементного камня к сульфатной коррозии.

Исследование структуры цементного камня из обычного портландцемента, сульфоалюминатного цемента и смеси портландцемента с сульфоалюминатным клинкером показали, что структура цементного камня из портландцемента через 3 года твердения рыхлая, имеется значительное количество пор, с добавкой сульфоалюминатного клинкера характеризуется более высокой плотностью по сравнению с пористостью образцов из контрольного портландцемента. Самой высокой плотностью обладают образцы из сульфоалюминатного цемента. Изменяется и соотношение микро- и макропор в цементном камне. Количество микропор с радиусом от 100 до 1000 Å увеличивается, а макропор (радиусом более 10 мкм) снижается при твердении сульфоалюминатного цемента, что обеспечивает низкую проницаемость цементного камня и высокую его коррозионную стойкость.

ОАО «Подольск-цемент» выпускает в настоящее время сульфоалюминатный клинкер и его модифицированную разновидность – сульфоферритный клинкер [10]. Его фазовый состав отличается от сульфоалюминатного наличием ферритной и алюмоферритной фазы вместо алюминатной. Соответственно цемент на основе сульфоферритного клинкера в отличие от сульфоалюминатного обуславливает обычные сроки схватывания и прочность аналогичные портландцементу, но характеризуется высокой сульфатостойкостью. Сульфоферритный клинкер добавляют при помолке к портландцементному клинкеру для повышения плотности цементного камня, его стойкости при воздействии сульфатной и карбонатной агрессивной среды, а также в качестве расширяющего компонента для напрягающего цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рагозина Т.А. Взаимодействие сульфата кальция с алюминатами при температуре 1200 °С. ЖПХ. 1957. Т. 30, № 11. С. 1682-1688.
2. Klein A. and Troxell G.E. Studies of Calcium Sulfoaluminate Admixtures for Expansive Cements. Pros. ASTM. 1958. V.58, pp. 986-1008.
3. Будников П.П., Кузнецова И.П. Роль сульфата кальция при получении быстротвердеющего белитоглиноземистого цемента на основе некондиционных бокситов // Труды МХТИ им.Д.И.Менделеева. М., 1961. Т. XXXVI, Вып. 36. С.129-132.
4. Halstead P.E. and Moore A.E. The composition and Crystallography of an Anhydrous Calcium Aluminosulfate occurring in Expanding Cement. Journ. App. Chemistry. 1972. V.12, pp. 417.
5. Yamaguchi G., Takemoto K., Uchikawa H., Takadi S. Expansive cements. 4 Int. Symp. on Chemistry of Cement, Wahington, 1960, p. 210.
6. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. Москва: Стройиздат, 1986. 208 с.
7. Кузнецова Т.В., Жарко В.И., Безрукова С.В. Выпуск сульфоалюминатного клинкера и напрягающего цемента на Подольском цементном заводе // Цемент. 1978. №1. С.12-14.
8. Бойкова А.И. Твердые растворы цементных минералов. Л: Наука, 1974. 99 с.
9. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. М.: Стройиздат, 1974. 326 с.



10. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портланд-цемент. Москва: Стройиздат, 1993. 328 с.

REFERENCES

1. Ragozina T.A. *Vzaimodeystvie sul'fata kal'tsiya s alyuminatami pri temperature 1200°C* [Interaction of calcium sulfate with the aluminates at a temperature of 1200°C]. *ZhPKh*. 1957. V. 30, No 11, pp. 1682-1688.
2. Klein A. and Troxell G.E. Studies of Calcium Sulfoaluminate Admixtures for Expansive Cements. *Pros. ASTM*. 1958. V.58, pp. 986-1008.
3. Budnikov P.P., Kuznetsova I.P. *Rol' sul'fata kal'tsiya pri poluchenii bystrotverdeyushchego belitoglinozemistogo tsementa na osnove nekonditsionnykh boksitov* [Role of calcium sulphate in obtaining a fast-hardening cement bolitoglossines on the basis of off-grade bauxite]. *Trudy MKhTI im.D.I.Mendeleeva*. Moscow, 1961. V. XXXVI. No. 36. pp.129-132.
4. Halstead P.E. and Moore A.E. The composition and Crystallography of an Anhydrous Calcium Aluminosulfate occurring in Expanding Cement. *J. App. Chemistry*. 1972. V.12, pp. 417.
5. Yamaguchi G., Takemoto K., Uchikawa H., Takadi S. Expansive cements. 4 Int. Symp. on Chemistry of Cement, Wahington, 1960, p. 210.
6. Kouznetsova T.V. *Alyuminatnye i sul'foalyuminatnye tsementy* [Aluminate and sulfoaluminate cements]. Moscow: Stroyizdat Publ., 1986. 208 p.
7. Kouznetsova T.V., Zharko V.I., Bezrukova S.V. *Vypusk sul'foalyuminatnogo klinke-ra i napryagayushchego tsementa na Podol'skom tsementnom zavode* [Production of sulfoaluminate wedge-Kera and self-stressing cement on the Podolsk cement plant] *Tsement*. 1978. No 1, pp.12-14.
8. Boykova A.I. *Tverdye rastvory tsementnykh mineralov* [Solid solutions of cement minerals]. Leningrad: Nauka, 1974. 99 p.
9. Butt J.M., Timashev V.V. *Portlandtsement* [Portland Cement]. Moscow: Stroyizdat Publ., 1974. 326 p.
10. Osokin A.P., Krivoborodov Yu.R., Potapova E.N. *Modifitsirovannyy portland-tsement* [Modified Portland Cement]. Moscow: Stroyizdat, 1993. 328 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Кузнецова Тамара Васильевна

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва, Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки России, Лауреат премии Совета Министров СССР, Лауреат Государственной премии РСФСР, Лауреат премии Правительства РФ, Заслуженный инженер России, член-корреспондент РИА и МИА.

E-mail: tkouzn@mail.ru

Kouznetsova Tamara Vasil'evna

Russian University of chemistry and technology D.I. Mendeleev, Russia, Moscow, Doctor of technical Sciences, Professor, honored worker of science of Russia, Winner of the USSR Council of Ministers award, laureate of the state prize of the RSFSR, Winner of the RF Government award. Honored engineer of Russia, corresponding member of the RIA and MIA.

E-mail: tkouzn@mail.ru

Корреспондентский почтовый адрес и телефон для контактов с автором статьи:
125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл., д.9, кафедра химической технологии
композиционных и вяжущих материалов, Кузнецова Т.В.

8(495)-681-04-32