

ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ОТ ЕГО СТРУКТУРЫ

А.А. Акрамов

Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими

Работы, выявляющие зависимость активности клинкера от степени измельчения и минералогического состава, свидетельствуют, что при постоянных режимах обжига и охлаждения на данной производственной линии в течение установленного периода времени структура материала может быть приближённо принята за стабильную. В рамках данного исследования проанализировано влияние структурных особенностей портландцементного клинкера на его активность, данные о которых были получены в ходе изучения ключевых клинкерных минералов. Анализ шести полиморфных форм алита с определением параметров кристаллической решётки позволил выявить характерные фрагменты рентгенограмм, позволяющие распознавать различные полиморфные модификации этого минерала.

Ключевые слова: алит, клинкер, минералогический состав, рентгеновский фазовый анализ, метод петрографического анализа, минералообразование, кристаллообразование.

ВОБАСТАГИИ ФАЪОЛИЯТИ ГИДРАВЛИКИИ КЛИНКЕРИ ПОРЛАНДСЕМЕНТ АЗ СОХТОРИ ОН

А.А. Акрамов

Корхое, ки вобастагии фаъолияти клинкерро аз дараҷаи суфташавӣ ва таркиби минералогӣ ошкор мекунад, нишон медиҳанд, ки дар ҳолати доимии оташзанӣ ва хунуккунӣ дар хати истехсоли дар муддати муайян сохтори маводро тақрибан устувор қабул кардан мумкин аст. Дар ин тадқиқот таъсири хусусиятҳои структуравии клинкери портландсементи ба фаъолияти он таҳлил карда шудаанд, ки маълумот дар бораи онҳо ҳангоми омузиши маъданҳои асосии клинкер ба даст оварда шудааст. Таҳлили шаш шакли полиморфии алит бо муайян намудани параметрҳои торҳои кристаллӣ имкон доданд, ки порчаҳои характерноки шаклҳои дифраксияи рентгенӣ муайян карда шаванд, ки барои шинохтани модификасияҳои гуногуни полиморфии ин минерал имкон медиҳанд.

Калидвожаҳо: алит, клинкер, таркиби минералогӣ, таҳлили фазаҳои рентгенӣ, усули таҳлили петрографӣ, ҳосилшавии минералҳо, кристаллҳо.

DEPENDENCE OF THE HYDRAULIC ACTIVITY OF PORTLAND CEMENT CLINKER ON ITS STRUCTURE

A.A. Akramov

Works revealing the dependence of clinker activity on the degree of grinding and mineralogical composition indicate that with constant firing and cooling conditions on a given production line for a specified period of time, the structure of the material can be approximately accepted as stable. This study analyzed the influence of the structural features of Portland cement clinker on its activity, data on which were obtained during the study of key clinker minerals. Analysis of six polymorphic forms of alite with determination of crystal lattice parameters made it possible to identify characteristic fragments of X-ray diffraction patterns that make it possible to recognize various polymorphic modifications of this mineral.

Keywords: alite, clinker, mineralogical composition, X-ray diffraction analysis, petrographic analysis, mineralization, crystal formation.

Введение

Из одного и того же сырьевого материала с оптимальным химическим составом при изменении режимов обжига и последующего охлаждения клинкера можно получить продукцию с различным минералогическим составом, а также отличающуюся по макроструктуре и микроструктуре [1].

Активность портландцементного клинкера обусловлена множеством факторов, среди которых наиболее значимой является удельная поверхность, фактические количественные доли минералов и общая структура материала. Соотношение между активностью клинкера, степенью измельчения и его минералогическим составом носит сложный характер, поскольку структурные особенности могут значительно отличаться.

Научные исследования, анализирующие зависимость активности клинкера от степени помола и минерального состава, демонстрируют, что при постоянных условиях обжига и охлаждения на данном оборудовании производственной линии в течение некоторого периода времени структура клинкера может быть приблизительно принята за стационарную. Однако на практике поддержание стабильности технологического цикла обжига на заводе представляет собой значительную задачу.

С другой стороны, принимая во внимание прямое влияние процессов обжига клинкера на его структуру и минералогический состав, достижение стабильности этих процессов и их автоматизация становятся реальными при постоянном контроле и поддержании критических показателей на оптимальном уровне [10, 15].

В рамках настоящего исследования проведён анализ влияния отдельной черты структуры портландцементного клинкера на его активность, основанный на результатах изучения ключевых клинкерных минералов.

Исследование характерных свойств проводилось с использованием рентгеновского фазового анализа и петрографических методик [11-14]. Лабораторные испытания проводились на аппаратуре от компании Bruker (Германия): рентгеновском флуоресцентном спектрометре S8 TIGER и дифрактометре D8 ENDEAVOR. Детально проанализированы структурные особенности мелкодисперсной микроструктуры образцов клинкерных минералов и их композитов [5, 9]. Большинство научных работ посвящено влиянию отклонений стехиометрии в силикатных системах на их внутреннее строение. Значительно меньшее количество исследований направлено на выявление связи между изменением химического состава, деформацией кристаллической решётки и способностью минералов к гидратации [2, 3, 6, 7].

Исследование шести полиморфных форм алита методом анализа параметров кристаллической решётки позволило обнаружить специфические участки рентгеновских спектров, отличающихся устойчивыми характеристиками, что обеспечивает возможность разделения различных модификаций данного соединения.

Согласно оценкам А. Гинье и М. Регура, дифракционный пик в диапазоне углов $2\theta = 51\text{--}52^\circ$ при низкой интенсивности характеризуется минимальной вероятностью перекрытия другими отражениями, что делает этот интервал наилучшим выбором для определения алитового состава и его полиморфных разновидностей.

Исследование воздействия полиморфизма на химическую активность CaSiO_3 выявило различия в гидравлической активности различных модификаций трёхкальциевого силиката. Согласно приведенным данным Р. Кондо в работе «Гидратация минералов портландцемента», моноклинная разновидность алита проявляет более быстрое протекание процесса гидратации по сравнению с триклинической формой. Несмотря на точку зрения ряда ученых — Ю.С. Малинина, В.А. Дмитриевой, О.П. Мчедлов-Петросян, Л.Д. Ершовой, П.А. Староминской, Н.П. Коган, Р. Кондо, А.И. Бойковой — полагающих, что структурная форма алита оказывает минимальное воздействие на его гидравлическую активность, они акцентируют внимание на то, что переход из моноклинной формы в триклинную может быть причиной снижения прочностных характеристик бетона.

Разные учёные не пришли к однозначному выводу о том, какая именно полиморфная форма алита проявляет наибольшую гидравлическую активность. На наш взгляд, отличия связаны с тем, что химические характеристики алитов зависят не столько от их полиморфных разновидностей, сколько от условий кристаллохимической устойчивости данных модификаций — то есть комплекса факторов, влияющих на энергетическое состояние и химический потенциал минерала.

На сегодняшний день синтетический алит изучен довольно глубоко, тогда как натуральный алит из промышленного клинкера остаётся менее изученным [8].

В рамках данного исследования была предпринята попытка анализа фазового состава промышленных клинкеров с использованием рентгеноструктурного анализа и петрографического метода.

Методы исследований

При изучении структуры алюминатного компонента применены методы химического и рентгеноструктурного анализа. Оценка активности клинкерного материала проводилась в соответствии с нормативными положениями ГОСТ 30744-2001

Экспериментальные испытания

Исследование влияния структурной организации портландцементного клинкера на его реакционную активность проводилось на промышленных образцах, полученных во вращающихся

печак размером 04,35×54 м, образцы были проанализированы с учётом данных по синтезированным минералам.

Дополнительные исследования искусственно выделенного Ca_3SiO_5 после модификации различными добавками показали, что характер стабилизации алита определяется типом и концентрацией синтетических фаз (см. рис. 1). В качестве добавок использовались Cr_2O_3 , NiO , Ni_2O_3 и чистый Ca_3SiO_5 .

На рисунке 1 представлены дифрактограммы Ca_3SiO_5 различных полиморфных модификаций, отличающихся профилем дифракционных максимумов.

Динамика процессов образования минералов и кристаллов в промышленных печах существенно отличается при строгом контроле условий лабораторного синтеза искусственного алита; учитывая, что часть алитовой составляющей складывается ещё на этапе твердофазных реакций, до достижения температуры эвтектики, в пределах одного клинкера могут существовать различные аллотропные модификации; с момента начала плавления и появления жидкой фазы начинается растворение низкотемпературных разновидностей трёхкальциевого силиката, одновременно протекают обменные ионные процессы между твердой и расплавленной фазами, изменяется состав алита, который обогащается примесями, оказывающими влияние на структуру, а также переход к высокотемпературным формам.

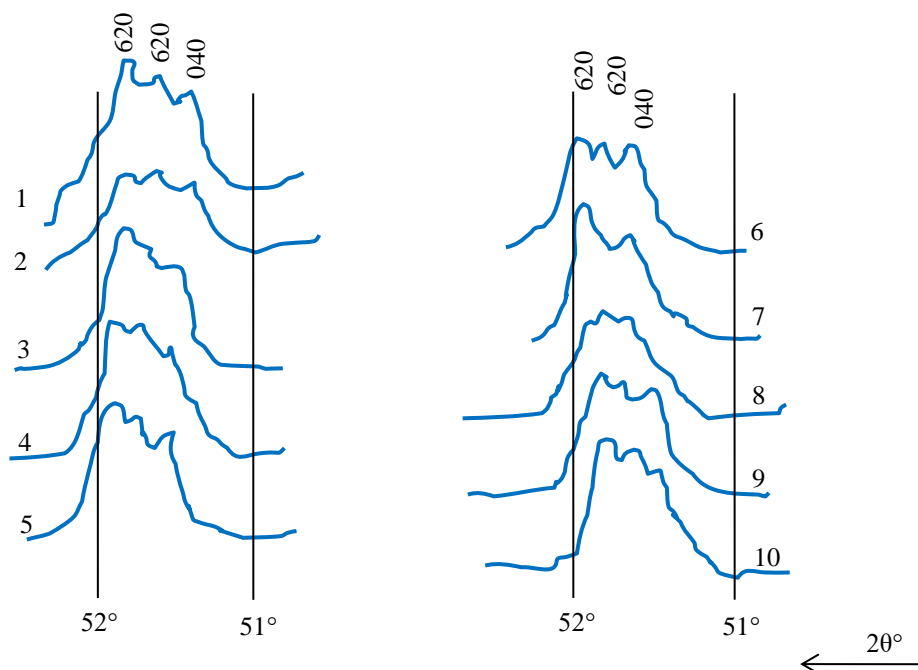


Рисунок 1 – Приведены дифрактограммы синтезированных алитов: 1, 2, 6 – соответствуют триклинной симметрии; 3, 4, 5, 7 – моноклинные модификации; 8 – ромбическая форма; 9 – гетерогенная система, содержащая равные доли моноклинного и триклинного алита; 10 – композитный материал с составом 75 % моноклинного и 25 % триклинного алита.

Повышение температурных режимов и быстрое охлаждение клинкерного материала способствуют формированию разнообразных полиморфных видов алита. Данное явление хорошо иллюстрируется на примере смесей триклинической и моноклинической модификаций (см. рисунок 1). Сопоставление сравнения дифрактограмм 9 и 10 показывает, что увеличение доли моноклинной формы приводит к снижению интенсивности правого пика в триплете в диапазоне $2\theta = 51\text{--}52^\circ$.

Дифрактограммы механических смесей разных модификаций алита обладают специфическими особенностями формы линий, отличающимися от тех, что регистрируются для чистых фаз. Полученные данные свидетельствуют о сложном взаимодействии между структурными формами при их совместном присутствии и их композитов и подтверждают, что полиморфные разновидности алита характеризуются хорошо выраженными, легко распознаваемыми профилями

дифракционных линий. Определение состава алитов – с учетом наличия триклинической и моноклинической структур – возможно на основе анализа формы их дифракционных линий. Следовательно, метод рентгеновской дифракции позволяет проводить идентификацию силикатной фазы клинкера.

Дополнительные анализы промышленных клинкеров выявили следующие данные.

В исследование были включены образцы клинкеров, произведённых по мокрым и сухим технологическим методам (см. таблицы 1, 2). В качестве исходной сырьевой смеси использовались мел, суглинки и шлаковые отходы ТадаЗ ТАЛКО.

Таблица 1 — Химико-минералогический состав промышленных клинкеров

№ проб	Химический состав, %				Рентгенофазовый состав				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{св}
1	22,18	4,69	3,80	66,74	65,1	13,1	5,4	9,2	1,0
2	21,82	4,58	3,78	66,88	67,0	10,4	5,1	9,6	0,7
3	21,68	4,61	3,98	66,90	60,8	12,0	4,9	10,8	1,0
4	22,39	4,61	3,74	66,93	58,0	19,5	4,8	10,0	0,5
5	20,70	1,74	3,91	66,98	70,1	4,5	5,5	10,0	0,7

Таблица 2 — Механико-физические показатели промышленных клинкеров

№ проб	Сроки схватывания, Начало, ч-мин	Нормальная густота теста, %	Остаток на сите 008, %	Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, МПа через (сут)	
					2	28
1	2-45	23,4	6,1	3686	26,4	52,4
2	3-05	24,0	6,8	3680	24,6	51,1
3	2-45	23,4	4,8	3345	22,6	50,4
4	2-45	23,8	5,3	3590	21,7	48,6
5	1-55	23,4	5,7	3522	24,9	53,0

Согласно данным таблицы 1, содержание C₃S в различных клинкерах варьировалось от 58 до 70 %, а уровень свободного оксида кальция – от 0,5 до 1,0 %.

Анализ промышленных клинкеров с практически равной прочностью выявил, что их дифрактограммы (см. рисунок 2) демонстрируют менее выраженные особенности, что затрудняет однозначную идентификацию модификации алита [4]. Такое расхождение, скорее всего, обусловлено значительными различиями в условиях формирования алита и его химическом составе по сравнению с синтезированными образцами, состоящими из трёхкальциевого силиката с присутствием примесных элементов (см. рисунок 1). На рисунке 2 — аналитический триплет в диапазоне 2θ ≈ 51–52° наблюдается чётко выраженная кристаллографическая плоскость около 51°, что, по-видимому, обусловлено преобладанием моноклиновой модификации алита в составе трёхкальциевого силиката.

Анализ дифрактограмм показывает, что в клинкере образца № 2 трёхкальциевый силикат приобретает структуру, близкую к моноклинной, что вызвано присутствием в кристаллической решётке заметных количеств примесей с меньшим ионным радиусом по сравнению с кальцием, а также повышенной долей ковалентного характера связей Me–O.

В клинкере образца № 1 алит также проявляет моноклинную форму – свойственную трём кальций-силикатам, хотя уровень загрязнения примесями ниже (предположительно, не более 2 % MgO против уровня в предыдущем случае). Что касается образцов № 3 и № 4, то в их алите наблюдается ослабленная степень кристаллического развития по сравнению с первыми двумя клинкерами, что затрудняет определение точного типа структуры. У образца № 5 структура существенно отличается от всех остальных – она ближе к ромбоэдрической. (см. рис. 3, структура под номером 8).

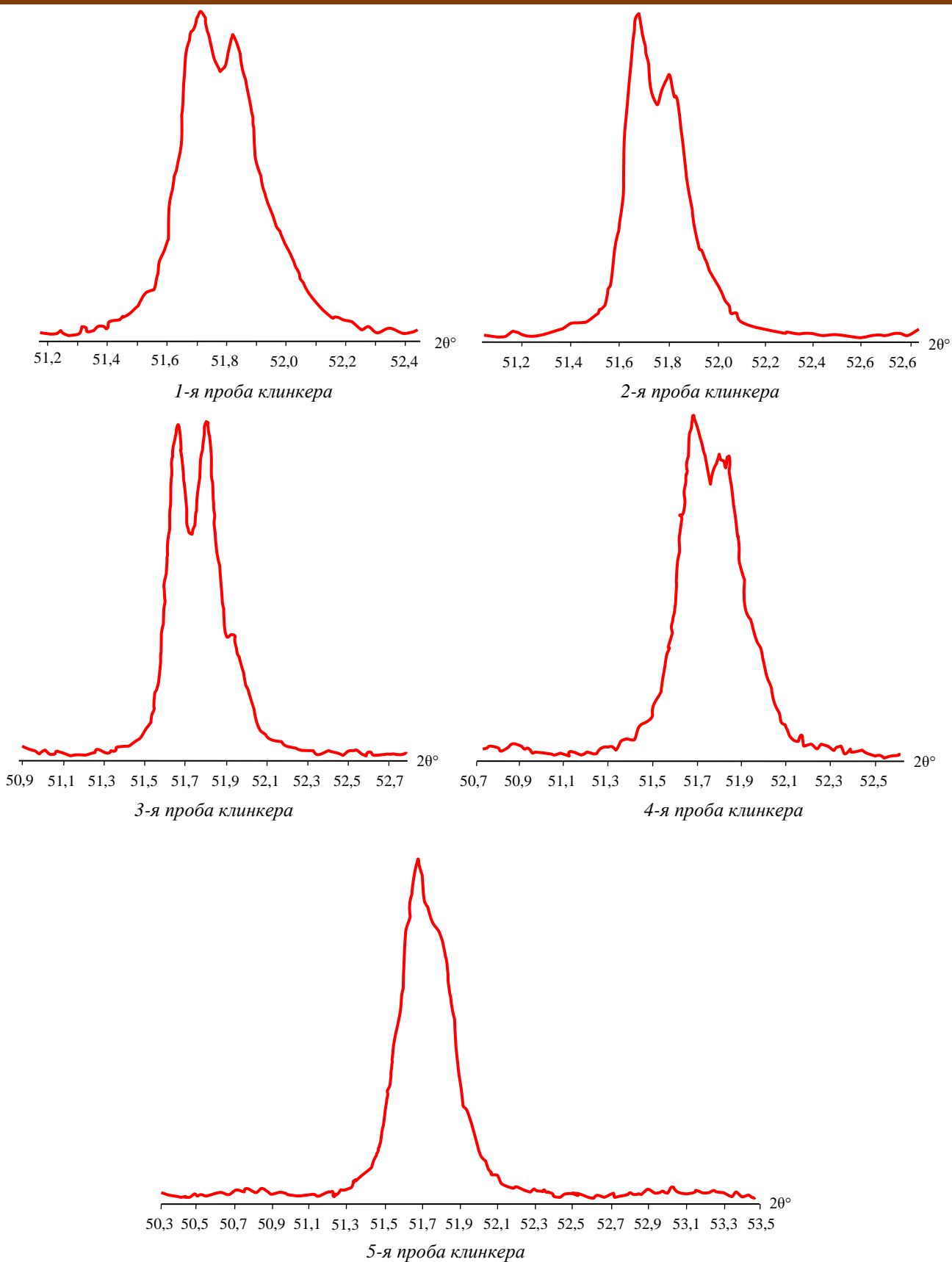


Рисунок 2 – Дифрактограммы промышленных клинкеров

Разброс показателей прочности указанных клинкеров – от 48,6 до 53 МПа – говорит о неодинаковой степени их активности в рамках требований ГОСТ 30744-2001.

На рисунке 3 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм клинкеров, различающихся по количеству свободного оксида кальция.

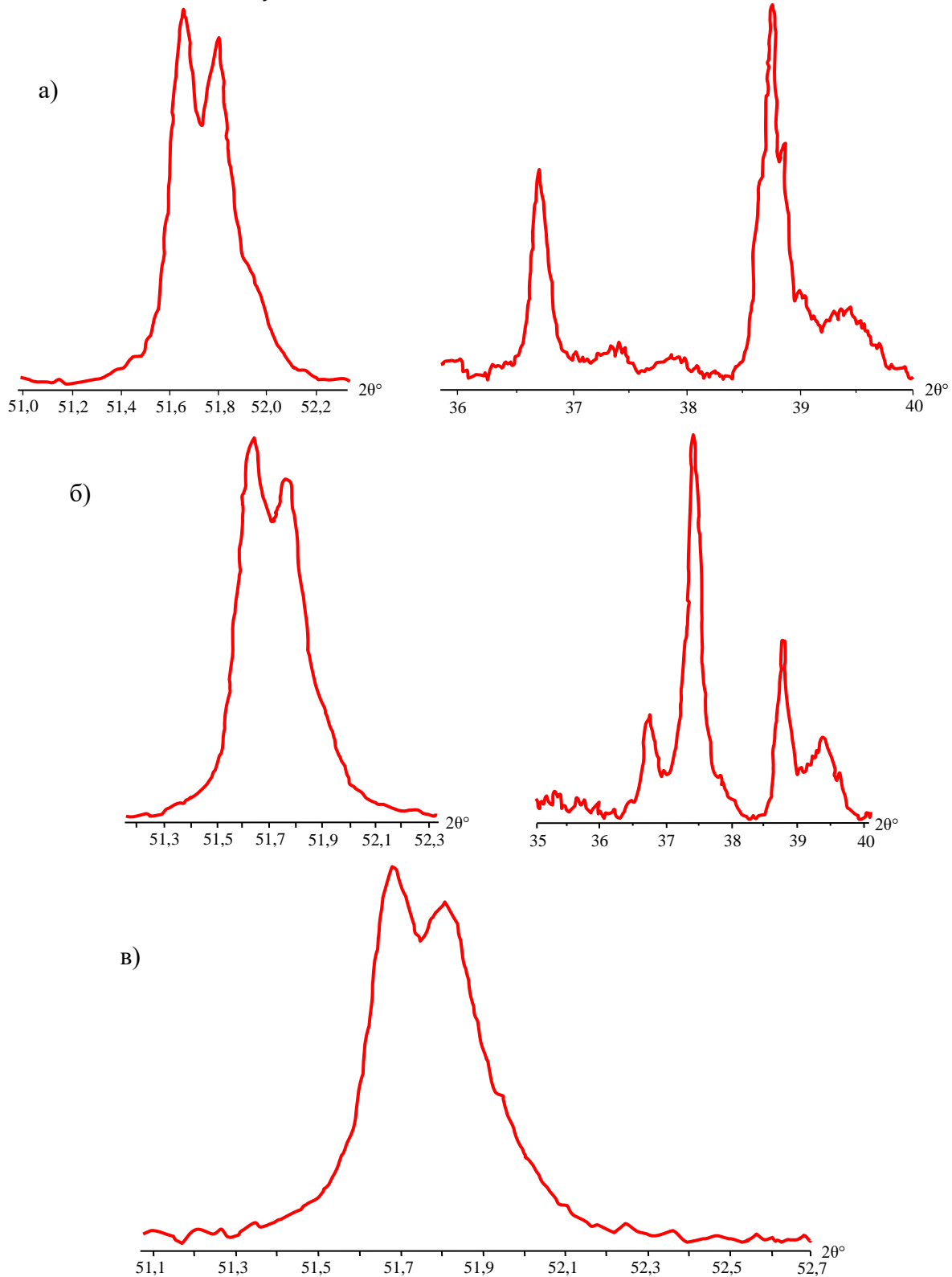


Рисунок 3 — Дифрактограммы промышленных клинкеров при различных значениях содержания свободного извести: а — 0,38 %; б — 3,5 %; в — 5,5 %.

Сравнение аналитических фрагментов дифрактограмм, отражающих присутствие алюмината и магнетита, в цементных клинкерах при изменении доли свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$) указывает на их соответствие. Узкая, слабо выраженная полоса алита наблюдается в клинкере с 5,5 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ – такая характеристика типична для плохо развитых кристаллов, что свидетельствует о наличии структурных дефектов в составе алита.

Из данных дифрактограммы также следует, что образцы клинкеров с 3,5 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ демонстрируют улучшенные характеристики кристаллической решётки за счёт преобладания смешанной моноклиновой модификации алита, хотя неполноценная рекристаллизация приводит к значительному расширению пиков дифракционных максимумов в отличие от идеального моноклинного алита, зафиксированного при 0,38 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, у данных материалов характерной чертой является устойчивость моноклиновой модификации алита даже при высоком содержании избыточного оксида кальция — до 3,5 %. Подобная стабильность обусловлена присутствием адекватного количества оксида магния (MgO), содержащегося в исходной сырьевой смеси завода. Петрографическое исследование промышленных клинкеров показало, что при различном количественном соотношении минералов их структура во всех случаях оказалась неоднородной, зернистостью неравномерной, а степень кристаллической организации минеральных компонентов – слабо выраженной либо умеренно четкой (рисунок 4).



Рисунок 4 – Микроструктура клинкеров

Алит представлен в виде сплошных агрегатов и частиц необычной формы (рисунок 5), белит — из фрагментов, а также округлых либо асимметричных образований (рисунок 6). Свободный оксид кальция проявляется в виде мелких скоплений (рисунок 7).

Указанные структуры были получены после шлифовки проб, рассматриваемых под увеличением $500\times$ с использованием травящего состава. – 0,1Н раствора HCl . Изображения соответствуют клинкерам, произведённым методом сушки.

Исследование образцов клинкера выявило, что удержание определённых полиморфных форм алита возможно благодаря наличию примесей, а также вследствие диффузионного переноса ионов Al^{3+} и Fe^{3+} из расплава при совпадении температурных условий и схожести вязкостных параметров среды.

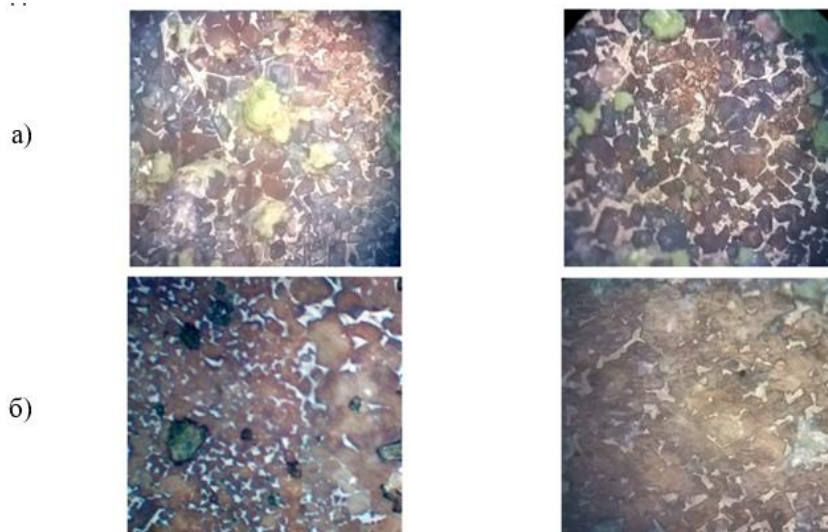


Рисунок — 5. Микроструктура алита: а) — алит состоит из призматических и многоугольных фрагментов сложной, нерегулярной формы; б) — алит образуется за счет спекания мелких и крупных кристаллов, при этом наблюдается явная неоднородность структуры.

Известно [9], что водопроницаемость алита связана со спецификой его кристаллического строения. Следовательно, степень гидравлической активности клинкера напрямую определяется типом модификации алита, которая, по результатам предшествующих исследований, находится в прямой зависимости от состава расплава.



Рисунок 6 – Микроструктура белита: а) – белит характеризуется неравномерной структурой, представленной зёрнами округлой некруглой формы, при этом отдельные кристаллы имеют зубчатые границы; б) – скопления зёрен белита

При анализе гидравлической активности образцов клинкера отмечено, что у образцов с максимальными значениями активности наблюдается чёткая моноклиновая форма алита при минимальной ширине дифракционных максимумов, а фаза алюмоферрита характеризуется хорошо выраженными кристаллическими структурами с преобладанием атомов алюминия – часть ионов Fe^{3+} в кислородных окружениях замещены ионами Al^{3+} (образцы клинкера № 6).



Рисунок 7 – Свободный оксид кальция, расположенный на внешних гранях кристаллической решётки

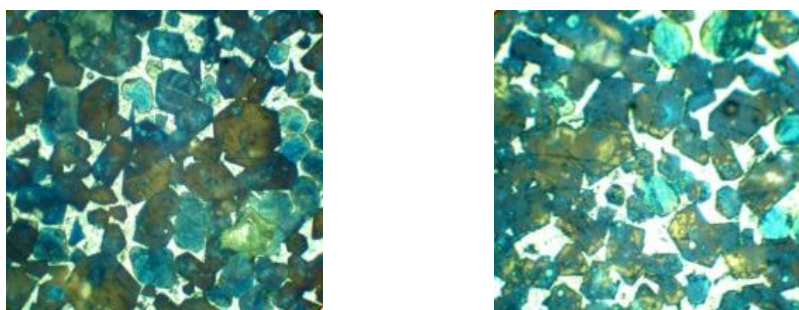


Рисунок 8 – Наглядно показана чёткая кристаллическая форма алита в виде призм и многогранников

У данных клинкеров (рисунок 8) профиль линий алита характеризуется преобладанием интенсивности линии, отвечающей плоскости (620), тогда как у остальных изученных образцов присутствует совокупность перечисленных ранее особенностей, сопровождающаяся пониженной гидравлической активностью.

Выводы

Сочетание рентгеноструктурного анализа и петрографического исследования способствует выявлению особенностей внутреннего строения алита, оказывающих влияние на гидравлическую активность клинкеров. Высокая активность клинкеров обусловлена присутствием моноклинной формы алита и выраженной кристаллической организацией. У материалов с высоким уровнем активности наблюдается развитая форма алита, что подтверждается при увеличенном содержании свободной извести, особенно если в исходной шихте присутствует адекватное количество оксида магния.

Рецензент: Хасанзода Н.М. — д.т.н., и.о. профессора кафедры «Основания, фундаменты и подземные сооружения» ТПУ им. акад. М.С.Осими.

Литература

1. Андреева Н.А. Химия цемента и вяжущих веществ. Санкт-Петербург, 2011. 67 с.
2. Белов Н.В. и др. Кристаллическая структура трехкальциевого силиката 3CaOSiO_2 // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 4. С. 721-729.
3. Бойкова А.И., Есаян А.К., Соколова Р.А., Доманский А.И., Пирютко М.М. Физикохимическое исследование алиитовых клинкеров // Цемент. 1981. № 6. С. 13-15.
4. Бойкова А.И. Микрорентгеноспектральный анализ в химии цемента. Строительные материалы. 2007. № 3. С. 79-84.
5. Бойкова А.И. Особенности минералогии клинкерных композиций и их практическое значение // XX Всероссийское (IV Международное) совещание начальников лабораторий цементных заводов. Москва, 2002. С. 165-172.
6. Акрамов А.А. Влияние железосодержащего компонента на качество клинкера / Акрамов А.А., Абдуганиев А.М. Ашуров И.Ш. // Материалы республиканской научно-практической конференции: «Перспектива развития производства строительных материалов в Республике Таджикистан» (31 марта 2023 г.) Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими. Душанбе, 2023. – С.194-198.
7. Акрамов А.А. Исследование измельчения клинкера различного гранулометрического состава / Акрамов А.А., Юсупов Х.В. // VIII Республиканская научно-практическая конференция «Наука – основа инновационного развития» (27-28 апреля 2023 года). Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими. Душанбе, 2023. – С.155-158
8. Косимов О.Б. Структура конструкционного арболита и влияние её на прочностные характеристики материала / Акрамов А.А., Косимов К.О.угли // Научно-технический журнал «Проблемы архитектуры и строительства» Самаркандский архитектурно-строительный университет им. М. Улугбека, 2024. №1 – С. 163-165.
9. Акрамов А.А. Влияние природных и техногенных материалов для получения сульфоферритного клинкера / Акрамов А.А., Ашуров И.Ш., Муминов И.С., Саидов Р.Р. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 1(65), Душанбе, 2024. – С. 190-194.
10. Акрамов А.А. Зависимость процесса минералообразования в портландцементной сырьевой смеси от влияния оксида натрия / Акрамов А.А., Абдуганиев А.М., Назиров Я.Г., Муминов А.К. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 1(65), Душанбе, 2024. – С. 250-255.
11. Акрамов А.А. Исследование влияния добавок ZnO и CaF_2 на физико-механические свойства белого портландцемента / Акрамов А.А., Абдуганиев А.М. // Материалы международной научно-практической конференции «Наука – основа иновационног развития» ТТУ им. акад. М.С. Осими (18-19 апреля 2024 г.) С.184-186.
12. Акрамов А.А. Влияние условий термического воздействия на процессы минералообразования на смеси ООО «Хуаксин Гаюр цемент» / Акрамов А.А. // Материалы международной научно-практической конференции «Новые направления развития науки в технических отраслях» ТТУ им. акад. М.С. Осими. (10-11 октября 2024 г.) С.11-16.
13. Акрамов А.А. Влияние термохимической активации сырьевых компонентов на процессы минералообразования и свойства цемента / Акрамов А.А. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 4(68), Душанбе, 2024. – С. 190-195.
14. Акрамов А.А. Улучшение качественных характеристик клинкера от ввода кокса на технологический процесс его обжига / Акрамов А.А., Сиддиқов М.З. // Материалы X-ой международной научно-практической конференции

студентов, магистрантов, аспирантов и соискателей «Наука – основа инновационного развития», ТТУ им. акад. М.С. Осими.(17-18 апреля 2025 г.), С. 120-123.

15. Акрамов А.А. Сульфатирование высокоосновного ферритного клинкера на основе ферритного отхода / Акрамов А.А., Саидзода Дж.Х., Джуракулов М.Р. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 1(69), Душанбе, 2025. – С. 128-132.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН-СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ-INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Акрамов Авазҷон Абдуллоевич	Акрамов Авазҷон Абдуллоевич	Akramov Avazjon Abdulloevich
Номзади илмҳои техники, дотсент	Кандидат технических наук, доцент	Candidate of technical sciences, associate professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С.Осимӣ	Таджикский технический университет им. акад. М.С.Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
E-mail: akramov.avaz@mail.ru		
https://orcid.org/0000-0002-7084-9128		