

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и В. К. ГУЗЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ БЕСКЛИНКЕРНОГО ШЛАКОВОГО ЦЕМЕНТА

Исследования показывают, что бесклинкерный цемент не ниже марки „200“ может быть получен при условии использования основных доменных шлаков, у которых отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (индекс активности) + % MnO не превышает 7,5. Из шлаков с индексом активности 1,1—2,0 и модулем основности $\left(\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}\right)$ 0,95 = 1,20 при содержании MnO не более 1,0% может быть получен цемент марки „400“ и выше. Бесклинкерный цемент из доменных гранулированных шлаков с повышенным индексом активности, при содержании MnO порядка 4% и выше, обладает пониженной прочностью.

Для исследования нами было взято пять средних партий бесклинкерного цемента, полученных в заводских условиях на базе гранулированных доменных шлаков различной активности. Средний химический состав доменных шлаков приведен в табл. 1 (в %):

Таблица 1

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	S	Индекс активности	Модуль основности
Шлак № 1 . . .	37,02	7,08	49,69	3,35	0,35	0,94	2,51	5,23	1,20
Шлак № 2 . . .	38,36	8,37	44,50	2,37	0,32	4,25	2,50	4,58	1,00

Данные испытаний бесклинкерного цемента в растворах жесткой и пластичной консистенции приведены в табл. 2.

Тонкость помола цемента: остаток на сите № 200 — в пределах 0,1—0,2%, прошло через сито № 90 93,8—95,2%. Равномерность изменения объема цемента выдержали. Колебание прочности цементов объясняется тем, что шихты составлялись из шлаков низкой и средней активности в различных соотношениях.

Переходные коэффициенты (отношение пластичной консистенции к жесткой), рассчитанные на основании полученных данных при испытании бесклинкерного цемента в растворах пластичной и жесткой консистенции, колебались: при растяжении через 7 суток от 0,84 до 1,17 (среднее из пяти проб 0,95), через 28 суток от 0,83 до 0,97 (среднее из пяти проб 0,90) и при сжатии через 7 суток — от 0,40 до 0,66 (среднее 0,53), через 28 суток от 0,57 до 0,83 (среднее 0,65).

По данным Б. Г. Скрамтаева⁽¹⁾ средний переходной коэффициент для шлако-портланд-цемента при растяжении: через 7 суток 0,56, через 28 суток 0,68; при сжатии: через 7 суток 0,32 и через 28 суток 0,46. По данным Г. М. Рушука⁽²⁾ переходной коэффициент шлако-портланд-цемента различных заводов через 28 суток при рас-

Таблица 2

№№ партий	Воды для затворения		Водоцементный фактор пластичной консистенции	Предел прочности в кг/см²							
				Пластичный раствор 1 : 3				Жесткий раствор 1 : 3			
	цементного теста в %	раствора жесткой консистенции в %		при растяжении		при сжатии		при растяжении		при сжатии	
				7 суток	28 суток	7 суток	28 суток	7 суток	28 суток	7 суток	28 суток
1	27,0	6,95	0,46	14,8	24,1	84	156	17,6	24,7	114	221
2	25,5	6,58	0,46	18,4	22,4	39	85	15,6	23,8	97	148
3	25,5	6,58	0,46	11,7	22,5	49	163	11,1	23,3	107	258
4	27,5	7,08	0,46	9,3	20,3	86	211	9,7	24,5	130	332
5	28,5	7,22	0,46	13,9	21,1	39	88	16,4	24,3	97	150

тяжении колебался от 0,66 до 0,80 и при сжатии от 0,28 до 0,47. Более высокий переходной коэффициент бесклинкерного цемента, по сравнению со шлако-портланд-цементом, свидетельствует о более высокой активности первого в растворах пластичной консистенции. Это можно объяснить связыванием в процессе твердения значительного количества воды образующимся гидросульфоалюминатом кальция, который является одним из структурно полезных элементов цементного камня из бесклинкерного цемента.

Гидратация цемента, как известно, сопровождается выделением тепла. Высоким тепловыделением отличается глиноземистый цемент (тепловыделение за 7 суток 75—105 кал/г, активность цемента 500—600) и высокосортный портланд-цемент (тепловыделение через 7 суток от 55 до 75 кал/г, активность цемента от 380 до 400). Шлако-портланд-цемент выделяет тепла тем меньше, чем больше в его составе содержится доменного шлака (тепловыделение через 7 суток от 27 до 55 кал/г, активность от 200 до 400). При использовании цементов с повышенным тепловыделением для массивных сооружений, вследствие плохой теплопроводности бетона, температура в центре массива значительно выше, чем на его поверхности, что может привести к созданию температурных напряжений и появлению трещин. Бесклинкерный шлаковый цемент отличается невысоким тепловыделением (тепловыделение за 7 суток от 15 до 26 кал/г, активность от 200 до 400). Благодаря малому тепловыделению при использовании бесклинкерного шлакового цемента в условиях пониженных температур, порядка ниже $+10^{\circ}$, наблюдается удлинение сроков схватывания и замедление нарастания прочности, что свойственно, в несколько меньшей степени, также и шлако-портланд-цементу, особенно его низким маркам.

Долговечность бетонных сооружений в значительной степени, при прочих равных условиях, зависит от природы примененного цемента. Выделение гидрата окиси кальция в твердеющем бетоне на базе портланд-цемента может явиться одной из причин преждевременного разрушения гидротехнических сооружений. Это явление особенно часто наблюдается в тех бетонных сооружениях, которые испытывают одностороннее гидростатическое давление. Из-за сравнительно хорошей растворимости извести, последняя выщелачивается из бетона, вследствие чего пористость бетона постепенно, по мере выщелачивания выделяющейся при гидратации цемента извести, может увеличиваться, что приводит к разрушению сооружения.

Высокая устойчивость бесклинкерного шлакового цемента в гидротехнических сооружениях объясняется тем, что в процессе твердения этого цемента почти не выделяется известь, а продукты гидратации

бесклинкерного цемента более устойчивы, чем продукты гидратации портланд-цемента.

Растворенные в воде сульфаты, проникая в поры бетона, взаимодействуют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гипса, количество которого увеличивается по мере разложения продуктов гидратации портланд- или шлако-портланд-цемента (в последнем в меньшей степени). Рост кристаллов гипса в порах бетона может не только ослабить прочность его, но и вызвать разрушение.

С другой стороны, гипс, вступая в реакцию с гидроалюминатами кальция, при соответствующих физико-химических условиях, может образовывать в теле бетона вредный гидросульфалоюминат кальция, который при значительном увеличении в объеме приводит к разрушению бетона.

Возможность образования гипса в бетоне из бесклинкерного шлакового цемента ограничена в силу пониженного содержания в нем свободной извести. Поэтому бесклинкерный цемент в растворах сульфата натрия более устойчив, чем портланд-цемент. Так например, бесклинкерный шлаковый цемент после трехгодичного хранения в 10% растворе Na_2SO_4 снизил прочность в среднем на 20%, между тем как портланд-цемент, находясь в тех же условиях, разрушился менее чем через год⁽³⁾.

В зависимости от физико-химических условий, при которых образуется гидросульфалоюминат кальция, он оказывает положительное или отрицательное влияние на прочность цементного камня. Снижение прочности цементного камня имеет место в том случае, если гидросульфалоюминат образуется в результате взаимодействия между практически нерастворимым тетракальциевым гидроалюминатом ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и сульфатом кальция.

Если же гидросульфалоюминат кальция образуется при взаимодействии сульфата кальция с растворимым гидроалюминатом кальция, например, с двухкальциевым гидроалюминатом, то прочность цементного камня повышается⁽⁴⁾.

Во избежание возникновения в бесклинкерном цементе вредного гидросульфалоюмината кальция, нельзя допускать образования в затвердевшем цементном камне $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. По данным А. А. Байкова⁽⁵⁾ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ образуется при концентрации CaO в жидкой фазе 1,08 г/л и более высокой. Поэтому, при производстве бесклинкерного цемента щелочной возбудитель доменных шлаков должен добавляться в таком количестве, чтобы не образовался $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Исходя из сказанного, смешивание бесклинкерного шлакового цемента с известью, портланд- или шлако-портланд-цементом, не следует производить, так как известь, выделяемая в процессе гидратации этих цементов, может привести к повышению концентрации CaO в жидкой фазе и к образованию $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Только при соответствующем химическом составе шлаков и пониженном содержании в цементе ангидрита, порядка 5%, при смешивании бесклинкерного шлакового цемента с другими гидравлическими вяжущими, повышающими концентрацию извести, не будет наблюдаться явлений неравномерности изменения объема.

Поступило
16 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Г. Скрамтаев, О методах испытания и стандартах на цементы. Пром-стройиздат, 1949. ² Г. М. Рушук, Тр. 4-го Всесоюзного совещания заводских лабораторий цементной промышленности, Ленинград, 1948. ³ П. П. Будников и В. К. Гузев, ДАН, 53, № 1 (1946); ЖПХ, 11, № 6, 894 (1938); 18, № 9—10, 474 (1945). ⁴ П. П. Будников, Цемент, № 38 (1949). ⁵ А. А. Байков, Собр. труд., 5, Изд. АН СССР, 1948, стр. 120.