

Mehanizem tvorbe kalcijevega sulfoaluminata $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ in vpliv Fe_2O_3 na njegov nastanek

The Mechanism of the Formation of Calcium Sulphoaluminate $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ and the Influence of Fe_2O_3 on its Formation

N. Zupančič, D. Kolar, D. Sušnik, Z. Samardžija, Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani,
Jamova 39, 61000 Ljubljana

Podani so izsledki raziskav v sistemu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ v razmerjih za tvorbo kalcijevega sulfoaluminata $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$. Prisotnost Fe_2O_3 kot izhodnega oksida ali v obliki monokalcijevega ferita CF močno pospeši tvorbo $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ v primerjavi s tvorbo $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. V zaporedju reakcij monokalcijev aluminat CA tvori trdno raztopino s CF, ki hitreje reagira s CaSO_4 kot čisti CA. Ob presežku Fe_2O_3 v sistemu nastaja talina, ki povzroči rast velikih zrn kalcijevega sulfoaluminata s sestavo $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$, kjer x narašča z večanjem vsebnosti Fe_2O_3 . Meritve ekspanzije sulfoaluminatnih klinkerjev so pokazale, da zamenjava deleža Al_2O_3 z Fe_2O_3 v $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ne vpliva bistveno na stopnjo ekspanzije.

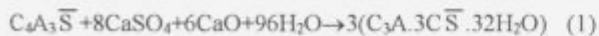
Ključne besede: ekspanzivni cement, kalcijev sulfoaluminatni klinker

The research results on the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ in ratios suitable for formation of calcium sulphoaluminate $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ are reported. Fe_2O_3 as a starting oxide or in the form of monocalcium ferrite CF strongly accelerates the formation of $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ as compared to the formation of pure $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. In a sequence of reactions, monocalcium aluminate CA forms a liquid phase with CF, which is more reactive with CaSO_4 as compared to pure CA. With the excess of Fe_2O_3 in the system, a liquid phase forms, which causes the growth of big grains of calcium sulphoaluminate with the composition $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$, where the value of x grows with Fe_2O_3 concentration. The measurements of the expansion of sulphoaluminate clinkers have shown, that the exchange of a part of Al_2O_3 with Fe_2O_3 doesn't influence the rate of expansion significantly.

Key words: expansive cements, calcium sulphoaluminate clinker

1 Uvod

Kalcijev sulfoaluminat $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ * je glavni mineral sulfoaluminatnega klinkerja, ki se kot ekspanzivni agens dodaja portland cementu za pripravo ekspanzivnega cementa tip K. Ekspanzivne komponente sulfoaluminatnega klinkerja so poleg $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ še prosti CaSO_4 in CaO , ki v optimalnem molskem razmerju 1:8:6 z vodo hidratizirajo v etringit $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, ki povzroča ekspanzijo in kompenzira skrčitev pri strjevanju cementa¹:



Poleg oksidov za tvorbo ekspanzivnih komponent CaO , Al_2O_3 in CaSO_4 , vsebujejo naravne surovine za proizvodnjo sulfo-

aluminatnega klinkerja poleg ostalih primesi navadno tudi znatne količine SiO_2 in Fe_2O_3 . Pri tvorbi $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ je Fe_2O_3 nezaželen, ker tvori aluminatno fazo in na ta račun nastaja manj $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Aluminatna faza ne prispeva k začetnim trdnostim cementa, vendar pa trdnost s časom narašča in po daljšem času dosega zadovoljive vrednosti. Aluminatna faza ima tudi mineralizatorski učinek na tvorbo klinkerjevih mineralov. Ugotovljeno je bilo, da Fe_2O_3 zniža potrebno temperaturo za tvorbo $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ². Cementi z večjo vsebnostjo Fe_2O_3 se žgejo pri nižji temperaturi in so zato energijsko varčni³.

Sistem $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$ je v literaturi dobro obdelan, manj literaturnih podatkov pa se nanaša izključno na sistem $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ ^{4,5}. Sulfoaluminatna faza v cementnem

* Uporabljen je cementna nomenklatura: C=CaO, A= Al_2O_3 , F= Fe_2O_3 , $\bar{\text{S}}=\text{SO}_3$, C= CO_2 , H= H_2O

klinkerju je trdna raztopina hipotetičnega " $\text{C}_4\text{F}_3\text{S}$ " v $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$.⁴ Tvorba trdne raztopine je rezultat izomorfne zamenjave Fe^{3+} z Al^{3+} . Pri 1300°C je bila ugotovljena meja topnosti ca 9ut.% Fe_2O_3 v $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$. Hidratacijski produkt sulfoalumoferitne faze je etringit, ki ima del Al^{3+} zamenjanih z Fe^{3+} ioni, njegove hidravlične lastnosti pa so odvisne od sestave sulfoalumoferitne faze.⁵

Namen našega dela je bil podrobneje raziskati reakcije v sistemu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ in vpliv Fe_2O_3 na mehanizem tvorbe $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, zasledovati morfologijo in sestavo sulfoalumoferitne faze ter okvirno raziskati njene ekspanzivne lastnosti.

2 Eksperimentalni del

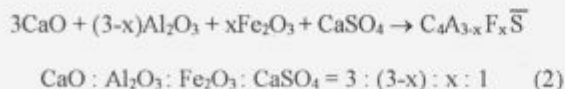
Različna molska razmerja p.a. kemikalij CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in CaSO_4 smo homogenizirali v alkoholu, sušili in stiskali v tablete. Tablete smo žgali na korundni podlagi med 900°C in 1300°C in zakalili na zraku. V drugem delu eksperimentov smo za izhodne materiale uporabili predhodno pripravljene CA, CF in CaSO_4 . CA smo dobili z žganjem ustrezne mešanice CaO in Al_2O_3 pri 1380°C 36h in CF z žganjem CaO in Fe_2O_3 pri 1100°C 5h. Komponente CA, CF in C_4S različnih utežnih razmerij smo suho homogenizirali, stiskali, žgali med 1100°C in 1250°C in zakalili na zraku.

Za kvantitativno določanje $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ v mešanici nezreagiranih komponent smo uporabili rentgensko kvantitativno analizo** po Chungu⁶ z Al_2O_3 kot notranjim standardom. Pri tem je bil referenčni pik za določanje $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ pri $d=0.376\text{nm}$ in za Al_2O_3 pri $d=0.255\text{nm}$. Mikrostrukture smo preiskovali z optičnim in vrstičnim elektronskim mikroskopom z EDS kvantitativno analizo***.

Ekspanzivne lastnosti sulfoalumoferitnih klinkerjev smo preiskovali z mehanskim dilatometrom. Vodocementno razmerje je bilo v vseh primerih 0.4.

3 Rezultati in razprava

Reakcijo nastanka kalcijeve sulfoalumoferitne faze podaja enačba:

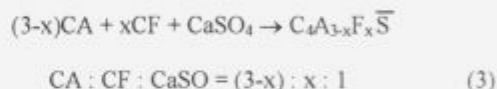


kjer x predstavlja delež Fe_2O_3 namesto Al_2O_3 . Tabela 1 prikazuje rezultate rentgenske analize dveh vzorcev z $x=0$ (čisti $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) in $x=0.2$, žganih pri različnih pogojih.

V sestavi $3\text{CaCO}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$ je zaporedje reakcij: dekarbonacija CaCO_3 , tvorba CA iz Al_2O_3 in CaO pri 900°C

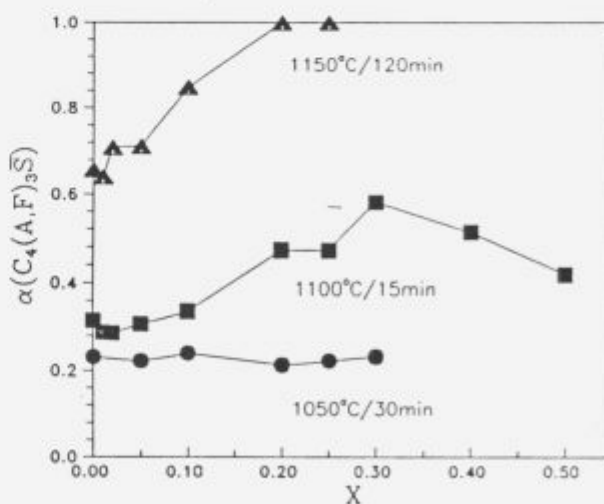
in tvorba $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ z reakcijo $3(\text{CA}) + \text{CaSO}_4$. V mešanici, ki vsebuje Fe_2O_3 , se že pri 700°C tvori C_2F , ker je CaO v prebitku glede na Fe_2O_3 , ki po žganju pri 1050°C izgine. Sklepamo, da nastaja kalcijeva alumoferitna faza $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$ v mejah topnosti Fe_2O_3 v $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$. Slika 1 prikazuje rezultate rentgenske kvantitativne analize nastalega $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ v mešanici nezreagiranih CA in CaSO_4 v odvisnosti od x, kot ga podaja enačba (2). Pri 1050°C Fe_2O_3 ne vpliva na hitrost tvorbe $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$. Pri 1100°C in 1150°C Fe_2O_3 pospeši reakcijo z maksimalnim učinkom pri $x=0.3$ (7.6ut.% Fe_2O_3), kar ustreza meji topnosti Fe_2O_3 v $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ² in hkrati tudi meji topnosti CF v CA pri 1145°C glede na fazni diagram. Pri vzorcih z x višjim od 0.3 presežni C_2F reagira s CA in tvori alumoferitno fazo na račun $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$.

V drugem delu smo preiskovali vpliv CF na hitrost nastajanja $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$ v mešanici CA in CaSO_4 , kjer je bil delež CA zamenjan s CF, kar predstavlja enačba:



Hitrost te reakcije je bila manjša zaradi bistveno večje zrna-rosti izhodnega materiala. Pri temperaturah med 1100°C in 1250°C je v primeru vzorca z $x=0.25$ nastalo dvakrat do trikrat več produkta kot v vzorcu z $x=0$ pri istih pogojih žganja.

V obeh nizih eksperimentov se je glavna difrakcijska linija za $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (0.376nm) z naraščajočim x premaknila proti višjim vrednostim, kar je posledica zamenjave večjega Fe^{3+} z manjšim Al^{3+} ionom. Tvorba $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$ je pospešena v primerjavi s tvorbo $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ v temperaturnem območju, ko CA reagira s CaSO_4 v prisotnosti C_2F ali CF.



Slika 1: Odvisnost vsebnosti $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$, nastalega ob različnih pogojih žganja, od x glede na enačbo (2)

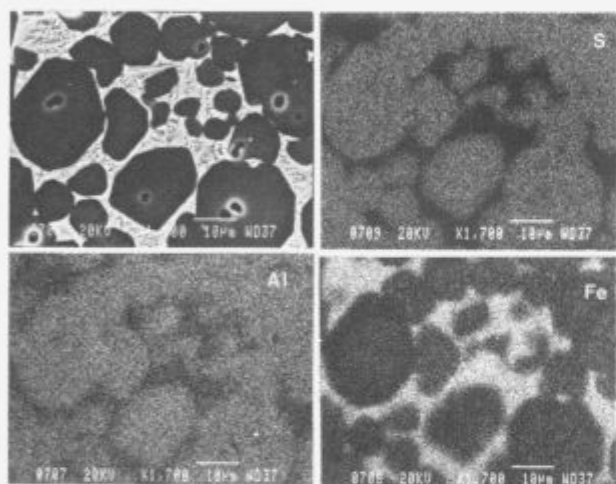
Figure 1: The dependence of the amount of $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$ formed at various firing conditions on x, regarding the equations (2)

** Phillips PW 1710 difraktometer

*** JEOL JXA 840A EPMA

Tabela 1: Zaporedje nastajanja faz v sistemih $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$

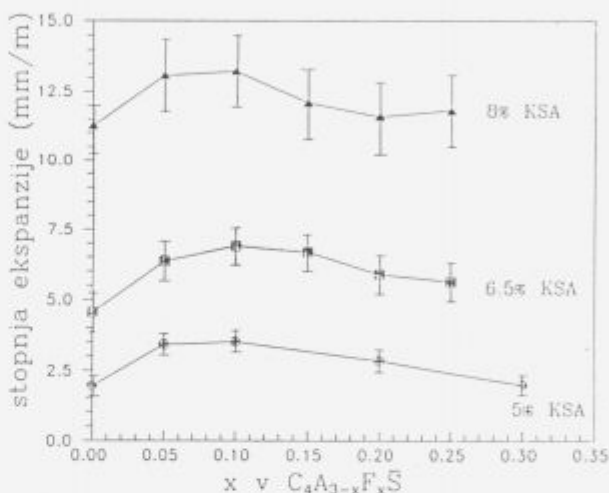
pogoji žganja	$x = 0$	$x = 0.2$
	$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaSO}_4 = 3:3:1$	$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaSO}_4 = 3: 2.8 : 0.2 : 1$
$700^\circ\text{C} / 2\text{h}$	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}$	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}_2\text{F}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}$
$800^\circ\text{C} / 2\text{h}$	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}, \text{C}$	$\text{C}\bar{\text{C}}, \text{C}_2\text{F}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}$
$900^\circ\text{C} / 2\text{h}$	$\text{C}\bar{\text{S}}, \text{A}, \text{C}, \text{CA}, \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	$\text{C}\bar{\text{S}}, \text{C}_2\text{F}, \text{A}, \text{C}, \text{CA}, \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}_{\text{ss}}$
$1000^\circ\text{C} / 2\text{h}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}, \text{A}, \text{C}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}_{\text{ss}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}, \text{C}_2\text{F}$
$1050^\circ\text{C} / 2\text{h}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}_{\text{ss}}, \text{C}\bar{\text{S}}, \text{CA}$



Slika 2: Posnetek SEM in odgovarjajoči mappingi za elemente S, Al in Fe vzorca 30ut.%M(CF)-70ut.%M($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$), žganega pri $1300^\circ\text{C}/22\text{h}$

Figure 2: SEM micrograph and corresponding mappings for the elements S, Al and Fe in the 30wt.% M(CF) - 70wt.% M($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) sample fired at 1300°C 22h

Drugi del raziskave je zajemal vpliv taline na nastanek $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$. V stehiometrično mešanico oksidov za tvorbo $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ so bili dodani različni deleži Fe_2O_3 , kompenzirani s CaO za tvorbo CF. Glede na prejšnje rezultate je tvorba $\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\bar{\text{S}}$ končana pri 1200°C . Presežna oksida CaO in Fe_2O_3 tvorita CF, ki se pri 1216°C glede na fazni diagram tali. **Slika 2** prikazuje mikrostrukturo in porazdelitev elementov S, Al in Fe v vzorcu 30ut.%M(CF)-70ut.% M($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) (M označuje oksidno mešanico za tvorbo spojine), žganem pri 1300°C 22h. Velika črna zrna so kalcijeva sulfoaluminoferitna faza, ki ustreza formuli $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$. Intersticijska faza je heterogen kalcijev aluminoforit s spreminjajočim razmerjem $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$. Svetlejša področja ustrezajo sestavi z višjo vsebnostjo Fe_2O_3 . EDS točkovne analize zrn sulfoaluminoferitne faze vzorcev z različno vsebnostjo M(CF), žganih pri 1300°C 22h, so pokazale, da x narašča z deležem CF mešanici. Maksimalna vrednost x je 0.32 (8.1ut.% Fe_2O_3) s sipanjem rezultatov $\pm 6\%$.



Slika 3: Stopnja ekspanzije v odvisnosti od zamenjave deleža Al_2O_3 z Fe_2O_3 v kalcijevem sulfoaluminatnem (KSA) klinkerju

Figure 3: The dependence of the rate of the expansion on the exchange of a part of Al_2O_3 with Fe_2O_3 in calcium sulfoaluminate (KSA) clinker

Slika 3 prikazuje rezultate meritev stopnje ekspanzije ekspanzivnih cementov tip K, pripravljenih iz sulfoaluminatnih klinkerjev, kjer je delež Al_2O_3 zamenjan s Fe_2O_3 . Cementne mešanice so bile pripravljene s homogenizacijo 5%, 6.5% in 8% sulfoaluminatnega klinkerja in portland cementnega klinkerja cementarne Anhovo. Sestava sulfoaluminatnega klinkerja je ustrezala optimalnemu razmerju za tvorbo etringita:



Glede na ocenjeno napako eksperimentalne metode $\pm 10\%$ je razvidno, da zamenjava deleža Al_2O_3 z Fe_2O_3 ne vpliva bistveno na stopnjo ekspanzije oz. jo celo rahlo poveča.

4 Sklepi

1. V mešanici CaO, Al_2O_3 in CaSO_4 za tvorbo $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ zamenjava deleža Al_2O_3 s Fe_2O_3 močno pospeši tvorbo sulfoalu-

moferitne faze s sestavo $\text{C}_4\text{A}_3\text{F}_x\overline{\text{S}}$. Enak efekt je dosežen v reakcijski mešanici CA in CaSO_4 z zamenjavo deleža CA s CF. Dejstvo, da ima Fe_2O_3 mineralizatorski učinek, lahko pojasnimo s tem, da v primerjavi s čistim CA trdna raztopina C(A,F) hitreje reagira s CaSO_4 .

2. V mešanici $\text{CF-C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$ se nad 1200°C pojavi talina, ki povzroči rast velikih zrn $\text{C}_4\text{A}_3\text{F}_x\overline{\text{S}}$, pri čemer je vrednost x odvisna od deleža CF v mešanici. Maksimalna topnost pri 1300°C ustreza $x=0.32$ (8.1ut.% Fe_2O_3) $\pm 6\%$.

3. V mešanici naravnih surovin za kalcijev sulfoaluminatni klinker vsebnost Fe_2O_3 v količinah, ki ustrezajo topnosti Fe_2O_3 v $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$, znatno pospeši reakcijo in s tem zniža potrebno temperaturo žganja.

4. Zamenjava deleža Al_2O_3 z Fe_2O_3 pri pripravi sulfoaluminatnega klinkerja ne vpliva bistveno na ekspanzijo ekspanzivnega cementa tip K, oziroma jo celo rahlo poveča.

5 Zahvala

Raziskavo je finančno omogočilo Ministrstvo za Znanost in Tehnologijo Republike Slovenije.

6 Literatura

- ¹ Mehta, P.K., Polivka, M., Cement 2, (1980-1981), 80-98.
- ² Yanmou, W., Jun'an, D., Muzhem, S., Proc. 8th ICCI Brazil, Theme 1, Vol. II, (1986), 300-305.
- ³ Mehta, P.K., World Cement Technology 11, (1980), 166-177.
- ⁴ Boikova, A.I., Grisichenko, L.V., Tsement 11, (1989), 5-7.
- ⁵ Samchenko, S.V., Tsement 3, (1989), 19-20.
- ⁶ Chung, F.H., J. Appl. Cryst. 7, (1973), 519-525.