

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА  
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

МОВСИСЯН БАГРАТ ВАГЕОВИЧ

РАЗРАБОТКА И ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИФТОРИДНЫЕ  
ДОБАВКИ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ )

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 05.17.01- «Технология неорганических веществ»

ЕРЕВАН 2024

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,  
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ ԲԱԳՐԱՏ ՎԱՀԵԻ

ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ) ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ  
 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԻՄՔՈՎ ԲԱՐՁՐԱԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ  
ՑԵՄԵՆՏԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ԵՎ  
ԱՌԱՆՁԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե.17.01 – «Անօրգանական նյութերի տեխնոլոգիա» մասնագիտությամբ  
տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման  
ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2024

Тема диссертации утверждена ученым советом Национального политехнического университета Армении (НПУА).

Научный руководитель: **д.т.н., профессор Николай Бабкенович Князян**

Официальные оппоненты: **д.т.н., профессор Эмма Рубеновна Саакян**

**к.т.н. Арам Костанович Костанян**

Ведущая организация: **Национальный университет Архитектуры и строительства Армении**

Защита диссертации состоится 10-го января 2025 г. в 14<sup>00</sup> ч на заседании Специализированного совета “Металлургия и материаловедение” (шифр 031) КВОН РА, действующего при НПУА, по адресу: 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.

Автореферат разослан 09-го декабря 2024г.

Ученый секретарь Специализированного Совета, докт. тех. наук, профессор



**А.М. Оганесян**

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանի (ՀԱՊՀ) գիտական խորհրդում:

Գիտական ղեկավար՝ **տ.գ.դ., պրոֆեսոր Նիկոլայ Բաբկենի Կնյազյան**

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ **տ.գ.դ., պրոֆեսոր Էմմա Ռուբենի Սահակյան**

**տ.գ.թ. Արամ Կոստանի Կոստանյան**

Առաջատար կազմակերպություն՝ **Ճարտարապետության և շինարարության Հայաստանի ազգային համալսարան**

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2025թ. հունվարի 10-ին, ժամը 14<sup>00</sup>-ին Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանում (ՀԱՊՀ) գործող ՀՀ ԲԿԳԿ-ի «Մետալուրգիա և նյութագիտություն» մասնագիտական խորհրդի (թվանիշ 031) նիստում: Հասցե՝ 0009, ք. Երևան, Տերյան փ., 105:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2024թ. դեկտեմբերի 09-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար, տեխ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.



**Ա.Մ. Հովհաննիսյան**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность темы** связана с ростом потребности в создании новых быстротвердеющих вяжущих материалов с уникальными свойствами, которые при всем прочем были доступными. Глиноземистый цементный бетон или камень являются главными конструкционными материалами, используемыми в скоростном строительстве, гидротехническом и дорожном сооружениях, монтажных работах, требующих быстрого твердения. Глиноземный цемент отличается высокой плотностью, достигаемой после твердения. Устойчивость к воздействию повышенных температур, открытому огню, характеризует глиноземистый цемент как огнеупорный и термостойкий материал, один из самых огнестойких цементов, который выдерживает температуру до 1800 °С.

Актуальность темы связана с особенностью сегодняшней ситуации, так как глиноземистый цемент можно применять при проведении восстановительных и аварийных работ, быстром возведении фундаментов и стен, срочном ремонте аэродромных взлетных полос, мостов и дорог. Указанный цемент применяется при ускоренных строительных работах, при низких температурах, что способствует быстрому восстановлению сооружений. Широко применяется глиноземистый цемент для изготовления огнеупорных бетонов, огнеупорность которых зависит от используемых заполнителей.

В республике цементная промышленность достаточно развита, мощность которой позволяет обеспечить строительство как жилых зданий, так и промышленных комплексов. Однако в республике отсутствует производство глиноземистого цемента, потребность которого растет с каждым днем. Способ гидротермального обогащения пород, бедных глиноземом, позволяет получить глинозем, и следовательно, развивать цементную промышленность производством глиноземистого цемента в Армении.

Вторая задача, решению которой посвящена работа, это использование способа комплексной переработки алюминиевого сырья по методу академика М. Манвеляна, включающий химическое обогащение спеканием концентрата глины Разданского месторождения с известняком, после автоклавной обработки, обычным классическим способом.

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы является исследование фазообразования в области системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , ограниченной постоянным содержанием 10 %  $\text{SiO}_2$  и 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при введении от 3,0 до 6,0 % дополнительных компонентов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ .

Изучение катион-анионного изоморфизма в области, включающей поля первичной кристаллизации соединений  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$  и уточнение полей первичной кристаллизации сосуществующих клинкерных фаз при введении оксифторидных добавок.

Исследование влияния модифицирующих добавок на температуру ликвидуса модифицированной системы, процессы плавления и направленной кристаллизации и получение минералов клинкера с определенным соотношением  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}$ .

Изучение структурных особенностей кристаллических фаз, определение гидратационных свойств цементов на ранней и поздней стадиях и образующиеся кристаллогидраты в зависимости от соотношения минеральных фаз и их влияние на механические характеристики цементного камня.

Разработка состава и технологических параметров синтеза модифицированных глиноземистых вяжущих на основе местных глин из расплава.

Изучение способа обогащения глинистых минералов и снижение содержание кремнезема. С целью обескремнивания Разданской глины, намечается использовать процесс обескремнивания минерала по методу академика М. Г. Манвеляна.

**Для достижения поставленных нами целей, в работе проведены следующие исследования.** Синтезированы составы цементов в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащей 3,0–6,0 % дополнительных компонентов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ , из расплава при 1450–1500 °С.

Определены поля совместной кристаллизации  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$  при введении в исходную систему от 3,0 до 6,0 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ .

Показано, что введение фторидов  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижает температуру ликвидуса систем и способствует увеличению скорости образования  $\text{CA}$  и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . На основе данных РФА, ДТА, ИК, ЭМ анализов определены фазовые составы клинкерных минералов цемента, установлены основные гидратированные фазы в цементном камне, микроструктура цементного камня, изучен процесс кристаллизации аморфного слоя из  $\text{AN}_3$  и его влияние на повышение прочности камня.

Выявлено, что при гидратации цементного теста ниже 15 °С образуются  $\text{CAH}_{10}$  и  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}_n$ , которые далее превращаются в  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{12}$ ,  $\text{AN}_3$  и являются основными фазами высокопрочного цементного камня.

Установлено, что дополнительные компоненты, изоморфно замещая основные оксиды глиноземистого цемента, не снижают гидратационные свойства клинкера и способствуют получению необходимой микроструктуры высокопрочного цементного камня.

Сканирующей электронной микроскопией выявлено, что процесс гидратации кальциевых алюминатов цемента при низких температурах можно рассматривать как одновременно происходящие реакции.

Разработаны состав быстротвердеющего цемента, исследованы особенности образования клинкерных фаз при введении дополнительных компонентов, определены технологические параметры получения цемента.

**Научная новизна работ.** Научная новизна работы состоит в том, что исследовано образование основных клинкерных фаз  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$ , в области системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , ограниченной постоянным содержанием 10 %  $\text{SiO}_2$  и 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при введении от 3,0 до 6,0 % дополнительных компонентов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  и установлены закономерности их влияния на процессы, протекающие при плавлении и кристаллизации, гидратации глиноземистого цемента.

Вводимые дополнительные компоненты значительно снижают температуры ликвидуса систем на (35–67) °С и способствуют растворению компонентов и увеличению скорости образования  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$  при относительно низких температурах. По эффективности уменьшения значений  $T_L$  дополнительные компоненты располагаются в следующем порядке  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaF}_2 > \text{AlF}_3$ .

Установлены закономерности процессов гидратации модифицированных глиноземистых цементов, заключающиеся в том, что введенные компоненты изоморфно внедряясь и искажая кристаллические решетки  $\text{CA}$  ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ускоряют процессы гидратации и повышают прочность цементного камня.

Выявлено, что введение дополнительных компонентов способствует гидратации цементного теста ниже 15 °С с образованием  $\text{CAH}_{10}$  и  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , которые далее

превращаются в  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{12}$ ,  $AH_3$  и являются основными фазами высокопрочного цементного камня.

Показано, что при взаимодействии  $Fe_2O_3$  и фторидов  $CaF_2$  и  $AlF_3$  с глиноземистым расплавом может изменяться координационное окружение иона  $Al^{3+}$  с образованием фторсодержащих тетраэдрических групп  $[AlO_2F]_4$ , за счет донорно-акцепторной связи, предотвращая высокий летучесть фтора и способствуя снижению вязкости расплава.

Выявлены закономерности процессов гидратации глиноземистого цемента с дополнительно введенными компонентами, способствующими образованию структурно неупорядоченных активных клинкерных минералов, при гидратации которых не снижается степень их гидратации и прочность цементного камня.

**Практическая ценность работы.** На основе изученной системы с компонентами  $Fe_2O_3$ ,  $CaF_2$  и  $AlF_3$ , определена область относительно легкоплавких составов на основе которых разработаны составы быстротвердеющих цементов.

Разработанный цемент с отношением 0,2/0,8 основных клинкерных фаз интенсивно твердеет и при низких температурах. В начальный период гидратации при 5 минутной выдержке прочность резко повышается до  $\sim 25$  МПа. Прочность цементного камня на сжатие через 28 часов увеличивается в 2,5 раза до величины  $\sim 65$  МПа. Показано, что введением модифицирующих добавок увеличивается их термическая и химическая устойчивость.

Разработанный состав глиноземистого цемента синтезирован на основе известняка-травертина Араратского и переработанной по методу М. Манвеляна глины Разданского месторождений. Рассчитана трехкомпонентная цементная сырьевая смесь, в качестве минерализующих добавок использован  $AlF_3$ , а также твердые фтористые отходы алюминиевого производства в количестве 3–6 %. Внедрение разработки даст возможность использовать местное сырье, утилизировать отходы различных отраслей промышленности, что позволит получить существенный экономический эффект.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на ежегодных отчетных собраниях ИОНХ НАН РА 2022, 2023 гг, в годовом 2024 г научно-отчетном собрании отделения “Химии и наук о Земле”.

#### **Публикации.**

Основные результаты выполненных исследований изложены в 6 публикациях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка используемой литературы из 130 наименований. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 28 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение

Приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

### Глава 1. Обзор литературы

Представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены разновидности глиноземистых цементов, составы и свойства, методы получения. Приведены достоинства цементов, связанные с их быстрым твердением и большой скоростью набора прочности в ранние сроки твердения, устойчивостью в агрессивных средах, жаростойкостью. Показана важность диаграмм состояния систем  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и основных кристаллических фаз  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ),  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (CA), которые являются главенствующими факторами при разработке новых составов цементов на основе глиноземистого сырья. Сделан обзор о химическом и минералогическом составе глиноземистых цементов и целесообразности использования обогащенных глиноземосодержащих минералов Армении: нефелиновые сиениты, глины, полевые шпаты, в качестве сырья для производства цемента. Особое внимание уделено процессам минералообразования и кристаллизации, протекающим при производстве глиноземистых цементов, полученных твердофазовым синтезом и методом кристаллизации цементобразующих расплавов. Рассмотрены процессы гидратации глиноземистых цементов, образующиеся фазы и их изменения во времени, а также характер твердения цементного камня, прочностные свойства которого зависят от процесса гидратации, его скорости, состава гидратных соединений, морфологических особенностей кристаллогидратов. В результате анализа литературы сделан вывод о возможности получения обогащенного глиноземистого сырья на основе Разданской глины гидротермальным методом академика М.Г. Манвеляна.

На основе анализа литературных данных сформулирована цель и задачи исследования, показана и аргументирована научная новизна работы и ее практическая ценность.

### Глава 2. Характеристика материалов и методика исследований

Приведены характеристики сырьевых материалов и реактивов. Для синтеза клинкеров применялись химически чистые вещества (хч)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ . Синтез цементов, составы которых расположены в поле первичной кристаллизации соединения  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (CA), проводился плавлением шихты в электрической печи Nabertherm P570 в атмосфере воздуха при температурах 1450–1500 °С в корундовом тигле с продолжительностью 60 мин., скорость охлаждения расплава в печи составила  $\sim 20$  °С · мин<sup>-1</sup>. Плотность цементного камня ( $d$ ) определялась методом взвешивания полированных образцов в толуоле. Расчет плотности выполняли по формуле:  $d = G_B \cdot d_T / [G_B - (G_T - G_K)]$ , г/см<sup>3</sup> где  $G_B$  и  $G_T$  – масса образца на воздухе и в толуоле,  $G_K$  – масса корзины,  $d_T$  – плотность толуола, воспроизводимость результатов  $\Delta \pm 3 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Формовали образцы-кубики размером  $1 \times 1 \times 1$  см, которые уплотняли на стандартной виброплощадке. Дифференциально-термическим анализом (ДТА) исследованы процессы, происходящие при нагревании сырьевых компонентов на дериватографе Q-1500 (эталон- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), скорость нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>. Представлены

также результаты исследования фазового состава сырьевых компонентов и термообработанной шихты, проводимой на дифрактометре DRON-3 и URD 63 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  – излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла 2 0/ мин.

Образцы цементного камня для исследования получены при температуре твердения 15 °С смешиванием цементного порошка с размерами частиц  $\leq 0,08$  мм с кипяченой дистиллированной водой в соотношении В/Ц=0,5. ИК-спектры поглощения измерены в области 200–1700  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 и Thermo scientific Nicolet Is50-FT-IR. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific). Строительно-технические свойства модифицированных цементов определяли в соответствии с ГОСТ 310.1.176-3.-76 и 310.-81.; ГОСТ 969-77; ГОСТ 969-91; ГОСТ 1581-96; ГОСТ 969-96.

### **Глава 3. Синтез цементов на основе алюминатов кальция и их производных в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

В главе представлена часть системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и составы изученных образцов, расположенных по разрезу с постоянным содержанием 50 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.1). Исходный состав на диаграмме  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  расположен левее соединения  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  51,47 мас. %), область стабильности которого расположена между соединениями  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{CA}$ .

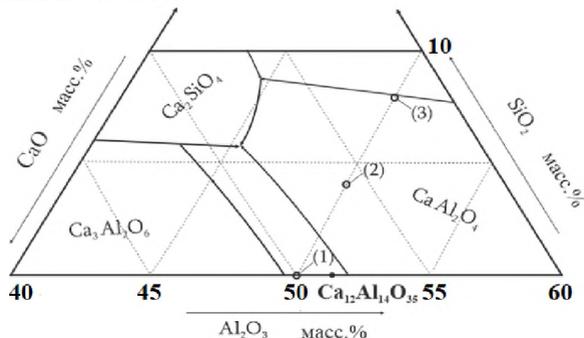


Рис.1. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в исследованной области и составы образцов; содержание сверх 100  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlF}_3$  в следующих количествах (мас. %):

1.  $\text{CaO}$  50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50;
2.  $\text{CaO}$  46,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,  $\text{SiO}_2$  4,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,0;
3.  $\text{CaO}$  42,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,  $\text{SiO}_2$  8,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,0 ( $\text{AlF}_3$  6,0).

Как видно из кривой ДТА, (рис.2 а кр.3) соединение  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  плавится конгруэнтно при температуре 1395 °С и образует эвтектику с  $\text{CA}$  при содержании ~ 52,5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исходя из результатов рентгенофазового анализа можно предположить, что соизмеримость интенсивностей дифракционных максимумов соединений  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}$  (рис.2.б кр.1) связана с низким содержанием жидкой фазы и выделением смеси кристаллических фаз. Следовательно, при охлаждении расплава окончательная кристаллизация, учитывая близость составов  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и эвтектики, заканчивается в эвтектической температуре совместным выделением кристаллов  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}$ .  $\text{C}_{12}\text{A}_7$

образует при 1360 °С две эвтектики с соединениями С<sub>3</sub>А и СА, плавится конгруэнтно при 1392 °С, при гидратации дает высокую прочность цемента и быстро схватывается. Соединение СаА<sub>2</sub>О<sub>4</sub> плавится конгруэнтно при 1600 °С и кристаллизуется, образуя кристаллы призматической или неправильной формы, что придает материалу высокую активность при гидратации. На кривых ДТА исходных порошков выраженный эндотермический эффект в интервале 886–900 °С обусловлен разложением карбоната кальция СаСО<sub>3</sub> с образованием оксида кальция и углекислого газа. Слабовыраженные эндотермические эффекты на кривых 1 и 2 при 1357 °С связаны с плавлением образовавшейся эвтектики между соединениями С<sub>12</sub>А<sub>7</sub> и СА. В системе СаО–А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> соединение С<sub>12</sub>А<sub>7</sub> имеет небольшую область стабильности и эвтектика образуется при содержании А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> ~ 52,8 % при 1360 °С.

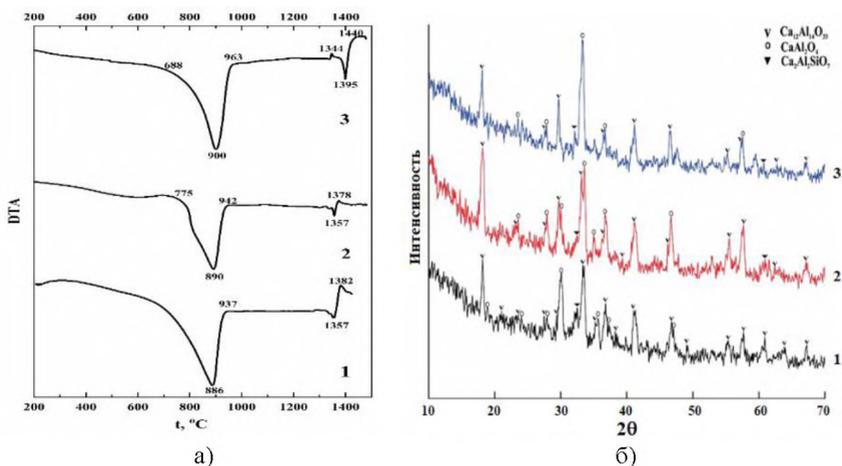


Рис.2.а. Термограммы сухих порошковых смесей образцов; б. Рентгенограммы синтезированных образцов, полученных охлаждением расплавов;  
Составы (мас. %): 1. СаО 50, А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> 50; 2. СаО 46, А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> 50, SiO<sub>2</sub> 4,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0;  
3. СаО 42, А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> 50, SiO<sub>2</sub> 8,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0.

На рентгенограмме проявляются относительно слабые линии, относящиеся к гелениту С<sub>2</sub>АS, который также, как и выделившиеся кальциевые алуминаты, плавится без разложения. Состав образца N3 практически попадает на конгруэнтную пограничную кривую, расположенную между полями первичной кристаллизации СА и С<sub>2</sub>АS и при одновременной кристаллизации фаз изменение состава расплава перемещается в сторону понижения температуры по пограничной кривой (рис.2.б). Дифракционные максимумы, относящиеся к С<sub>12</sub>А<sub>7</sub>, значительно уменьшаются, а максимумы для СА становятся более отчетливыми и интенсивными, а в продуктах кристаллизации образца N2 превалирует СА. Пути кристаллизации расплавов, содержащих дополнительно от 3,0 до 6,0 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, при охлаждении завершаются в тройной точке, в которой замыкаются поля первичной кристаллизации С<sub>12</sub>А<sub>7</sub>, СА и С<sub>2</sub>АS.

Исследования сканирующим электронным микроскопом показали (рис.3), что синтезированные материалы представлены полностью кристаллической структурой. Для текстуры образцов характерна некоторая зональность, связанная с образованием

градиента температуры по объему образца при охлаждении. Согласно данным микронзондового анализа кристаллическая фаза отличается высоким содержанием O, Ca и Al, в небольших количествах присутствуют Fe, Si и F.

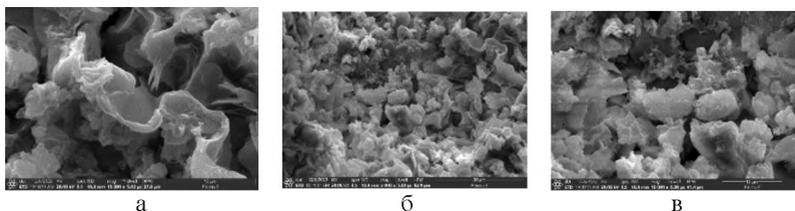


Рис.3. ЭМ снимки поверхностей образца, полученных охлаждением расплава от 1500 °С со скоростью 20 °С·мин<sup>-1</sup>;  
Составы (мас. %): а. СаО 50, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50; б. СаО 46, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50, SiO<sub>2</sub> 4,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0;  
в. СаО 42, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50, SiO<sub>2</sub> 8, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0 (AlF<sub>3</sub>).

Полученные на основе методов ДТА, РФА и электронной микроскопии результаты исследования системы СаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, содержащей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlF<sub>3</sub>, свидетельствуют об эффективном действии оксида и фторида трехвалентных элементов на снижение температуры ликвидуса системы и скорость образования развитых кристаллов. Отсутствие в продуктах кристаллизации расплавов кальциевого алломоферрита свидетельствует о полном внедрении Fe<sup>3+</sup> в кристаллическую решетку C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> и СА.

#### **Глава 4. Исследование процессов гидратации синтезированных глиноземистых цементов**

Представлены результаты исследования процессов гидратации цементов, содержащих до 5,0 мас. % флюсующих добавок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> и СаF<sub>2</sub>, расположенных в полях первичной кристаллизации соединений C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> и СА. Рентгенофазовым анализом фазового состава первичных продуктов гидратации цемента и их дальнейшего преобразования обнаружено определенное соотношение между прочностью образцов и фазовыми превращениями в гидратах.

Изучение термических явлений, происходящих во время гидратации цементов, содержащих дополнительно до 5,0–7,0 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + СаF<sub>2</sub>) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + AlF<sub>3</sub>) показывает, что изменение концентрации дополнительных компонентов значительно изменяет кинетику и тепловыделение при гидратации клинкерных минералов. На характерных кривых теплот гидратации цементов можно различить три стадии процесса гидратации (рис.4): I- при взаимодействии цемента с водой возникает быстро протекающая реакция; II- реакция протекает активно и с течением времени ускоряется; III- скорость реакции уменьшается, далее замедляется более заметно. Минерал C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> с водой взаимодействует активно и схватывается за несколько минут. Выделяющиеся кристаллогидраты, образуя пленки на еще не гидратированных зернах C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, замедляют дальнейшее растворение майенита (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>). Концентрация СаО в растворе по этой причине уменьшается и создаются условия для кристаллизации соединений C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> и САH<sub>10</sub>, при этом в процессе гидратации C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> выделяется значительно меньшее количество геля гидроокиси алюминия, чем при гидратации однокальциевого алюмината СА.

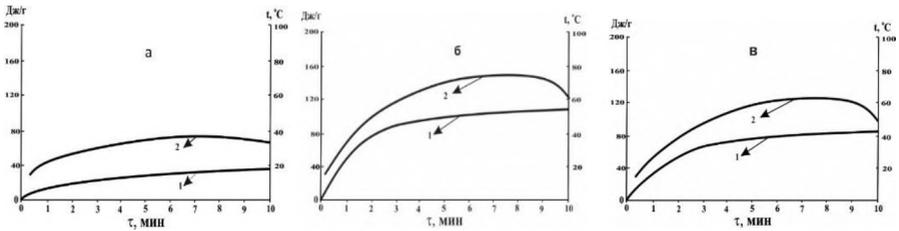


Рис.4. Влияние добавок: а-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б-  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2)$ ; в-  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3)$  в состав цемента на выделение тепла (1) и изменение температуры (2) системы при гидратации ( $V/D = 0,5$ ).

Гидратация цемента значительно усиливается при совместном введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с фторидами  $\text{CaF}_2$  и  $\text{AlF}_3$ , причем с фторидом кальция начальная скорость реакции более высокая (рис.4.б). Скорость реакции замедляется на ранней стадии, но скорость процесса остается во всем интервале измерения слабо нарастающей. В начальный период гидратации происходит резкое увеличение прочности цементного камня, что связано со степенью гидратации клинкерных минералов (рис.5). При 5 минутной выдержке прочность резко повышается до  $\sim 25$  МПа, затем плавно повышается до значения  $\sim 30$  МПа. Интенсивность нарастания на ранних стадиях процесса гидратации связана также с повышением температуры системы.

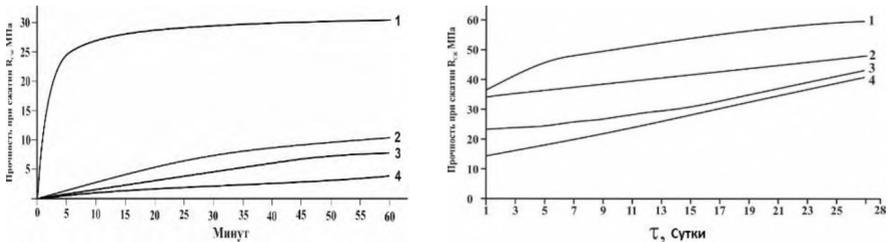
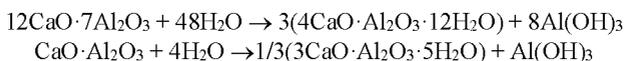


Рис.5. Кривые изменения прочности камня разных цементов во времени:  
1. Синтезированный глиноземистый цемент; 2. бесалит (быстротвердеющий цемент);  
3.плакощелочное вяжущее; 4. портландцемент.

При кристаллизации расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащих флюсоующие добавки  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образуются два алумината кальция  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}$ , отличающиеся высокой активностью к гидратации. Расчеты изменения энергии Гиббса реакции гидратации  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}$  отличаются незначительно ( $\Delta G_{298} = -16,6; -15,5$  кДж/моль соответственно) и, по-видимому, гидратация двух клинкерных минералов осуществляется параллельно.

При выдержке образцов цементного теста ниже  $15^\circ\text{C}$  образуется  $\text{CAH}_{10}$ , который далее превращается в  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и гидрат оксида алюминия  $\text{AH}_3$ . Одновременно происходит реакция минерала  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  с водой и при гидратации образуется  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}_n$ , который с течением времени превращается в  $\text{C}_4\text{AH}_{12}$  и выделяется гель гидрата алюминия  $\text{AH}_3$  (рис.6). Ниже приведены две одновременно происходящие реакции:



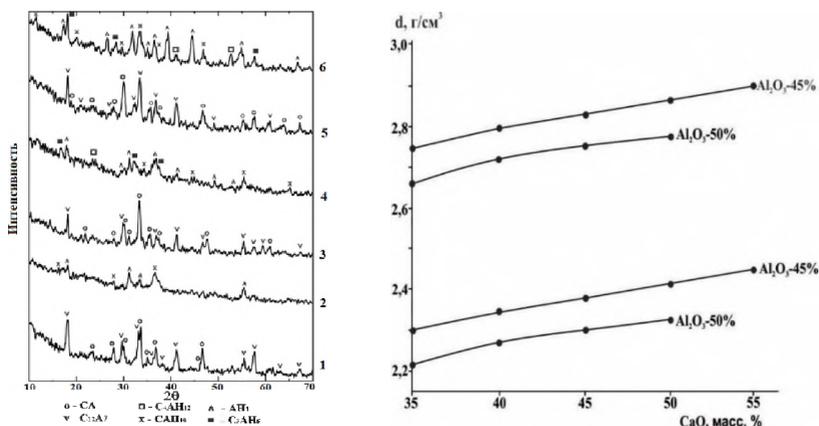


Рис.6. Рентгенограммы и плотность порошков цемента и продуктов их гидратации;  
 1- цемент, содержащий Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2- гидратированный цемент с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 3- цемент, содержащий CaF<sub>2</sub>; 4-гидратированный цемент с CaF<sub>2</sub>;  
 5-цемент, содержащий AlF<sub>3</sub>; 6- гидратированный цемент с AlF<sub>3</sub>.

После завершения процессов перехода продуктов гидратации микроструктура цементного камня представляет собой скопления частиц разных гидроалюминатов кальция, погруженных в закристаллизованный АН<sub>3</sub>.

Как видно из кривых значения прочности цементного камня на сжатие, происходит ее монотонное увеличение и через 28 суток прочность увеличивается в 1,5 раза до величины ~ 60МПа. За счет кристаллизации аморфного слоя АН<sub>3</sub> и увеличения диффузии, реакции гидратации прогрессируют, повышая значение прочности на сжатие цементного камня.

Превращение цемента и воды в продукты гидратации сопровождается усадкой и уменьшением общего объема теста. Далее свободный объем заполняется гидратами С<sub>4</sub>АН<sub>12</sub>, С<sub>3</sub>АН<sub>6</sub>, АН<sub>3</sub> и, по-видимому, первичными продуктами гидратации цемента. В процессе гидратации эти фазы находятся в перенасыщенном состоянии и пластичное тесто теряет подвижность за счет схватывания массы.

Исследования значения плотности образцов клинкера и образцов камня (рис.6), полученных гидратацией цемента (45 и 50 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) показали, что при полной гидратации безводных минералов наблюдается значительное увеличение объемов образцов. Плотности негидратированных соединений, выявленных в кристаллических фазах исследованных цемента, отличаются относительно высокими значениями, изменяющимися от 2,750 до 2,900 г/см<sup>3</sup> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45 %) и от 2,670 до 2,750 г/см<sup>3</sup> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 %). Как видно из значений плотностей изученных гидратированных цемента (2,300–2,450 г/см<sup>3</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45 %) и (2,210–2,320 г/см<sup>3</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 %) отличия значений не высокие, что объясняется низкой пористостью цементных камней. Микроструктура превращенных продуктов гидратации представляет собой неравномерные скопления гидроалюминатов кальция, погруженных в частично закристаллизованный аморфный АН<sub>3</sub>. Поры хорошо закристаллизованных гидратов С<sub>4</sub>АН<sub>12</sub>, С<sub>3</sub>АН<sub>6</sub> имеют размер от 3,0 до 5 мкм.

В пустотах видны частицы, свидетельствующие, что их рост связан с наличием свободного пространства в матрице цементного камня.

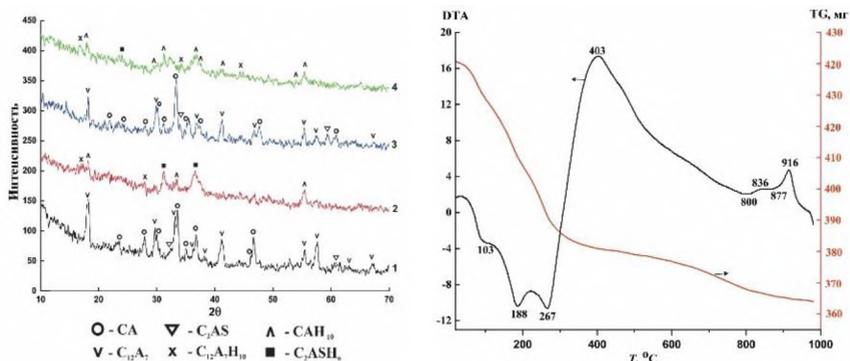


Рис.7. Рентгенограммы порошков цемента и продуктов их гидратации:  
 1- цемент, содержащий 5 %  $AlF_3$ ; 2- гидратированный цемент с 5 %  $AlF_3$ ;  
 3- цемент, содержащий 5 %  $CaF_2$ ; 4-гидратированный цемент с 5 %  $CaF_2$  и кривые  
 DTA, TG гидратированный цемент с 5 %  $AlF_3$ .

На рисунке 7 представлены результаты исследования DTA и TG гидратированного образца после 5 минутной выдержки. Выраженные эндотермические эффекты при 103 °, 188 ° и 267 °C обусловлены выделением молекул воды (103 °C), удерживаемых электростатическими силами, далее, при 188 °C и 267 °C выделяется гидратационная вода, что связано с разложением гидратов кальциевых алюмоинатов. Отсутствие четвертого эндотермического эффекта свидетельствует об отсутствии перекристаллизации кальциевых алюмоинатов на ранней стадии гидратации и выделения  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Уменьшение температуры ликвидуса системы при введении дополнительных оксидов и фторидов способствует образованию расплава шихты при более низких температурах, растворению тугоплавких составляющих и образованию относительно гомогенного расплава. Снижение  $T_L$  составляет от 25 ° до 75 °C и способствует растворению тугоплавких компонентов с высоким значением энергии связей элементов. Понижение температуры ликвидуса и одновременное снижение вязкости расплава цемента до  $\sim 1.1 \cdot 10^{-2} - 2.0 \cdot 10^{-2}$  Па·с активизирует диффузию компонентов.

На ранних стадиях гидратации цемента в условиях низких температур (ниже 15 °C) образование продуктов гидратации наблюдается в течении первых минут (рис.7 кр. 2, 4) и происходит увеличение температуры системы и резкое повышение прочности образцов. В начальные сроки твердения продуктом гидратации является  $CAH_{10}$ , которое в дальнейшем переходит в  $C_2AH_8$ . Соединение  $C_{12}A_7$  с водой реагирует активно и схватывается за считанные минуты и в начальный период образует гидроалюминат состава  $C_2AH_8$ , который облегает зерна  $C_{12}A_7$  затрудняет гидратацию алюмината. В процессе гидратации выделяется также гелеобразный гидроксид алюминия. Взаимодействие геленита  $C_2AS$  с водой протекает очень медленно с образованием  $C_2ASH_8$  и практически является инертной примесью.

Процесс гидратации компонентов цемента при низких температурах можно рассматривать как одновременно происходящие реакции;



Кристаллизующиеся при гидратации алюминатные фазы глиноземистого цемента срастаются, образуя трехмерный каркас с высокой начальной прочностью. Интересно то обстоятельство, что выделившаяся твердая фаза  $\text{CAH}_{10}$  далее распадается на  $\text{C}_2\text{AH}_8$  и гель  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Из электронно-микроскопических снимков выявлено, что микроструктура превращенных продуктов гидратации представляют собой неравномерные скопления гидроалюминатов кальция, погруженных в частично закристаллизованный аморфный  $\text{AH}_3$ .

### Глава 5. Влияние оксидных добавок на формирование клинкерных фаз и свойства глиноземистого цемента на основе местного сырья

В данной главе приведены результаты исследования процессов образования клинкерных минералов глиноземистого цемента при использовании в качестве алюминатного сырья обогащенную глину Разданского месторождения. Обнаружено, что дополнительные элементы обогащенного алюмосиликатного сырья эффективно влияют на процессы получения клинкерного расплава и необходимых кристаллических фаз  $\text{CA}$  и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Показано, что каркасы клинкерных фаз строятся из тетраэдров  $\text{AlO}_4$  с низкой плотностью упаковки алюминатных групп, способствующей внедрению в клинкерные фазы до 7,05–8,02 % примесей. Каолины и глины, содержащие до 16,5–18,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , интересны тем, что основную массу балластной примеси в них при химическом обогащении составляет  $\text{SiO}_2$ , который может быть отделен на первой стадии процесса гидротермального обогащения. Цементы, получаемые плавлением шихты, отличаются серыми или светло-серыми тонами, химический состав которых меняется в следующих пределах в мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37,0–51,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,5–17,0;  $\text{CaO}$  36–42;  $\text{SiO}_2$  3,0–8,0.

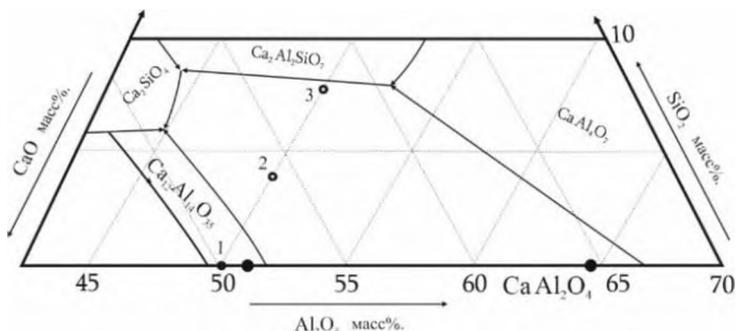


Рис.8. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в исследованной области и составы образцов; содержание сверх 100  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  следующих количествах (мас. %):

1.  $\text{CaO}$  50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,0; 2.  $\text{CaO}$  46,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,  $\text{SiO}_2$  4,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,0;
3.  $\text{CaO}$  42,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50,  $\text{SiO}_2$  8,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,0.

Соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  в составах цементов различны, и суммарное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  зависит от состава глиноземистого сырья. На рисунке 8 представлена часть фазовой диаграммы системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , относящаяся к глиноземистым цементам и точки составов изученных образцов.

Диаграмма включает устойчивые поля кристаллизации соединений  $C_{12}A_7$ ,  $CA$  и  $CA_2$ , плавящихся конгруэнтно.

Исследованы возможные ионные замещения в основных клинкерных фазах, выкристаллизовывающихся из расплавов, полученных из реактивных химически чистых материалов и обогащенного алумосиликатного сырья с учетом закономерностей изоморфных замещений в кристаллах. Из результатов РФА (рис.9. а) порошков цементов состава N 2 и продуктов их гидратации можно предположить, что использование обогащенной глины Разданского месторождения, содержащей до 7,05–8,02 % примесей, не приводит к изменению состава закристаллизованных фаз в цементе. При кристаллизации расплавов из разных шихт состава N 2, расположенного в поле кристаллизации соединения  $CA$ , образуются  $CA$  и  $C_{12}A_7$  в относительно широкой области при содержании оксидов ( $\Sigma Na_2O, K_2O, MgO, Fe_2O_3$ ) до 7,05–8,02 %. Рентгенограммы различаются мало, однако изменение состава цемента приводит к незначительному смещению дифракционных максимумов.

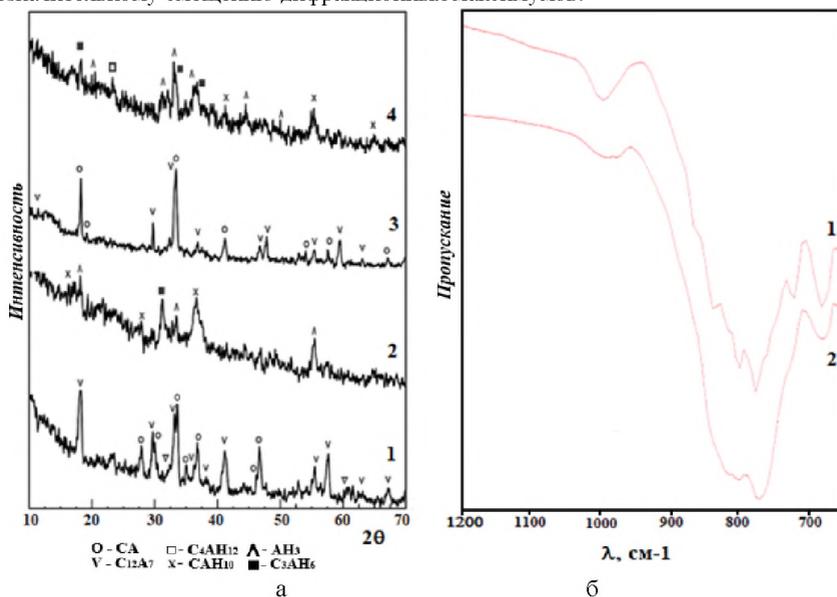


Рис.9.а. Рентгенограммы порошков цементов и продуктов их гидратации: 1- цемент из чистых материалов (мас. %):  $CaO$  46,  $Al_2O_3$  50,  $SiO_2$  4,0, (сверх 100-  $Fe_2O_3$  3,0); 2- гидратированный цемент из химически чистых материалов; 3- цемент из обогащенного сырья состава N 2; 4- гидратированный цемент из обогащенного сырья; б. ИК-спектры поглощения цементов: 1- цемент, синтезированный из химически чистых реактивов; 2- цемент, синтезированный на основе обогащенной глины.

Следовательно, примесные элементы входят в структуру клинкерных фаз, изменяя только постоянные кристаллической решетки. Выявлено, что при  $\leq 25^\circ C$  продуктами гидратации являются соединения, в которых кислород связан в виде гидроксильных групп соединений  $CAH_{10}$ ,  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_6$  и  $AH_3$ . Структуры  $CA$  и  $C_{12}A_7$  строятся из

тетраэдров  $AlO_4$  и каркасы значительно искажены, что объясняет их высокую активность к гидратации.

Плотность упаковки кристаллической решетки из  $AlO_4$  групп  $\sim 16,0$  % меньше плотности упаковки групп  $AlO_6$  и, следовательно, в каркас цементных минералов внедряется большое количество катионов  $Me^{(2,3,4)+}$  (Mg, Mn, Fe, Ti, Si). Сравнение ИК-спектров двух образцов показывает, что спектральная кривая (рис. 9.б.2) образца на основе природного сырья диффузная, с сохранением основных областей поглощения колебаний связей Al–O. Следовательно, можно предположить о сохранении основных характеристик ближнего порядка при охлаждении расплава и совместное образование кристаллических фаз. Если придерживаться структурной стехиометрии, то формулы клинкерных фаз  $CA$  и  $C_{12}A_7$  в оксидной форме при использовании обогащенной глины можно представить следующим образом:  $CA - 1,00 CaO, 0,92 Al_2O_3, 0,31 SiO_2, 0,12 Fe_2O_3, 0,05 MgO, 0,001R_2O$ ;  $C_{12}A_7 - 12,00 CaO, 6,72 Al_2O_3, 2,36 SiO_2, 0,94 Fe_2O_3, 0,18 MgO, 0,06 R_2O$ .

Выявлено, что микроструктуры превращенных продуктов гидратации представляют собой неравномерные скопления гидроалюминатов кальция и частиц цемента, погруженных в частично закристаллизованный аморфный  $АН_3$ .

## **Глава 6. Исследование и переработка глины для синтеза глиноземистых цементов**

В данной главе приведены результаты исследования местного сырья как основы для синтеза глиноземистых цементов. Были исследованы известняки-травертины Арагатского и глина Разданского месторождений. По результатам комплексных физико-химических исследований известняка-травертина и переработанной методом М. Г. Манвеляна обескремненной глины, рассчитана трехкомпонентная цементная сырьевая смесь. В качестве минерализующих добавок использовали  $AlF_3$ , а также твердые фтористые отходы алюминиевого производства в количестве 3–6 мас. %. Состав глиноземистого цемента колеблется в широких пределах, мас. %:  $Al_2O_3$  35-54;  $CaO$  33–45;  $SiO_2$  3,0–15;  $(Fe_2O_3 + FeO)$  2,0–18;  $TiO_2$  1,5–2,5;  $MgO$  0,1–1,5;  $K_2O$  до 0,4;  $Na_2O$  до 0,6. Оксиды кальция  $Al_2O_3$  и  $CaO$  являются основными компонентами глиноземистого цемента, входящими в состав всех основных клинкерных минералов. Диоксид кремния  $SiO_2$  в небольших количествах (4–5 %) способствует более равномерному плавлению шихты, что интенсифицирует процессы образования клинкерных минералов. В лучших составах алюминатных цементов концентрация  $SiO_2$  находится в пределах 3,5–8 %. Оксид железа в количестве 5–10 % оказывает благоприятное влияние на процесс минералообразования, на свойства цемента и на снижение температуры плавления шихты. Идея этого способа заключается в превращении в автоклавных условиях щелочного алюмосиликата с молярным соотношением  $SiO_2 : Al_2O_3 = 6 : 1$  в синтетическое сырье с отношением оксидов, равным двум. Избыточное количество кремнезема переводится в щелочной раствор в виде силиката натрия (рис. 10).

При гидротермальной автоклавной обработке глиноземсодержащих минералов получают щелочные алюминатные растворы, в которых более концентрированные по  $Al_2O_3$  растворы содержат больше кремнезема. Натриевые алюминатные растворы с концентрацией 50–60 г/л  $Al_2O_3$  содержат 0,7–1,3 г/л  $SiO_2$ , а при концентрации  $\sim 100$  и 200 г/л  $Al_2O_3$  в растворах содержится около 3–4 и 20–22 г/л  $SiO_2$ .

Изучение процесса химического обогащения (частичное обескремнивание) глины Разданского месторождения произведено в автоклаве с мешалкой, объемом

1- литр при температуре 200 °С, продолжительностью 10–30 мин., при концентрации NaOH (кауст.) 180 г/л, глина 120 г/л, давление 5 атм. Условиями образования метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , и, следовательно,  $\text{SiO}_2$  является небольшой избыток щелочи в растворе, высокая температура и давление.

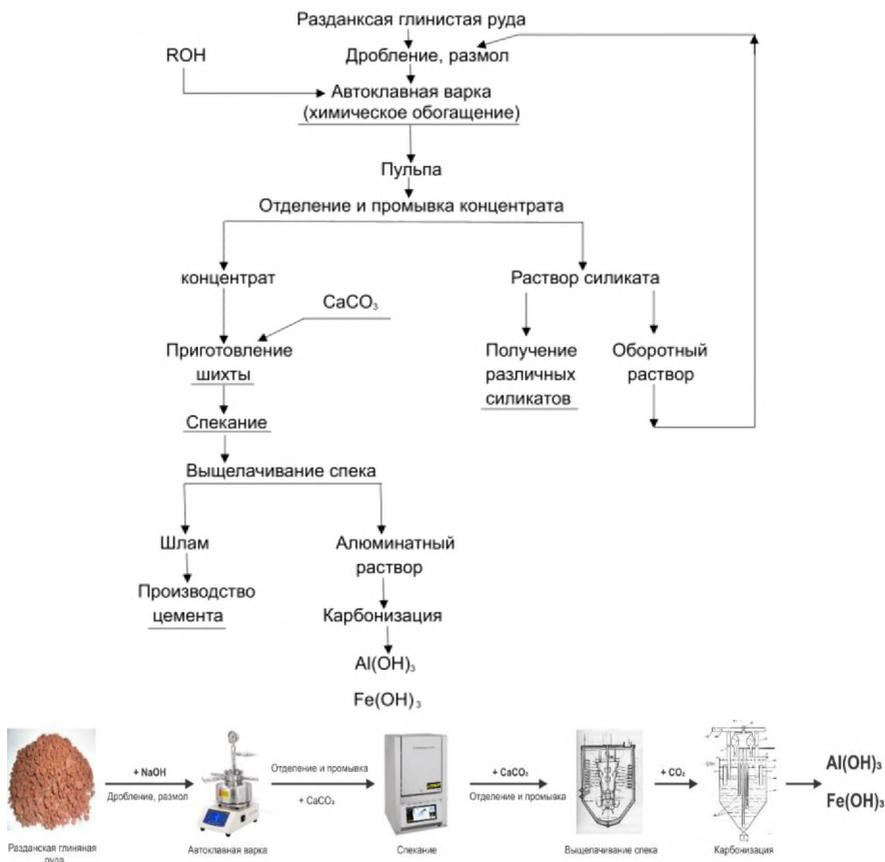


Рис.10. Принципиальная схема способа спекания Разданской глины с предварительным химическим обогащением в автоклаве.

Обнаружено, что скорость растворения кварца больше, чем растворение  $\text{SiO}_2$  из алумосиликата натрия (рис.11.а). Замедленный отвод новообразований является тормозящим фактором, влияющим на скорость перехода продуктов реакции в щелочной раствор. Как видно из рисунка, в начальный период взаимодействия натриевого алумосиликата с раствором NaOH, когда реакция проходит на поверхности частиц, процесс в основном определяется скоростью самой химической реакции, протекающей с образованием хорошо растворимого силиката натрия. Далее реакция протекает в более глубоких слоях и переход  $\text{SiO}_2$  в раствор затормаживается из-за уменьшения

диффузионных процессов и начала образования новой натриевой алумосиликатной твердой фазы. Следует отметить, что растворимость натриевых алумосиликатов в щелочных растворах уменьшается при замене в них части каустической щелочи на карбонатную, а в чисто содовых растворах растворимость алумосиликатов очень низкая.

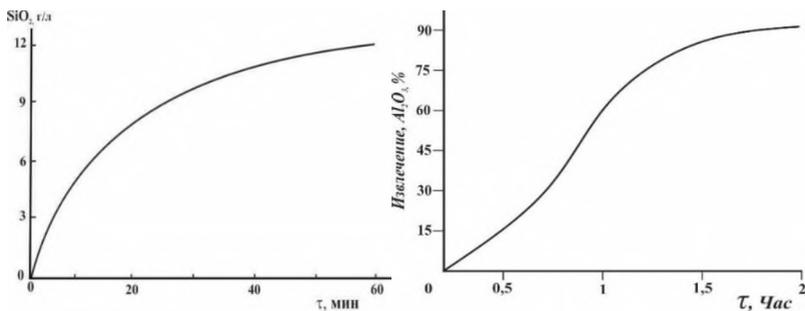


Рис.11. а. Изменение содержания SiO<sub>2</sub> в растворе NaOH (кауст.) 180 г/л при взаимодействии с ним глины (натриевого алумосиликата);  
б. Зависимость извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из спеков от времени выдержки при температуре 1250 °С.

Для выделения алюминия из нефелина или из нефелинового концентрата широкое применение получил способ М. Манвеляна, а именно, дальнейшее спекание сырья с известняком. Назначение этого процесса заключается в возможно более полном связывании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксидов щелочных металлов пихты в щелочные алуминаты, а SiO<sub>2</sub> - в двухкальциевый силикат. Кроме этих соединений, при спекании образуются феррит натрия и другие продукты. Образование всех этих соединений возможно при высокотемпературном обжиге пихты. Для извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из обогащенного глинистого сырья температуру спекания определяли на основе минералогического и химического состава материалов, входящих в пихту, которая изменялась в области 1200–1250 °С. Выявлено, что при спекании образуется хорошо растворимый в воде алуминат натрия Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, малорастворимый двухкальциевый силикат 2CaO·SiO<sub>2</sub> и не стойкий к гидролизу феррит натрия Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Взаимодействие при спекании можно представить следующей схемой.



Пихту для спекания составляли согласно анализам концентрата глины после щелочной обработки в автоклаве и известняка из расчета обеспечения молекулярного отношения CaO : SiO<sub>2</sub> = 2,00 ± 0,05. В процессе спекания последовательно происходили обезвоживание мокрой пихты, нагрев материала, диссоциация известняка, образование спека в результате реакций карбоната с алумосиликатом - сначала в твердой, а затем в жидкой фазе. Выщелачивание спека осуществляли при температуре 80 ± 5 °С водой, учитывая, что при такой температуре вторичных реакций не протекают и шлам хорошо промывается. Из хода кривой зависимости извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от длительности термообработки при температуре 1250 °С (рис.11.б) видно, что выход оксида алюминия из спека увеличивается, что, по-

видимому, можно объяснить образованием более упорядоченных стехиометрических фаз с определенной пространственной структурой. Не исключено, что механические характеристики, особенно пористость и микротвердость оказывают немаловажное значение на процесс выпечивания. Феррит натрия гидролизуется с образованием нерастворимого гидроксида железа и едкой щелочи, способствующей повышению стойкости аллюминатного раствора. Переработанная вышеуказанным методом глина использована в качестве сырьевого компонента. Рассчитана трехкомпонентная сырьевая смесь (табл. 1).

Таблица 1

**Химический состав трехкомпонентной сырьевой смеси**

Состав сырьевой смеси	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	п.п.п.	Сумма
Известняк 46,5	0,79	25,13	0,53	0,08	0,47	0,15	-	19,47	46,5
Глина Разданская 8,25	4,53	0,35	1,33	0,29	0,15	-	0,14	1,34	8,25
Переработанная глина 45,25	0,10	-	24,3	5,33	-	-	-	15,61	45,25
100	5,42	25,48	26,17	5,70	0,62	0,15	0,14	36,43	100
100	8,525	40,08	41,17	8,96	0,97	0,23	0,22	-	100

По рассчитанному составу была приготовлена пихта, синтез которой проводился методом плавления при температуре 1350 °С и изотермической выдержке 60 мин., с последующим охлаждением расплава. С целью понижения температуры ликвидуса, в качестве минерализующей добавки использовали AlF<sub>3</sub>, а также в количестве до 3–6 мас. % твердые фтористые отходы алюминиевого производства.

На рентгенограммах, полученных клинкерных спеков в качестве основных кристаллических фаз идентифицированы СА и С<sub>12</sub>А<sub>7</sub>.

Выявлено, что введение фторидных добавок снижает температуру ликвидуса системы и способствует низкотемпературному синтезу минералов цемента.

Глиноземистые цементы и бетоны на их основе отличаются большой скоростью набора прочности в ранние сроки твердения, высокой плотностью и прочностью, стойкостью в агрессивных средах, жаростойкостью. Они используются при зимнем бетонировании, в химической промышленности в аппаратах, работающих в условиях повышенных температур и давлении.

## Общие выводы

В результате проведенного исследования были сделаны следующие выводы.

1. Исследовано образование основных клинкерных фаз  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ , в области системы  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , ограниченной постоянным содержанием 10 %  $SiO_2$  и 50 %  $Al_2O_3$ , при введении от 3,0 до 6,0 % дополнительных компонентов  $Fe_2O_3$ ,  $AlF_3$  и  $CaF_2$  и установлены закономерности их влияния на процессы, протекающие при плавлении и кристаллизации клинкерных фаз.

2. Показано, что дополнительные компоненты  $Fe_2O_3$ ,  $CaF_2$ ,  $AlF_3$  снижают температуру ликвидуса системы на 35–67 °С, способствуют растворению компонентов и увеличению скорости образования  $CA$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$  при относительно низких температурах 1400–1450 °С. Выявлено, что по эффективности уменьшения значений  $T_L$  дополнительные компоненты располагаются в следующем порядке  $Fe_2O_3 > CaF_2 > AlF_3$ .

3. Показано, путь кристаллизации расплавов, составы которых расположены в поле кристаллизации  $CA$  и дополнительно содержащих от 3,0 до 6,0 %  $Fe_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ , при охлаждении завершаются в тройной точке, в которой замыкаются поля первичной кристаллизации  $C_{12}A_7$ ,  $CA$  и  $C_2AS$ .

4. Установлены закономерности процессов гидратации модифицированных глиноземистых цементов, заключающиеся в том, что дополнительные компоненты, изоморфно внедряясь и искажая кристаллические решетки  $CA$  и  $C_{12}A_7$ , ускоряют процессы гидратации и повышают прочность при сжатии цементного камня до 62–65 МПа.

5. Выявлено, что введение дополнительных компонентов способствует гидратации цементного теста ниже 15 °С с образованием  $CAH_{10}$  и  $C_2AH_8$ , которые далее превращаются в  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{12}$ ,  $AH_3$  и являются основными фазами высокопрочного цементного камня.

6. Показано, что при взаимодействии  $Fe_2O_3$  и фторидов  $CaF_2$  и  $AlF_3$  с глиноземистым расплавом может изменяться координационное окружение иона  $Al^{3+}$  с образованием фторсодержащих тетраэдрических групп  $[AlO,F]_4$ , за счет донорно-акцепторной связи, предотвращая высокую летучесть фтора и способствуя снижению вязкости расплава.

7. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что в микроструктуре превращенные продукты гидратации представляют собой неравномерные скопления гидроалюминатов кальция, погруженные в частично закристаллизованный аморфный  $AH_3$ .

8. Комплексным анализом (РФА, ДТА, ИК, РСА) глиноземсодержащих сырьевых минералов выявлено, что Разданская глина, полностью удовлетворяет требованиям для производства глиноземистого цемента. В работе показано, что процесс обескремнивания глины по методу академика М. Г. Манвеляна и снижения содержания щелочных металлов дают возможность получить глиноземистое сырье для синтеза глиноземистых цементов.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих публикациях.**

1. Մովսիսյան Բ.Վ.; Մովսեսյան Է.Մ.; Առաքելովա Է.Ռ.; Ավետյան Ռ.Ա. (2023), Նեֆելինային սիենիտներից կավահողաքելիտային ցեմենտի բաղադրության մշակում / Հայաստանի քիմիական հանդես / Հատոր 76 համար 3, էջ 218-227: DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-218.
2. Мовсисян, Б. В. (2024). Особенности получения высокоглиноземистого цемента, содержащего оксифторидные добавки трехвалентных элементов / Химический журнал Армении / - Том 77. - №1.- С. 34-42. DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-34.
3. Б.В. Мовсисян, Р.А. Аветян, Н.Б. Князян (2024). Влияние оксидных примесей на формирование клинкерных фаз и свойства глиноземистого цемента на основе местного сырья / Химический журнал Армении / - Том 77. - №2.- С. 142- 153. DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.2-142.
4. Б.В. Мовсисян, Р.А. Аветян, Э.М. Мовсесян, Н.Б. Князян (2024). Исследование и переработка местного сырья для синтеза глиноземистых цементов / Химический журнал Армении / - Том 77. - №2.- С. 162-169. DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.2-162.
5. Мовсисян, Б. В., Т.В. Григорян, В.Р. Арутюнян, Н.Б. Князян (2024). Механические характеристики высокоглиноземистого цемента, содержащего оксифторидные добавки трехвалентных элементов / ВЕСТНИК НПУА. Металлургия, материаловедение, недропользование/ - №1. - С. 46-55. DOI: 10.53297/18293395-2024.1-46.
6. Мовсисян Б. В. (2024). Влияние соотношения  $C_{12}A_7/CA$  и фторидов  $CaF_2$  и  $AlF_3$  на процесс гидратации и твердения глиноземистого цемента / Изв. НАН РА и НПУА. / Сер. ТН. Т. LXXVII, С. 21-28. DOI: 10.53297/0002306X-2024.v77.1-21.

## ՄՈՎԱՍԻՅԱՆ ԲԱԳՐԱՏ ՎԱՇԵԻ

### ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐ ( $Fe_2O_3$ , $AlF_3$ , $CaF_2$ ) ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԻՄՔՈՎ ԲԱՐՁՐԱԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ՑԵՄԵՆՏԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ԵՎ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

#### ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Ատենախոսական աշխատանքը նվիրված է տեղական հումքի հիման վրա արագ ամրացող ալյումինատային ցեմենտի բաղադրության և տեխնոլոգիայի մշակմանը: Թեմայի արդիականությունը կապված է նոր եզակի հատկություններով ցեմենտի ստացմանը, որը կարող է կիրառվել տարբեր կլիմայական պայմաններում և արտակարգ իրավիճակներում շինությունների վերականգնման համար: Հետազոտությունը ունի մեծ կիրառական նշանակություն, Մ. Մանվելյանի հիդրոթերմալ եղանակի կիրառմամբ Հրազդանի կավի հարստացմամբ, նոր բաղադրության, ցածրջերմաստիճանային արագ ամրացող ցեմենտի բաղադրության և տեխնոլոգիայի մշակմամբ:

Հիմք ընդունելով  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  մոդելային համակարգը, ուսումնասիրվել է 3-ից մինչև 6 զանգ. %  $Fe_2O_3$ ,  $AlF_3$  և  $CaF_2$  հավելումների ներմուծմամբ նոր համակարգում ընթացող ֆազազոյացումը, որը ներառում է  $C_{12}A_7$ ,  $CA$  միացությունների առաջնային բյուրեղացման դաշտերը, համակարգի լիքվիդուսի ջերմաստիճանի փոփոխությունները: Ներկայացված աշխատանքում պարզված են նոր բաղադրության կավահողային ցեմենտների ստացման և դրանց հիդրատացման ընդհանուր օրինաչափությունները՝ կապված կլինկերային ֆազերի հարաբերությունից, հալույթների սառեցման արագությունից: Բացահայտված է անհրաժեշտ հատկություններով ցեմենտների բաղադրությունների և տեխնոլոգիաների մշակման գիտական հիմունքները:

Ժամանակակից հետազոտության մեթոդներով՝ ռենտգեն ֆազային, ԻԿ սպեկտոսկոպիկ, էլեկտոնային միկրոսկոպիկ և զոնդային անալիզներով, որոշվել են ցեմենտի կլինկերային միներալների ֆազային բաղադրությունները, ցեմենտաքարի հիմնական հիդրատացման փուլերը, միկրոկառուցվածքը, հիդրոալյումինատային ամորֆ շերտի բյուրեղացման գործընթացը:

Բացահայտված է, որ հավելումները նվազեցնում են համակարգի լիքվիդուսի ջերմաստիճանը 35–67 °C-ով, նպաստում բաղադրիչների լուծմանը և մեծացնում  $CA$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$  կլինկերային ֆազերի բյուրեղացման արագությունը համեմատաբար ցածր՝ 1400–1450 °C ջերմաստիճաններում:

Պարզվել է, որ ըստ  $T_L$  արժեքների նվազեցման արդյունավետության, հավելանյութերը դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝  $Fe_2O_3 > CaF_2 > AlF_3$ :

Ցույց է տրվել, որ CA-ի բյուրեղացման դաշտում գտնվող և լրացուցիչ 3-ից մինչև 6 %  $Fe_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$  պարունակող հալույթների բյուրեղացման ուղին, սառեցնելիս ավարտվում է եռակի կետում, որում հատվում են  $C_{12}A_7$ , CA և  $C_2AS$ -ի առաջնային բյուրեղացման դաշտերը:

Բացահայտվել են մոդիֆիկացված ալյումինատային ցեմենտների հիդրատացման գործընթացների օրինաչափությունները, ըստ որի հավելանյութերն իզոմորֆ կերպով տեղակալվելով CA ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ) և  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ) միացությունների բյուրեղային ցանցերում, նվազեցնում են դրանց կարգավորվածության աստիճանը, արագացնում հիդրատացման գործընթացները և մեծացնում ցեմենտաքարի ամրությունը:

Պարզվել է, որ լրացուցիչ կոմպոնենտների ներդրումը նպաստում է  $15^\circ C$ -ից ցածր ջերմաստճաններում ցեմենտախմորի հիդրատացմանը՝  $CAH_{10}$  և  $C_2AH_8$  միացությունների առաջացմամբ, որոնք հետագայում փոխարկվում են  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{12}$ ,  $AH_3$  և հանդիսանում բարձր ամրության ցեմենտաքարի հիմնական ֆազերը:

Ցույց է տրվել, որ հավելյալ օքսիֆտորիդային  $Fe_2O_3$ ,  $CaF_2$ ,  $AlF_3$  կոմպոնենտների և ալյումինատային հալույթի փոխազդեցության ժամանակ, կարող է փոխվել  $Al^{3+}$  իոնի կոորդինացիոն դիրքը ֆտոր պարունակող քառանիստերի  $[AlO, F]_4$  ձևավորմամբ՝ դոնորակցեպտորային կապի միջոցով, ինչը նվազեցնում է ֆտորի թռչելիությունը և նպաստում հալույթի մածուցիկության նվազմանը:

Համալիր հետազոտություններով ապացուցված է, որ ակադեմիկոս Մ.Գ. Մանվելյանի հիդրոթերմալ հարստացման եղանակի հենքով Հրազդանի հարստացված կավերը լիովին համապատասխանում են բարձրալյումինատային ցեմենտի արտադրության պահանջներին և հնարավորություն են ընձեռում արզնահողային հումք ստանալ նոր բաղադրությամբ ալյումինատային ցեմենտների սինթեզի և արտադրության համար:

Ատենախոսության թեմայով տպագրվել է 6 գիտական աշխատանք:

## MOVSISYAN BAGRAT VAHE

### DEVELOPMENT AND CHARACTERISTICS OF THE TECHNOLOGY FOR PRODUCING HIGH-ALUMINA CEMENT BASED ON THE $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ SYSTEM CONTAINING OXYFLUORIDE ADDITIVES ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{CaF}_2$ )

#### SUMMARY

The dissertation is devoted to developing the composition and technology of fast-setting aluminate cement based on local raw materials. The topic's relevance is associated with the creation of new cement with unique properties, applicable for the restoration of buildings in different climatic conditions and emergencies. The research has substantial practical significance due to the confirmation of the possibility of enriching Hrazdan clay using the hydrothermal method of M. Manvelyan, the development of a new composition, low-temperature fast-setting cement. Based on the model system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , the phase formation in the new system with the introduction of 3 to 6 mass %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ , and  $\text{CaF}_2$  additives, which includes the primary crystallization fields of  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  and CA compounds, changes in the liquidus temperature of the system. The presented work has revealed the general regularities of obtaining alumina cements of new composition and their hydration, related to the ratio of clinker phases, the cooling rate of melts, the scientific foundations of the development of cement compositions, and technologies with the necessary properties have been revealed.

Based on the results of multifaceted research data: X-ray phase, IR spectroscopy, probe analysis and electron microscopy, the phase compositions of cement clinker minerals, the main hydrated phases of cement stone, microstructure, and the crystallization process of the hydroaluminate amorphous layer have been determined.

It is revealed that additional components reduce the liquidus temperature of the system by 35–67 °C, promote the dissolution of components and increase the crystallization rate of clinker phases of CA,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$  at relatively low temperatures of 1400–1450 °C.

It is found that, according to the efficiency of reducing TL values, additional components are distributed in the following sequence:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaF}_2 > \text{AlF}_3$ . It is shown that the crystallization path of melts, the composition of which is in the CA crystallization field and additionally contains from 3 to 6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , after cooling, ends at the triple point, where the primary crystallization fields of  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA and  $\text{C}_2\text{AS}$  intersect.

The regularities of the hydration process in modified aluminate cements have been clarified, according to which the isomorphic introduction of additional components into the CA ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) crystal lattices reduces their degree of order, accelerates hydration processes and increases the strength of cement stone.

It was found that the introduction of additional components contributes to the hydration of cement paste at temperatures below 15 °C with the formation of  $CAH_{10}$  and  $C_2AH_8$ , which are subsequently converted to  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{12}$ ,  $AH_3$  and are the main phases of high-strength cement stone. It was shown that during the interaction of additional oxyfluoride components  $Fe_2O_3$ ,  $CaF_2$ ,  $AlF_3$ , and aluminate melt, the coordination position of the  $Al^{3+}$  ion can change with the formation of fluorine-containing tetraesters  $[AlO_2F]_4$  through a donor-acceptor bond, which reduces the loss of fluorine and volatility and contributes to a decrease in melt viscosity. Comprehensive research has proven that Hrazdan clays fully meet the requirements for the production of alumina cement, and the process of enriching clays according to the method of Academician M.G. Manvelyan makes it possible to obtain arable raw materials for the synthesis and production of aluminate cement with a new composition.

A total of six scientific papers have been published on the subject of the dissertation.