

МИНИСТЕРСТВО КУЛЬТУРЫ СССР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

Ю. Т. Таишулатов

ГЛИНИТ-ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

ЛЕНИНГРАД—ТАШКЕНТ
1953

A-1

Работа выполнена в институте Химии Академии Наук Узбекской ССР
и Ташкентском институте инженеров Иригации и Механизации
Сельского Хозяйства

Реферируемая работа «Глинит-портландцемент» состоит из 280 страниц
машинописи, в том числе 105 таблиц. Также прилагается 35 графиков.

72445.
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А.Н. Киргизской ССР

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных агрессивных факторов, действующих на цементные сооружения, большое место занимает сульфатная агрессия.

В настоящее время общепризнанным путём повышения сульфатостойкости портландцемента является введение гидравлических добавок, в качестве последних обычно используются породы осадочного и вулканического происхождения (трепел, диатомит, трасс), а также основной доменный шлак.

Однако эти породы, равно как и доменный шлак, не имеют повсеместного распространения и поэтому не все заводы могут выпускать сульфатостойкие пуццолановые или шлаковый портландцементы. В связи с этим обеспечение всех районов Советского Союза сульфатостойкими цементами представляет большие трудности.

В республиках Средней Азии из-за отсутствия полноценных естественных гидравлических добавок сульфатостойкие пуццолановые цементы не производятся.

Учитывая важность этой проблемы, АН Узбекистана в течение ряда лет ведет работы по получению сульфатостойких цементов на базе портландцемента и обожженных каолиновых глин.

В результате проведенных в этом направлении работ И. С. Канцпольским установлена возможность использования естественно-обожженных глин — глиежей. Однако, в связи с их недостаточной гидравлической активностью, для получения сульфатостойких цементов необходимы повышенные дозировки глиежа.

Ввиду этого нами изучалась возможность получения сульфатостойких цементов на базе более активных искусственных добавок, таких, как глинит и высокообожженная глина.

В ряде опубликованных работ высказывалось мнение о том, что глинит, как материал, содержащий активный глинозем, способствует дополнительному образованию сульфатоалюмината кальция при твердении портландцемента в сульфатных средах.

Поэтому считалось, что добавка глини к портландцементу не может повышать его сульфатостойкость, а наоборот, должна привести к более быстрому разрушению. В 1936 г. на конференции по коррозии бетона по предложению проф. В. А. Кинда было вынесено решение воздержаться от применения глини, как добавки к портландцементу, до полного всестороннего изучения свойства глини-портландцемента.

Однако сульфоалюминат может явиться также и положительным фактором в процессе твердения цементов, как это наблюдается для гипсо-шлакового цемента, где образуется большое количество сульфоалюмината в процессе твердения, а также для глиноземистого цемента, в котором сульфоалюминат образуется под влиянием сульфатной среды, не вызывая, однако, разрушения цемента.

Образование сульфоалюмината в этих цементах, как известно, в отличие от портландцемента, происходит в жидкой фазе при взаимодействии гипса и низкоосновных гидроалюминатов в условиях низкой концентрации извести.

Сульфоалюминат, образовавшийся по этой схеме, как доказано на практике и по литературным данным П. П. Будникова, В. Н. Юнга и В. М. Москвина, не вызывает вредных напряжений в отвердевшем цементе.

Мы полагали, что в процессе твердения портландцемента в сульфатных средах в присутствии достаточного количества глини концентрация извести должна резко падать. При этом не будет условий для существования высокоосновных гидроалюминатов, а следовательно, сульфоалюминат будет получаться по такой же схеме, как и в глиноземистом и гипсошлаковом цементе.

Следовательно глини-портландцемент надлежащего состава не должен подвергаться коррозии от сульфатной агрессии.

Исходя из указанной научной предпосылки, в настоящей работе была поставлена цель: найти теоретически и экспериментально обоснованные способы получения сульфатостойкого цемента на базе портландцементного клинкера и обожженных глини и изучить главнейшие технические свойства данного цемента.

Характеристика исходных материалов

В качестве исходных цементов применялись 13 производственных клинкеров.

Минералогический состав их (расчетный) колебался в пределах: $C_3S = 29-66$, $C_2S = 11-48$, $C_3A = 4-13$ и $C_4AF = 7-18\%$.

Как видно, исследованные клинкеры охватывают почти все разновидности заводских портландцементов.

В качестве гидравлических добавок применялись 10 каолиновых глини, взятых из различных районов СССР. Кривые нагревания этих глини, полученные по методу Н. С. Курнакова, показали характерные для каолиновых глини эндотермические и экзотермические эффекты. По минералогическому составу указанные глины в основном состояли из каолина (39—94%), кварца (1—49%) и полевошпатных минералов (около 4—16%). Кроме того, в качестве добавок к портландцементу изучались: лёсс, естественно обожженная глина, силикагель, растворимый глинозем, смеси: $SiO_2 + Al_2O_3$; $2SiO_2 + Al_2O_3$ и брянский трепел.

Температура и режим обжига глини для получения глини выбирались таким образом, чтобы создать наилучшие условия для получения максимального количества метакаолинита.

В соответствии с термограммой был выбран температурный интервал 580—800°. Для сравнения изучалась высокообожженная глина (900—1100°).

Гидравлическая активность исследуемых материалов

Гидравлическая активность обожженных глини определялась четырьмя методами.

1. Выщелачиванием активных Al_2O_3 и SiO_2 5% раствором соды с предварительной обработкой 6% соляной кислотой.

2. Определением интенсивности связывания обожженной глиной извести, выделяющейся при гидролизе портландцемента.

3. Поглощением извести обожженной глиной из насыщенного раствора извести.

4. Определением интенсивности связывания свободной извести обожженной глиной в твердеющих образцах.

1) При изучении активности исследуемых глини по первому методу было установлено, что по мере убывания количества каолина в исходной глине содержание активных окислов в глини закономерно падает. Молекулярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ в глини соответствовало приблизительно двум, как это имеет место в каолине.

Из табл. 1 следует, что между гидравлической активностью глини, полученного обжигом при температуре 800°, и содержанием каолина в глине имеется определенная зависимость.

Для проб, обожженных при температуре 950°, такая закономерность не наблюдается, — различия в растворимости высоко- и малокаолиновых глини почти сглаживаются.

Наряду с режимом уменьшением растворимости обожженного материала наблюдается увеличение отношения $SiO_2 : Al_2O_3$ в растворимой части, т. е. раствор относительно обогащается кремнеземом за счет резкого понижения растворимости глино-

зема. Поэтому высокообожженные глины имеют значительно меньшую гидравлическую активность, чем глинит.

Таблица 1
Зависимость количества активных SiO_2 и Al_2O_3 от содержания каолина в глине (в %)

Наименование глин	Содержание каолина	Количество активных окислов		Σ активных окислов	$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$
		SiO_2	Al_2O_3		
Глина № 1	95,41	49,14	41,33	90,47	2,2
То же № 2	92,33	44,56	39,55	84,11	1,9
„ № 3	63,73	31,60	26,85	58,45	2,0
„ № 4	61,88	31,12	25,12	56,24	2,0
„ № 5	61,31	26,30	22,06	48,36	2,0
„ № 6	52,96	22,08	19,76	41,84	1,9
„ № 7	52,11	19,68	18,60	38,28	1,8
„ № 8	50,03	20,52	17,48	38,00	2,0
„ № 9	47,61	18,30	16,88	35,18	1,9
„ № 10	39,48	19,49	17,16	36,35	2,0

2) Предлагаемый нами метод определения гидравлической активности глинита по связыванию извести, выделяющейся при гидролизе портландцемента, основан на опытах академика А. А. Байкова по гидролизу портландцемента и заключается в том, что в порошке портландцемента, который перемешан с большим количеством воды (1 : 20), в результате гидролиза образуется пересыщенный раствор извести.

При добавке глинита к портландцементу в результате взаимодействия его с известью образуются гидроалюминаты и гидросиликаты кальция.

Степень падения концентрации извести в жидкой среде может служить критерием гидравлической активности глинита.

Анализы показали (табл. 2), что исходный портландцемент ($\text{KH} = 0,88$, $\text{C}_3\text{S} = 52$ и $\text{C}_3\text{A} = 9$) при гидролизе образует пересыщенный раствор извести.

В присутствии глинита концентрация извести в жидкой фазе в зависимости от его активности различна (табл. 2), причем эти данные согласуются с результатами, полученными по предыдущему методу.

3) Определение гидравлической активности по поглощению извести из насыщенного раствора показало, что изученные

добавки могут быть расположены по убыванию активности в следующем порядке: смесь $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, обожженная при температуре 800° , брянский трепел, глиниты, полученные обжигом при температуре $580-800^\circ$, высокообожженные глины. Однако пропорциональной зависимости между активностью глинитов по этому методу и содержанием каолина в глине не наблюдалось. Очевидно, на процесс поглощения извести существенное влияние оказывает также ряд физических факторов, связанных со структурой и дисперсностью обожженного материала. Хотя данный метод и является общепризнанным, но для определения активности глинита он не является достаточно точным.

Таблица 2
Гидролиз цементных смесей

Наименование цемента и добавки	Температура обжига	Активный Al_2O_3	Состав смесей в %		Содержание CaO в жидкой фазе (мг/л)				
			цемент	добавка	7 дней	14 дней	28 дней	2 м-ца	3 м-ца
Портландцемент	—	—	100	—	1483	1400	1342	1314	1414
Глина № 1	800	41,33	70	30	613	444	441	381	373
Брянский трепел	—	—	70	30	1368	983	954	777	591
Глина № 3	800	26,85	70	30	876	757	704	696	579
Глина № 8	800	17,48	70	30	1332	1181	1090	1015	1011
Естественно обожженная глина	—	15,70	70	30	1216	1162	1132	1065	1061
Лёсс	800	9,85	70	30	1360	1284	1250	1207	1201

4) Для установления влияния глинита на интенсивность выделения свободной извести при твердении портландцемента систематически определялось количество свободной извести в цементных образцах водного хранения спиртово-глицератным методом.

Результаты сравнительного изучения показали, что в твердеющих цементах по связыванию извести глинит не уступает брянскому трепелу, несмотря на то, что по поглощению извести из насыщенного раствора глинит менее активен, чем трепел.

Влияние глиниста, высокообожженных глин и других гидравлических добавок на солестойкость портландцементов

Влияние обожженных каолиновых глин на солестойкость портландцементов изучалось общепринятым методом погружения цементных образцов в агрессивный раствор. Исследование проводилось на малых образцах-балочках, которые были изготовлены и испытаны по методу В. В. Кинда. Изучалась также солестойкость в пластичных образцах-восьмерках 1:3 и 1:5.

В качестве агрессивных растворов применялись 3, 5 и 10% растворы Na_2SO_4 , насыщенный раствор гипса (0,2%), а также искусственно приготовленные солевые растворы, сходные по концентрации и составу с агрессивными грунтовыми водами различных районов (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав агрессивных вод

Наименование агрессивных вод	Содержание ионов в мг/л					
	Cl'	SO ₄ "	Na'	Ca"	Mg"	Σ
Вода № 1	8532	11373	7202	353	2040	29500
Вода № 2	932	5435	1381	412	720	8880
Вода № 3	2069	7364	2835	561	911	13740
Морская вода	18638	2908	11313 (K' = 364)	412	1263	34898
Вода № 4	2610	9281	4090	589	730	17300

Многочисленные опыты, проведенные в этом направлении показали, что коррозионное действие растворов Na_2SO_4 и агрессивных вод, содержащих ионы K' , Na' , Mg'' , SO_4'' , Cl' и др., совершенно различно.

Все 13 портландцементов и цементы с 20% глиниста в 5% растворе Na_2SO_4 оказались не сульфатостойкими. Стойкими были только портландцементы с 30—40% дозировками глиниста.

Неоднократные эксперименты показали, что в 5% растворе Na_2SO_4 полной сульфатостойкостью обладают те глинист-портландцементы, в которых при гидролизе получались явно ненасыщенные растворы извести в жидкой фазе (400—500 мг/л).

В естественных сульфатно-хлоридных водах (см. табл. 3) исходные портландцементы оказались нестойкими. Но даже небольшая дозировка глиниста (20%) не только предотвращала

разрушение портландцемента, но также придавала ему полную солестойкость.

Отсюда следует, что характер твердения глинист-портландцемента в солевых растворах совершенно иной, чем в 5% растворе Na_2SO_4 .

Добавка высокообожженной глины (900—1100°), в которой почти отсутствует активный глинозем, улучшает сульфатостойкость портландцемента по мере увеличения ее дозировки; полная сульфатостойкость в 5% растворе Na_2SO_4 наступает при дозировке 40% и выше.

Из искусственных добавок наиболее отрицательно действующим оказался активный глинозем. При добавке последнего до 15%, портландцемент в 5% растворе Na_2SO_4 разрушился в течение одного месяца. Обожженные при температуре 800°, искусственные смеси ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$) в молекулярном отношении 1:1 и 2:1 даже при значительной дозировке (40%) также не придают сульфатостойкости портландцементу. Очевидно, это является следствием резкого различия в природе этих смесей и глиниста.

Изучение сульфатно-магнезиальной агрессии показало, что действие 0,5—1% растворов MgSO_4 на портландцемент следует рассматривать как сульфатоалюминатную агрессию. Магнезиальная агрессия наблюдается в 3 и 5% растворах сульфата магния.

В ряде опубликованных работ имеется утверждение о том, что наиболее стойкими в отношении углекислой агрессии являются портландцемент и глиноземистый цемент, пуццолановые портландцементы — менее стойки. Результаты наших исследований показали, что глинист-портландцемент в отношении углекислой агрессии ведет себя подобно портландцементу, являясь более стойким, чем трепельные портландцементы.

Влияние различных добавок на кинетику коррозионных процессов цементов в сульфатных средах

Как известно, стойкость цементов против сульфатной агрессии зависит, главным образом, от кинетики накопления и условий образования гипса и сульфатоалюмината кальция в цементном камне.

Мы попытались расшифровать природу коррозионных процессов, происходящих при твердении цементов в различных средах: в насыщенном растворе гипса, в 5 и 10% растворах Na_2SO_4 .

Определение общего количества гипса в твердеющих образцах производилось обычным аналитическим путем. Свободный гипс определялся по методике Л. А. Гудович посредством обработки тонкоизмельченной пробы известково-гипсовым раство-

ната получается значительно меньше. В портландцементе, содержащем обожженную глину, количество свободного гипса незначительно. Основное количество сульфата кальция связано в сульфоалюминат.

Максимальное количество сульфоалюмината накапливается при 40% добавке глини, что подтверждает участие глинозема глини в образовании сульфоалюмината. Однако, несмотря на это глини-портландцемент обладает наибольшей сульфатостойкостью ($K_{C_6} = 1,31$). Очевидно, указанное обстоятельство связано с образованием сульфоалюмината через жидкую фазу в связи с низкой концентрацией извести в твердеющем глини-портландцементе.

Нестойкость цемента с 20% глини или высокообоженной глины, повидимому, обусловлена обильным накоплением гипса и сульфоалюмината, образующегося через твердую фазу.

Таким образом хорошая сульфатостойкость глини-портландцемента в 5% растворе Na_2SO_4 является следствием низкой концентрации извести в жидкой фазе. Поэтому можно было ожидать, что искусственное увеличение концентрации извести в жидкой фазе должно привести к превращению глини-портландцемента в несulfатостойкий продукт. Это было доказано специальными опытами с тем же цементом, но с более активным глини, который содержал 39% активного глинозема.

Перед изготовлением образцов в цементную смесь добавлялось 11,2 и 5,6% извести-пушенки или соответственно 8 и 4% CaO .

Выбирая в качестве исходных компонентов высокоалюминатный цемент и глини с высоким содержанием активного глинозема (39%) мы создали условия для образования максимального количества гидроалюминатов. При этом, согласно нашим представлениям, цемент должен быть вполне сульфатостойким, если концентрация извести в жидкой фазе будет значительно ниже насыщенного раствора.

Накопление сульфатов при твердении этих цементов в 5% растворе Na_2SO_4 приводится в табл. 6.

Как видно из таблицы, в портландцементе около половины общего количества $CaSO_4$ находится в виде свободного гипса уже к 28 дню; в дальнейшем накопление гипса усиливается в связи с начинающимся разрушением цемента. В глини-портландцементах без извести свободный гипс почти отсутствует. Основная масса сульфата кальция находится в виде сульфоалюмината. В образцах с добавкой извести, как общее накопление гипса, так и, соответственно, количество сульфоалюмината резко увеличивается. Однако, при значительном содержании глини цементы с добавкой извести обнаружили достаточную сульфатостойкость; при 40% глини добавка извести

вообще не отражалась на сульфатостойкости цемента. Наряду с этим, при небольшом содержании глини добавка $Ca(OH)_2$ заметно снижала сульфатостойкость цемента. Указанные результаты объясняются тем, что при значительном содержании глини, последний связывает не только известь, образующуюся при гидролизе цемента, но также и добавленную к нему известь в виде $Ca(OH)_2$.

При гидролизе цементов с добавкой 40% глини в жидкой фазе к месячному сроку содержалось 360—500 мг/л CaO .

Остальные цементы, с меньшим содержанием глини (20—30%) имели в жидкой фазе 920—1020 мг/л CaO , что обеспечивало сохранность высокоосновных гидроалюминатов и, тем самым, обуславливало пониженную сульфатостойкость цементов.

Как показали подсчеты, в глини-портландцементе во всех случаях в образовании сульфоалюмината участвовало значительно большее количество глинозема, чем имелось в клинкерной составляющей глинистых цементов.

Так, в исходном портландцементе в образовании сульфоалюмината участвовало всего 60% глинозема C_3A . В глини-портландцементах степень участия глинозема в реакции составляет 130—210%. Добавка извести способствовала увеличению количества глинозема, связанного в сульфоалюминат.

Исследовано также влияние повышенных добавок гипса на механизм твердения этих цементов. Повышенные дозировки гипса (до 10%) отрицательно сказываются на сульфатостойкости портландцемента при 20 и 30% содержании глини, но улучшают ее ($K_{C_6} = 1,33$) при 40% дозировке глини.

Кинетика коррозионных процессов изучалась также на цементе с другим минералогическим составом ($KH = 0,89$; $C_3S = 54$; $C_3A = 9$) и менее активном глини (25,6% активного глинозема).

Параллельно изучены также трепельные портландцементы (брянский трепел). Результаты приведены в табл. 7.

Определение количества сульфатов в образцах, твердевших в 5% растворе Na_2SO_4 показало, что для чистого портландцемента характерно накопление наибольшего количества сульфатов, причем оно от 28 дней до 6 месяцев возрастает почти вдвое. Введение добавки приводит к уменьшению общего количества $CaSO_4$, которое от 28 дней до конца опыта почти не меняется.

Если рассматривать цементы с одинаковым составом клинкерной составляющей, но с различными добавками, то можно констатировать некоторое увеличение общего количества $CaSO_4$ у глини-портландцемента по сравнению с трепельным портландцементом.

Таблица 7
Содержание сульфатов в цементах, твердевших в 5% растворе Na_2SO_4 (в %)

Состав цемента в %		CaSO_4 общее		CaSO_4 свободное		CaSO_4 в виде сульфоалюм.		КС_6
портланд-цемент	добавка	28 дней	6 месяцев	28 дней	6 месяцев	28 дней	6 месяцев	
100	—	19,40	35,05	13,87	26,50	5,53	8,55	0,32
80	20 глиниста	17,85	18,05	7,55	8,69	10,30	10,37	0,64
60	40 "	12,77	13,48	2,21	3,60	10,56	9,87	1,04
80	20 трепела	15,06	17,83	7,77	10,25	7,29	7,58	0,73
60	40 "	12,12	12,46	6,07	5,95	6,05	6,51	1,00

Между этими цементами наблюдается разница и по содержанию сульфатоалюмината: если трепельный портландцемент и портландцемент имеют почти одинаковое количество сульфатоалюмината, то у глинист-портландцементов оно несколько выше.

Проведенные подсчеты показали, как и в предыдущем случае, участие в образовании сульфатоалюмината глинозема глиниста.

Уместно отметить, что в литературе имеется ряд высказываний о невозможности образования сульфатоалюмината в пуццолановом портландцементе. Как показали наши эксперименты (см. табл. 7), в процессе твердения трепельного цемента, кроме гипса, накапливается достаточное количество сульфатоалюмината.

Исходными компонентами для образования сульфатоалюмината в процессе твердения глинист-портландцемента в сульфатных растворах являются: C_3A , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гипс и глинозем глиниста. Ввиду этого изучение взаимодействия указанных компонентов и расшифровка происходящих при этом процессов имеет большое значение для получения более полного представления о твердении рассмотренных нами цементов в сульфатной среде. Для этой цели мы изучали кинетику образования сульфатоалюмината в различных системах, составленных из этих компонентов.

Результаты изучения взаимодействия $\text{C}_3\text{A} + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ (или трепела) в водной среде показали, что здесь сульфатоалюминат образуется медленно и в малом количестве. Такое же явление имело место при твердении вышеописан-

ного трепельного портландцемента в сульфатной среде.

При взаимодействии $\text{C}_3\text{A} + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ + глинист, сульфатоалюминат образуется довольно быстро, и обнаруживается под микроскопом уже через сутки; в дальнейшем накопление сульфатоалюмината происходило также интенсивно.

Подсчеты показали, что в образовании сульфатоалюмината кроме C_3A участвовали глинозем глиниста, причем в значительно большей степени, чем в твердеющих цементах.

Теплота гидратации глинист-портландцемента

Одним из существенных требований, предъявляемых к цементам, предназначенным для службы в массивных бетонах, является низкая термичность, так как сильное разогревание массивных сооружений за счет тепловыделения гидратирующего цемента является причиной возникновения вредных напряжений и ослабления прочности бетонных конструкций.

Влияние глиниста на тепловыделение портландцемента нами изучено термосным методом по ГОСТу 4798-49 «Гидротехнический бетон».

Для работы был взят портландцемент с $\text{КН} = 0,89$ и с содержанием 55 % C_3S и 9% C_3A . В качестве добавки был использован глинист, содержащий 25,6% активного глинозема.

Определение теплоты гидратации производилось параллельно для чистого портландцемента и для цементов с 20 и 35% добавками глиниста.

Результаты изучения теплоты гидратации показали, что она понижается по мере увеличения добавки глиниста к портландцементу: при 20% глиниста — на 6,6%; при 35% глиниста — на 15,1%. Однако, снижение тепловыделения не пропорционально количеству добавки. Это очевидно, связано с усилением гидратации цемента в присутствии добавки и с взаимодействием глиниста с известью.

Влияние гидравлических добавок на морозостойкость портландцемента

Как известно, для бетонных сооружений особенно опасными являются зоны переменного горизонта воды, в которых бетон периодически омывается водой и высыхает, а в зимний период подвергается попеременному замораживанию и оттаиванию. Наиболее часто разрушению в указанных зонах подвергаются бетоны, приготовленные на пуццолановых портландцементах.

Ввиду того, что морозостойкость глинист-портландцемента почти не изучена, а исследуемый нами цемент в качестве сульфатостойкого предназначается в основном для гидротехниче-

ского бетона, установление его стойкости против попеременного замораживания и оттаивания представляло большой практический интерес.

Изучение морозостойкости производилось на четырех цементах, полученных из производственных клинкеров различного минералогического состава.

В качестве гидравлических добавок применялись: глинит, содержащий 25,12% активного глинозема, и глинит, полученный в производственных условиях, который имел 25,26% активного глинозема. Для сравнения был взят брянский трепел.

Наибольшую водопотребность показали трепельные портландцементы, у глинит-портландцемента водопотребность была несколько ниже.

Морозостойкость указанных цемента в образцах из пластичного раствора состава 1 : 3 изучалась общепринятым методом. Опыты были повторены три раза. Было проведено от 50 до 130 циклов замораживания и оттаивания.

Результаты сравнительного изучения морозостойкости трепельных и глинистых портландцементов показали, что трепельные портландцементы, начиная с 20% добавки трепела и выше (до 50%) не выдерживали даже 50-кратного замораживания и оттаивания. При физико-механических испытаниях они понижали прочность на 35—42%, причем обнаруживалось расслоение образцов.

Цементы с такими же дозировками глиниста (30—40%) показали снижение прочности лишь на 19—20%, явных повреждений на образцах обнаружено не было.

Испытание опытной заводской партии глинит-портландцемента на морозостойкость (100 циклов) показало снижение прочности на 22%. При добавке 0,03% поверхностно-активного вещества (мыла) морозостойкость цемента резко повысилась. В данном случае снижение прочности составило всего 11%, без явных повреждений образцов.

Полученные результаты позволяют высказать мысль о том, что имеющаяся в последнее время тенденция к сужению области применения пуццолановых цемента в связи с их неморозостойкостью не совсем оправдана.

По нашему мнению при соответствующем подборе гидравлической добавки, не сильно повышающей водопотребность цемента с применением поверхностно-активных добавок можно добиться удовлетворительной морозостойкости пуццоланового портландцемента.

Таблица 8

Солестойкость опытной партии глинит-портландцемента

Наименование цемента	Предел прочности при изгибе (кг/см ²)																		
	водное хранение						5% раствор Na ₂ SO ₄												
	7 дней	14 дней	1 месяц	2 месяца	3 месяца	6 м-цев	12 м-цев	1 месяц	2 месяца	3 месяца	6 м-цев	12 м-цев							
Портланд-цемент	22,8	23,4	29,4	27,0	29,4	28,6	34,8	28,8	9,6	6,0	1,9	—	0,07	24,6	17,4	19,8	19,4	—	0,68
Цемент опытной партии	25,8	29,2	33,0	36,6	37,8	37,8	42,8	34,2	34,8	36,0	34,8	42,0	0,92	37,2	40,8	43,2	43,2	49,8	1,14
Трепельный портланд-цемент	19,4	30,0	40,8	41,4	47,4	45,0	48,0	43,2	43,0	40,8	36,6	36,0	36,0	0,81	33,0	31,8	39,6	52,8	0,80

72445.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

Получение заводской опытной партии сульфатостойкого глинит-портландцемента

На основании вышеизложенных экспериментальных материалов, по разрешению соответствующих организаций, согласно разработанных нами рецептур и технологии в 1951 г. в заводских условиях был получен сульфатостойкий глинит-портландцемент и передан строительным организациям.

Глинит был получен из каолиновой глины в кольцевой печи обжигом при температуре 700—800°; обожженный продукт в среднем содержал 25,56% активного глинозема.

Применялся рядовой клинкер, который содержал 54% C_3S , 20% C_2S , 9% C_3A и 11% C_4AF .

При соответствующей дозировке клинкера и глинита был произведен помол в обычном порядке. Результаты физико-механических испытаний в стандартных образцах показали, что, начиная с 28-дневного возраста, прочность как исходного, так и глинистого цементов были почти одинаковы. В пластичных образцах первоначальная прочность опытного цемента была ниже соответствующей прочности портландцемента, но к 6-месячному возрасту прочность их выравнивалась.

Изучение солестойкости опытной партии цемента проводилось согласно ГОСТа 4798-49 «Гидротехнический бетон».

Для сравнения параллельно изучены исходный и трепельный портландцементы. Дозировки трепела и глинита в цементах были одинаковы.

Испытания (табл. 8) показали, что как по абсолютной прочности, так и по значению $KС_6$ цемент опытной партии и трепельный портландцемент в обоих агрессивных средах вели себя почти идентично.

Вышеприведенные исследования подтвердили лабораторные результаты о возможности получения в промышленных условиях глинит-портландцемента, который нормально твердеет в пресной воде и обладает такой же солестойкостью, как трепельный портландцемент.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы установлена возможность получения сульфатостойкого пуццоланового цемента на базе портландцемента и обожженных каолиновых глин глинит-портландцемента.

1. Изучение коррозионных процессов, происходящих при действии сульфатных растворов на портландцемент с добавками глинита или трепела показало, что по мере увеличения содержания добавки накопление сульфатов в отвердевшем портландцементе уменьшается для глинита и трепела почти в одинаковой степени. Кристаллизация гипса и сульфоалюмината происходит в основном в ранние сроки твердения, в дальнейшем процесс замедляется, особенно в пуццолановых портландцементах в связи с понижением концентрации извести в жидкой фазе.

а) при твердении портландцемента и глинит-портландцементов в гипсовом растворе происходит накопление сульфатов в виде сульфоалюмината; свободный гипс кристаллизуется в незначительном количестве.

б) при твердении образцов в растворе сульфата натрия в портландцементе основная масса сульфатов находится в виде свободного гипса; количество сульфоалюмината меньше. Значительная часть трехкальциевого алюмината клинкера (по расчетному составу) в образовании сульфоалюмината не участвует.

В трепельном портландцементе сульфаты накапливаются как в виде гипса, так и в виде сульфоалюмината. Мнение ряда исследователей о том, что в пуццолановых портландцементах сульфоалюминат не образуется, не подтверждается.

В глинит-портландцементе сульфаты находятся преимущественно в виде сульфоалюмината. В образовании сульфоалюмината наряду с алюминатом клинкера участвует также глинозем глинита, что подтверждено анализами твердеющих цементов и изучением систем содержащих C_3A , $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$ и глинит.

2. В зависимости от природы и кинетики накопления сульфатов коррозионные явления в различных цементах происходят в следующем виде:

а) в гипсовом растворе имеет место сульфоалюминатная коррозия портландцемента, в растворах сульфата натрия — сульфалюминатно-гипсовая коррозия.

б) высокая сульфатостойкость глинит-портландцемента, несмотря на большее количество сульфоалюмината, объясняется иным по сравнению с портландцементом механизмом образования этой соли. Глинит, при достаточном его содержании, как и трепел, связывает известь, выделяющуюся в результате гидролиза клинкерных минералов. Это обуславливает низкую кон-

центрацию СаО в жидкой фазе и исключает возможность существования высокоосновных гидроалюминатов. В связи с этим образование сульфоалюмината в глинит-портландцементе, как и в других пуццолановых цементах происходит при взаимодействии низкоосновных гидроалюминатов с гипсом по той же схеме, что и в сульфотированном глиноземистом и гипсошлаковом цементах; сульфоалюминат кристаллизуется из жидкой фазы и не только не вызывает разрушения цементного камня, но даже, напротив, является полезной структурной составляющей последнего.

3. Глинит-портландцемент получается совместным помолом цементного клинкера и глинита, полученного обжигом каолиновой глины при температуре 700—800°. Дозировка глинита устанавливается в зависимости от содержания каолина в глине, минералогического состава клинкера и агрессивности среды. Указанный цемент обладает следующими свойствами:

а) выдерживает испытания на солестойкость по ГОСТу на гидротехнический бетон в сульфатных средах и растворах, близких по составу к сильно-агрессивным сульфатным природным водам. Для получения сульфатостойкого глинит-портландцемента на основе клинкера с 4—13% C_3A в растворах, содержащих 20 000 и больше мг/л SO_4^{--} необходима 30—40% добавка глинита, содержащего 40% и выше каолина; в естественных водах, содержащих наряду с сульфатами (до 10 000 мг/л SO_4^{--}) значительное количество хлоридов, сульфатостойкость цемента достигается уже при 20% добавки глинита.

б) при введении в портландцемент достаточного количества глинита, обеспечивающего низкую концентрацию извести в жидкой фазе, добавка извести (8%) или гипса (10%) не оказывает отрицательного влияния на сульфатостойкость глинит-портландцемента в 5% растворе сульфата натрия.

в) в отношении магниальной и углекислой коррозии глинит-портландцемент ведет себя так же, как и обычный пуццолановый портландцемент.

г) в результате испытаний, проведенных по ГОСТу на гидротехнический бетон, установлено, что глинит-портландцемент отвечает требованиям на морозостойкость (выдерживает 100 и более циклов замораживания и оттаивания), в отличие от пуццоланового портландцемента на базе брянского трепела, который в этих условиях оказался неморозостойким (не выдержал 50 циклов замораживания и оттаивания).

д) определение теплоты гидратации цементов термосным методом согласно ГОСТу 4798-49 показало, что добавка глинита снижает тепловыделение портландцемента.

4. Степень гидравлической активности каолиновых глин зависит от температуры обжига и процентного содержания каолина в глине:

а) гидравлическая активность глинита определяется содержанием активного кремнезема и глинозема.

б) гидравлическая активность высокообожженных глин (900—1000°) определяется наличием активного кремнезема. Глинозем в этих условиях превращается в γ -модификацию, что значительно понижает активность глины. Поэтому для получения сульфатостойкого цемента на базе высокообожженных каолиновых глин необходимы повышенные дозировки последних (40% и выше).

5. Для определения гидравлической активности глинита, взамен общепринятого метода поглощения извести, рекомендуются следующие методы:

а) определение количества активного глинозема растворением в 6%-ной соляной кислоте.

б) метод гидролиза цементного порошка в смеси с глинитом, который основан на определении концентрации извести в жидкой фазе по методике акад. А. А. Байкова. Последний метод дает также возможность предсказывать сульфатостойкость глинит-портландцемента в растворах сульфата натрия.

6. Показана возможность получения в заводских условиях глинит-портландцемента, отвечающего требованиям на сульфатостойкие цементы. Этот цемент может быть рекомендован для гидротехнических сооружений, подверженных действию сульфатных вод.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ССР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ ЛЕНСОВЕТА
Ленинград, 13. Загородный пр., 49, тел. К 2-10-54 доб. 19.

Киргизский филиал А. Н. ССР

На основании постановления Высшей Аттестационной Комиссии при МВО ССР Ленинград-
ский Технологический институт имени Ленсовета направляет Вам автореферат диссертации
Ю. Т. Ташуглатова
представленной в Ученый Совет на соискание ученой степени доктора, кандидата химических
наук.

Ориентировочный срок защиты 1 декабря 1953 года.

Ученый Секретарь Совета ЛТИ

А. И. Трещин
(~~И. М. Точеров~~)

" 30 октября 1953 года

ЛТИ Тип. ЛТИ. Зак. 714-2080

