

нента. В этой связи технологически оправданными и эффективными являются все приёмы, направленные на повышение растворимости кремнезёмистого компонента.

Снизить энергоёмкость процесса автоклавной обработки за счёт направленного синтеза цементирующих новообразований возможно применением сульфоалюминатной добавки. САД оказывает влияние на растворимость извести и кварца и направленно изменяет ближнюю и дальнюю коагуляцию, что ускоряет образование кристаллизационной структуры. Сульфоалюминатная добавка, являясь кристаллической затравкой, способствует быстрой кристаллизации  $CSH(V)$  и  $C_4S_5H_5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зейфман М.И. Изготовление силикатного кирпича и силикатных ячеистых материалов. – М.: Стройиздат, 1990. – 185 с.
2. Горяйнов К.Э., Горяйнова С.К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. – М.: Стройиздат, 1982. – 375 с.
3. Глекель Ф.Л., Копп Р.З., Ахмедов К.С. Регулирование гидротационного структурообразования ПАВами. – Ташкент: ФАН, 1986. – 224 с.
4. Бутт Ю.М., Рашкевич Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Стройиздат, 1977. – 223 с.
5. Хавкин Л. М. Технология силикатного кирпича. – М.: Стройиздат, 1982 – 384с.
6. Подлuzский Е.Я. Снижение энергзатрат при производстве строительных материалов – важнейший фактор снижения себестоимости продукции // Пути энергосбережения при производстве строительных материалов и конструкций: Тез. докл. и общ. научно-техн. семинара, Минск, 1998 / ГП “НИИСМ”. – Минск, 1998. – С. 5–6.
7. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

УДК 635.5:66.0431

С.В. Пльшевский, доцент; М.И. Кузьменков, профессор;  
Н.Г. Стародубенко, мл. науч. сотрудник; И.В. Бычек, аспирант

#### КОМПОЗИЦИИ НА ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

In this article the possibility of receive of phosphates binding compositions which hardening of normal temperature is shown.

С использованием композиций на фосфатных связующих в настоящее время разработаны и широко применяются различные материалы технического и строительного назначения, в т.ч. жаростойкие материалы, которые классифицируются на жаропрочные, выдерживающие температуру до  $1580^{\circ}\text{C}$ , и огнеупорные с жаростойкостью выше  $1580^{\circ}\text{C}$ .

Они отличаются высокой термостойкостью, прочностью, износостойкостью и рядом других ценных технических свойств. Термостойкость их может превышать 100 циклов при попеременном нагревании до  $1300^{\circ}\text{C}$  и охлаждении на воздухе. Предел прочности при сжатии может достигать 240 МПа; износостойкость – примерно в 10 раз выше, чем специальных сортов используемых износостойких масс [1]. Есть данные [2] о получении огнеупорных материалов с жаростойкостью свыше  $1900^{\circ}\text{C}$ .

Высокая термостойкость материалов на фосфатных связующих объясняется большой эластичностью связей  $-F-O-P-$  благодаря наличию в тетраэдре  $[PO_4]^{3-}$ , кроме

$\sigma$ -связей, дл-рл связей. Фосфатные материалы имеют меньший коэффициент линейного термического расширения, чем керамические материалы близкого химического состава и структуры, более высокую химическую стойкость к расплавам шлаков сталей, цветных металлов, чем стойкие традиционные огнеупоры близкого состава.

Однако не менее важным преимуществом жаростойких фосфатных материалов является отверждение их при более низких температурах, чем керамические. Все они являются безобжиговыми, т.е. приобретающими заданные свойства при температуре до  $600^{\circ}\text{C}$ .

К безобжиговым относят также и фосфатные композиционные материалы, которые отверждаются при нормальной температуре, или называемые материалами «холодного отверждения».

Поскольку главным химическим процессом, инициирующим твердение вяжущих фосфатных систем, является кислотно-основное взаимодействие жидкой протонированной среды, т.е. кислого фосфатного связующего и твердых веществ основной природы, то условия отверждения вяжущих фосфатных систем можно заранее прогнозировать по критериям основности.

Показателями основности для индивидуальных оксидов является ионный потенциал катиона ( $z/r$ ) или работа выхода электрона ( $\text{эв}$ ); для веществ сложного химико-минералогического состава – степень ионности связи ( $i$ ) элементов с кислородом [3].

Так, при значении ионного потенциала катиона оксида в пределах 5–10 или степени ионности связи сложного вещества менее 60 вяжущие вещества отверждаются только при нагревании; при значении ионного потенциала в пределах 2,5–5 и степени ионности связи 60–67 отверждение происходит при нормальной температуре; при величине ионного потенциала катиона для оксида 2,5 и ионности связи элементов с кислородом в веществе более 67 происходит автокаталитический процесс взаимодействия в вяжущей системе с выделением теплоты. Такой характер отверждения позволяет проводить его даже при отрицательной температуре (вплоть до  $-30^{\circ}\text{C}$ ).

Оценка оксидов и соединений, используемых в качестве порошковой части вяжущих систем, по приведенным показателям позволяет отнести фосфатные вяжущие системы с наиболее распространенными оксидами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и веществами сложного минералогического состава на их основе к отверждающимся при термообработке; с оксидами  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  и веществами, содержащими оксиды  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  и др., – к отверждающимся при нормальной температуре, а с оксидами  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  и с веществами с преобладанием этих оксидов – к быстротвердеющим.

Для получения качественных жаростойких холоднотвердеющих фосфатных материалов с высокими техническими характеристиками важным является согласование скорости процесса химического взаимодействия порошковой части и связующего с интенсивностью процесса структурообразования. При его отсутствии вяжущие фосфатные системы не дают прочных структур. Реагирование компонентов в системе проходит бурно, с большим тепловыделением. Масса вспучивается с разрушением возникающей структуры.

Для снижения чрезмерной активности компонентов предлагаются различные приемы, в частности [3]:

- охлаждают исходные компоненты и отводят теплоту из зоны реакции;
- подвергают пассивированию поверхность порошковой составляющей путем ее предварительного обжига при высокой температуре;

- проводят физическое и химическое разбавление высокорекреационного компонента;
- экранируют поверхность частиц ПАВами;
- осуществляют опудривание неактивными веществами;
- повышают степень нейтрализации фосфорной кислоты при получении жидкого фосфатного связующего и ряд других.

Эти примы были использованы нами при разработке технологии цинкфосфатного зубного цемента и литейных стержневых масс холодного отверждения с применением в качестве отвердителей вяжущей системы оксидов ZnO, MgO, FeO и их смесей [4].

Проведенные исследования показали, что процессом отверждения композиций можно управлять.

Завершение процесса холодного отверждения характеризуется формированием достаточно жестких и прочных структур и образованием химических соединений, стойких к воздействию влажной атмосферы и воды.

В системах с оксидами ZnO и MgO преимущественно образуются кристаллогидраты средней соли  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  и  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ , которые имеют низкую растворимость в воде. В зависимости от отношения оксида и связующего в вяжущей системе, вида связующего установлено также образование кристаллогидратов кислых солей типа  $MeHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Me(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ .

Низкая водорастворимость кристаллогидрата ортофосфата цинка предопределила создание быстротвердеющих цинкфосфатных стоматологических цементов. По характеру зависимости прочности образцов при сжатии, когда она возрастает в 1,5 раза через 14 суток, можно судить о дальнейшем изменении фазового состава системы, стабилизации структуры цементного камня. Конечным продуктом твердения является  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ .

Аналогию кристаллизационных процессов следует ожидать и в фосфатной системе с оксидом магния. На основании исследований было установлено, что при исходной средней прочности при сжатии прессованных отвержденных образцов в магнийфосфатной вяжущей системе 74 МПа и последующем хранении их в воде происходит экстремальное изменение прочности. Через сутки она падает до 10 МПа, а затем к 20 суткам возрастает до первоначальной величины и в дальнейшем превышает ее. Рентгенофазовым анализом установлено увеличение степени кристалличности цементирующей фазы. Следовательно, магнийфосфатные вяжущие системы можно наряду с цинкфосфатными также отнести к группе гидравлических вяжущих веществ.

Анализируя выше сказанное, можно сделать вывод, что композиции на фосфатных связующих, способные к холодному отверждению, имеют преимущественно кристаллизационный характер твердения.

Полученные выводы открывают возможности создания холодоотверждаемых жаростойких материалов на основе вторичных огнеупоров (хромитопериклазовых, периклазошпинелидных) и разработанных на кафедре ХТВМ фосфатных связующих.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Металлы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
2. Шидловкая О.В., Румянцев П.Ф., Ермилов В.И., Нестеренко В.М. Применение магнийалюмофосфатного цемента // Цемент. – 1989, №11. – С.18–19.

3. Кузнецова Т.В. Специальные цементы. – С.-П.: Стройиздат, 1997. – 314 с.
4. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Капитанова О.А., Кирица В.Б. Разработка и внедрение технологии стоматологических цементов в Республике Беларусь // Тр. БГТУ, 2000. – Вып. VIII. Химия и технология неорганических веществ. – С.394–407.

УДК 666.942.31:666.94

А.А. Сакович, ст. преподаватель; М.И. Кузьменков, профессор

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКОЙ

It was established the mechanism of activation of hydrative processes of portland cement clinker. It was found the acceleration of hydration of high-based and low-based calcium silicates and the aluminate constituent of clinker influenced by sulphoaluminate, calcium sulphosilicate and hydride. It was setup the optimal quantity of calcium hydro-sulphoaluminate, which determines a high rate of hardening of cement stone at early age.

#### 1. Введение

Процессы гидратации и твердения клинкерных минералов и цемента недостаточно изучены, что требует проведения дальнейших исследований для выяснения механизма этих процессов, который позволит максимально использовать потенциальные возможности цемента, так как прочность цементного камня составляет лишь одну пятую часть от предельно возможной величины, достигнутой в лабораторных условиях. Особого внимания заслуживает использование специально синтезированных добавок, оказывающих влияние на процессы гидратации клинкерных минералов и процессы кристаллизации продуктов гидратации цементов. Среди широкого многообразия добавок, применяемых для интенсификации твердения цемента, добавки на основе сульфата кальция представляются наиболее перспективными [1 – 3].

#### 2. Методика эксперимента

Сырьевыми материалами для получения сульфоалюминатной добавки (САД) являлись фосфогипс и глины различного минералогического состава, химический состав которых находился в следующих пределах, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 44 – 68;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 9 – 17;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5 – 8;  $\text{RO}$  – 2,5 – 14;  $\text{R}_2\text{O}$  – 2 – 5. Для исследования процессов гидролиза и гидратации применяли индивидуальные клинкерные минералы опытного завода НИИЦемента –  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ),  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$ ),  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ),  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) и портландцементный клинкер ОАО “Красносельскцемент”, который имел следующий минералогический состав, мас. %:  $\text{C}_3\text{S}$  – 55,6;  $\text{C}_2\text{S}$  – 20,4;  $\text{C}_3\text{A}$  – 4,4;  $\text{C}_4\text{AF}$  – 15,0.

Для изучения термических эффектов, обусловленных физическими и химическими превращениями в материалах и смесях при обжиге, установления фазового и вещественного состава продуктов гидратации индивидуальных клинкерных минералов и цемента с САД применяли следующие методы: дифференциально-термический анализ (ДТА), который проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM (материал тигля – корунд; эталон – прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; чувствительность ДТА – 250, ДТГ – 500, ТГ – 200 – 500 мг в зависимости от прогнозируемой потери массы; масса навески 1 г) на воздухе со скоростями нагрева 5 и 10 град·мин<sup>-1</sup> в интервале температур 20 – 1000°C; рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$  – из-