

# МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ\*

*В.К. Дубровин, О.М. Заславская, А.А. Чесноков*

## HYDRATION MECHANISM OF CRYSTALLOHYDRATED CALCIUM SILICATE BASED INVESTMENTS

*V.K. Dubrovin, O.M. Zaslavskaya, A.A. Chesnokov*

**Рассмотрены процессы гидратации и формирования прочности наливных самотвердеющих формовочных смесей на основе портландцемента для производства точных отливок.**

*Ключевые слова: цемент, форма, кремнезем, точное литье, силикат кальция, шлак.*

**The article describes processes of hydration and durability formation of self-hardening portland cement based investments for precise casting production.**

*Keywords: cement, mould, earth silicon, precision casting, calcium silicate, slag.*

В литейном производстве известно применение кристаллогидратных формовочных смесей, в которых в качестве связующего используется портландцемент марки ПЦ-400. Наливные цементные смеси использовались для форм, изготавливаемых по постоянным моделям. На кафедре «Литейное производство» разработан состав песчано-цементной смеси для литья по выплавляемым моделям (ЛВМ).

В строительстве важнейшим свойством бетонов является их прочность и характер ее нарастания, который находится в зависимости от скорости гидратации цемента в строительном растворе. В литейном производстве для разрабатываемых смесей на цементном связующем на первый план выходит время схватывания формовочной смеси, которое также находится в зависимости от характера гидратации цементных фаз. Но на схватывание влияет и количество введенного затворителя. Эксперименты показывают, что в смесях для ЛВМ оптимальное соотношение В/Ц равно 1,35... 1,85 и в этом диапазоне влияние воды на текучесть смеси гораздо сильнее, чем на скорость гидратации цемента. В строительстве же используются гораздо меньшие величины В/Ц (0,3...0,5), когда насыщение цемента водой еще не наступило и добавка даже небольшого количества затворителя заметно увеличивает скорость гидратации цементных фаз.

Именно различным водоцементным соотношением, по-видимому, объясняется то, что с успехом используемые в строительном производстве добавки, ускоряющие схватывание цемента, ока-

зывают достаточно слабое влияние в формовочных смесях для ЛВМ.

Механизм действия добавок-ускорителей схватывания и твердения цемента достаточно сложен и не может считаться достоверно установленным. Было изучено и проверено действие добавок  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и других на скорость схватывания цементных суспензий. Общим в их влиянии является то, что все они, увеличивая ионную силу затворителя - воды, интенсифицируют процесс гидратации составляющих цемента. Но в сравнении с действием этих добавок в цементных тестах их влияние в формовочных суспензиях носило слабый характер и не позволяло снизить время начала и конца схватывания формовочной смеси до необходимого уровня. Было замечено, что лучшие результаты получены при добавлении веществ, в которых содержались ионы  $\text{Al}^{3+}$  или  $(\text{NO}_3)^-$ , таких как  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и других. При введении этих веществ, в зависимости от их концентрации в водном затворителе, удалось снизить время начала схватывания цементной смеси до 60...75 минут, но этого недостаточно для получения качественных отливок.

На основе этих данных подобрана добавка - нитрат алюминия девятиводный  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , который содержит в себе ионы  $\text{Al}^{3+}$ , и  $(\text{NO}_3)^-$ , и изучено ее влияние на свойства формовочной песчано-цементной смеси. Это вещество хорошо растворимо в воде (43,14% при 20 °С), его температура плавления 73,5 °С, выше этой температуры оно сначала теряет воду, потом разлагается.

\* Научная статья выполнена по проекту № 2.1.2/3192 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

В строительном производстве нитрат алюминия как добавка, ускоряющая схватывание цементных растворов, не изучался и не использовался. Введение нитрата алюминия девятиводного в количестве 10...20% от массы цемента позволило сократить начало схватывания цементного связующего до 15...30 минут и сохранить текучесть смеси в нужном технологическом интервале.

Первоначально механизму действия нитрата алюминия на гидратацию портландцемента было дано следующее объяснение. При введении нитрата алюминия вследствие изменения состава жидкой фазы и пересыщения ее относительно гидросульфоалюмината кальция изменяется кинетика кристаллизации: скорость его кристаллизации на ранних стадиях повышается. Он кристаллизуется из растворов, в которых очень высока концентрация ионов алюминия и одновременно невысоко содержание свободной извести. Это способствует образованию достаточно крупных кристаллов, выделение которых не вызывает возникновения труднопроницаемых оболочек этtringита, препятствующих дальнейшему растворению клинкерного зерна.

Важным преимуществом изготовления отливок в самотвердеющие песчано-цементные формы перед другими способами литья точных отливок является возможность повторного применения формовочной смеси после выбивки. Рециклированный наполнитель имеет на поверхности остатки гидратированной цементной составляющей, зерна которой являются центрами зарождения новых кристаллогидратов, значительно ускоряя процессы схватывания и затвердевания формовочной смеси. Это позволяет в два раза уменьшить содержание в смеси наиболее дорогостоящего компонента - нитрата алюминия и при этом увеличить производительность изготовления качественных цементных форм. Перед использованием отработанный

смесь подвергают дроблению до зернистости свежего диспергированного наполнителя.

Структурные превращения, происходящие в процессе структурообразования песчано-цементных форм, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Данный метод используется для раскрытия характера межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий и позволяет получать информацию не только о структуре соединений, но и об ее изменениях с течением времени.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Tensor 27 (BRUKER) в области частот 4000..400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 1 нм. Результаты съемки спектров выводили на ЭВМ с помощью программного обеспечения «OPUS» в виде графиков, на которых откладывались: по оси абсцисс - волновое число (частота) в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), по оси ординат - интенсивность полос поглощения (пропускания).

Для исследования процесса гидратации кристаллогидратного связующего было приготовлено три образца в виде суспензий: 1 - портландцемент; 2 - портландцемент с нитратом алюминия; 3 - портландцемент с рециклированной смесью и нитратом алюминия. По каждому образцу фиксировали спектры непосредственно после затворения цемента водой и через 30 мин. Графики спектров представлены соответственно на рис. 1.

ИК-спектр 1-го образца содержит полосы, характерные для отдельных компонентов клинкера. Для цемента наблюдается полоса белита  $840 \text{ см}^{-1}$  и полосы  $880...950 \text{ см}^{-1}$ , характерные для алита. ИК-спектры всех трех образцов цемента имеют полосы алюминатов и алюмоферритов в области  $600...700 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные деформационными колебаниями тетраэдра  $\text{AlO}_4^-$ , а также полосы валентных колебаний в области  $1000...1150 \text{ см}^{-1}$ .

На всех спектрах гидратированных цементов наблюдается уменьшение полос поглощения при

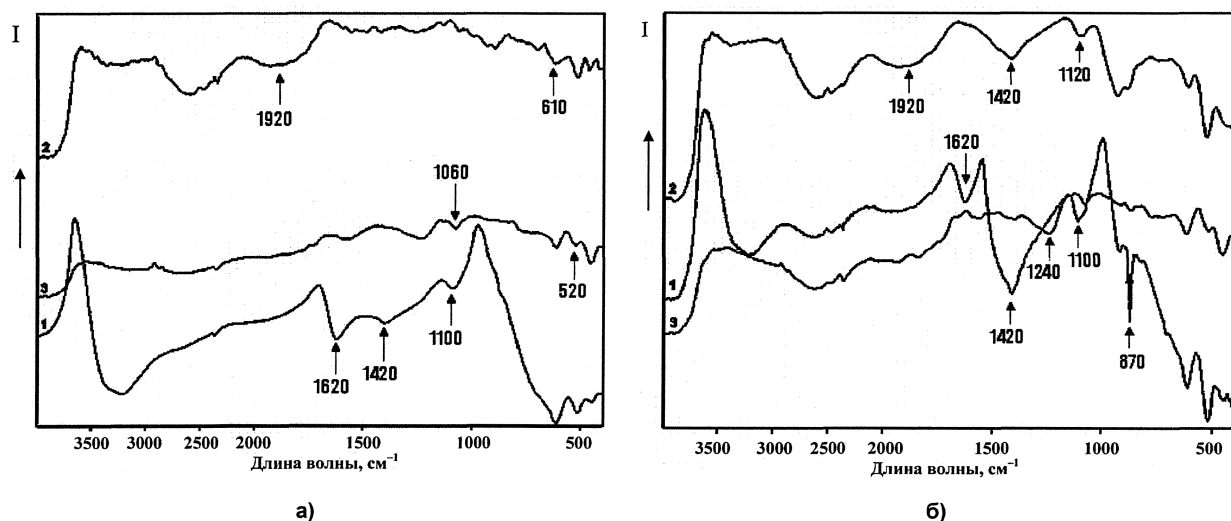


Рис. 1. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий: а - после затворения водой; б - через 30 мин после затворения водой; 1 - портландцемент; 2 - портландцемент с нитратом алюминия; 3 - рециклированная смесь на портландцементом связующем с нитратом алюминия

500, 1220...1260  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение поглощения в области волновых чисел 1430...1500  $\text{см}^{-1}$  объясняется присутствием примесей карбонатов, полоса 1450...1580  $\text{см}^{-1}$  показывает присутствие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или высокоосновных гидросиликатов кальция. Все эти изменения в спектре свидетельствуют о разрушении связей Si–O и Ca–O в процессе взаимодействия минеральных фаз клинкера с водой.

Обращает на себя внимание наличие полос поглощения в области 3100...3600  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных присутствием молекулярной воды (уширенные полосы 3400  $\text{см}^{-1}$ ) и гидроксильных групп OH. В 3-м образце через 30 мин эти полосы полностью отсутствуют, что свидетельствует о полном протекании процесса гидратации портландцемента в присутствии рециклированных материалов.

Внешние отличия спектров гидратированного цемента как чистого, так и в присутствии нитрата алюминия и рециклированной смеси проявляются в изменении положения и интенсивности полос поглощения основной области 500...1700  $\text{см}^{-1}$ . Судить о кинетике гидратации цементного связующего можно по изменениям спектра, соответствующих разрушению клинкерных и появлению новых связей.

Через 30 мин после затворения водой в 1-м образце зафиксированы четко выраженные связи, характерные для силикатных фаз связующего, а появление полос 870 и 1430  $\text{см}^{-1}$  указывает на начало формирования гидросиликатов кальция. Ярko выражена полоса поглощения гипса при деформационных колебаниях 1610...1680  $\text{см}^{-1}$ , которая уменьшается со временем гидратации.

При затворении портландцемента с нитратом алюминия спектр поглощения зафиксировал появление полосы 1900...1920  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует связи N–O. Также видно уменьшение полос спектра для алюминатных и алюмоферритных соединений (ослабление связей Al–O), появление соединения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с полосой 1400  $\text{см}^{-1}$  и практически сохранение без изменения связей Si–O и Ca–O. В этом случае ИК-спектры показали отсутствие гипса уже в первые минуты гидратации, а появление полосы 1120  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей соединению  $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4$ , подтверждает предположение того, что нитрат алюминия в первую очередь взаимодействует с гипсом и тем самым активизирует растворение алюминатных фаз и ускоряет гидратацию цемента.

Картина ИК-спектров 3-го образца при отсутствии полос поглощения N–O связей дает аналогичные представления о кинетике твердения кристаллогидратного связующего. Небольшое количество нитрата алюминия и тонкодисперсная фракция рециклированной смеси создают условия для гидратации алюминатных фаз и быстрого формирования прочной структуры цементного камня.

При анализе полученных результатов всех образцов в интервале 2800...2000  $\text{см}^{-1}$  установлено присутствие трех пиков. Полосы 2320, 2360,

2450  $\text{см}^{-1}$  характерны для молекул  $\text{CO}_2$ , наличие которых указывает на системную погрешность, связанную с нестабильностью концентраций  $\text{CO}_2$  в рабочем пространстве измерительной ячейки. Полосы поглощения 2600...2550  $\text{см}^{-1}$  обуславливают валентные колебания связи S–H, а 2280...2080  $\text{см}^{-1}$  – наличие связи Si–H. Изменения, происходящие на этом интервале спектров, не влияют на степень гидратации и процесс образования кристаллогидратов, поэтому в формировании теоретических основ структурообразования кремнеземистоцементных форм не взяты во внимание.

Результаты ИК-спектроскопии процесса гидратации кристаллогидратного связующего в песчано-цементной форме подтверждены исследованиями, проведенными на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker (axs). Параметры сканирования: 2 $\theta$  – от 10 до 80°, шаг сканирования – 0,05°, скорость сканирования – 3 °/мин. Получены рентгенограммы процесса гидратации следующих образцов (рис. 2, 3, 4): I – молотый клинкер, затворенный водой; II – портландцемент ПЦ-400, затворенный водой; III – портландцемент ПЦ-400 с добавкой нитрата алюминия, затворенный водой. По каждому образцу проводилось две съемки: через 1 час и 24 часа.

Дифрактограмма I образца подтверждает представление о порядке гидратации клинкерных минералов. Первыми начинают взаимодействовать с водой алюминатные фазы, так как за 1 час их количество значительно сократилось, что свидетельствует о переходе в аморфное состояние, а силикатные фазы остались без изменения. Интенсивное начало гидратации силикатных фаз зафиксировано через 24 часа в результате карбонизации и появления кальцита  $\text{CaCO}_3$  ( $d=3,86; 3,03; 2,29; 2,09; 1,87; 1,91 \text{ \AA}$ ).

Качественное влияние гипса и нитрата алюминия на кинетику гидратации и твердение портландцемента в системе формовочной смеси позволяет оценить сравнительный анализ дифрактограмм I, II и III. Представленные результаты свидетельствуют об уменьшении количества негидратированных фаз и действии сульфата кальция. Добавка гипса повышает степень гидратации силикатных минералов (алита и белита). Принцип действия и влияние нитрата алюминия на структурообразование в песчано-цементной форме ярко выражены на рентгенограмме III, а именно образованием кристаллов эттрингита  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  ( $d=5,610; 3,873; 3,240 \text{ \AA}$  и др.) в значительном количестве уже через 1 час после затворения водой. Через 24 часа ярко выражены кристаллы эттрингита  $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25,7}$  ( $d=5,63; 4,986; 3,885; 3,609; 2,158; 1,665 \text{ \AA}$ ), а также  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с характеристикой  $d=8,053 \text{ \AA}$ .

Стоит отметить, что при введении нитрата алюминия в цементную смесь тенденция скорого растворения и кристаллизации алюминатной и алюмоферритной фаз в первые часы после затворения водой подтверждается наличием пиков гидрата

$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  ( $d=2,785; 1,664 \text{ \AA}$ ) и сложного соединения  $\text{Ca}_{18}\text{Ca}(\text{Fe}_{0,92}\text{Al}_{0,08})(\text{Al}_{7,72}\text{Fe}_{0,28})\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH}_2(\text{OH}_{6,20}\text{O}_{1,80}))$  ( $d=2,956; 2,754; 5,596; 2,460 \text{ \AA}$ ).

После полного связывания гипса гидратные новообразования выкристаллизовываются не только на поверхности зерен, но и жидкой фазе между ними, что создает условия для более глубокой гидратации цемента. Это подтверждают снимки (рис. 5), сделанные на электронном растровом микроскопе JEOL JSM-6460LV.

Для исследования были изготовлены образцы песчано-цементной формы, аналогичные составам II и III, выдержанные 3 суток в нормальных условиях окружающей среды для полного протекания процессов гидратации. При кислотном затворителе (добавлении нитрата алюминия в воду) в песчано-цементной форме образуются устойчивые кристаллы новообразований, в том числе и эттрингита, которые как бы армируют основную скрытокристаллическую гидросиликатную массу. Таким образом, в образцах с ангидритом и нитратом

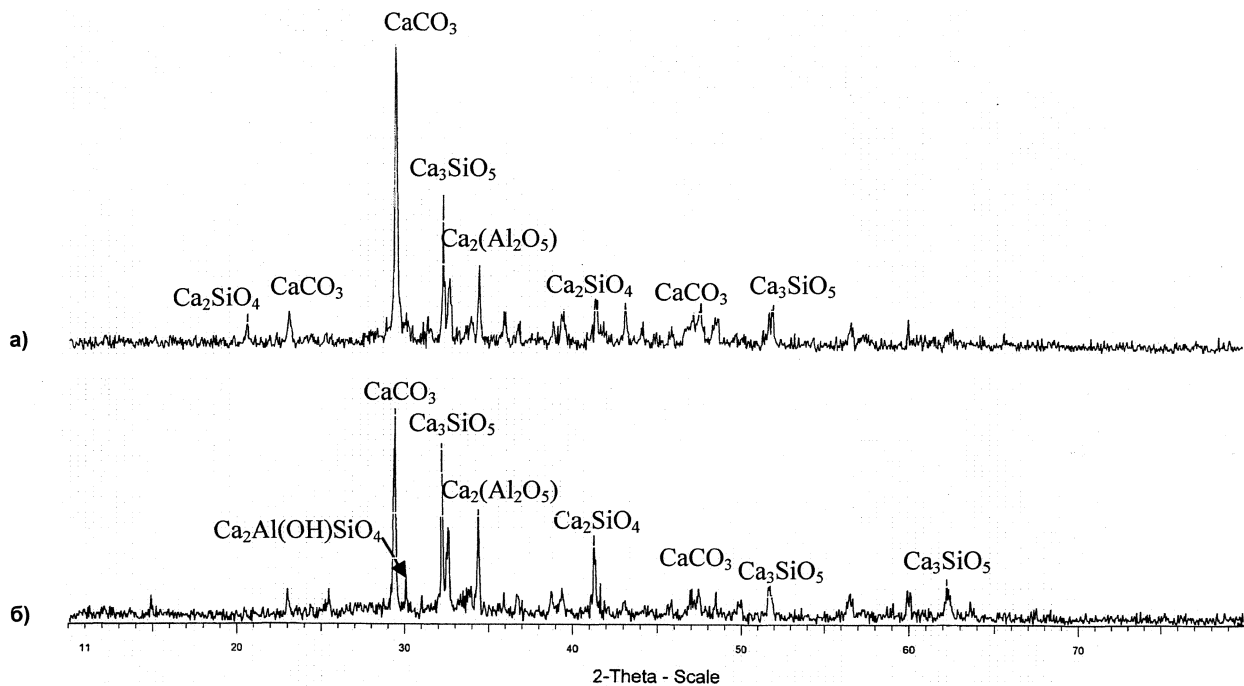


Рис. 2. Рентгенограмма процесса гидратации клинкера: а – через 24 ч; б – через 1 ч

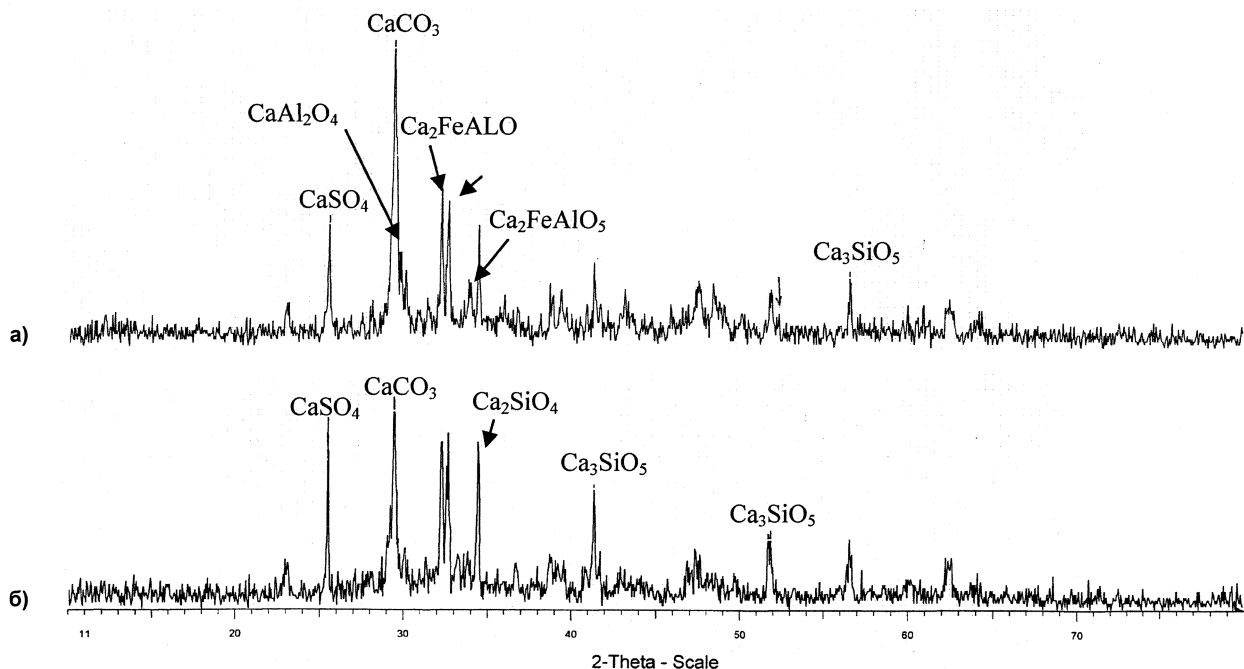


Рис. 3. Рентгенограмма процесса гидратации ПЦ-400: а – 24 ч; б – через 1 ч

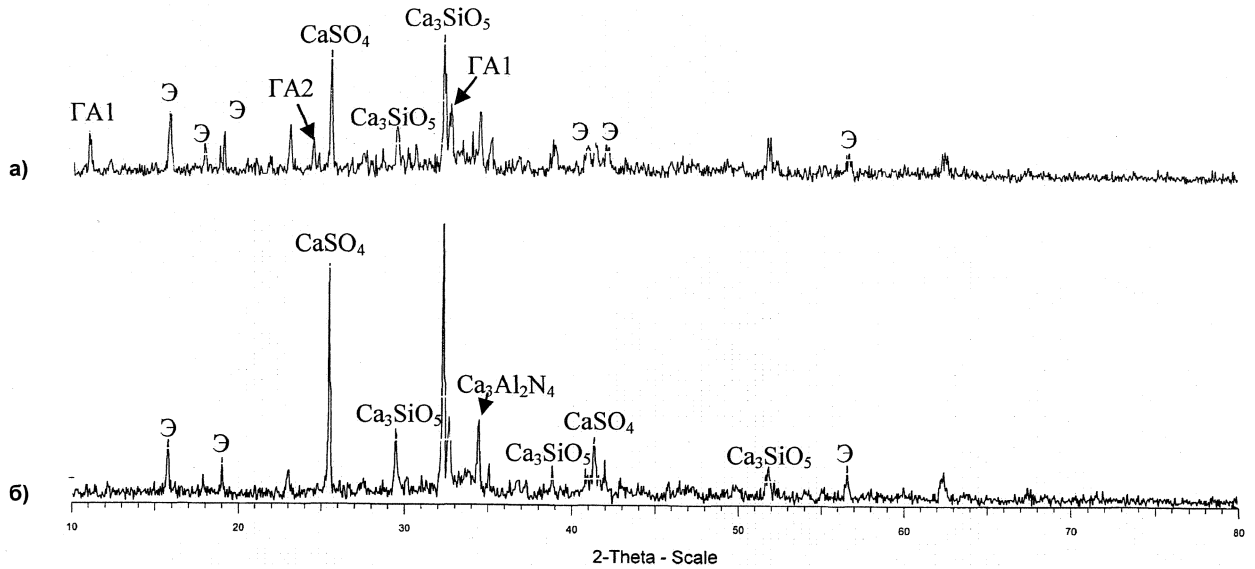
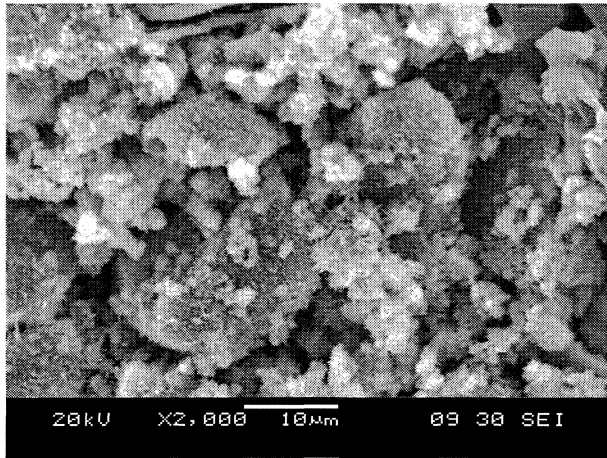
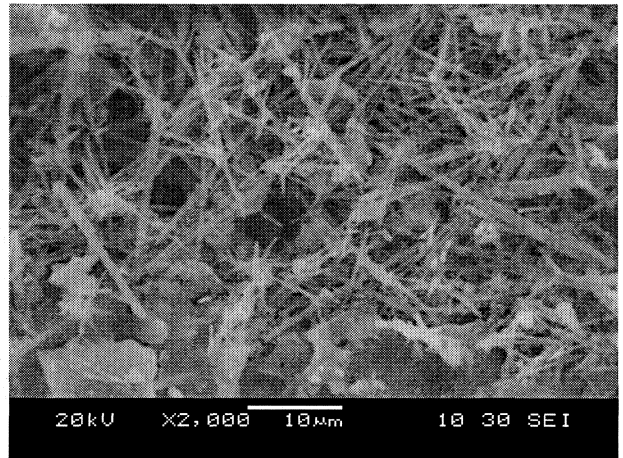


Рис. 4. Рентгенограмма процесса гидратации ПЦ-400 с нитратом алюминия: а – 24 ч; б – через 1 ч.  
ГА1 –  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; ГА2 –  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; Э –  $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 25,7\text{H}_2\text{O}$



а)



б)

Рис. 5. Фотография песчано-цементной формы через 3 суток:  
а – без ускорителя схватывания; б – с добавкой нитрата алюминия

алюминия образование кристаллов эттрингита протекает быстрее во всем объеме формы. В результате взаимодействия цемента с водой получают новые соединения, в состав которых входит химически связанная вода: гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, а также гидроксид кальция. Они и обуславливают формирование прочной структуры твердеющего цемента.

Так как портландцемент имеет основное применение в промышленности как строительный материал, то выпуск его производится с учетом только требований строительной промышленности на его физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства. Возможно разбавление портландцемента материалом, состоящим в основном из оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Таким является шлак металлургического произ-

водства, который в диспергированном виде способен к гидравлическому твердению, особенно в известковой среде.

Механизм гидратации шлака, измельченного до удельной поверхности  $3000 \dots 3500 \text{ см}^2/\text{г}$ , аналогичен процессу гидратации силикатов кальция портландцемента.

Таким образом, происходит утилизация отходов металлургического производства и получение нового связующего материала с необходимым набором реологических свойств. Это позволяет решить задачи ресурсосбережения, значительно снизить себестоимость готовой продукции, увеличить производительность, повысить физико-химические и технологические свойства формовочной смеси и при этом значительно улучшить качество отливок.

Поступила в редакцию 1 марта 2010 г.