

PHASE ASSEMBLAGE IN CALCIUM ALUMINATE CEMENTS: A REVIEW

Ле Сау Г., профессор, Горная школа Алеса (ИМТ), Центр материаловедения (С2МА), г. Алес, Франция

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА: ОБЗОР

Abstract

Calcium Aluminate Cements (CACs) are used in building chemistry for special applications as self levelling underlayment dry mix mortar for flooring application. Their advantages compared to Portland cement include a high mechanical strength, a rapid setting and drying for rapid hardening repair mortars and a controlled expansion or shrinkage compensation for floor levelers or tile adhesives. Calcium aluminate phases present in different grades of calcium aluminate cements are $\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO } 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{CaO } 7\text{Al}_2\text{O}_3$. The system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ has been extensively studied and the aim of this article is an attempt to present a short overview of the phase assemblage in hydrated CACs at ambient temperature and for CACs used in combination with different calcium sulphate sources.

Key words: *calcium aluminate cements, thermodynamic modelling, phase assemblage*

Introduction

Calcium aluminate cements (CACs) were developed at the end of the 19th century to address the specific problem of the degradation of ordinary Portland cement (OPC) in ground or groundwater containing large quantities of sulfates [1]. Over the past century, numerous studies report durable performance of the CACs in sulfate environment [2, 3] as well as in other aggressive environment as seawater [4]. CAC can also be used in combination with OPC, sulphate and admixtures to achieve specific properties as fast setting, rapid hardening, shrinkage compensation or rapid drying. Examples of typical use are self-levelling mortars for under- and overlayers or screeds and tile adhesives [5].

The use of bauxite and limestone as raw materials in the production of CACs leads to materials containing a large amount of alumina compared to OPC and usual supplementary cementitious materials (Fig. 1). Bauxite ores consist almost entirely of the aluminum hydroxide minerals, gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, and a closely packed structure diaspore $\text{AlO}(\text{OH})$. The common

Аннотация

Глиноземистый цемент (ГЦ) применяется в строительной химии для решения специальных задач, например, для производства самовыравнивающих сухих смесей для стяжек. Среди преимуществ ГЦ по сравнению с портландцементом можно выделить высокую прочность, быстрый набор прочности и высыхание быстротвердеющих ремонтных смесей, а также регулируемое расширение и компенсацию деформации усадки напольных выравнивающих и клеевых плиточных составов. Минералогический состав ГЦ состоит из следующих алюминатных фаз: $\text{CaO Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO } 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO } 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ подробно изучена, а целью данной статьи является попытка представить краткий обзор фазового состава гидратированного ГЦ в зависимости от температуры при твердении, а также вяжущих на основе ГЦ и различных сульфатов кальция.

Ключевые слова: *глиноземистые цементы, термодинамическое моделирование, фазовый состав*

Введение

Глиноземистый цемент был разработан в конце XIX в. для решения конкретной проблемы, связанной с коррозией бетонов на основе портландцемента в условиях эксплуатации в почвах и грунтовых водах при высоком содержании сульфатов [1]. Проведенные многочисленные исследования показали высокую долговечность составов на основе ГЦ в сернокислых средах [2, 3], в том числе в такой агрессивной среде, как морская вода [4]. Кроме того, ГЦ может применяться в сочетании с портландцементом, сульфатами и модифицирующими добавками для обеспечения быстрого схватывания и набора прочности, а также снижения деформации усадки. Примерами использования являются самовыравнивающиеся составы для устройства основания и покрытия полов (самовыравнивающиеся сухие смеси для стяжек) и клеевые плиточные составы [5].

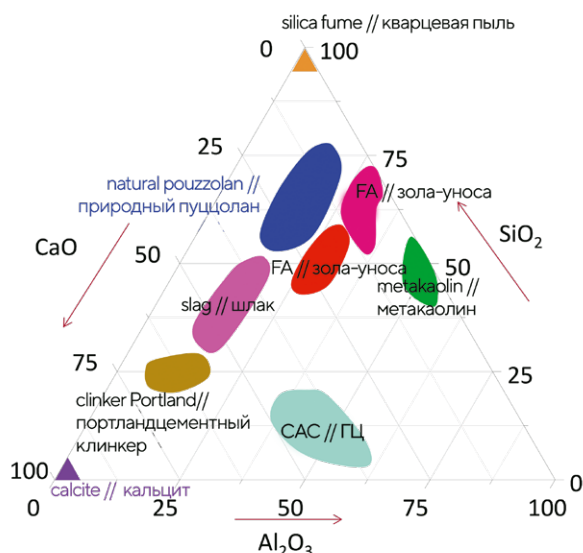


Fig. 1. Composition range of calcium aluminate cements for building applications compared to ordinary Portland cement and some supplementary cementitious materials

Рис. 1. Область составов ГЦ для строительного применения по сравнению с портландцементом и некоторыми дополнительными вяжущими материалами

impurities are clays (aluminosilicates, mainly kaolin group of mineral but also illite and chlorite), quartz (SiO_2), hematite (Fe_2O_3) and goethite [$\text{FeO}(\text{OH})$] mainly responsible for the red and brown colors of the deposits, rutile and anatase (TiO_2) [6]. The chemical composition and mineralogy of CACs depend on the process and composition of the raw materials and has been recently reviewed by Pöllmann [7]. Fig. 2 gives typical chemical composition and mineralogy of the various grades of CACs. The monocalciumaluminate (CA) is the most important phase in the CACs. The higher alumina grades, mainly used for refractory applications, have a low amount of iron and silica and may contain CA_2 (grossite) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) necessary against expansion during firing. The main phases in addition to CA of CACs with low alumina grade (about 40 to 60 wt % Al_2O_3) usually used for building applications are C_4AF (brownmillerite), C_{12}A_7 (mayenite), C_2S (belite), C_2AS (gehlenite) and iron oxides in both the ferric Fe_2O_3 or ferrous FeO forms.

1. Hydration of the CA, CA_2 and C_{12}A_7 phases

Calcium aluminate phases present in different grades of calcium aluminate cements are CA, CA_2 and C_{12}A_7 . The system C-A-H has been extensively studied over a wide range of temperatures (see the review in [8]). The dissolution of these phases in water is thought of as being congruent and gives a solution containing calcium ions Ca^{2+} and aluminate ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. The main difficulties in the investigation of the system were the presence of metastable compounds, the presence of impurities, the carbonation during storage and sample preparation that influence the values of solubility product.

При использовании бокситов и известняка в качестве сырьевых материалов для производства ГЦ получают материалы с высоким содержанием глинозёма по сравнению с портландцементом и дополнительными вяжущими материалами (рис. 1). Бокситовые руды в основном состоят из гидроксида алюминия, гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, бёмита $\text{AlO}(\text{OH})$ и диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$, имеющего плотно упакованную структуру. Примесями в бокситовых рудах являются глинистые минералы (алюмосиликаты, преимущественно каолиновой группы, а также иллиты и хлориты), кварц (SiO_2), гематит (Fe_2O_3) и гетит [$\text{FeO}(\text{OH})$], которые придают исходному сырью красные и коричневые оттенки, рутил и анатаз (TiO_2) [6]. Химический и минералогический состав ГЦ зависит от способа обработки и состава сырья (этот вопрос был недавно рассмотрен Пёлльманном) [7]. На рис. 2 представлен химический и минералогический состав различных типов ГЦ. Моноалюминат кальция (CA) является важнейшей фазой глинозёмистых цементов. Более высокоглинозёмистые типы, в основном используемые для производства огнеупоров, содержат меньшее количество железа и кремнезёма и могут содержать CA_2 (гроссит) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), которые предотвращают расширение при обжиге. В ГЦ с низким содержанием глинозёма (около 40–60 масс. % Al_2O_3), которые применяются в строительстве, основными фазами являются C_4AF (браунмиллерит), C_{12}A_7 (майенит), C_2S (белит), C_2AS (геленит) и оксиды железа в формах оксида железа (III) Fe_2O_3 или оксида железа (II) FeO .

1. Гидратация фаз CA, CA_2 и C_{12}A_7

В минералогическом составе ГЦ присутствуют такие алюминатные фазы кальция, как CA, CA_2 и C_{12}A_7 . Система C-A-H была тщательно изучена в широком диапазоне температур (см. обзор в [8]). Растворение этих фаз в воде считается конгруэнтным, в результате чего образуется водный раствор, содержащий ионы кальция Ca^{2+} и ионы алюмината $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Сложность исследования системы заключалась в наличии метастабильных компонентов, модифицирующих добавок, карбонизации в процессе хранения и подготовки образцов, что влияло на растворимость.

Чтобы представить процесс гидратации в течение первых часов твердения, следует отметить на диаграмме растворимости водных растворов CaO и Al_2O_3 для прогнозирования формирования возможных гидратов [9]. Например, на рис. 3 показаны кривые растворимости C_2AH_8 , CAH_{10} и AH_3 при температуре 20°C с использованием термодинамических данных, полученных из баз PSI-GEMS [10] и Cemdata 14.01 [11]. Красная кривая соответствует максимальному пересыщению C_2AH_8 , рассчитанного по формуле, предложенной Дамидо и соавт. [12], показывает отношение значения пересыщения к произведению растворимости и концентрации алюмината. Чем ближе водный раствор находится к кривой максимального пересыщения, тем быстрее выпадает осадок. Например, при гидратации CA, конгруэнтное растворение (пунктирная линия $\text{C/A} = 1$)

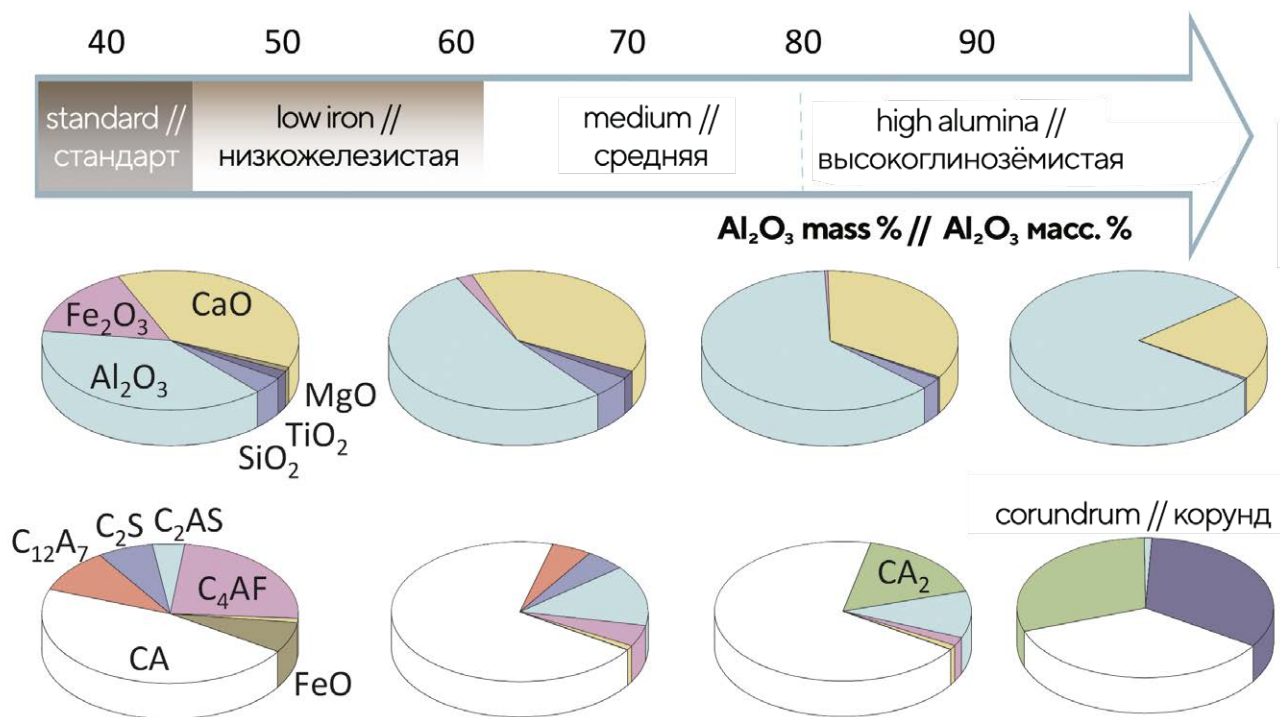


Fig. 2. Chemical composition and mineralogy of calcium aluminate cements
Рис. 2. Химический и минералогический состав глинозёмистого цемента

A useful way to represent the hydration path during the first hours of hydration is to plot the CaO and Al₂O₃ liquid compositions on the solubility diagram to predict which hydrates may be formed [9]. As an example, the Fig. 3 shows the solubility curves of C₂AH₈, CAH₁₀ and AH₃ at T = 20 °C using the thermodynamic data from the PSI-GEMS [10] and Cemdata 14.01 databases [11]. The red dash curve is the maximum supersaturation curve of C₂AH₈ calculated according to the equation proposed by Damidot et al. [12] relating the supersaturation value to the solubility product and aluminate concentration. The closer the liquid composition to the maximum supersaturation curve, the faster the precipitation is. For example, in the case of CA hydration, the congruent dissolution (dash line C/A = 1) leads to composition that never reached the supersaturation curve leading to long induction period and a competition between CAH₁₀, amorphous AH₃ and C₂AH₈ precipitation (C₂AH₈ will dehydrate to C₂AH_{7.5} within a few hours [13]). This induction period can be reduced by increasing the C/A ratio of the solution for instance, by adding limewater [9] or by the presence of C₁₂A₇ in the cement. In this case, the Ca concentration increases, or remains nearly constant if the solution is saturated with lime, and the concentration of Al in the solution decreases, resulting in an increase of C/A ratio and a reduction or removal of the induction period.

As suggested by Fryda et al. in Fig. 4 [14], the dissolution of phases with C/A < 2 as C₁₂A₇ leads to a hydration path that will quickly cross curve allowing immediate crystallization of C₂AH₈. However, the amount of precipitate C₂AH₈ is low and the concentrations of the solution decrease until it reaches the solubility curve

приведет к образованию раствора, который никогда не достигнет кривой максимального пересыщения, с увеличенными сроками схватывания и конкуренции между CAH₁₀, аморфным AH₃ и выделенным C₂AH₈ (C₂AH₈ дегидратирует в C₂AH_{7.5} в течение нескольких часов [13]). Сроки схватывания могут быть сокращены, например, путём увеличения соотношения C/A в растворе, путём введения известкового молока [9] или в результате наличия в цементе C₁₂A₇. В таком случае концентрация кальция (Ca) увеличится (или останется почти неизменной, если раствор насыщен известью), а концентрация алюминия (Al) в растворе уменьшится, что приведет к росту соотношения C/A и сокращению сроков схватывания.

Фрида и соавт. предположили (см. рис. 4 [14]), что растворение фаз при C/A < 2 в виде C₁₂A₇ приведет к быстрому пересечению кривой гидратации с кривой пересыщения и, соответственно, к немедленной кристаллизации C₂AH₈. Однако количество выпавшего в осадок C₂AH₈ небольшое, и концентрации раствора уменьшаются до тех пор, пока не будет достигнута кривая насыщения C₂AH₈. В этой точке образование осадка прекратится, и концентрации снова увеличатся в результате растворения C₁₂A₇ до выпадения в осадок C₂AH₈. Как только будет достигнут предел насыщения C₁₂A₇, не останется движущих сил для растворения безводной фазы, и гидратация продолжится путём выпадения в осадок CAH₁₀ или AH₃. Растворение фаз, где C/A > 2, в виде C₃A, не позволяет концентрации раствора достигнуть уровня верхней части кривой насыщения C₂AH₈ (рис. 4). В этом случае C₂AH₈ (а также некоторое количество C₄AH₁₉ [15]) может непрерывно выпадать в осадок.

of C_2AH_8 . At this point precipitation will stop and the concentrations will increase again by dissolution of $C_{12}A_7$ until the precipitation of C_2AH_8 . Once the $C_{12}A_7$ saturation is reached, there will be no more driving force for dissolution of the anhydrous phase and the hydration will continue by the precipitation of CAH_{10} or AH_3 . The dissolution of phases with $C/A > 2$, as C_3A , does not allow the concentrations of the solution to reach the upper part of C_2AH_8 solubility curve (Fig. 4). In this case, C_2AH_8 can continuously precipitate (and possibly some C_4AH_{19} [15]).

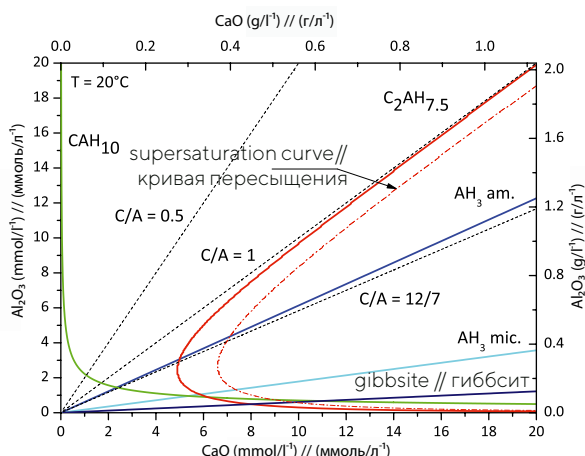


Fig. 3. C-A-H solubility diagram at $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ as a function of the C/A ratio in the unhydrated CAC. Thermodynamic data were taken from the PSI-GEMS and CEMDATA 14.01 databases. Supersaturation curve of C_2AH_8 is calculated according to the equation proposed in [12]

Рис. 3. Диаграмма растворимости С-А-Н при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ как функция соотношения С/А в негидратированном ГЦ. Термодинамические данные были взяты из баз PSI-GEMS и CEMDATA 14.01. Кривая пересыщения C_2AH_8 рассчитана по формуле, предложенной в [12]

These examples show that the induction period can be reduced by increasing the C/A ratio of the solution. Such increase can also be done by adding lithium salt that will lower the Al^{3+} content in the solution by precipitation of a lithium aluminum hydroxide hydrate [16]. The induction period can also be suppressed by adding NaOH in the solution. The addition of NaOH will not change the calcium and aluminate concentrations in the solution, but will modify the equation of charge neutrality leading to a shift of the upper branch of the equilibrium and supersaturation curves of C_2AH_8 towards lower Ca^{2+} concentrations [12]. Similarly, the retarding effect of some dispersants as citric acid may be explained by the complexation of Ca^{2+} by citrate ions lowering the C/A ratio of the solution [17]. This effect is also observed for other dispersant containing carboxylate ions as tartaric acid [16]. However, we cannot rule out the possibility that the retardation effect is due to the formation of a protective layer due to the sorption of citrate ions onto the surface of anhydrous grains that retards their dissolution [18]. A summary of typical accelerating and retarding agents for CAC can be found in [7]. It is also worth repeating here that these effects are strongly dependent on temperature and concentration.

According to Fig. 3, the hydration kinetic of CA_2 is expected to be slow (dash line $C/A = 0.5$) and leads to the

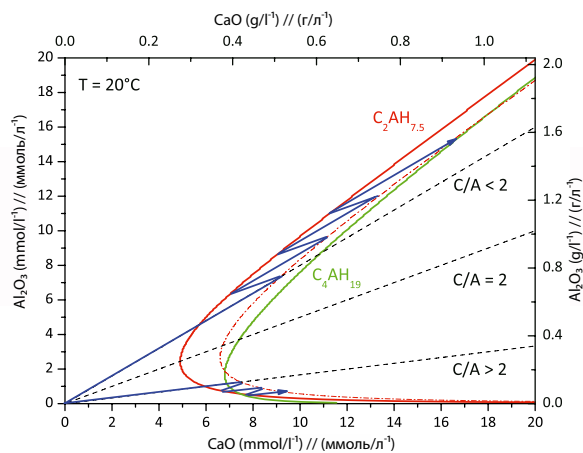


Fig. 4. Diagram explaining the variation of the composition of the solution with time in the case of the dissolution of a phase with $C/A < 2$ (for example $C_{12}A_7$) and of a phase with $C/A > 2$ (for example C_3A), adapted from [14].

Рис. 4. Диаграмма, поясняющая изменение состава водного раствора во времени, в случае растворения фазы, где $C/A < 2$ (например, $C_{12}A_7$) и фазы, где $C/A > 2$ (например, C_3A), на основе [14]

Эти примеры показывают, что время схватывания может быть сокращено путём увеличения соотношения С/А в растворе. Такое же сокращение также можно получить, введением добавки литиевой соли, которая снижает содержание в растворе Al^{3+} в результате выпадения в осадок литий-алюминий гидроксид гидрата [16]. Сократить сроки схватывания также можно, при введении в раствор NaOH. Добавление NaOH не влияет на концентрации кальция и алюминия, но изменит соотношение нейтральности зарядов, что приведёт к смещению верхней линии равновесия и кривых пересыщения C_2AH_8 к более низким концентрациям Ca^{2+} [12]. Аналогично, замедляющий эффект некоторых диспергаторов типа лимонной кислоты может быть объяснён связыванием Ca^{2+} ионами цитрата, снижающим соотношение С/А в растворе [17]. Такой эффект наблюдается и для других диспергаторов, содержащих карбоксилат-ионы, например, для винной кислоты [16]. Тем не менее мы не можем исключить вероятности, что замедляющий эффект вызван формированием защитного слоя в результате сорбции ионов цитрата на поверхности обезвоженных кристаллов, что и приводит к снижению скорости их растворения [18]. Перечень типичных катализаторов и замедлителей ГЦ можно найти в источнике [7]. Стоит также повторить, что данные эффекты в значительной степени зависят от температуры и концентрации.

Согласно рис. 3, ожидается, что скорость гидратации CA_2 будет низкой (пунктирная линия $C/A = 0.5$) и приведёт к образованию кристаллического AH_3 . Однако результаты анализов противоречивы, так как сроки схватывания [13, 19, 20] могут измениться в связи с образованием чистого CA_2 . Хотя диаграмма растворимости и позволяет сделать некоторые выводы, такие параметры, как тепловая обработка, площадь поверхности, кристаллическое состояние, наличие модифицирующих добавок также оказывают влияние на процесс гидратации. Хюллер и соавт. [21]

formation of crystalline AH_3 . However, experimental data are contradictory with regards to the induction period [13, 19, 20] may be by the difficulty in obtaining pure CA_2 . Although solubility diagram is helpful to understand, other parameters as thermal treatment, surface area, crystallinity, presence of impurities have an impact on the hydration. Hueller et al. [21], for example, show that the crystallinity and surface area of CA_2 strongly influence the kinetics of hydration and may lead to a complete hydration of CA_2 with the formation of C_2AH_8 and AH_3 within 24 hours. This is related to the early formation of large amounts of AH_3 in the CA_2 paste possibly related to the amount of X-ray amorphous CA_2 .

2. The conversion reaction in calcium aluminate cements

The phase assemblage obtained from hydration of calcium aluminate cement at different C/A ratio can be modelled using the Gibbs free energy minimization software GEMS [23–25]. To model the phase assemblage at early age, the formation of C_3AH_6 , not experimentally observed, was suppressed in the calculation and we assume AH_3 as amorphous (Fig. 5a). However, CAH_{10} , C_2AH_8 and C_4AH_{19} will convert to the more stable phases C_3AH_6 and AH_3 as microcrystalline or as gibbsite (Fig. 5b). Since these phases have very different densities, the conversion is often accompanied by an increase of porosity and reduction in strength especially at high water to cement ratio. In case of misuse of calcium aluminate cement, failures of buildings may arise but rarely due solely to conversion [26]. At low water to cement ratio, the release of water from the metastable hydrates can continue to hydrate residual anhydrous clinker to reduce the porosity increase [27].

Various ways have been proposed in the literature to reduce the increase of porosity. The presence of silica, either from impurities in the raw materials (gehlenite and belite) or from supplementary cementitious material additions such as blast furnace slag, fly ash, silica fume or metakaolin leads to the precipitation of strätlingite C_2ASH_8 and siliceous hydrogarnet ([22], Fig. 5c). The porosity increase is calculated to be reduced in the presence of reacted SiO_2 , as SiO_2 stabilizes strätlingite instead of CAH_{10} and C_3AH_6 (Fig. 5d). As shown by Lothenbach [22], the thermodynamic calculations indicate that higher SiO_2 replacement levels could even prevent the conversion process completely.

Another interesting approach is the use of high soluble salt in order to promote the precipitation of different phases. The addition of sodium phosphates seems to prevent the precipitation of conventional hydration phases by the formation of a C-A-P-H gel [28]. Falzone et al. [29] used calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, already used in construction as a corrosion inhibition agent and as an accelerating admixture, to form $\text{NO}_3\text{-AFm}$ phase at the expense of C_3AH_6 across the 5–55 °C range of temperature.

показали, что кристаллическое состояние и площадь поверхности CA_2 оказывают значительное влияние на кинетику гидратации и могут привести к полной гидратации CA_2 с образованием C_2AH_8 и AH_3 в течение 24 часов. Это связано с ранним образованием большого количества AH_3 в массе CA_2 , что, возможно, связано с количеством рентгеноаморфного CA_2 .

2. Реакция конверсии в глиноземистом цементе

Фазовый состав, образующийся при гидратации ГЦ с разными соотношениями C/A, может быть смоделирован с помощью программного обеспечения методом минимизации свободной энергии Гиббса GEMS [23–25]. Для моделирования фазового состава на ранних этапах твердения соединение C_3AH_6 не наблюдалось экспериментально и было исключено для расчетов, и мы полагаем, что AH_3 имеет аморфную структуру (рис. 5а). Тем не менее CAH_{10} , C_2AH_8 и C_4AH_{19} переходят в более стабильную фазу C_3AH_6 и AH_3 в микрокристаллическом виде или в виде гиббсита (рис. 5б). Поскольку у этих фаз разная плотность, конверсия часто сопровождается повышением пористости и снижением прочности, особенно при высоком водоцементном отношении. В случае неправильного использования глиноземистого цемента может произойти разрушение конструкции, но это редко случается исключительно по причине конверсии [26]. При низком соотношении воды и цемента высвобождение воды из метастабильных гидратов может привести к гидратации остаточных безводных клинкеров и сократить рост пористости [27].

В литературе было предложено несколько способов снижения пористости. Присутствие кремнезёма, находящегося в сырье (геленит и белит) или в дополнительных вяжущих материалах, таких как доменный шлак, зола-уноса, кварцевая пыль или метакраин, приводит к выпадению в осадок гидрогеленита C_2ASH_8 и кремниевого гидрограната ([22], рис. 5с). Считается, что рост пористости может быть снижен в присутствии вступившего в реакцию SiO_2 , так как SiO_2 стабилизирует гидрогеленит вместо CAH_{10} и C_3AH_6 (рис. 5д). Согласно Лотенбаху [22], термодинамические расчёты указывают, что более высокий уровень замещения SiO_2 может полностью остановить процесс конверсии.

Другой интересный подход заключается в введении быстрорастворимой соли для ускорения выделения различных фаз. Существует предположение, что введение фосфорнокислого натрия препятствует выделению типичных гидратационных фаз путём образования геля C-A-P-H [28]. Фальцоне и соавт. [29] использовали нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, который применяется в строительстве в качестве ингибитора коррозии и добавки-ускорителя, для образования фазы $\text{NO}_3\text{-AFm}$ за счёт C_3AH_6 в диапазоне температур 5–55 °C. Несмотря на быструю растворимость, введение добавки Na_2CO_3 не позволило ускорить

Despite its high solubility the Na_2CO_3 fails to promote the monocarbonate phase formation $\text{CO}_2\text{-AFm}$. In this case, the formation of other carbonate bearing phases (gaylussite and thenardite) that compete for CO_3^{2-} ions suppress carboaluminate formation [30]. Other approach as early carbonation curing appears encouraging to reduce the porosity increase by the precipitation of stable phases and calcium carbonates [31]. This influence of other constituents on the conversion process has been also recently observed in concrete according to the nature of the aggregates (limestone or siliceous aggregates) [32].

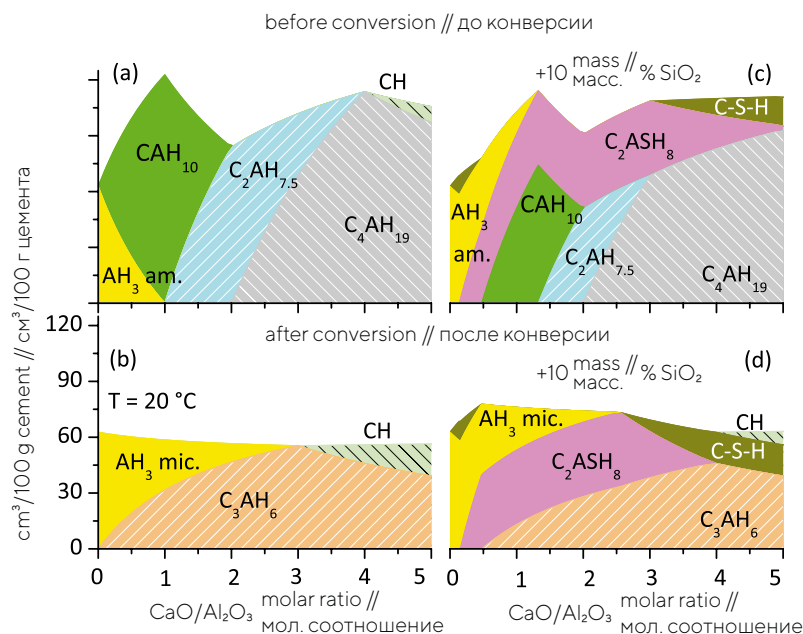
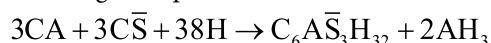


Fig. 5. Thermodynamic phase assemblage modelling of the hydration of cement with excess water as a function of C/A molar ratio at 20 °C before (a) and after conversion (b) and in the case of CA blended with 10 mass % of SiO_2 before (c) and after conversion (d), adapted from [22]. Volume expressed as $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ unhydrated blended cement

Рис. 5. Термодинамическое моделирование фазового состава при гидратации цемента в условиях избытка воды в виде функции молярной доли C/A при температуре 20 °C до (a) и после конверсии (b) и в случае смешивания CA с 10 масс. % SiO_2 до (c) и после конверсии (d), на основе [22]. Объем выражен в $\text{см}^3/100 \text{ г}$ негидратированной цементной смеси

3. Reactions of aluminate cements with calcium sulphate

CACs can be used in combination with different calcium sulphate sources as binder of self-levelling mortars for under- and overlays or screeds. This type of binder together with special admixtures makes a fast drying and a rapid strength development possible, as well as shrinkage compensation of the cured mortar [5].



The rapid strength development and expansive behaviour are related to the formation of ettringite according to the following equation:

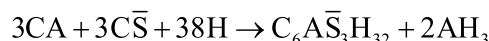
The sulphate necessary for ettringite formation is provided by blending CAC with calcium sulphates. As previously reported in the literature (see [35] and

образование монокарбонатной фазы $\text{CO}_2\text{-AFm}$. В этом случае выделение других карбонатных фаз (натрокальцит и тенардит), борющихся за ионы CO_3^{2-} , подавляет образование карбоалюмината [30]. Такой подход, как ранняя карбонизация может содействовать снижению пористости в результате выделения стабильных фаз и карбонатов кальция [31]. Такое влияние прочих компонентов на процесс конверсии было также недавно обнаружено в бетоне, и оно обусловлено влиянием заполнителей (известняковые или кварцевые пески) [32].

3. Реакции алюминатных цементов с сульфатом кальция

Глиноземистый цемент может использоваться совместно с различными материалами на основе сульфата кальция, например, в качестве вяжущего в самовыравнивающихся растворных смесях для основания и верхнего покрытия полов (самовыравнивающиеся сухие смеси для стяжек). Такое вяжущее в сочетании со специальными добавками способствует быстрому схватыванию и быстрому набору прочности, а также компенсации усадки затвердевшего раствора [5]. Быстрый набор прочности и тенденция к расширению связаны с образованием этtringита, согласно следующему уравнению реакции:

Сульфат, необходимый для образования этtringита, получается в результате смешивания ГЦ с сульфатами кальция. Как ранее сообщалось в лите-



ратуре (см. [35] и ссылки), фазовый состав меняется в зависимости от соотношения CA и сульфата, как показано на рис. 6. Так как этtringит является водной фазой, то количество воды, необходимой для полной гидратации, значительно выше, чем для портландцемента. Наибольшая водопотребность в системе CA и сульфата кальция соответствует максимальному содержанию этtringита. На нее приходится 0,46 относительной доли сульфата кальция, а для полной гидратации необходимо водотвердое (В/Т) отношение = 0,78. На рис. 6 В/Т отношение = 0,80, что гарантирует избыток воды в системе (минимальное В/Т отношение, необходимое для полной гидратации CA, указано на оси справа). Однако материалы, используемые для ремонта или стяжки полов, имеют слишком низкое отношение В/Т, чтобы достичь высокой ранней прочности и, скорее всего, содержат достаточное количество негидратированного вяжущего [34]. Расширение обычно связано с наличием этtringита, а точнее с пересыщением пористого раствора за счёт этtringита, распределения и удержания кристаллов в порах [35]. Согласно Биззоzero и соавт. [35], такое расширение становится неустойчивым, если массовая доля сульфата кальция приблизительно выше 0,41. На начальных стадиях фазовый состав и состав порового раствора в значительной степени зависят от реактивности сульфата кальция, связанной с их минералогическим составом (гипс, полугидрат или ангидрит) [36]. Стоит отметить, что были сделаны

references therein), the phase assemblage changes with the CA to sulphate ratio as depicted in Fig. 6. Since ettringite is a water rich phase, the water demand for complete hydration is considerably higher than for Portland cement. The highest water demand in the CA with calcium sulphate system corresponds to the maximum of ettringite formation. It corresponds to a calcium sulphate fraction of 0.46 and a water to binder ratio of 0.78 is needed for a complete hydration. In Fig. 6, the water to binder ratio (w/b) of 0.80 is used to ensure excess of water in the system (the minimum of w/b required for a complete hydration of CA is indicated in the right axis). However, materials used for repair or flooring screeds have a low water to binder ratio to achieve high early strengths and are likely to retain much unhydrated binder [34]. Expansion is usually related with the presence of ettringite, more precisely to the supersaturation of the pore solution with respect to ettringite, the distribution and confinement of the crystals into the pores [35]. According to Bizzozero et al. [35], this expansion becomes unstable above a calcium sulphate mass fraction of about 0.41. At early age, the phase assemblage and pore solution composition are strongly dependant on the reactivity of calcium sulphate related to their mineralogy (gypsum, hemihydrate or anhydrite) [36]. It is worth noting that some attempts are done to model the hydration kinetics in such system taking into account the reactive surface of both anhydrous and hydrate phases although calibration based on experimental data is needed [37].

The binder is usually used with admixtures in order to make a fast drying and a rapid strength development possible, as well as shrinkage compensation of the cured mortar. Little indications about the influence of admixtures or temperature have been reported for the calcium sulphate — calcium aluminate systems although their presence can strongly influence the hydration process. The morphology of ettringite crystals for example is an important factor influencing properties like permeability and the presence of chemical admixtures is known to modify the ettringite morphology [38]. Also the addition of calcium hydroxide in the system is not yet fully understood. With small addition of lime, CaO, the formation of ettringite is accelerated; at later ages the ettringite content is similar as in the case without lime. In contrast, an excess of lime retards the reaction (i.e. the formation of ettringite). Different hypothesis have been proposed to explain this effect: it has been attributed to the blocking effect of the ettringite seeds by adsorption on their surface of Ca preventing growth, a formation of a layer around grains which slow down their dissolution or adsorption of Ca^{2+} ions which block dissolution sites of CA [39]. As shown by Goetz-Neunhoeffer [40], the acceleration effect of Li_2CO_3 may be explained by the precipitation of lithium aluminate hydrate LA_2H_{10} that stimulates the ettringite formation whereas the retarding effect of the tartaric acid used as dispersant may be due to the formation of a calcium tartrate gel at the surface of sulphates.

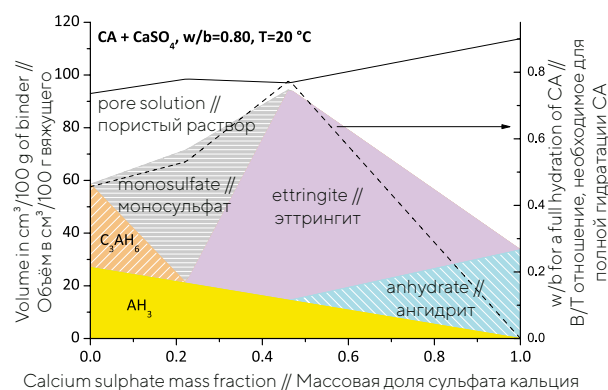


Fig. 6. Thermodynamic phase assemblage modelling of the hydration of CA blended with calcium sulphate as a function of calcium sulphate mass fraction in the unhydrated blended cement at $w/b = 0.80$. Volume expressed as $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ unhydrated blended cement (left-hand side). Minimum w/b ratio required for complete hydration of CA is shown on the right-hand axis, adapted from [33]

Рис. 6. Термодинамическое моделирование фазового состава гидратации СА, с добавкой сульфата кальция, в виде функции массовой доли сульфата кальция в негидратированной цементной вяжущего при W/T отношении = 0,80. Объём выражен в $\text{см}^3/100 \text{ г}$ негидратированной цементной смеси (слева). Минимальное W/B отношение, необходимое для полной гидратации СА, указано на оси справа, на основе [33]

попытки смоделировать кинетику гидратации в такой системе, с учетом реактивных поверхностей безводной и водной фаз, при этом необходимо провести калибровку на основании результатов анализа [37].

Вяжущее обычно используется с добавками для ускорения схватывания и быстрого набора прочности, а также компенсации усадки затвердевшего раствора. Приводится мало информации о влиянии добавок или температуры на системы сульфат кальция — алюминат кальция, хотя их присутствие может значительно повлиять на процесс гидратации. Структура кристаллов этtringита, например, является важным фактором, влияющим на такие свойства, как проницаемость, также известно, что наличие химических добавок меняет структуру этtringита [38]. При этом увеличение содержания гидроксида кальция в системе еще не до конца изучено. При добавлении небольшого количества извести (CaO), ускоряется процесс образования этtringита; на более поздних стадиях содержание этtringита становится таким же, как если бы известь не добавляли. И наоборот, избыток извести замедляет реакцию (т.е. образование этtringита). Для объяснения этого эффекта предлагались различные гипотезы: его связывали с блокирующим эффектом кристаллов этtringита, абсорбирующими на своей поверхности кальций (Ca), который препятствует росту, с образованием плёнки вокруг кристаллов, замедляющей их растворение, или с абсорбцией ионов Ca^{2+} , которые блокируют растворение узлов СА [39]. Как показал Гётц-Нойнхоффер [40], эффект ускорения при введении добавки Li_2CO_3 может быть объяснён выпадением в осадок алюмогидрата лития LA_2H_{10} , что стимулирует образование этtringита, тогда как эффект замедления при введении добавки винной кислоты, используемой в качестве диспергатора, может быть обусловлен образованием геля виннокислого кальция на поверхности сульфатов.

Conclusions

This short article presents a short overview of the phase assemblage in the CaO-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃-SO₃ systems at ambient temperature and the effect of some admixtures. Although we have not the space here to develop other systems, it is important to address the importance of the ternary systems OPC-CA-calcium sulphate widely used in building constructions [27].

References // Литература

1. *Scrivener, K.L., Capras, A.* Calcium Aluminate Cements // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 1998.
2. *Crammond, N.J.* Long-term performance of high alumina cements in sulphate-bearing environments // *Calcium Aluminate Cements*, 1990.
3. *Goyns, A.M, Alexander, M.G.* Performance of various concretes in the Virginia experimental sewer over 20 years // *Calcium Aluminates*, 2014.
4. *Banfill, P.F.G.* 10 year exposure of ciment fondu mortars in marine environment // *Calcium Aluminates*, 2014.
5. *Lutz, H., Bayer, R.* Dry Mortars // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2010.
6. *Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T.* Bauxite // *Industrial Minerals & Rocks*, 2006.
7. *Pöllmann, H.* Calcium Aluminate Cements-Raw Materials, Differences, Hydration and Properties // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2012. Vol. 74. P. 1–82.
8. *Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F.* Stability in the system CaO–Al₂O₃–H₂O // *Cement and Concrete Research*. 2012. Vol. 42. P. 1621–1634.
9. *Barret, P., Bertrandie, D.* Minimum instability curve in a metastable solution of CA // *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1980.
10. *Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T.* Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 // *Universal Publishers*, Parkland, FL, USA, 2002.
11. CEMDATA 14.01 // <https://www.empa.ch/web/s308/cemdata> (accessed 02/08/2018).
12. *Damidot, D., Barret, P.* Calculation of the maximum supersaturation curve of C₂AH₈ in the CaO-Al₂O₃-H₂O system at 20 °C // *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1997.
13. *Goetz-Neunhoeffer, F., Klaus, S.R., Neubauer, J.* Kinetics of CA and CA₂ dissolution determined by QXRD

Заключение

В статье представлен краткий обзор фазового состава систем CaO-Al₂O₃ и CaO-Al₂O₃-SO₃ при нормальной температуре окружающей среды, а также влияния на него химических добавок. Несмотря на то, что в данной статье не было возможности рассмотреть другие системы, важно указать значимость трехкомпонентных систем портландцемент — моноалюминат кальция (CA) — сульфат кальция, широко используемых в строительной практике [27].

and corresponding enthalpies of reactions // *Calcium Aluminates*, 2014.

14. *Fryda, H., Estival, J., Berger, S., Bordet, F., Andreani, P.A., Martinet, A., Brigandat, P.* Ultra-fast hydration opening new application fields: a comparison of different calcium aluminate technologies // *Calcium Aluminates*, 2014.

15. *Jupe A.C., Turrillas, X., Barnes, P., Colston, S.L., Hall, C., Häusermann, D., Hanfland, M.* Fast in situ x-ray diffraction studies of chemical reactions: A synchrotron view of the hydration of tricalcium aluminate // *Physical Review B*. 1996. Vol. 53. P. R14 697–700.

16. *Goetz-Neunhoeffer, F.* Kinetics of the hydration of calcium aluminate cement with additives // *ZKG International*. 2005. Vol. 58. P. 66–72.

17. *Oliveira, J.R., Ortega, F.S., Pandolfelli, V.C.* Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives // *Ceramics International*. 2009. Vol. 35. P. 1545–1552.

18. *Rodger, S.A., Double, D.D.* The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the Presence of Accelerating and Retarding Admixtures // *Cement and Concrete Research*. 1984. Vol. 14. P. 73–82.

19. *Singh, B., Majumdar, A.J.* The Hydration of Calcium Dialuminate and its Mixtures Containing Slag // *Cement and Concrete Research*. 1992. Vol. 22. P. 1019–1026.

20. *Hueller, F., Naber, C., Neubauer, J., Goetz-Neunhoeffer, F.* Impact of initial CA dissolution on the hydration mechanism of CAC // *Cement and Concrete Research*. 2018. in press. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.06.004.

21. *Hueller, F., Ectors, D., Neubauer, J., Goetz-Neunhoeffer, F.* Influence of crystallinity and surface area on the hydration kinetics of CA₂ // *Cement and Concrete Research*. 2016. Vol. 89. P. 136–144.

22. *Lothenbach, B.* Thermodynamic Modelling of Effect of Time and Silica on the Conversion Process // *Calcium Aluminates*, 2014.

23. GEMS (GEM Software) v. 3// <http://gems.web.psi.ch/> (accessed 02/08/2018).
24. Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K.V., Berner, U. GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes // *Computational Geosciences*. 2013. Vol. 17. P. 1–24.
25. Wagner, T., Kulik, D.A., Hingerl, F.F., Dmytrieva, S.V. GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models // *Canadian Mineralogist*. 2012. Vol. 50. P. 1173–1195.
26. Midgley, H.G. High Alumina Cement in Construction — A Future Based on Experience // *Calcium Aluminate Cements*, 1990.
27. Scrivener, K. *Calcium Aluminate Cements* // *Advanced Concrete Technology*, 2003.
28. Chavda, M.A., Kinoshita, H., Provis, J.L. Phosphate modification of calcium aluminate cement to enhance stability for immobilization of metallic wastes // *Advances in Applied Ceramics*. 2014. Vol. 113. P. 453–459.
29. Falzone, G., Balonis, M., Sant, G. X-AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 72. P. 54–68.
30. Puerta-Falla, G., Balonis, M., Le Saout, G., Kumar, A., Rivera, M., Falzone, G., Neithalath, N., Sant, G. The influence of slightly and highly soluble carbonate salts on phase relations in hydrated calcium aluminate cements // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. P. 6062–6074.
31. Park, S.M., Jang, J.G., Son, H.M., Lee, H.K. Stable conversion of metastable hydrates in calcium cement by early carbonation curing // *Journal of CO₂ Utilization*. 2017. Vol. 21. P. 224–226.
32. Adams, M.P., Ideker, J.H. Influence of aggregate type on conversion and strength in calcium aluminate cement concrete // *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 100. P. 284–296.
33. Le Saout, G., Lothenbach, B., Taquet, P., Fryda, H., Winnefeld, F. Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite // *Advances in Cement Research*. 2018. Vol. 30. P. 24–36.
34. Glasser, F.P., Zhang, L., Zhou, Q. Reactions of aluminate cements with calcium sulphates // *Calcium Aluminate Cements*, 2001.
35. Bizzozero, J., Gosselin, C., Scrivener, K.L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate // *Cement and Concrete Research*. 2014. Vol. 56. P. 190–202.
36. Bayoux, J.P., Testud, M., Espinosa, B. Thermodynamic approach to understand the CaO-Al₂O₃-SO₃ system // *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1992.
37. Georjin, J.F., Prud'homme, E. Hydration modelling of an ettringite-based binder // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 76. P. 51–61.
38. Cody, A.M., Lee H., Cody R.D., Spry P.G. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [Ca₃Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O // *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. P. 869–881.
39. Bayoux, J.P., Bonin, A., Marcdargent, S., Verschaeve, M. Study of the hydration properties of aluminous cement and calcium sulphate mixes // *Calcium Aluminate Cements*, 1990.
40. Goetz-Neunhoeffler, F. The function of Li carbonate and tartaric acid in the hydration of mixtures of calcium aluminate cement (CAC) with calcium sulfate hemihydrate // *Cement International*. 2007. Vol. 5. P. 90–101.