

# Wpływ warunków hydratacji cementu glinowego na własności betonu

The effects of hydration conditions of calcium aluminate cement on concrete properties

Marek Rybak



## NA SKRÓTY

Prawidłowy montaż obmurzy ogniotrwałych jest uzależniony od dokładnej znajomości procesów fizykochemicznych zachodzących podczas procesu przygotowania i aplikacji betonów. Wiedza techniczna poparta doświadczeniem w tym zakresie pozwala na uniknięcie pułapek technologicznych, które mogą pojawić się przy nietypowych warunkach montażu. Należą do nich przykładowo specyficzne warunki zimowe charakteryzujące się niskimi temperaturami otoczenia.

**B**etony ogniotrwałe na bazie cementów wysokoglinowych mają ponad 80-letnią historię. Ich początki związane są z wysokoementowymi tworzywami o tradycyjnym sposobie aplikacji. W dobie obecnej są to już tworzywa niskocementowe stosowane w oparciu o techniki odlewania, natrysku, samopłynące, pompowalne oraz natryskiwane *shotcretingiem*.

Ten rozwój był możliwy za sprawą wszechstronności cementów glinowych, które mają główny wpływ na własności monolityczne tych materiałów.

Użycie materiałów monolitycznych na bazie cementów wysokoglinowych wymusza stosowanie określonej technologii i przestrzeganie odpowiednich kroków, takich jak mieszanie, wylewanie i wiązanie tych tworzyw, a także suszenie, wreszcie końcową pracę w zaplanowanych warunkach. Każdy z tych kroków związany jest z procesem hydratacji cementu wysokoglinowego. Aby poznać rolę cementu wysokoglinowe-



zdjęcie: BIS Izomar

Montaż betonu ogniotrwałego



## SUMMARY

A correct installation of the refractory lining requires an in-depth understanding of the physical and chemical processes that are involved in the preparation and application of concrete. Technical knowledge coupled with relevant experience make it possible to avoid technological traps which may occur in non-standard installations. These include, among others, specific winter conditions marked by low ambient temperatures.

go, należy najpierw określić reakcje zachodzące w CAC (Calcium Aluminate Cement) podczas hydratacji, a następnie powiązać te reakcje z fizycznymi własnościami betonu.

Ponieważ ogniotrwały materiał monolityczny musi zostać wygrzany do temperatury pracy, woda potrzebna do uprzedniego upłynnienia oraz do uformowania hydratów jest usuwana na zewnątrz. Wytrzymałość na gorąco jest osiągnięta przez syntezę oraz wiązanie ceramiczne.

Pierwsze suszenie musi być prowadzone bardzo uważnie, aby nie zmienić parametrów zainstalowanego betonu, a także by uniknąć spękań i eksplozji.

Autor artykułu jest dyrektorem handlowym ds. obmurzy BIS Izomar sp z o.o., która jest jedną z większych w Europie firm specjalizujących się w montażu obmurzy ogniotrwałych, podejmującą duże projekty w zakresie instalowania ceramiki ogniotrwałej.  
www.izomar.com

## Fazy glinianu wapniowego

Fazy występujące w dostępnym na rynku cemencie glinowym zależą od wielu czynników, największe znaczenie ma tutaj skład chemiczny. Bezwodne fazy CAC obecne w produkcie handlowym pokazano w tabeli 1.

TABELA 1: Skład chemiczny oraz mineralogiczny trzech różnych cementów glinowych

|                                    | 40% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CAC | 50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CAC | 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CAC |
|------------------------------------|--|--|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 37,5 – 41,5                            | 50,8 – 54,2                            | 68,7 – 70,5                            |
| CaO                                | 36,5 – 39,5                            | 35,9 – 38,9                            | 28,5 – 30,5                            |
| SiO <sub>2</sub>                   | 4,2 - 5,0                              | 4,0 – 5,5                              | 0,2 – 0,6                              |
| FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,0-18,0                              | 1,0 – 2,2                              | <0,4                                   |
| TiO <sub>2</sub>                   | <4,0                                   | <4,0                                   | <0,5                                   |
| CA                                 | 47-57                                  | 64 - 74                                | 54 – 64                                |
| CA <sub>2</sub>                    |  |  | +++                                    |
| A                                  |  |  | +                                      |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>     | 1-5%                                   | ślady                                  | ślady                                  |
| C <sub>2</sub> A <sub>3</sub>      | ++                                     | ++                                     |  |
| C <sub>4</sub> AF                  | ++                                     |  |  |
| C <sub>2</sub> S                   | ślady                                  |  |  |
| CT                                 |  | +                                      |  |

C = CaO, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S = SiO<sub>2</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = MgO, T = TiO<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O

Dominującą fazą we wszystkich przypadkach jest jednoglinian wapniowy.

Ogólne porównanie reaktywności bezwodnych faz jest pokazane w tabeli 2.

Widoczne jest, że w miarę wzrostu zawartości wapna, wzrasta stosunek C/A, wzrasta także reaktywność.

TABELA 2: Reaktywność różnych faz glinianu wapna

|                       | C <sub>2</sub> A | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | CA     | CA <sub>2</sub> | CA <sub>6</sub> |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------|-----------------|-----------------|
| C/A                   | 3                | 1,7                            | 1      | 0,5             | 0,2             |
| Reaktywność przy 20°C | Bardzo szybko    | Szybko                         | Powoli | Bardzo wolno    | Brak            |

Tabela 3 pokazuje z kolei własności podstawowe faz znajdujących w CAC. Glinian jednowapniowy CA jest fazą występującą w największej ilości, ma wysoki punkt topnienia (1600°C) oraz wykazuje się największą wytrzymałością mechaniczną spośród faz wykazanych w zestawieniu, osiąganą w relatywnie krótkim czasie potrzebnym na związanie betonu. Samo rozpoczęcie wiązania wymaga trochę czasu, niemniej potem tworzywo uwadnia się szybko, co prowadzi do szybkiego wiązania, czyli twardnienia betonu.

Dwuglinian wapniowy CA<sub>2</sub> jest drugą fazą występującą w CAC, jest bardziej ogniotrwały niż CA, charakteryzuje się powolną hydratacją, przyspieszoną w podwyższonych temperaturach.

Hydratacja CA przyspieszana jest w przypadku obecności CA<sub>2</sub>. W drugą stronę reakcja działa inaczej, hydratacja CA<sub>2</sub> może zostać spowolniona przez obecność CA.

Wytrzymałość CA<sub>2</sub> po trzech dniach hydratacji porównywalna jest do wytrzymałości czystego uwodnionego CA.

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> uwadnia się szybko i posiada relatywnie niski punkt topnienia.

C<sub>2</sub>S oraz C<sub>4</sub>AF występują często w cemencie portlandzkim oraz w cementach wysokoglinowych niższej jakości, bogatych w tlenki żelaza.

C<sub>4</sub>AF formuje hydraty glinianu wapnia i żelazianu wapniowego lub roztwory stałe tych dwóch hydratów. C<sub>2</sub>AS (gelenit) wykazuje niewielką tendencję do hydratacji i jest niepożądanym składnikiem cementów glinowych - obniża ogniotrwałość i własności wysokotemperaturowe.

TABELA 3: Własności składników mineralnych CAC

| Minerał                        | Skład chemiczny (wt %) |      |      |      | T <sub>m</sub> °C | Gęstość g/cm <sup>3</sup> | Forma krystal. |
|--------------------------------|------------------------|------|------|------|-------------------|---------------------------|----------------|
|                                | C                      | A    | F    | S    |                   |                           |                |
| C                              | 99.8                   |      |      |      | 2570              | 3.32                      | Cubic          |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | 48.6                   | 51.4 |      |      | 1495              | 2.69                      | Cubic          |
| CA                             | 35.4                   | 64.6 |      |      | 1600              | 2.98                      | Mon.           |
| CA <sub>2</sub>                | 21.7                   | 78.3 |      |      | 1765              | 2.91                      | Mon.           |
| C <sub>2</sub> S               | 65.1                   |      |      | 34.9 | 2066              | 3.27                      | Mon.           |
| C <sub>4</sub> AF              | 46.2                   | 20.9 | 32.9 |      | 1415              | 3.77                      | Orth.          |
| C <sub>2</sub> AS              | 40.9                   | 37.2 |      | 21.9 | 1590              | 3.04                      | Tet.           |
| CA <sub>6</sub>                | 8.4                    | 91.6 |      |      | 1830              | 3.38                      | Hex.           |
| αA                             |                        | 99.8 |      |      | 2051              | 3.98                      | Rhomb          |

CA<sub>6</sub> jest jedynym glinianem wapnia nie hydratującym, występującym często w czystych cementach. Uważa się, iż CA<sub>6</sub> formuje się z CA<sub>2</sub> jako prekursora.

## Hydratacja glinianów wapniowych

W odróżnieniu od cementów portlandzkich, gdzie hydratacja przebiega bez większych zmian w zależności od temperatury oraz czasu, w przypadku cementów ogniotrwałych wpływ temperatury otoczenia na hydraty jest bardzo znaczący.

TABELA 4: Hydratacja jednoglinianu wapniowego

| Temperature   | Hydration   |        | Reaction  |
|---------------|---|--------|---|
| < 10°C        | CA + 10H  | →      | CAH <sub>10</sub>   |
| 10 – 27°C     | 2CA + 11H<br>CA + 10H                                 | →<br>→ | C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> + AH <sub>3</sub><br>CAH10   |
| >27°C         | 3CA + 12H   | →      | C <sub>2</sub> AH <sub>2</sub> + 2AH <sub>3</sub>   |
| F(t°C + time) | 2CAH <sub>10</sub><br>3C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> | →<br>→ | C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> + AH <sub>3</sub> + 9H<br>2C <sub>2</sub> AH <sub>6</sub> + AH <sub>3</sub> + 9H |

Poniżej temperatury 10°C formuje się CAH<sub>10</sub>, które dominuje.

Pomiędzy 10°C a 27°C CAH<sub>10</sub> oraz C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> powstają jednocześnie. Przy wyższych temperaturach, powyżej 27°C C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> zachodzi szybko.

Inne dwie ważne reakcje to konwersja metastabilnych hydratów CAH<sub>10</sub> i C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> do stabilnego C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>.

Także formowanie się AH<sub>3</sub> zależne jest od temperatury - wszystkie te reakcje zależą od czasu, temperatury oraz wilgotności. Morfologia AH<sub>3</sub> także zależna jest od temperatury. W niskich temperaturach istnieje jako żel, potem w miarę wzrostu temperatury jego struktura staje się coraz bardziej uporządkowana.

## Mechanizm

Mechanizm hydratacji glinianów wapniowych związany jest z procesem rozpuszczania, gdzie bezwodna faza rozpuszcza się i hydraty wytrącają się z roztworu.

Można tu wydzielić trzy niezależne fazy: rozpuszczanie, nukleacja i wytrącanie.

Proces uwadniania się jest zainicjowany przez hydroksylację powierzchni cementu, po czym dochodzi do rozpuszczenia się cementu w wodzie i uwolnienia jonów wapniowych i glinowych.

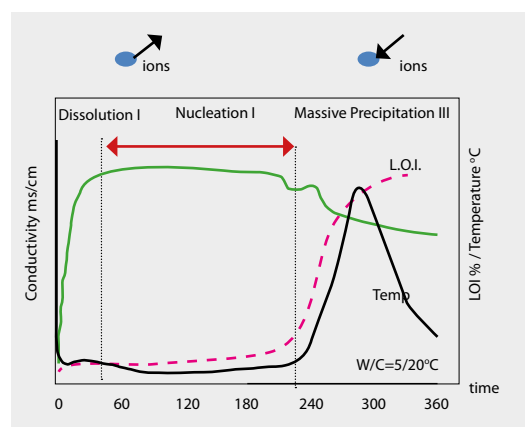
Niewielka ilość żelu hydratów formuje się w momencie gdy koncentracja jonów przekracza poziom rozpuszczalności hydratów C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> i AH<sub>3</sub>. Rozpuszczalność jest kontynuowana przy równoległym wzroście stężenia jonów wapnia oraz glinu w wodzie aż do momentu, gdy osiągnięty zostaje poziom nasycenia. Wtedy powstają w dużej ilości zarodniki kryształów, ta faza nosi nazwę nukleacji.

W chwili osiągnięcia fazy nukleacji, masowo zaczynają wytrącać się hydraty, pro-

wadząc do spadku koncentracji jonów. Jest to proces dynamiczny, który prowadzi do wchłonięcia całości bezwodnego cementu glinowego. W sensie fizycznym mamy do czynienia ze wzrostem uwodnionych kryształów, które zazębiają się i wiążą ze sobą, co prowadzi w efekcie do powstania monolitu w skali makro. Siłą napędową jest niższa rozpuszczalność hydratów w wodzie niż bezwodnego glinianu wapniowego. Temperatura otoczenia znacznie wpływa na hydraty w związku z tym, że ich rozpuszczalność zmienia się bardzo wraz ze zmianą temperatury.

W myśl powyższego opisu, hydratacja jest procesem związanym z przejściem jonów do roztworu. Można to potwierdzić stosując pomiary konduktometryczne. W tym celu próbkę cementu umieszcza się w wodzie i poddaje badaniom na przewodność jonową. Jej wartość wzrasta w miarę zwiększania się ilości jonów w jednostce objętości.

RYSUNEK 1: Krzywa przewodności dla cementu Secar 71



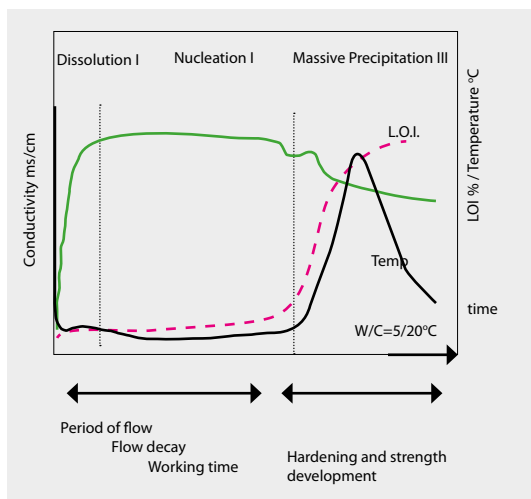
W badaniu mogą wystąpić trzy stany:

1. Szybki wzrost przewodności, związany z gwałtownym wzrostem ilości jonów Ca<sup>2+</sup> oraz Al(OH)<sub>4</sub>. Ta faza jest egzotermiczna i towarzyszy jej generowanie ciepła. Widoczne jest w jej trakcie powolne osadzanie się pierwotnych hydratów w formie żelu.
2. Stan nasycenia - płaska krzywa, gdzie zarodki kryształów się tworzą.
3. Gwałtowny spadek stężenia przewodności. Związane jest to z formowaniem się hydratów, ich masowe wydzielanie się powoduje obniżenie przewodności. Ten stan jest silnie egzotermiczny.

Dwa parametry mają szczególne znaczenie z punktu widzenia przydatności betonów do instalacji:

1. Czas, w którym można beton wylewać.
2. Czas twardnienia betonu do momentu demontażu szalunków.

RYSUNEK 2: Powiązanie pomiędzy krokami hydratacji i własnościami betonu



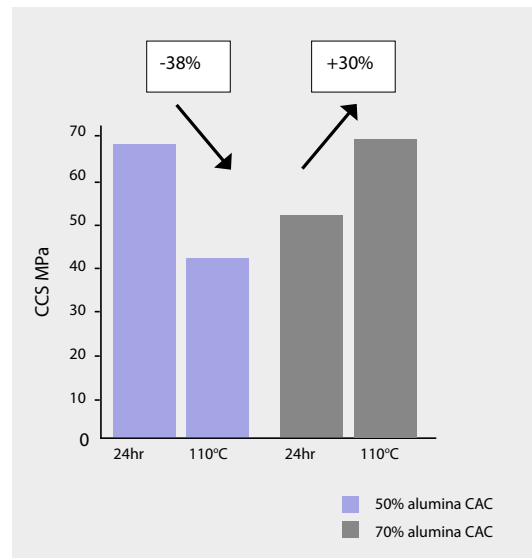
Nietypowa krzywa wiązania CA pojawia się w okolicach 28°C, gdzie osadzanie się występuje później niż w innych przypadkach, w zakresie temperatur od 20 do 28°C. Wyjaśnienie tego nienormalnego zjawiska jest związane z opóźnioną nukleacją  $CAH_{10}$  spowodowaną wzrostem temperatury. Rozpuszczalność  $CAH_{10}$  rośnie, co powoduje opóźnioną nukleację, związaną z przesyleniem roztworu. Do 27°C szybkość nukleacji kontrolowana jest przez  $CAH_{10}$ , powyżej tej temperatury nukleacja  $AH_3$  wzrasta i to ona kontroluje czas hydratacji i czas osadzania się kryształów.

### Wpływ początkowego suszenia na własności betonów

Gdy zainstalowany beton jest już odpowiednio twardy i formy zostały usunięte, można przystąpić do suszenia. Podczas tego procesu mikrostruktura fazy wiążącej znacznie się zmienia.

Istnieje widoczna różnica we własnościach mechanicznych pomiędzy stanem wylania a po wysuszeniu w temperaturze 110°C, zależnie od stanu mineralogicznego tworzywa przed suszeniem. Pokazuje to rysunek 3.

RYSUNEK 3: Porównanie wytrzymałości betonów wylanego i wysuszonego dla dwóch typów CAC



- W przypadku cementu o zawartości tlenku glinu na poziomie 50%, hydraty które powstały w fazie początkowej przechodzą w  $AH_3$  oraz  $C_3AH_6$ , wraz z oddaniem wolnej wody, wzrostem gęstości hydratów, wzrostem porowatości i obniżeniem pomierzonej wytrzymałości mechanicznej.
- W przypadku cementu o zawartości 70% tlenku glinu, który zawiera znaczne ilości  $CA_2$ , wzrost wytrzymałości jest widoczny po suszeniu. W czasie suszenia odchodzi wolna woda w formie pary, a  $CA_2$  hydratuje w podwyższonych temperaturach, wyłapując tę parę w kryształy hydratów.

### Dehydratacja cementu glinowego

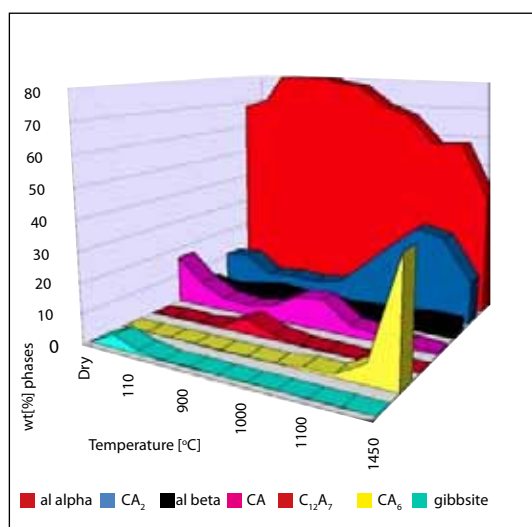
W czasie próby użyto betonu, który składał się w 30% z cementu o zawartości 80%  $Al_2O_3$  oraz w 70% z kruszywa korundowego o uziarnieniu do 7 mm. Dodano wody w ilości 8,5% wagowo.

- Do 24h po wylaniu, w betonie jest niekompletna hydratacja, która kontynuuje po suszeniu w 110°C. CA oraz duża część  $CA_2$  hydratuje podczas grzania w 110°C. W tym punkcie wytrzymałość jest maksymalna, odzwierciedlając stopień rozwoju hydratów.  $AH_3$  występuje jako krystaliczna faza gipsyt.
- Pomiędzy 100 a 400°C:  $AH_3$  oraz  $C_3AH_6$  stop-

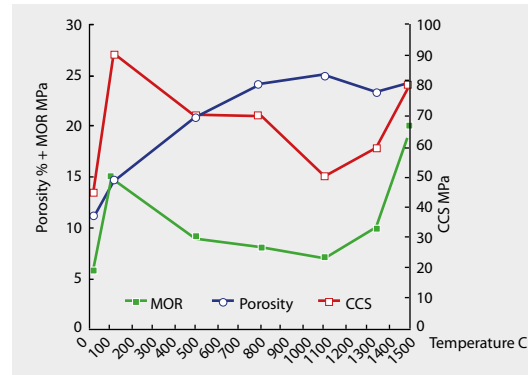
niowo rozkładają się dając amorficzne bezwodne relikty i opary wody. Porowatość rośnie z 13% do 17% i, konsekwentnie, mechaniczna wytrzymałość maleje. To dwustopniowe oddawanie wody jest plusem dla CAC w porównaniu z innymi wiązaniem (np. fosforanowymi), gdzie woda oddawana jest w jednym kroku temperaturowym - dehydratacji hydratów.

- 400 do 900°C - poprzez ten przedział temperaturowy postępuje dehydratacja poprzednio stabilnego hydratu  $C_3AH_6$  do  $C_{12}A_7H$ , a w tym samym czasie gipsyt  $AH_3$  przechodzi w korund. Porowatość rośnie do ok. 23% a CCS spada znacznie w stosunku do stanu przy 110°C
- 800 do 1100°C - pozostałości fazy cementu i części fazy wiążącej rekrystalizują w pierw do  $C_{12}A_7$ , a następnie do CA i od 950°C postępująco pojawiają się  $CA_2$ . Porowatość osiąga maksimum 25%, a CCS osiąga swoje minimum.
- 1100 do 1300°C -  $CA_2$  osiąga maksimum (ok. 30%) w okolicach 1100°C zawartość tlenu glinu obniża się jako, że jest konsumowany w reakcji  $CA + A = CA_2$
- Od 1300°C reakcja postępuje gdzie  $CA_6$  formuje się z  $CA_2$  i tlenu glinu. Końcowa zawartość  $CA_6$  osiąga poziom ok. 40% w 1450°C. Porowatość obniża się pokazując, że następuje spiekanie, CCS rośnie wraz ze wzrostem wiązania ceramicznego.

RYSUNEK 4: Zmiany w składzie fazowym jako funkcja temperatury dla betonu korundowego

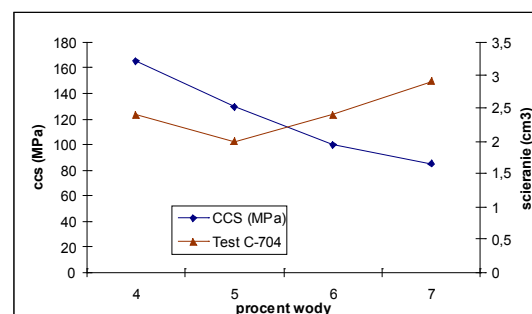


RYSUNEK 5: Zmiany we własnościach mechanicznych i porowatości betonu korundowego jako funkcja temperatury wypalania



## Wpływ dodatku wody na parametry betonu

Z powyższych rozważań wynika, że ilość dodawanej wody w stosunku do stechiometrycznej może mieć bardzo duży związek z parametrami zabudowanego betonu. Dlatego też zbadano tę zależność mieszając beton z wodą w różnych proporcjach, innych od zalecanej przez producenta. Wyniki podano na wykresie poniżej:



## Wnioski:

Dla praktyki przemysłowej z powyższych rozważań można wyciągnąć następujące wnioski:

Należy tak prowadzić wylewanie betonów, aby uniknąć powstawania fazy  $CAH_{10}$  - fazy znacznie utrudniającej proces suszenia, odpowiedzialnej za większość przypadków rozerwania zainstalowanego wyłożenia ogniotrwałego przy rozruchu urządzeń ciepłych.

Ilość wody dozowanej do betonu ma decydujący wpływ na parametry końcowe otrzymanego wyłożenia ogniotrwałego. Nie można pozwolić sobie na żadne odstępstwa od narzuconej przez producenta betonu technologii.

### Literatura:

1. The impact of hydration and dehydration conditions on the permeability of LCC systems- Christoph Wohrmeyer, Chris Parr, Jean Michel Auvray, UNITECR'07
2. The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables- Ch Parr, Fabien Simonin, Bruno Touzo, Akihiko Namba, Lafarge Aluminates, presented TARJ meeting September 2004, Japan