

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и З. С. КОСЫРЕВА

**СУЛЬФОАЛЮМИНАТ КАК ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ФАКТОР
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РАСШИРЯЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА**

Продукт гидратации портланд-цемента — гидроалюминат — при взаимодействии с сульфатом кальция, при соответствующих физико-химических условиях, образует гидросульфоалюминат кальция. Последний в процессе кристаллизации в той или другой степени разбухает, что может вызывать внутренние напряжения в теле затвердевшего цемента и даже его разрушение.

Разбухание сульфоалюмината наблюдается только в тех случаях, когда имеется концентрация окиси кальция в жидкой фазе. При низком содержании окиси кальция (ниже 0,4 г/л) алюминаты кальция переходят в раствор в небольшом количестве, в результате чего сульфоалюмината кальция образуется мало, и прочность цемента не нарушается. При высоком содержании в растворе окиси кальция (выше 1,08 г/л) алюминаты кальция не растворяются, и цемент обладает свойством разбухания вследствие образования сульфоалюмината кальция при реакции твердых алюминатов кальция с растворенными окисью кальция и гипсом (1).

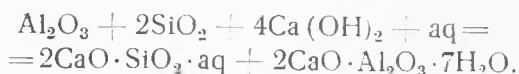
Шлаковые цементы (например, бесклинкерный цемент и АГ-цемент), при условии концентрации окиси кальция в растворе не более 1,08 г/л, при введении сульфата кальция нормально затвердевают (2). Это объясняется тем, что скорость связывания окиси кальция при образовании сульфоалюмината и гидросиликата кальция превышает скорость растворения окиси кальция, и тогда концентрация окиси кальция в растворе быстро снижается и алюминаты кальция растворяясь образуют сульфоалюминат без разбухания. Образование сульфоалюмината в этом случае заканчивается довольно быстро, чем и завершается начальный период твердения цемента. Далее, вследствие интенсивного извлечения алюминатов кальция, поверхность частичек цемента подвергается значительной коррозии, обуславливая тем самым сильное развитие реакции образования гидросиликатов кальция, определяющих последующий рост прочности цемента в течение длительного периода времени.

Дальнейшее образование сульфоалюмината кальция до полного использования алюмината кальция шлакового цемента возможно в том случае, когда цемент твердеет в сульфатных водах. Разбухания цемента и его разрушения при этом не происходит, так как концентрация окиси кальция при шлаковом цементе невысока.

Явление расширения в процессе кристаллизации образующегося в портланд-цементе гидросульфоалюмината кальция мы использовали как положительный фактор при получении расширяющегося цемента (3).

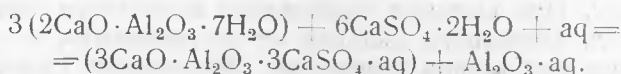
К тесной смеси активированного каолина (температура прокаливания около 800°), портланд-цемента и извести (или только извести) в

определенной пропорции добавлялась вода. Активные кремнезем и глинозем каолина реагируют при этом с гидратом окиси кальция с образованием гидрокальциевого силиката и гидрокальциевого алюмината по реакции:



Затвердевшие продукты реакции, в целях углубления процесса гидратации, погружались в воду на срок до 10 дней, после чего масса высушивалась при 120° и подвергалась измельчению с определенным количеством гипса. Продукт измельчения, состоящий в основном из двухкальциевого гидросиликата и двухкальциевого гидроалюмината и гипса, и является расширяющимся компонентом. Затвердевший обычный портландский или глиноземистый цементы претерпевают усадку, что объясняется высушиванием коллоидообразных продуктов гидратации цемента. Величина усадочных явлений зависит от состава цемента и нередко сопровождается образованием микротрещин в затвердевшем бетоне. Добавка к цементу от 5 до 15% расширяющегося компонента вызывает расширение цемента при его твердении во влажных условиях. Предел прочности расширяющегося цемента при сжатии только в первые сроки твердения несколько ниже обычного портланд-цемента.

Явление расширения цемента в данном случае объясняется тем, что двухкальциевый гидроалюминат при взаимодействии с гипсом образует сульфоалюминат кальция согласно реакции:



Образующийся трудно растворимый сульфоалюминат выделяется в виде кристаллов, которые при своем постепенном росте вызывают расширение портланд-цемента в коллоидной среде гидратированных кальциевых силикатов и алюминатов. Возникновения внутренних разрушительных напряжений в теле затвердевшего цемента здесь не происходит, так как образование сульфоалюмината в нашем случае происходит не за счет взаимодействия $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с гипсом, а главным образом за счет взаимодействия последнего с $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Оптимальными составами расширяющихся компонентов оказались, следующие:

| | I | II |
|---------------------------------------|-----|-----|
| Каолин, прокаленный при 800 | 26% | 35% |
| Известь-пушонка | 43 | 65 |
| Портланд-цемент | 31 | — |

Исходные материалы просеивались через сито № 200 (900 отв/см²) после чего смесь затворялась водой в количестве 70—75% от веса сухой шихты. Затвердевшая масса после однодневного хранения на воздухе погружалась на 10 суток в воду, а затем высушивалась при температуре 120°. Высушенная масса измельчалась совместно с гипсом в пропорции 1:1. Расширяющийся компонент добавлялся к портланд-цементу в количестве от 5 до 30%. Смесь портланд-цемента с расширяющимся компонентом и песком в пропорции 1:3 затворялась водой в количестве 50%. Из одной части полученной массы формовались кубики пластичной консистенции размером 3 × 3 × 3 см для испытания на механическую прочность, а другая часть массы цемента использовалась для определения степени расширения при

твердении в водной среде. Испытание на расширение производилось в усовершенствованном нами аппарате ГОИ.

В табл. 1 приведены полученные нами данные исследований.

Таблица 1

| Состав в % | | Предел прочности при сжатии в кг/см ² (1:3) через 28 дней (водное хранение) | Линейное расширение (водное хранение) через 28 дней в % |
|-----------------|-----------------------|--|---|
| портланд-цемент | расширяющаяся добавка | | |
| 100 | — | 200 | — |
| — | 100 | 20 | 0,32 |
| 95 | 5 | 170 | 0,17 |
| 90 | 10 | 150 | 0,19 |
| 85 | 15 | 100 | 0,20 |
| 80 | 20 | 76 | 0,20 |
| 75 | 25 | 50 | 0,26 |
| 79 | 30 | 25 | 0,28 |

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что оптимальной дозировкой расширяющейся добавки является 5—10%, при которой происходит расширение твердого портланд-цемента на 0,17—0,19%. Более высокая дозировка вызывает весьма значительное снижение прочности и потому не может быть рекомендована.

В целях придания расширяющемуся портланд-цементу повышенной водонепроницаемости к цементу добавлялся 1% CaCl₂. Водонепроницаемость цемента определялась в приборе Иванова*. Испытание про-

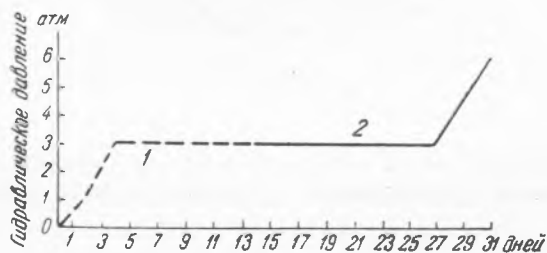


Рис. 1. Испытание расширяющегося цемента на водонепроницаемость. 1 — период фильтрации, 2 — период водонепроницаемости

изводилось первый день под гидростатическим давлением воды при 0,5 атм. Затем каждые сутки давление повышалось на 1 атм.

Под гидростатическим давлением в 3 атм. образцы оставались 1 месяц. Результаты наблюдений приведены на рис. 1. Исследования показывают, что при добавке 1% CaCl₂ через 13 суток наступает период водонепроницаемости, который продолжается и при дальнейшем повышении давления. Добавка к расширяющемуся цементу измель-

* В лаборатории Метростроя.

ченного основного гранулированного доменного шлака, как видно из данных табл. 2, значительно снижает линейное расширение цемента.

Таблица 2

| Состав цемента в % | | | | Предел прочности при сжатии в кг/см ² (1:3) через 28 дней (водное хранение) | Линейное расширение (водное хранение) через 28 дней в % |
|--------------------|-----------------------|---------------|-------------------|--|---|
| портланд-цемент | расширяющаяся добавка | шлак доменный | CaCl ₂ | | |
| 80 | 10 | 10 | — | 170 | 0,05 |
| 80 | 10 | 10 | 1 | 175 | 0,01 |
| 85 | 10 | 5 | — | 140 | 0,08 |
| 85 | 10 | 5 | 1 | 148 | 0,07 |

На рис. 2 показан фотоснимок гидратированного расширяющегося цемента (произведен при помощи электронного микроскопа с увели-

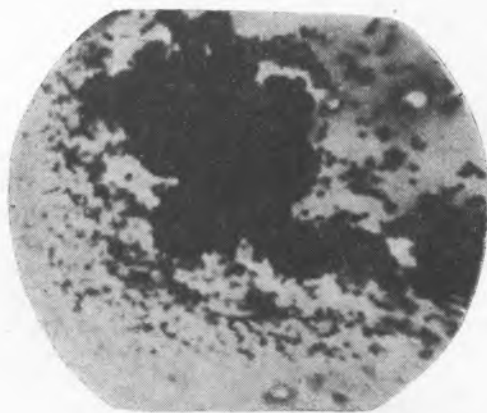


Рис. 2

чением в $3 \cdot 10^3$ раз), зерна которого набухли, причем заметно появление мельчайших кристалликов сульфоалюмината кальция.

Поступило
3 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Будников и В. М. Лежоев, ДАН, 45, № 7 (1944). ² П. П. Будников, Высокопрочный быстротвердеющий цемент, Сб. н.-и. работ по строит. материалам, М., 1947; П. П. Будников и И. Г. Гольденберг, Доклады АН УССР, № 3—4, 73 (1942). ³ П. П. Будников, ДАН, 3 (8), № 8 (68) (1935). ⁴ О расширяющемся цементе см. Н. Leossier, Le Génie Civil, 15 avril, p. 61; 1 Mai, No. 9, 6971 (1944); В. В. Михайлов, Бюлл. строит. техн., № 11 (1944); В. Э. Лейрих, Опыт строительства на Урале, сб. статей, Свердловск, 1947; П. П. Будников, Авт. свид. № 66240 (1946) и № 69600 (1947).