

6
А-29

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

На правах рукописи

С. Г. КАРАХАНИДИ

ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
ПОРОД НА СВОЙСТВА КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ
И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, ТВЕРДЕВШИХ
В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

(350 технология силикатов)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

г. Фрунзе 1968 г.

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

На правах рукописи

С. Г. КАРАХАНИДИ

ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
ПОРОД НА СВОЙСТВА КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ
И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, ТВЕРДЕВШИХ
В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

(350 технология силикатов)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
В. В. Мышляева

г. Фрунзе 1968 г.

Введение

Широкий размах использования сборного железобетона в промышленном и жилищном строительстве требует резкого увеличения выпуска вяжущих материалов и в первую очередь цемента.

Выпуск цемента в нашей стране к концу пятилетки достигнет 100—105 млн тонн, а в дальнейшем будет неуклонно возрастать.

Особенно большие темпы роста выпуска цемента намечены в Киргизии на Кантском цементно-шиферном комбинате. Наряду с количественным ростом, расширится и ассортимент выпускаемых цементов.

В Киргизской ССР намечено провести в ближайшие годы большие ирригационные и мелиоративные работы, а также построить большое количество сооружений, подверженных действию агрессивных вод. Пятилетним планом предусматривается строительство оросительной системы на площади 60 тыс. гектаров и обводнить 260 тыс. гектаров пастбищ. Так за пятилетие в водохозяйственное строительство республики будет вложено 220 млн рублей. Это в два с лишним раза больше, чем было израсходовано за минувшую семилетку и в 1,35 больше, чем было вложено в развитие орошаемого земледелия за сорок лет Советской власти. Для строительства этих сооружений необходим сульфатостойкий пуццолановый портландцемент, поэтому производство этого вида цемента необходимо расширить, чтобы полностью обеспечить потребность республики в данном цементе. Однако необходимо отметить, что северная часть Киргизии не располагает промышленными запасами общеизвестных активных минеральных добавок типа, опоки, трепела, диатомита и др., но имеются огромные запасы эффузивных вулканических пород типа базальта, фельзит-порфирсов, которые до настоящего времени были мало изучены.

Активные минеральные добавки в Киргизию завозятся в настоящее время из других республик Средней Азии и Казахстана.

Детальное изучение свойств указанных вулканических пород, как активных минеральных добавок и получение положительных результатов даст возможность отказаться от ввоза минеральных добавок из соседних республик; это в некоторой степени восполнит общий недостаток в минеральных добавках при производстве сульфатостойких пуццолановых цементов.

В области ирригационного, мелиоративного и других видов гидротехнического строительства намечается дальнейшая индустриализация строительных работ, для которых необходимо применение различных готовых бетонных и железобетонных конструкций и деталей. Облицовка каналов сборными железобетонными конструкциями в условиях горного рельефа Киргизии является эффективным противофильтрующим мероприятием, повышающим коэффициент полезного действия оросительных систем до 0,85—0,90 вместо существующего 0,50—0,55.

В заводских условиях при производстве бетонных и железобетонных изделий, ускорение твердения достигается путем гидротермальной обработки. Однако, при этом не только ускоряются процессы твердения, но и изменяется состав и структура новообразований. Процессы твердения цементов с минеральными добавками вулканического происхождения мало изучены, поэтому представлялось целесообразным не только выявить возможность использования ряда местных добавок, но также изучить процессы твердения различных цементов и составляющих его клинкерных минералов с указанными добавками.

Целью данной работы являлось изучение местных вулканических пород Киргизии и выявление возможности получения на их основе качественных портландцементов и сульфатостойких пуццолановых портландцементов. В связи с этим нами исследовался процесс твердения в условиях нормального твердения, пропаривания, а также в условиях автоклавной обработки портландцемента, клинкерных минералов и их смесей с активными минеральными добавками.

Методика исследования

Изучение влияния активных минеральных добавок на свойства портландцемента проводилось первоначально на отдельных клинкерных минералах, для определения фазового состава продуктов гидратации. С этой целью были синтезированы в лабораторных условиях C_3S ; C_2S ; C_3A и C_4AF по известной методике.

Исходными для синтеза материалами служили реактивы марки «ЧДА» $CaCO_3$; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; SiO_2 . Силикаты кальция были синтезированы путем многократного обжига при температуре $1550^\circ C$, а трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит путем многократного обжига соответственно при температурах $1380^\circ C$ и $1350^\circ C$ в лабораторной силитовой печи.

Для исследования были применены также клинкеры Кантского и Чимкентского цементных заводов, отличающихся лишь по содержанию C_3A . Синтезированные клинкерные минералы, заводские клинкеры, гипс и активные минеральные добавки подвергались разделению помолу в фарфоровой мельнице до полного происхождения через сито 008. Для регулирования сроков схватывания к исследуемым портландцементом, клинкерным минералам и их смесям добавлялся гипс в количестве от 3 до 6%. Изучение влияния активных минеральных добавок на свойства клинкерных минералов производилось путем приготовления различных смесей, состоящих из 30—50% добавки и соответственно 70%—50% клинкерных минералов и портландцементного клинкера.

Из измельченных клинкерных минералов, заводских клинкеров и их смесей с гипсом и добавками изготавливались образцы пластичной консистенции состава 1:0 в виде кубиков с площадью грани 2 см^2 .

Изготовленные образцы после суточного хранения в воздушно-влажной среде расформовывались и подвергались дальнейшему твердению при различных режимах.

1. Твердение 28 суток при нормальной температуре $20^\circ C$
2. Пропаривание 6 часов при атмосферном давлении $95^\circ C$.
3. Запаривание 5—8 часов при 12 *ати* в автоклаве.

В нормальных ($20^\circ C$) условиях твердения образцы хранились в эксикаторе над водой в течение 28 суток. Твердение образцов в условиях гидротермальной обработки происходило в пропарочной камере 6 часов при температуре $95^\circ C$ и атмосферном давлении, а запаривание 5—8 часов при 12 *ати* в автоклаве. После гидротермальной обработки образцы до испытания на прочность хранились в воздушно-влажных условиях (в эксикаторе над водой).

Образцы после различных режимов и сроков твердения подвергались физико-механическим испытаниям на прочность.

Разрушенные образцы после определения прочности заливались абсолютным спиртом с целью предотвращения дальнейшей гидратации.

Обезвоженные и высушенные кусочки образцов растирались до полного прохождения через сито 008.

Подготовленные материалы подвергались комплексному анализу (химическому, термографическому и рентгенографическому), с тем чтобы установить скорость гидратации исходных вяжущих и определить фазовый состав продуктов гидратации.

В гидратированных образцах определялась свободная известь, связанная вода, а также снимались термограммы и рентгенограммы. Химически связанная вода определялась по разности между величиной потери при прокаливании и содержанием гигроскопической влаги (105—110°C). Свободную известь определяли спиртово-глицератным методом. Термограммы исходных материалов и гидратированных проб снимали на пирометре Курнакова ФПК-55 со скоростью подъема температуры 9—10° в минуту.

Рентгеновский анализ выполнялся на дифрактометре УРС-50И на излучении $\text{CuK}\alpha$ отфильтрованным Ni фильтром со скоростью вращения образца 2° в минуту.

Характеристика и гидравлическая активность исследуемых добавок.

В качестве объекта исследования были использованы пробы базальта и фельзит-порфира месторождения Сулу-Терек. Представленные пробы имели различную окраску, но по химико-минералогическому составу были очень близки. В качестве эталонной пробы были использованы Анийская пемза и Карадагский трасс.

Химический состав добавок и клинкеров представлен в таблице 1 и 6.

Из данных таблицы видно, что содержание кремнезема в исследуемых добавках колеблется в пределах 44—76%.

Породы содержат значительное количество щелочей от 4,2 до 10,4%. Однако анализ водных и известковых вытяжек из добавок показал, что щелочи в исследуемых добавках не подвергаются выщелачиванию.

Согласно петрографическому описанию базальты относятся к пироксено-плагноклазовым андезит-порфиритам, а фельзит-порфиры относятся к туфам кварцевого фельзит-порфира. Основная масса породы сложена вулканическим стеклом различной степени рекристаллизации.

Активность добавок, определенная по методу поглощения извести за 15 титрований, составляет для базальта 85 мг CaO на 1 г добавки, а для фельзит-порфира от 65 до 72 мг CaO на 1 г добавки.

Таблица 1

Химический состав добавок в %

№ п. п.	Наименование материала	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	ппп	P_2O_5	Σ	актив SiO_2	раств. Al_2O_3
1.	Базальт	44,45	15,68	11,77	1,72	8,56	4,63	0,45	8,37	4,23	99,86	1,30	5,78
2.	Ф-Порфир № 15	76,58	11,27	1,42	—	1,09	1,12	0,41	2,85	4,31	99,55	—	—
3.	Ф-Порфир № 35	73,00	13,90	2,13	—	—	2,0	сл	0,14	9,16	100,38	2,08	1,08
4.	Ф-Порфир № 36	69,88	14,61	3,40	—	—	1,60	сл	0,43	10,4	100,32	1,83	1,48
5.	Трасс	74,50	9,37	0,25	—	1,08	—	0,67	8,62	5,40	99,89	—	—
6.	Пемза	69,45	15,90	0,85	—	1,51	0,52	0,8	2,9	7,33	99,16	5,70	1,20

Количество растворимого глинозема для базальта составляет от 4,64 до 5,78%, а для фельзит-порфира от 1,03 до 1,58%. В базальтах и фельзит-порфирах определено от 1,22 до 2,08% активного кремнезема.

Продуктами твердения известково-базальтовых и известково-фельзитовых смесей являются низкоосновные гидросиликаты кальция CSH. (B), которые на термограммах обнаруживают экзотермический эффект с максимумом 825—875°C. На рентгенограммах продуктов взаимодействия раствора известки с базальтом и фельзит-порфиром имеются линии гидросиликатов кальция группы CSH (B) $d=3,02; 1,825 \text{ \AA}$.

Фазовый состав, содержание свободной гидроокиси кальция, связанной активными минеральными добавками,

№ п. п.	Состав вяжущего в %					Свободная Ca(OH) ₂ в %		
	C ₃ S	базальт	ф-порфир № 35	пемза	трасс	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг
1	100	—	—	—	—	12,94	13,46	13,59
2	70	30	—	—	—	8,52	9,50	1,980
3	50	50	—	—	—	8,02	8,58	0,60
4	70	—	30	—	—	9,50	9,02	—
5	50	—	50	—	—	8,20	7,98	—
6	50	—	—	50	—	7,93	6,80	—
7	50	—	—	—	50	8,00	7,63	—

Исследование взаимодействия силикатов кальция (C₃S, C₂S) с активными минеральными добавками.

В настоящем разделе представлены исследования процесса гидратации силикатов кальция и их смесей с активными минеральными добавками, твердевших в различных условиях. Фазовый состав продуктов гидратации C₃S и C₂S значительно зависит от температуры, при которой проходит процесс. Так, например фазовый состав новообразований силикатов кальция, твердевших при 20°C, а также при низкотемпературной обработке при атмосферном давлении (95°C) представлен

Таблица 2

воды (ппп) и показатели прочности образцов на основе C₃S и его смесей с твердевших в различных условиях

Связанная вода (ппп) в %			Прочность в кг/см ²			Фазовый состав образцов по данным рентгеновского анализа и ДТА		
водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг
18	19	24,0	600	280	500	C ₂ SH ₂ ; C ₃ S CaCO ₃ ; Ca(OH) ₂ ТПФ	C ₂ SH ₂ ; C ₃ S Ca(OH) ₂ CaCO ₃ ТПФ	C ₃ SH ₂ ; C ₃ S Ca(OH) ₂ CaCO ₃ ТПФ
18	18	13	514	290	596	C ₃ S; Ca(OH) ₂ ТПФ CaCO ₃	C ₃ S; CaCO ₃ ТПФ Ca(OH) ₂	C ₃ S; CaCO ₃ CSH(B) Ca(OH) ₂
17	17	9,0	424	490	660	C ₃ S; CaCO ₃ ; ТПФ; CSH(B) Ca(OH) ₂	CaCO ₃ ; C ₃ S CSH(B) Ca(OH) ₂	CaCO ₃ CSH(B)
16	12,0	10	620	542	750	C ₃ S; Ca(OH) ₂ CaCO ₃ ; ТПФ	CaCO ₃ ; C ₃ S CSH(B) CaCO ₃ ; Ca(OH) ₂	CaCO ₃ CSH(B) Ca(OH) ₂
11	10	9	459	514	740	CaCO ₃ ; Ca(OH) ₂ C ₃ S ТПФ	Ca(OH) ₂ CaCO ₃ CSH(B)	CaCO ₃ CSH(B)
14	12	10	430	441	625	C ₃ S; Ca(OH) ₂ CaCO ₃ ТПФ	CaCO ₃ CSH(B) Ca(OH) ₂	CaCO ₃ CSH(B) Ca(OH) ₂
13	11	9,0	321	410	535	C ₃ S; Ca(OH) ₂ CaCO ₃ ТПФ	CaCO ₃ CSH(B) Ca(OH) ₂	CaCO ₃ CSH(B) Ca(OH) ₂

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ и C_2SH_2 . При запаривании C_3S в автоклаве образуются высокоосновные гидросиликаты $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и C_3SH_2 . При пропаривании C_3S с добавкой базальта и фельзит-порфира значительно уменьшается содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и C_3SH_2 , а фазовый состав новообразований представлен низкоосновными гидросиликатами серии $\text{CSH}(\text{B})$.

Присутствие низкоосновных гидросиликатов кальция $\text{CSH}(\text{B})$ на термограммах пропаренных образцов обнаруживается по экзотермическому эффекту 825—835°C. Гидротермальная обработка при повышенной температуре и продолжительности запаривания отрицательно сказывается на механической прочности цементного камня на основе C_3S , что вызывается, по всей вероятности, переходом C_3SH_2 в $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ (табл. 2).

Фазовый состав, содержание свободной гидроокиси кальция, связанной активными минеральными добавками,

№ п. п.	Состав вяжущего в %					Свободная $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в %		
	C_2S	базальт	ф-порфир № 35	пемза	грасс	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг
1	100	—	—	—	—	0,79	1,32	2,66
2	70	30	—	—	—	нет	нет	нет
3	50	50	—	—	—	нет	нет	нет
4	70	—	30	—	—	нет	нет	нет
5	50	—	50	—	—	нет	нет	нет
6	50	—	—	50	—	нет	нет	нет
7	50	—	—	—	50	нет	нет	нет

Фазовый состав новообразований C_3S резко изменяется при введении 50% базальта и фельзит-порфира; при этом значительно снижается, а в некоторых пробах полностью отсутствует содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также отсутствуют высокоосновные гидросиликаты кальция.

В результате, вместо высокоосновных гидросиликатов кальция состава C_3SH_2 и C_2SH_2 , образуются главным образом низкоосновные гидросиликаты кальция $\text{CSH}(\text{B})$ и $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$, которые на термограммах характеризуются экзотермическими эффектами при 845—860°C.

Низкоосновные гидросиликаты кальция на рентгенограммах характеризуются линиями с межплоскостными расстояниями $d=1,619, 1,83; 2,06; 2,13; 2,76, 3,03, 5,4\text{Å}$.

Введение добавки базальта и фельзит-порфира к C_3S зна-

Таблица 3

воды (ппп) и показатели прочности образцов из C_2S и его смесей с твердевших в различных условиях

Связанная вода (ппп) в %			Прочность в кг/см ²			Фазовый состав образцов по данным рентгеновского анализа и ДТА		
водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 атг
11,0	9,0	36	367	528	$\text{C}_2\text{S}; \text{CaCO}_3$ C_2SH_2 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$	$\text{C}_2\text{S}; \text{CaCO}_3$ $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{C}_2\text{S}; \text{CaCO}_3$ $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$	
13,20	11,88	8,84	64	280	630	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$ ТПФ
8,0	8,0	6,0	50	190	680	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ CaCO_3 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ ТПФ $\text{CSH}(\text{B})$
8	5,0	5,0	133	245	660	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ ТПФ $\text{CSH}(\text{B})$
6	6	4,0	110	196	668	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ ТПФ $\text{CSH}(\text{B})$
8,0	6	5,0	198	150	620	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$
8,0	6,0	4,0	181	182	599	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}, \text{CaCO}_3$ $\text{CSH}(\text{B})$

чительно увеличивает его прочность при автоклавной обработке.

Увеличение прочности C_3S с добавкой базальта и фельзит-порфира связано с улучшением фазового состава гидросиликатов кальция. Гидратация C_2S при обычной температуре и низкотемпературной гидротермальной обработке при атмосферном давлении ($95^\circ C$) всегда сопровождается образованием волокнистых гидросиликатов кальция $CSH(B)$. Однако на термограммах характерные экзотермические эффекты отсутствуют; это дает основание полагать, что образуются высоко-

Фазовый состав, содержание свободной гидроокиси кальция, связанной минеральными добавками,

№ п. п.	Состав вяжущего в %					Свободная $Ca(OH)_2$ в %		
	C_3A	базальт	ф-порфир № 35	пемза	трасс	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати
1	100	—	—	—	—	нет	нет	нет
2	70	30	—	—	—	нет	нет	нет
3	50	50	—	—	—	нет	нет	нет
4	70	—	30	—	—	нет	нет	нет
5	50	—	50	—	—	нет	нет	нет
6	50	—	—	50	—	нет	нет	нет
7	50	—	—	—	50	нет	нет	нет

основные гидросиликаты кальция.

Фазовый состав новообразований в присутствии базальта и фельзит-порфира изменяется; в результате образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, которые на термограммах характеризуются экзотермическими эффектами при $815-845^\circ C$.

При автоклавной обработке C_2S образуются $C_2SH(A)$, а с повышением температуры и продолжительности запаривания образуются так же гидросиликаты $C_2SH(C)$

Таблица 4

воды и показатели прочности из C_3A и его смесей с активными твердевших в различных условиях

Связанная вода (пп) в %			Прочность в kg/cm^2			Фазовый состав образцов по данным рентгеновского анализа и ДТА		
водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати
23,0	20,0	24,0	189	100	0	C_2AH_8 , C_3A , γ - CaH_2 , $C_3A(CaSO_4)_2H_{31}$	C_3A , $CaCO_3$	C_3AH_6 , $CaCO_3$, CSH
21,0	19,0	20,0	238	140	170	C_3AH_{12} , $C_3A(CaSO_4)_2H_{31}$	C_3AH_6 , γ - CaH_2 , $CaCO_3$, C_4ASH_4	C_3AH_6 , C_3ASH_4 , $CSH(B)$
20,0	18,0	17,0	114	168	230	C_2AH_8 , C_3AH_{12} , $CaCO_3$	C_3AH_6 , γ - CaH_2 , C_3ASH_4 , $CaCO_3$	C_3ASH_4 , C_3AH_6 , $CSH(B)$
22	19,0	20	257	175	154	$C_3A(CaSO_4)H_{31}$, C_3AH_6 , C_3A , $CaCO_3$	C_3AH_6 , C_3ASH_4 , $CaCO_3$	C_3ASH_4 , C_3AH_6 , $CSH(B)$
20	17,0	16,0	110	159	252	C_6AH_6 , $CaCO_3$, C_3AH_{12}	C_3AH_6 , C_3ASH_4 , $CaCO_3$	C_3ASH_4 , C_3AH_6 , $CSH(B)$
21	18	16,0	182	141	196	C_2AH_8 , C_3AH_{12} , $C_3A(CaSO_4)H_{31}$	$CaCO_3$, C_3AH_6 , C_3ASH_4 , $CaCO_3$	C_3ASH_4 , C_3AH_6
22	19	17,0	149	168	220	C_3AH_6 , γ - CaH_2 , $C_3A(CaSO_4)_2H_{37}$	$CaCO_3$, C_3ASH_4 , C_3AH_6 , $CaCO_3$	C_3ASH_4 , C_2AH_6 , $CaCO_3$, $CSH(B)$

Гидросиликаты кальция, образующиеся при автоклавной обработке в присутствии базальта переходят в низкоосновные гидросиликаты C_3H (В) и $C_4C_5H_5$, причем тоберморит получается при более интенсивной автоклавной обработке (табл. 3).

Низкоосновные гидросиликаты кальция, на термограммах характеризуются экзотермическим эффектом при $875-882^\circ C$.

На рентгенограммах присутствие низкоосновных гидросиликатов кальция отмечено линиями с межплоскостными расстояниями $d = 1,537; 1,660; 1,829; 1,83; 2,06; 2,07; 2,25; 2,51; 2,77; 2,96; 3,05; 3,30 \text{ \AA}$. Добавка оптимального количества фельзит-порфира и базальта благоприятно сказывается на фазовом составе новообразований и значительно увеличивает механическую прочность цементного камня.

Исследование взаимодействия алюминатов и алюмоферритов кальция с активными минеральными добавками.

Изучение условий образования отдельных продуктов гидратации цементов, а также знание фазового состава, получающихся новообразований являются важными факторами в понимании процессов взаимодействия минеральных добавок с основными клинкерными минералами. Процессы твердения портландцементов и их смесей с минеральными добавками в условиях автоклавной обработки являются наименее изученными. Особенно мало имеется данных о влиянии добавок вулканического происхождения на свойства C_3A и C_4AF . Исходя из этого в данной работе проводилось изучение фазового состава продуктов гидратации C_3A и C_4AF и их смесей с базальтом и фельзит-порфиром в условиях гидротермальной обработки. Основным продуктом гидратации C_3A в нормальных условиях и при пропаривании, как показали термографический и рентгенографический анализы, являются гидроалюминаты гексагональной формы C_3AH_{12} и C_2AH_8 , обладающие значительной прочностью. При длительном твердении при $20^\circ C$ гексагональная форма C_3AH_{12} и C_2AH_8 , как метастабильная переходит в более устойчивую кубическую форму обладающую слабыми вяжущими свойствами (табл. 4).

При автоклавной обработке C_3A быстро образуется кубическая форма C_3AH_6 , придающая образцам низкую прочность.

Кубический гидроалюминат кальция на приведенных термограммах характеризуется большим эндотермическим эффектом в интервале $200-340^\circ C$, который можно объяснить

удалением химически связанной воды из гидроалюмината кальция.

На рентгенограммах C_3AH_6 отмечен очень сильными линиями $d = 2,04; 2,28; 2,80; 3,13 \text{ \AA}$. Второй эндотермический эффект при $520-545^\circ C$ соответствует разложению обезвоженного гидроалюмината кальция.

При добавке базальта и фельзит-порфира эндотермический эффект при 520 и $540^\circ C$ медленно уменьшается, что указывает на взаимодействие этого соединения с кремнеземом добавки с образованием гидрогранатов. В результате взаимодействия C_3AH_6 с SiO_2 в условиях запаривания образуется гидрогранат путем изоморфного замещения группы H_2O группами SiO_2 в системе $C_3AH_6-SiO_2$. При этом процесс связывания с C_3AH_6 приводит к уплотнению структуры C_3AH_6 с некоторым сокращением межплоскостных расстояний для гидрограната.

Так, например, на представленных термограммах и рентгенограммах продукты взаимодействия C_3A с базальтом и фельзит-порфиром в условиях запаривания имеют эндотермические эффекты в интервале $330-370^\circ C$ и дифракционные линии $d = 2,02, 2,28, 2,79 \text{ \AA}$, характерные для гидрограната.

Продуктом гидратации C_4AF при пропаривании $95^\circ C$ является шестиводный железистый гидроалюминат. При гидратации C_4AF выделяется значительное количество $Ca(OH)_2$ и тончайших бурых зернышек гидроокиси железа. Количество $Ca(OH)_2$ увеличивается с повышением температуры и давления гидротермальной обработки, что объясняется более полной гидратацией алюмоферритов кальция. При запаривании C_4AF в автоклаве наблюдается также переход новообразований из гексагональной формы в кубическую (табл. 5). Однако, снижения прочности образцов при этом не наблюдалось, а напротив наблюдался неуклонный ее рост. Продуктом гидратации C_4AF запаренного в автоклаве, так же, как и пропаренного является крупнозернистая изотропная масса представляющая шестиводный железистый гидроалюминат. Наряду с этим выделяется большое количество гидрата окиси кальция и гидроокиси железа.

При добавке базальта, и фельзит-порфира, и C_4AF , кроме гидроалюминатов кальция в условиях автоклавной обработки образуются малоосновные гидросиликаты кальция, которые характеризуются экзотермическими эффектами при $850-860^\circ C$. Кроме образования гидросиликатов, возможно образование железосодержащих гидрогранатов $C_3(AF)_m H_n$, характеризующихся эндотермическим эффектом при $370-380^\circ C$. На наших ДТА присутствие гидрограната отмечено эндотер-

Фазовый состав, содержание гидроокиси кальция, связанной воды (ппп) минеральными добавками,

№ п. п.	Состав вяжущего в %					Свободная Ca(OH) ₂ в %		
	C ₁ AF	ба-зальт	ф-пор-фир № 35	пемза	трасс	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати
1	100	—	—	—	—	нет	3,20	6,0
2	70	30	—	—	—	нет	нет	нет
3	50	50	—	—	—	нет	нет	нет
4	70	—	30	—	—	нет	нет	нет
5	50	—	50	—	—	нет	нет	нет
6	50	—	—	50	—	нет	нет	нет
7	50	—	—	—	50	нет	нет	нет

мическим эффектом 345—410°C. Высокая прочность образцов на основе C₄AF и его смесей с базальтом и фельзит-порфиром в условиях запаривания объясняется образованием гидрогранатов и низкоосновных гидросиликатов кальция.

Гидратация портландцементов и его смесей с базальтом и фельзит-порфиром при гидротермальной обработке.

В настоящем разделе приводятся результаты исследования процессов гидратации портландцементов и их смесей с добавками базальта и фельзит-порфира.

Дифракционные линии на рентгенограммах затвердевшего в условиях пропаривания, а также при обычной температуре портландцемента показывают на присутствие в продукте гидратации Ca(OH)₂; CaCO₃ и негидратированных C₂S и C₃S.

и показатели прочности образцов из C₁AF и его смесей с активными твердевших в различных условиях

Таблица 5

Связанная вода (ппп) в %			Прочность в кг/см ²			Фазовый состав образцов по данным рентгеновского анализа и ДТА		
водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати	водное твердение 28 суток	пропаривание при 95°	запаривание при 12 ати
16,0	17,0	22	220	554	530	C ₃ AH ₆ C ₃ AFH ₆	C ₃ AFH ₆ Ca(OH) ₂ Fe ₂ O ₃ ·aq	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq Ca(OH) ₂
16	19,0	20,0	238	518	662	C ₃ AH ₆ C ₃ AFH ₆	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n	CSH(B) Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n
15	18,0	18	210	380	795	C ₃ AH ₆ C ₃ AFH ₆	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n	Fe ₂ O ₃ ·aq CSH(B) C ₃ (AF)S _m H _n
16	17,0	21	244	592	784	C ₃ AFH ₆ C ₃ AH ₆	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n	C ₃ (AF)S _m H _n CSH(B), Fe ₂ O ₃ ·aq
14	15,0	19	228	298	582	C ₃ AFH ₆ C ₃ AH ₆	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n	C ₃ (AF)S _m H _n CSH(B) Fe ₂ O ₃ ·aq
15,0	17,0	18,0	165	227	313	C ₃ AFH ₆ C ₃ AH ₆	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n	C ₃ (AF)S _m H _n CSH(B) Fe ₂ O ₃ ·aq
16	18	19,0	170	217	223	C ₃ AFH ₆ C ₃ AH ₆	C ₃ AFH ₆ Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n	CSH(B) Fe ₂ O ₃ ·aq C ₃ (AF)S _m H _n

Отсутствие на рентгенограммах линий, характерных для гидросиликатов и гидроалюминатов кальция объясняется по всей вероятности плохой кристаллизацией гидросиликатов и малым содержанием гидроалюминатов кальция, а также многофазностью продуктов гидратации, что снижает разрешающую способность рентгеновского анализа.

При добавке базальта и фельзит-порфира к Кантскому портландцементу на термограммах пуццоланового цемента резко снижается количество Ca(OH)₂, что показывает на связывание свободной извести с базальтом и фельзит-порфиром с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, что характеризуется экзотермическим эффектом на кривых ДТА при 815—895°C.

На рентгенограммах цементов гидратированных при низ-

322468

котемпературной обработке при 95°C, обнаружены сильные линии $d = 1,62; 1,829; 2,13; 3,03; 3,05; 3,30; 5,4\text{Å}$.

Автоклавная обработка резко ускоряет процессы гидратации портландцементов и их смесей с базальтом и фельзит-порфиром. Так образцы из портландцемента после 5 часов обработки при 12 *ати* имеют меньше негидратированных зерен, чем те же образцы, твердевшие 28 суток в нормальных условиях. При добавке базальта и фельзит-порфира к портландцементам при всех режимах их твердения происходит более полная гидратация портландцементных минералов и отмечается значительное снижение или полное отсутствие содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что указывает на взаимодействие его с базальтом и фельзит-порфиром. Оптимальной дозировкой добавки базальта и фельзит-порфира, при которой прочность образцов приобретает максимальное значение можно считать 30%. Кривые ДТА из образцов портландцемента и их смесей с добавками базальта и фельзит-порфира имеют ряд эндотермических эффектов; так эндотермический эффект при 500—560°C относится к дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а значительные эндотермические эффекты в интервале от 145 до 810°C связаны с удалением различных форм воды, и разложением карбонизированных гидросиликатов кальция. На термограммах портландцементов с добавками базальта и фельзит-порфира имеется экзотермический эффект при 845—875°C, характеризующий низкоосновные гидросиликаты кальция. На рентгенограммах гидратированных при 12 *ати* портландцементов и их смесей с базальтом и фельзит-порфиром обнаружены сильные линии с дифракционными расстояниями $d = 1,534; 1,82; 1,83; 1,99; 2,34; 2,41; 2,50; 2,51; 3,03; 3,05; 5,4\text{Å}$ с основностью от 1,0 до 1,5. Прочность пуццоланового портландцемента, полученного на основе Кантского клинкера № 1 (табл. 6) при 5 часовом запаривании в 1,2—1,4 раза выше прочности чистого портландцемента, что объясняется образованием в большом количестве высокопрочных гидросиликатов кальция $\text{CSH}(\text{В})$. В обычных условиях твердения прочность 28 суточных образцов, содержащих базальт и фельзит-порфир, снижается в связи с более медленным процессом твердения.

Исследование влияния активных минеральных добавок на прочность, сульфатостойкость и морозостойкость портландцементов.

Исследование влияния базальта и фельзит-порфира на свойства портландцементов проводилось путем приготовления пуццолановых цементов с различным содержанием добавки.

В настоящем разделе рассмотрено влияние минеральных добавок на прочность, солестойкость и морозостойкость портландцементов. В наших исследованиях были и использованы клинкеры Кантского, Чимкентского, Курментинского и Ахангаранского цементных заводов (табл. 6). Помол исходных материалов производился совместно в лабораторной шаровой мельнице. Добавки вводились в количестве 15,30; и 50% от веса смеси. Вяжущие свойства полученного цемента изучались в образцах $7 \times 7 \times 7$ см из раствора жесткой консистенции, а также в образцах $4 \times 4 \times 16$ см из раствора 1:3 пластичной консистенции. Изучение влияния базальта и фельзит-порфира на прочность портландцементов показала, что добавки 15% базальта и фельзит-порфира почти не снижают прочности по сравнению с бездобавочными портландцементами. При более высоких дозировках добавок прочность цементов снижается, но в несколько меньшей степени по сравнению с процентом введенной добавки.

Для изучения влияния добавок на сульфатостойкость, исследуемых портландцементов нами был применен метод погружения образцов в 3% Na_2SO_4 и в насыщенный раствор гипса. Исследуемые цементы готовились путем совместного помола клинкера и активных минеральных добавок с 5% гипса. Сульфатостойкость изучалась в образцах размером $3 \times 3 \times 3$ см из пластичного раствора состава 1:3. После 28-дневного хранения в пресной воде, образцы переносились в агрессивные растворы. Параллельно с агрессивными растворами образцы погружались в водопроводную воду. Хранение образцов в агрессивных растворах и водопроводной воде осуществлялось в закрытых эксикаторах. Образцы заливались раствором из расчета 100 мл на каждый образец. Смена растворов производилось каждые 3 месяца.

Результаты испытания цементов показали, что Кантские портландцементы в условиях 6 месячного хранения образцов в 3% Na_2SO_4 и насыщенного раствора гипса по коэффициенту стойкости не удовлетворяют требованиям стандарта. Портландцементы на основе малоалюминатного клинкера Ахангаранского завода являются сульфатостойкими в указанных условиях.

Пуццолановые портландцементы, содержащие 30% базальта и фельзит-порфира, полученные на основе клинкера Ахангаранского завода, устойчивы в 3% растворе Na_2SO_4 и в насыщенном растворе гипса.

Кантский цемент с 30% фельзит-порфира также устойчив против солевой агрессии, в то время как цементы с 30% базальта по коэффициенту стойкости не выдерживают требо-

Химический и расчетный минералогический состав клинкеров, %.

№ п.п.	Наименование клинкера	Шифр цемента	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	НО	Расчетный минералогический состав в %						
												КН	п	р	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1.	Кантский № 1	КТ-1	21,82	4,72	3,43	65,25	2,09	1,02	0,31	0,73	1,15	0,90	2,68	1,38	58	18	7,0	19
2.	Кантский № 2	КТ-2	22,06	4,90	3,72	64,84	1,98	0,76	0,22	0,64	0,51	0,89	2,55	1,31	56	21	7,0	11
3.	Чимкентский № 1	КЧ-1	21,99	5,12	2,96	65,81	2,02	1,32	0,30	0,38	1,34	0,90	2,72	1,72	58	19	9,0	9,0
4.	Чимкентский № 2	КЧ-2	21,80	5,18	3,22	65,61	2,85	0,14	0,23	0,29	0,48	0,90	2,59	1,60	58	19	8,0	10
5.	Курментинский	К	21,83	6,36	4,39	63,24	2,65	0,42	—	—	—	0,80	2,12	1,40	35	39	9,0	12,0
6.	Ахангаранский	А	22,30	4,32	4,58	64,58	2,06	0,48	0,28	0,35	—	0,89	2,48	0,94	56	21	3,0	14

ваний стандарта, однако обладают повышенной солестойкостью, чем портландцемент без добавки.

Исследование влияния добавок на морозостойкость портландцементов производилось в основном в соответствии с методикой ГОСТ 4800—49 (бетон гидротехнический. Методы испытания).

Испытания цементов на морозостойкость прекращались после 100 циклов. При этом оценка морозостойкости цементов производилась по величине потери в прочности (не более 25% и весе не более 5%).

Результаты испытания показали, что Кантский цемент и его смеси с базальтом и фельзит-порфиром более морозостойки, чем Курментинский цемент и его смеси с указанными добавками. Причиной пониженной морозостойкости образцов на основе Курментинского цемента, по-видимому, является повышенное содержание в клинкере C₃A (табл. 6). Через 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания морозостойкость пуццолановых цементов равна морозостойкости исходных портландцементов. В связи с этим портландцементы, содержащие в своем составе базальт и фельзит-порфир в оптимальном количестве, могут в соответствии с требованиями строительных норм и правил использоваться наравне с бездобавочными портландцементами.

Выводы

1. Исследуемые минеральные добавки вулканического происхождения принадлежат к эффузивным (излившимся) породам.

а) Базальты по петрографическому описанию относятся к пироксено-плагиоклазовым андезит-порфиритам, основная масса которых представлена вулканическим стеклом в количестве 30—50% различной степени метаморфизации. Вкрапленики базальтов состоят из пироксена 3—5%; рудного минерала 10—15%, плагиоклаза основного 10—20%.

б) фельзит-порфиры являются кислыми вулканическими породами порфировой структуры, основная масса которых представлена вулканическим стеклом в количестве 75—80% всей породы

Вкрапленики представлены вторичными минералами хлорит, эпидот, серицит, кварц — содержание вкраплеников в породе не более 20—25%.

2. За 15 титрований проба базальта поглощает 85 мг CaO на 1 г дольки, а фельзит-порфиры 65—72 мг CaO на 1 г добавки. По своей активности и свойствам базальты и фельзит-порфиры близки к таким как андийская пемза, трасс и глиежи.

3. Продуктами взаимодействия между гидратом окиси кальция, вулканическим стеклом и порфировыми вкраплениками базальта и фельзит-порфира являются низкоосновные гидросиликаты кальция CSH(B), а также гидралоуминаты кальция C₃AH₆, образующиеся за счет растворимого глинозема (1,08—4,64%) добавки.

4. Основным продуктом гидратации C₃S при обычной температуре и пропаривании является C₂SH₂, а при автоклавной обработке — C₃SH₂.

При гидратации C₂S образуется в основном теберморитоподобная фаза или C₂SH₂. Добавка базальта и фельзит-порфира к силикатам кальция

C_3S и C_2S приводит к увеличению их прочности при автоклавной обработке и способствует большему образованию низкоосновных гидросиликатов кальция.

5. На кривых нагревания запаренных образцов из C_3S и C_2S и их смесей с базальтом и фельзит-порфиром обнаруживается эндотермический эффект в интервале $815-860^\circ C$, который можно отнести к гидросиликатам кальция группы $CSH(B)$.

6. Основным продуктом гидратации C_3A , как в нормальных условиях твердения, так и при гидротермальной обработке является кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6 . В случае гидратации C_4AF в основном образуется C_3AH_6 и C_3FH_6 и некоторое количество Fe_2O_3 ag. При добавке базальта и фельзит-порфира к C_3A и C_4AF в условиях гидротермальной обработки образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, а также гидрогранаты следующего состава $C_3(AF)Sm; Hn$.

7. Основным продуктом твердения портландцементов с обычным и повышенным содержанием C_3S являются гидросиликаты C_2SH_2 и тоберморитоподобная фаза и $CSH(B)$. Наибольшее количество $CSH(B)$ образуется в условиях автоклавной обработки, что придает исследуемым цементам высокую прочность.

8. Для производства автоклавных изделий необходимо выпускать пуццолановый цемент на основе клинкера с повышенным содержанием алита от 56—58%.

9. Добавка базальта и фельзит-порфира к портландцементу в количестве 30—50% незначительно увеличивает их водопотребность. Нормальная плотность и сроки схватывания портландцемента с минеральными добавками находятся в пределах требований стандарта.

10. Портландцементы и пуццолановые портландцементы в условиях автоклавного твердения характеризуются прочностью равной $518-522 \text{ кг/см}^2$, причем прочность пуццолановых портландцементов несколько выше прочности «чистых» портландцементов.

При обычной температуре твердения прочность портландцементов составляет $440-568 \text{ кг/см}^2$, при этом пуццолановые портландцементы уступают по прочности ($430-476 \text{ кг/см}^2$) портландцементам.

11. Пуццолановые портландцементы с содержанием от 15-до 30% базальта и фельзит-порфира обладают хорошей атмосферостойкостью и морозостойкостью и могут быть рекомендованы для службы как в подземных, так и в надземных сооружениях наравне с портландцементом.

12. Пуццолановые портландцементы, содержащие базальт в количестве 30% могут быть рекомендованы для использования в слабоминерализованных пресных водах, а цементы с добавкой фельзит-порфира в количестве 30—50% можно использовать в бетонах, применяемых в местах, подверженных действию агрессивных минерализованных вод.

13. Железобетонные конструкции, изготовленные на основе пуццоланового портландцемента, содержащего 30% базальта и фельзит-порфира, в условиях производства показывают высокую механическую прочность.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Караханиди С. Г., Рахматулин Ф. А. Возможность использования базальтов Сулу-Терекского месторождения как активной минеральной добавки в портландцемент. Научные сообщения «НИИцемент № 19 (50) 1965).

2. Караханиди С. Г., Мышляева В. В. Исследование влияния изверженных алюмосиликатных пород на свойства портландцемента в различных условиях твердения. Изд-во Киргиз. ИНТИ 1968 г.

3. Караханиди С. Г., Мышляева В. В., Шатемиров К. Ш. О взаимо-

действию силикатов кальция с фельзит-порфиром при автоклавной обработке. Известия АН Киргиз. ССР. № 4 1968 г.

4. Караханиди С. Г., Мышляева В. В., Шатемиров К. Ш. Взаимодействие C_3A и C_4AF с фельзит-порфиром при автоклавной обработке. Известия АН Кирг. ССР. №-3, 1969 г.