

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 335

**СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ
ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА
VI**

ТАЛЛИН 1972

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ
СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

VI



ОЦЕНКА ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО
ПОРТЛАНЦЕМЕНТА

Важнейшие свойства бездобавочного портландцемента, такие как водопотребность, скорость и степень гидратации, помимо химико-минералогического состава, формы и размера минералов зависят также в значительной степени от дисперсности цемента, т.е. его зернового состава, формы частиц, шероховатости поверхности и пористости. Для характеристики дисперсности портландцемента в соответствии со стандартом в производстве используется остаток на сите R_{80} , который может использоваться лишь в весьма ограниченных условиях. Кроме того, дисперсность оценивается также по показателю удельной поверхности, который уже лучше описывает тонкость цемента, хотя и не определяет его однозначно, вследствие чего одной и той же удельной поверхности может соответствовать много различных зерновых составов. Из-за этого цементы с одинаковой удельной поверхностью могут существенно отличаться по своим свойствам. Наиболее исчерпывающую информацию о зерновом составе цемента можно получить лишь путем прямого определения его зернового состава.

Сланцезольный портландцемент является двухкомпонентным цементом, причем его компоненты — клинкер и мельчайшая фракция летучей золы, значительно отличаются друг от друга не только по зерновому составу, но и по форме и характеру поверхности частиц.

По-видимому эти факторы оказывают определенное влияние на формирование свойства сланцезольного портландцемента. С целью разработки улучшенного состава сланцезольного портландцемента потребовалось уделение должного внимания этим показателям и их количественному выражению. Для этого при оценке дисперсности сланцезольного портландцемента целесообразно определять его зерновой состав и удельную поверхность, использование которых позволяет выявить ос-

новые отличия в дисперсности компонентов.

В итоге приводятся выявленные оптимальные дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента и дается метод контроля дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента в ходе промышленного изготовления цемента.

I. Закономерности распределения зернового состава компонентов сланцезольного портландцемента

При определении зернового состава частиц ниже 30 мкм использовался центробежный воздушный сепаратор "Бако", а выше 30 мкм - набор сит размером отверстий 30, 45, 60, 90 и 200 мкм.

Исследования показали, что зерновой состав как молотого клинкера, так и мельчайшей фракции летучей сланцевой золы описываются логарифмически-нормальным распределением частиц:

$$D(x) = \frac{100}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \ln d_s}{\sigma}\right)^2} \frac{dx}{x}, \quad (1)$$

где $D(x)$ - количество частиц диаметром менее x , %;

d_s - средний размер зерен, т.е. размер зерен, при котором масса более мелких или более крупных частиц составляет 50 %;

σ - показатель неоднородности зернового состава;

x - размер частиц.

В данном случае достаточное представление о зерновом составе порошка получаем при использовании параметров указанного распределения d_s и σ .

Показатель неоднородности зернового состава вычисляется по среднему размеру зерен и размеру зерен, соответствующему 16 и 84 %-ным проходом сквозь сито:

$$\sigma = \ln x_{84} - \ln d_s = \ln x_{84}/d_s$$

$$\sigma = \ln d_s - \ln x_{16} = \ln d_s/x_{16}.$$

или

Портландцемент или клинкер при помоле в открытом цикле обычно имеет средний размер зерен d_s в пределах 15-20 мкм и неоднородность зернового состава 1,05 - 1,25. Соответствующие показатели для мельчайшей фракции летучей золы, используемой в производстве сланцезольного портландцемента, обычно находятся в пределах 6,5 - 8,5 мкм и 0,58 - 0,75. Не-

Смотря на значительное отличие в показателях зернового состава указанные материалы характеризуются очень близкими значениями удельных поверхностей, см. табл. 1.

Т а б л и ц а 1.

Сравнение дисперсности молотого клинкера и мельчайшей фракции летучей сланцевой золы

Наименование материала	d_s , мкм	σ	S , см ² /г
Молотый клинкер	15	1,10	3200
Мельчайшая фракция летучей сланцевой золы	7,5	0,65	3200

Сравнительно низкая удельная поверхность мельчайшей фракции летучей золы при малом значении d_s объясняется округлой формой частиц и гладкой остеклованной поверхностью и в то же время меньшей неоднородностью зернового состава.

Различия в форме и поверхности частиц золы и клинкера можно охарактеризовать коэффициентом формы зерен.

2. Сравнение формы зерен и характера поверхности частиц молотого клинкера и мельчайшей фракции летучей сланцевой золы

Форму зерен и поверхность частиц можем охарактеризовать за счет измерения показателей зернового состава и удельной поверхности.

$$S_{\text{изм.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot S_T, \text{ где}$$

- $S_{\text{изм.}}$ — измеренная удельная поверхность,
 K_1 — коэффициент формы зерен, учитывающий увеличение поверхности зерен по сравнению с шаровидными зёрнами той же массы за счет нешарообразной формы, шероховатой поверхности и "внутренней" пористости,
 K_2 — коэффициент, характеризующий метод измерения,
 S_T — теоретическая удельная поверхность порошка.

При логарифмически-нормальном распределении частиц

теоретическая удельная поверхность находится по уравнению

$$S_T = \frac{6000}{\gamma \cdot d_s} \cdot e^{\frac{\sigma^2}{2}}, \text{ где}$$

S_T - теоретическая удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$,

γ - плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$.

При вычислении теоретической удельной поверхности предполагается, что частицы имеют абсолютно гладкую и плотную поверхность и шарообразную форму.

Произведение теоретической удельной поверхности S_T и коэффициента формы зерен дает действительную удельную поверхность материала. Экспериментально найденная удельная поверхность обычно не совпадает с действительной удельной поверхностью материала и меньше ее на коэффициент K_2 . Коэффициент K_2 таким образом характеризует метод измерения, его надежность в определении действительной удельной поверхности.

Наиболее близкие значения к действительной удельной поверхности дает измерение адсорбционным методом. При использовании данного метода K_2 приближается к единице. Если для материала определяется S_T и $S_{\text{адсорбц. изм.}}$, то коэффициент формы зерен находится как отношение второго к первому.

Если же $S_{\text{изм.}}$ определяется методом воздухопроницаемости, то мы не знаем величины K_2 , и в таком случае K_1 можно найти как величину отношения K к значению K эталонного порошка, предполагая, что K_2 не зависит от измеряемого материала, а зависит только от методики измерения.

В качестве эталонного порошка использовалась немолотая мельчайшая фракция летучей сланцевой золы.

Отношение $\frac{S_{\text{изм.}}}{S_T} = K_1 K_2 = K$ для мельчайшей фракции в среднем составляет 0,86, изменяясь в пределах 0,82... 0,92. Стабильность данного показателя в достаточно широком интервале исследований - при изменении d_s от 6,5 до 15 мкм и σ от 0,53 до 1,0, позволяет взять это отношение (0,86) за основу сравнения с молотым клинкером, для которого d_s в исследованном интервале изменялся от 10 до 20 мкм, а σ от 0,70 до 1,1.

Отношение измеренной удельной поверхности к теоретической для клинкера в изученном интервале составляло от 0,94 до 1,67, причем меньшие значения соответствовали клинкерам с большим средним размером зерен и меньшей неоднородностью

зернового состава.

В таблице 2 приведено изменение среднего коэффициента формы зерен в сравнении с эталоном для разных зерновых составов.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты формы зерен

Неоднородность зернового состава	Коэффициент формы зерен при среднем размере зерен, мкм		
	10	15	20
0,70	1,84	1,42	1,09
0,90	1,90	1,49	1,23
1,10	1,94	1,73	1,55

в работе [5] получены аналогичные результаты. Там показано, что отношение измеренной удельной поверхности к вычисленной повышается с увеличением удельной поверхности от 2000 до 6000 см²/г с 1,8 до 2,6.

Зола, используемая в производстве сланцезольного порландцемента, обычно имеет удельную поверхность от 2800 до 3800 см²/г. Этому соответствует средний размер зерен 6,5 до 8,5 мкм и неравномерность зернового состава 0,58...0,75.

при таких показателях тонкости золы в ходе помола в шаровой мельнице можно принять во внимание лишь небольшое изменение зернового состава, при котором однако удельная поверхность значительно возрастает. Расчеты, проводимые исходя из изменения зернового состава, показывают, что увеличение удельной поверхности при помоле золы с 3200 до 4500 см²/г лишь на 40 % обусловливается изменением зернового состава. Остальные 60 % следует отнести за счет изменения формы зерен. Следовательно, при помоле золы от 3200 до 4500 см²/г коэффициент формы зерен золы возрастает в 1,23 раза.

Ввиду того, что при помоле мельчайшей фракции летучей золы помимо изменения тонкости меняется также форма зерен, при оценке тонкости помола зольного компонента возникает необходимость использовать показатель удельной поверхности, который дает суммарную информацию об изменениях, происходящих в ходе помола.

3. Оптимальная дисперсность компонентов сланцезольного портландцемента

Что касается измельчения зольного компонента при производстве сланцезольного портландцемента, то исследования показали, что вполне достаточно, если удельная поверхность зольного компонента возрастает на $200 \text{ см}^2/\text{г}$, что обеспечит минимально необходимое измельчение крупных частиц свободной извести и их равномерное распределение в цементе, позволяющее устранить опасность вызываемого свободной известью неравномерного изменения объема [4,5]. Дальнейшее измельчение золы уже существенно не улучшает свойств цемента, и в то же время более отчетливыми становятся отрицательные явления, такие как увеличение водопотребности цемента и расхода энергии при помоле.

На свойства мельчайшей фракции летучей сланцевой золы большое влияние оказывает его зерновой состав.

Оптимальный средний размер зерен клинкерной части сланцезольного портландцемента составляет 12...15 мкм, при этом свойства цемента улучшаются с уменьшением показателя неоднородности. Существенное улучшение качества, по сравнению с качеством производимого в настоящее время сланцезольного портландцемента, можно получить, если неоднородность зернового состава клинкерной части уменьшится ниже 0,95 и она будет в пределах 0,70...0,95. Основным эффектом в улучшении свойств цемента при уменьшении неравномерности зернового состава обеспечивается уменьшением водопотребности цемента.

Очевидно, что указанные показатели зернового состава не могут быть достигнуты при помоле в открытом цикле. Помол в открытом цикле хотя и позволяет получить средний размер зерен 12-15 мкм, однако показатель неоднородности в основном будет в пределах 1,05-1,23.

Показатель неоднородности зернового состава клинкерной части цемента в пределах 0,70...0,95 можно обеспечить только помолом в закрытом цикле с сепараторной мельницей.

4. Метод оценки дисперсности сланцезольного портландцемента в производственных условиях

Рассмотрим один из возможных способов оценки дисперсности сланцезольного портландцемента в производственных условиях. В основу метода положена такая схема помола сланцезольного портландцемента, при которой удельная поверхность зольной части увеличивается на 200...600 см²/г в сравнении с начальной.

Для контроля зернового состава клинкерной части необходимо определение следующих показателей:

- удельная поверхность исходной золы,
- содержание золы в цементе,
- удельная поверхность цемента,
- остаток цемента на сите размером отверстий 60 мкм.

Определение зернового состава клинкерной части разберем на примере.

Предположим, что используемая зола имеет удельную поверхность 3000 см²/г, а содержание золы в цементе 20%. При помоле получен сланцезольный портландцемент удельной поверхностью 3000 см²/г с остатком на сите с отверстиями 60 мкм - 4,0 %.

Определим, какую часть удельной поверхности цемента определяет удельная поверхность зольного компонента $(3000 + 400) \cdot 0,20 = 680$ см²/г.

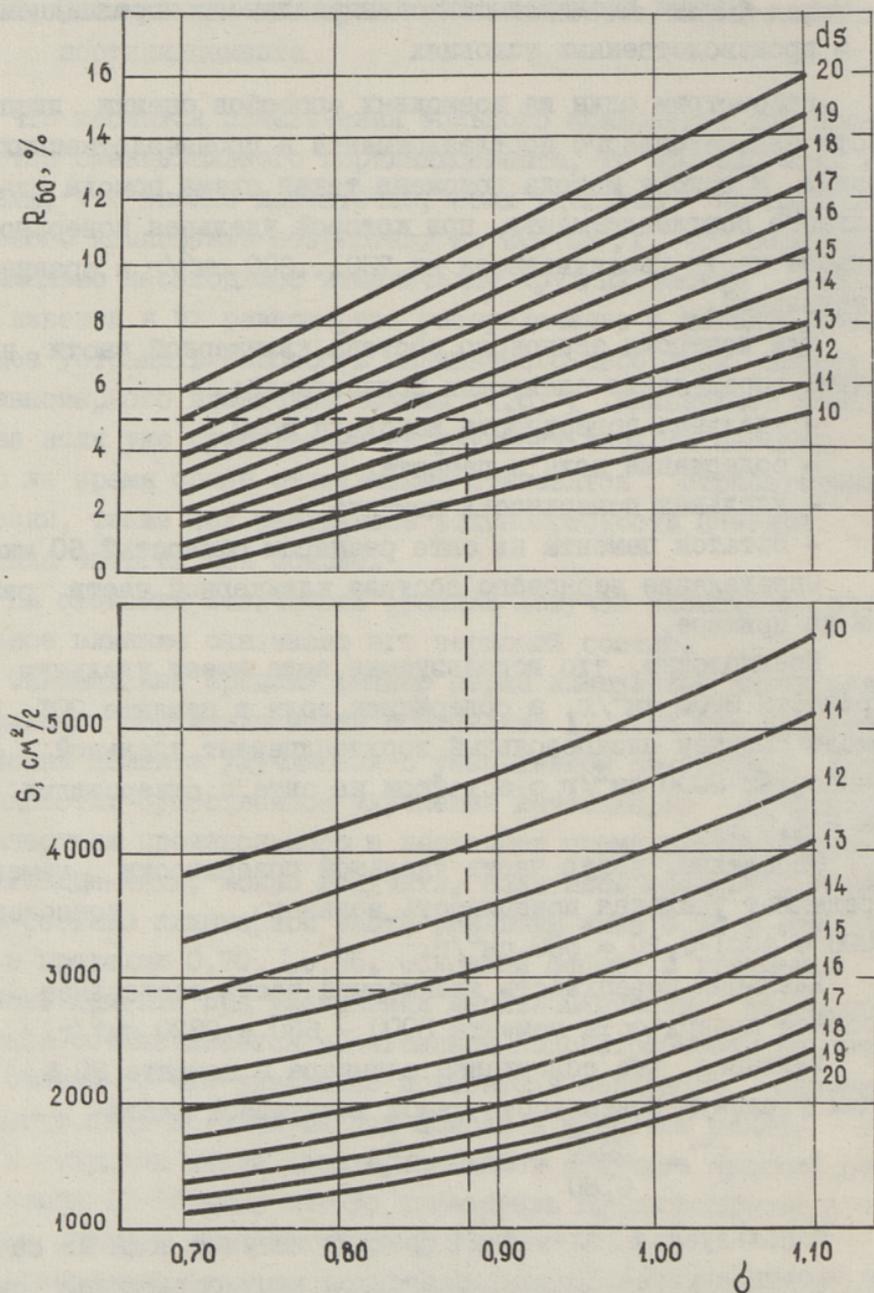
Удельная поверхность клинкерной части составляет в удельной поверхности цемента $3000 - 680 = 2320$ см²/г.

Учитывая, что содержание клинкера в цементе 80 %, находим удельную поверхность самой клинкерной части

$$\bar{S}^{кл} = \frac{2320}{0,80} = 2900 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Используемая мельчайшая фракция летучей золы не содержит частиц крупнее 60 мкм, благодаря чему остаток на сите с отверстиями 60 мкм зависит от зернового состава клинкерной части и содержания клинкера в цементе. Остаток клинкерной части на сите оудет 5,0 %.

$$R_{60}^{кл} = \frac{4,0}{0,8} = 5,0 \text{ \%}.$$



Фиг.1. Зависимости R_{60} и удельной поверхности молотого клинкера от показателей зернового состава.

Теперь известны два показателя клинкерной части - удельная поверхность и остаток на сите. По этим показателям можно определить зерновой состав клинкерной части при известных зависимостях удельной поверхности и R_{60} от показателей зернового состава.

Для нахождения этих зависимостей у большого количества молотых клинкеров с известным зерновым составом определялась удельная поверхность и остаток на сите. Далее путем переработки полученных данных на ЭВМ были получены эмпирические зависимости

$$R_{60}^{кл} = 1,77 - 0,85 d_s + 0,67 \sigma + 0,016 d_s^2 + 1,33 d_s \sigma$$

$$S_{изм}^{кл} = 9433 - 808 d_s - 675 \sigma + 22,84 d_s^2 - 200 d_s \sigma + 4125 \sigma^2,$$

где d_s - средний размер зерен, мкм.

Указанные зависимости приведены на фиг. I. По этим графикам нетрудно определить зерновой состав, соответствующий найденным удельной поверхности $2900 \text{ см}^2/\text{г}$ и остатку на сите 5,0 %.

Для нахождения показателей зернового состава приводим на графиках прямые, параллельные абсцисс из точек, соответствующих 5,0 % и $2900 \text{ см}^2/\text{г}$. Далее находим точки, в которых на одинаковом удалении от ординаты, т.е. при тех же значениях σ , обе прямые пересекают кривые d_s одинакового значения. Эти значения d_s и соответствуют среднему размеру зерен клинкерной части. Абсцисса указанной точки и является показателем зернового состава.

В данном случае средний размер зерен клинкерной части сланцевольного портландцемента составляет 13,5 мкм при показателе неравномерности 0,88.

Выводы

1. Зерновые составы молотого клинкера и мельчайшей фракции летучей сланцевой золы описываются логарифмически-нормальным законом распределения частиц. Для характеристики зернового состава в таком случае можно использовать две величины - средний размер зерен d_s и показатель неоднородности зернового состава σ .

2. Частицы молотого клинкера и мельчайшей фракции лету-

чей сланцевой золы значительно отличаются по форме, вследствие чего при том же зерновом составе клинкер имеет примерно в 1,7 раза большую удельную поверхность.

3. Ввиду того, что помол золы одновременно изменяет как зерновой состав, так и форму частиц, изменение тонкости помола легче прослеживается при использовании показателя удельной поверхности. При помоле золы от 3200 до 4500 см²/г коэффициент формы зерен возрастает в 1,23 раза.

4. При производстве сланцевозольного портландцемента оказывается достаточным увеличение удельной поверхности зольной части от первоначальной на 200 см²/г. Дальнейшее увеличение удельной поверхности существенно не увеличивает удельную поверхность, а водопотребность цемента и расход энергии при помоле возрастают.

Существенное улучшение качества сланцевозольного портландцемента в сравнении с цементом, производимым в настоящее время, можно обеспечить за счет снижения неоднородности зернового состава клинкерной части до 0,70 - 0,95 при среднем размере зерен 12...15 мкм. Улучшение качества объясняется главным образом уменьшением водопотребности цемента.

5. Основой метода производственного контроля зернового состава клинкерной части сланцевозольного портландцемента является такая схема его помола, при которой удельная поверхность зольной части в сравнении с начальной возрастает на 400 см²/г.

Для контроля зернового состава клинкерной части сланцевозольного портландцемента необходимо определить удельную поверхность исходной золы, содержание золы в цементе, удельную поверхность цемента и остаток на сите с отверстиями 60 мкм. Исходя из измеренных показателей расчетным путем определяется удельная поверхность и остаток на сите для клинкерной части. И уже по этим показателям с помощью номограммы находятся показатели зернового состава,

Л и т е р а т у р а

1. Einführung in die Kornanalyse (1. Teil). Informationsdienst A.P.V., Heft 1/2, 1966.
2. Л.М. Ы й с п у у. Использование диаграммы Колмогорова-Фай-Желева при использовании некоторых рассевов эстонских горючих сланцев. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 226, 1965.
3. Р.Я. Ц е р н е с. Исследование процесса измельчения портландцементного клинкера в сепараторных мельницах. Автореферат. Москва, 1970.
4. Э.И. У у с т а л у, В.Х. К и к а с. О влиянии дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на его активность. Труды научно-технической конференции "Изучение и применение сланцезольных цементов", Таллин, 1971.
5. Э.Ю. П и к с а р в, В.Х. К и к а с, Х.А. Н о о р - м е т с, Э.И. У у с т а л у. О помоле сланцезольного портландцемента. См. наст. сборник стр. 25.

E.Uustalu, V.Kikas

Estimation of Fineness of Shale-Ash Portland Cement Components Summary

The article deals with the problem of choosing an expedient method of estimation for characterizing the fineness of shale-ash Portland cement components.

It is pointed out that the granulometric composition of pulverized clinker and the finest fraction of fly-ash are well described by the log-normal rule of grain size distribution. For the characteristic of fineness it is recommended to use the average dimension of the grains d_g and the index of non-uniformity of the granulometric composition.

УДК 666.972

В.Х. Кякас, Э.И. Уусталу, Э.М. Пиксарв

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ЦЕМЕНТОВ
НА ПРОЧНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

В настоящей статье рассматривается влияние неоднородности зернового состава клинкерной части портландцемента и сланцезольного портландцемента на прочность мелкозернистых бетонов.

Для характеристики зернового состава клинкерной части цемента использовались средний размер зерен d_s и показатель неоднородности σ [1].

В опытах использовался клинкер текущего производства цементного завода "Пунаме Кунда" со следующим расчетным минералогическим составом: C_3S - 55%; C_2S - 18%; C_3A - 8,5%; C_3AF - 12,5%.

Цементы, примененные в данной работе, изготовлялись так, чтобы их клинкерная часть имела одинаковый средний размер зерен при разной неоднородности зернового состава.

Клинкер измельчался до среднего размера зерен 13,8 мкм, при разной дисперсии зернового состава - 0,98 и 0,80. Соответствующие удельные поверхности составляли 3470 и 2680 см²/г. Для получения клинкера с меньшей неоднородностью (0,80) клинкер сначала измельчался в шаровой мельнице, затем сепарировался на лабораторной установке воздушной сепарации на 5 фракций. Крупные фракции возвращались на домол. Этот процесс продолжался до тех пор, пока взятое количество клинкера не достигло нужных показателей зернового состава.

Клинкерная часть с неоднородностью 0,98 была получена путем помола только в шаровой мельнице.

Анализ зернового состава производился при помощи центробежного воздушного сепаратора "Бако" и ситового анализа на ситах с размером отверстий 30, 45, 60, 90 и 200 мкм.

На базе этих клинкеров были изготовлены портландцементы (ШЦ) и сланцезольные портландцементы (СШЦ).

при изготовлении портландцемента двуводный гипс предварительно измельчался в шаровой мельнице до удельной поверхности $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ и добавлялся к клинкеру с таким расчетом, чтобы общее количество SO_3 в цементе составляло 3,0%. Клинкер и гипс смешивались в шаровой мельнице резиновыми шарами в течение 30 минут.

Используемая для изготовления сланцезольного портландцемента мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита имела удельную поверхность $3280 \text{ см}^2/\text{г}$, а содержание свободной извести - 8,2 %.

Зола измельчалась в шаровой мельнице до удельной поверхности $3460 \text{ см}^2/\text{г}$ и добавлялась к клинкеру в количестве 25 % от общего веса цемента. Компоненты перемешивались при помощи резиновых шаров в шаровой мельнице.

Активность цементов определялась по ГОСТ 310-60. Так как разные цементы имели разную водопотребность изменяющуюся в пределах 0,39...0,32, параллельно определялась также активность по методике ГОСТ 310-60, но при равной удобоукладываемости растворов (110...120 мм).

Результаты опытов приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Прочностные показатели цементов

Наименование цемента	Неоднородность клинкерной части, σ	Удельная поверхность цемента, $\text{см}^2/\text{г}$	В/Ц	Распływ конуса, мм	R^{28} сж, $\text{кг}/\text{см}^2$	R^{28} изг $\text{кг}/\text{см}^2$
ШЦ-1	0,98	3520	0,40	123	440	68
ШЦ-1	0,98	3520	0,39	116	469	70
ШЦ-2	0,80	2770	0,40	128	455	72
ШЦ-2	0,80	2770	0,38	114	512	77
СШЦ-1	0,98	3470	0,40	158	482	66
СШЦ-1	0,98	3470	0,34	114	578	81
СШЦ-2	0,80	2860	0,40	172	446	68
СШЦ-2	0,80	2860	0,32	113	672	90

Как видно из таблицы 1, гидравлическая активность цементов, определенная по ГОСТ 310-60, практически одинакова. Однако при испытании растворов одинаковой подвижности появляется уже значительная разница в прочности. В случае портландцемента уменьшение дисперсии зернового состава с 0,98 до 0,80 приводит к увеличению прочности на 43 кг/см^2 , а уменьшение неоднородности клинкерной части сланцезольного портландцемента в тех же пределах ведет к увеличению прочности на 94 кг/см^2 .

В работе [2] показано, что с уменьшением неоднородности зернового состава клинкерной части сланцезольного портландцемента с 1,025 до 0,725 прирост прочности на сжатие может составлять от 99 до 137 кг/см^2 в зависимости от среднего размера зерен клинкерной части.

В ранее опубликованной работе [3] показано, что максимальные прочности портландцемента по ГОСТ 310-60 получаются при оптимальной неоднородности зернового состава, которая в диапазоне средних размеров зерен от 20 до 10 мкм составляет 0,98...0,92. Как показали позднее проведенные опыты, прочность цемента зачастую не падает даже при неоднородности 0,75...0,80. При этом влияние уменьшения водопотребности на прочность учтено не было. Испытания цементов при одинаковой подвижности растворов показали, что прочность увеличивается даже при уменьшении неоднородности до 0,725 (предел, до которого проводились исследования).

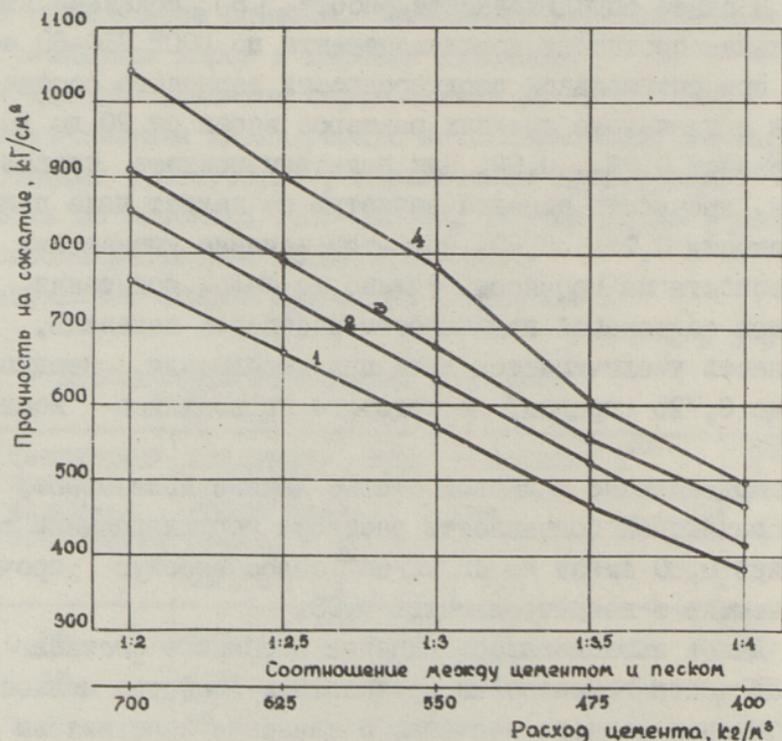
Приведенные в данной статье данные показывают, что при одинаковой подвижности раствора портландцемент с дисперсией 0,80 имеет на 43 кг/см^2 более высокую прочность, чем цемент с неоднородностью 0,98.

Далее исследовалось влияние зернового состава клинкерной части цементов на прочностные свойства мелкозернистых бетонов разного состава. В качестве заполнителя мелкозернистого бетона использовался кварцевый песок карьера "Мянику" с предельной крупностью зерен 5 мм и модулем крупности 2,0. Образцы размерами $4 \times 4 \times 16$ см формовались на стандартном вибростоле. Бетонные смеси разных составов имели одинаковую подвижность - расплыв конуса на встряхивающем столике 110...120 мм.

Результаты испытаний приведены на фиг. 1.

Из фигуры видно, что с уменьшением неоднородности зернового состава используемого цемента прочность мелкозернистого бетона увеличивается. Это увеличение тем больше, чем выше расход цемента в бетоне. При расходе цемента 700 кг/м^3 при уменьшении неоднородности от 0,98 до 0,80 для портландцемента оно составляет 94 кг/см^2 , для сланцезольного портландцемента 130 кг/см^2 , а при расходе цемента 400 кг/м^3 увеличение прочности составляет 35 и 30 кг/см^2 соответственно.

Увеличение прочности при уменьшении неоднородности дает возможность уменьшить расход цемента для получения бетона той же марки или повысить подвижность смеси при равном расходе цемента.



Фиг. 1. Изменение прочности мелкозернистых бетонов, изготовленных при равной подвижности в зависимости от вида и расхода цемента при разной неоднородности зернового состава клинкерной части.

1 - ПЦ-1; $\beta = 0,98$; 2 - ПЦ-2; $\beta = 0,80$.

3 - СПЦ-1; $\beta = 0,98$; 4 - СПЦ-2; $\beta = 0,80$.

Результаты, приведенные на фиг. I, показывают, что расход портландцемента для марок бетона "800" и "400" с уменьшением неоднородности сокращается с 730 до 662 и с 440 до 415 кг/м³, т.е. на 9,2 и 5,5 %. Для бетона на сланцезольном портландцементе тех же марок расход уменьшается с 630 до 565 и с 432 до 405 кг/м³, составляя соответственно 10,3 и 6,2 %.

Используя для изготовления бетона с прочностью 800 кг/см² вместо обыкновенного портландцемента с неоднородностью 0,98 сланцезольный портландцемент с неоднородностью зернового состава клинкерной части 0,80, расход цемента уменьшится с 730 до 565 кг/м³, или на 23,7 %.

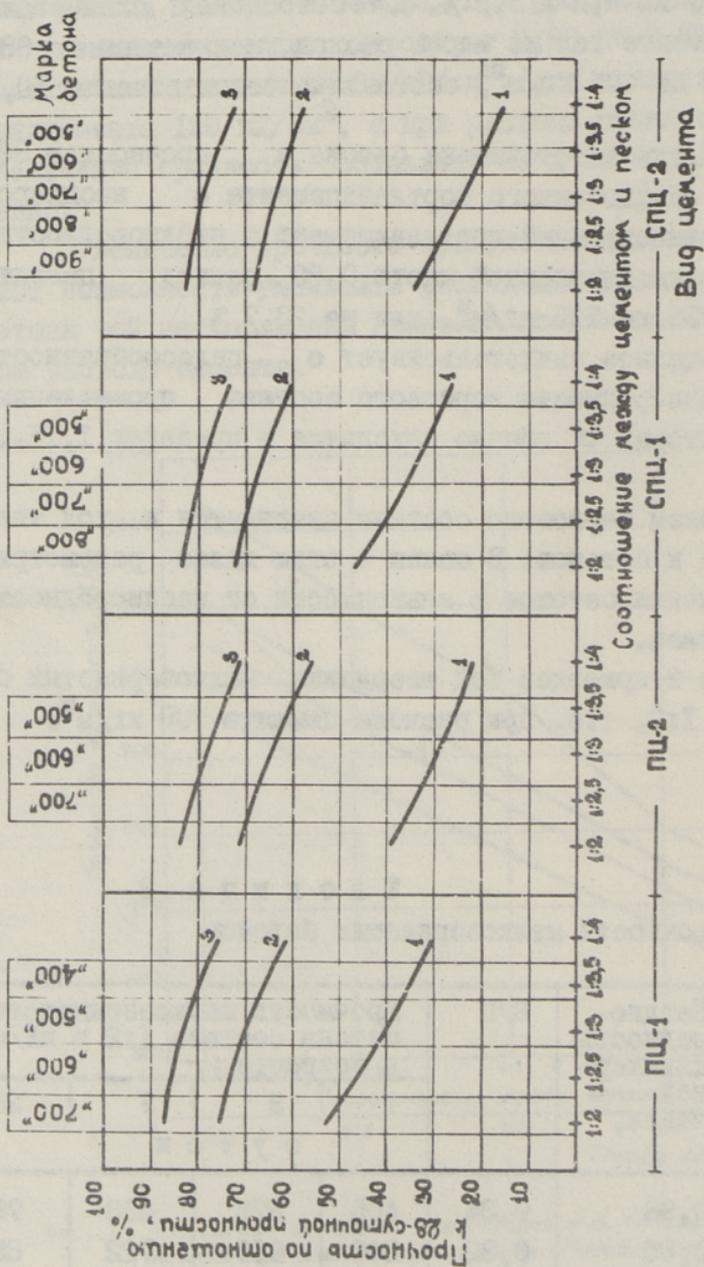
Вышеприведенное свидетельствует о целесообразности уменьшения неоднородности зернового состава промышленных цементов, у которых σ обычно находится в пределах 1,15... 1,23.

С изменением зернового состава изменяется и ход твердения цементов и бетонов. В связи с этим далее рассмотрим кинетику твердения бетонов в зависимости от неоднородности зернового состава.

В таблице 2 приведен ход твердения мелкозернистых бетонов состава 1:2, т.е. при расходе цемента 700 кг/м³.

Т а б л и ц а 2
Рост прочности мелкозернистых бетонов

Наименование цемента	Неоднородность клинкерной части, σ	В/Ц	Прочность мелкозернистого бетона состава 1:2 в кг/см ² в возрасте			
			1	3	7	28
			с у т о к			
Щ-I	0,98	0,34	405	578	663	764
Щ-2	0,80	0,32	348	615	722	858
СЩ-I	0,98	0,30	423	659	760	912
СЩ-2	0,80	0,29	348	706	857	1042



Фиг. 2. Кинетика твердения мелкозернистых бетонов, изготовленных при равной подвижности, на цементях разного зернового состава при разном составе смеси.
1 - 1 сутки; 2 - 3 суток; 3 - 7 суток.

С уменьшением неоднородности зернового состава цемента начальная скорость твердения как бетонов на портландцементе, так и на сланцезольном портландцементе уменьшается.

Так например, в суточном возрасте прочность бетона на портландцементе с неоднородностью зернового состава 0,98 превышает прочность бетона на цементе с неоднородностью зернового состава 0,80 на 57 кг/см^2 , на сланцезольном портландцементе с таким же зерновым составом клинкерной части разница в прочности составляет 75 кг/см^2 .

В ходе дальнейшего твердения скорость твердения бетонов на цементах с высокой неоднородностью замедляется настолько, что в возрасте 3 суток во всех опытах прочность бетонов на цементах с неоднородностью 0,80 уже превышает прочность бетонов на цементах с неоднородностью 0,98. Как видно из таблицы 2, в процессе дальнейшего твердения разница в прочности постепенно увеличивается, достигая в возрасте 28 суток у портландцемента 94 кг/см^2 , а у сланцезольного портландцемента - 130 кг/см^2 .

На фиг. 2 приведена кинетика твердения бетонов при разных составах смеси и равной их подвижности (110...120мм). По кривым фигуры 2 можно оценить прочность бетонов определенных марок в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток твердения и выбрать состав бетона для получения требуемой марки. Количество воды для обеспечения вышеуказанной подвижности смесей составляет для ШЦ-1-235, ШЦ-2-225, СШЦ-1-215 и СШЦ-2-205л/м³.

Во всех случаях наивысшую скорость твердения имеют равномарочные бетоны на цементах с большей неоднородностью зернового состава. Так, например, при марке бетонов "600" за сутки твердения исследуемые бетоны на цементах ШЦ-1, СШЦ-1, ШЦ-2 и СШЦ-2 набрали в среднем соответственно 45, 34, 31 и 21 % марочной прочности. Первые два цемента имели неоднородность зернового состава клинкерной части 0,98, а остальные - 0,80.

Из фиг. 2 видно, что с уменьшением содержания песка в смеси увеличивается прочность бетона и скорость его твердения. Это объясняется уменьшением водоцементного отношения для достижения той же подвижности смеси.

Выводы

1. При испытании цементов разной неоднородности зернового состава на гидравлическую активность по ГОСТ 310-60 при В/Ц = 0,40, влияние неоднородности на прочность может не проявиться, однако при равной удобоукладываемости смеси наблюдается уже значительное повышение прочности с уменьшением неоднородности зернового состава за счет снижения водопотребности смеси.

2. С уменьшением неоднородности зернового состава клинкерной части цемента от 0,98 до 0,80 при том же среднем размере зерен (13,8 мкм), прочность на сжатие мелкозернистых бетонов при равном расходе цемента и равной подвижности смеси увеличивается на 30...130 кг/см² соответственно при расходах цемента 400...700 кг/м³.

3. Влияние неоднородности зернового состава клинкерной части цементов на прочность мелкозернистых бетонов уменьшается при уменьшении расхода цемента в бетонах.

4. Уменьшение неоднородности зернового состава клинкерной части цемента от 0,98 до 0,80 равноценно уменьшению расхода цемента в мелкозернистом бетоне на 5,5 - 10,3 % соответственно для прочностей 400 и 800 кг/см².

5. С уменьшением неоднородности зернового состава цемента начальная скорость твердения мелкозернистых бетонов понижается. Однако в ходе дальнейшего твердения скорость твердения бетонов с одинаковым расходом цемента и подвижностью смеси на цементах с высокой дисперсией зернового состава замедляется, вследствие чего бетоны на цементах с меньшей неоднородностью зернового состава начиная с возраста 3-7 суток уже имеют более высокую прочность.

6. Бетоны одинаковой марки на цементах с меньшей неоднородностью зернового состава до 28 суток твердения отстают по прочности от бетонов на цементах с большей неоднородностью, однако после 28 суток твердения они обеспечивают несколько более высокую прочность.

Л и т е р а т у р а

1. Э.И. У у с т а л у, В.Х. К и к а с. Оценка дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента. См. наст. сб. стр. 3.

2. Э.И.У у с т а л у. Влияние дисперсии зернового состава портландцемента на некоторые его свойства. Сборник докладов по строительству, Таллин, 1971.

3. Э.И. у у с т а л у, В.Х. К и к а с. О влиянии дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на его активность. Труды Научно-технической конференции "изучение и применение сланцезольных цементов", Таллин, 1971.

V.Kikas, E.Uustalu, E.Piksarv

Influence of Granulometric Composition Non-Uniformity of Cements on Strength of Fine-Grained Concretes

Summary

The article deals with the influence of the Portland cement and shale-ash Portland cement clinker component granulometric composition non-uniformity on the strength of fine-grained concretes.

The clinker component of the investigated cements had equivalent average dimensions of grains, yet different non-uniformity of granulometric composition - 0.98 and 0.80.

It is shown that with the decrease of the cement clinker component granulometric composition non-uniformity by the same average dimensions of grains the compressive strength of fine-grained concretes in the case of equal consumption of cement and equal consistency of the mix increases.

The diminishing of the cement clinker component granulometric composition non-uniformity from 0.98 to 0.80 is equal to the decrease of the amount of cement consumed in the fine-grained concrete by 5.5...10.3 per cent.

УДК.666.944.21 : 666.94.052

Е.Ю. Пиксарв, В.Х. Кикас, Х.А. Ноорметс, Э.И. Уусталу

О ПОМОЛЕ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНЦЕМЕНТА

При изготовлении сланцезольного портландцемента осуществляется совместный помол крупнозернистого клинкера и мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита. Учитывая, что мелкозернистая зола в некоторой степени препятствует измелчению клинкера, для обеспечения оптимальных экономических и строительно-технических показателей сланцезольного портландцемента необходима разработка подходящей схемы его помола.

С этой целью были проведены соответствующие лабораторные исследования.

Исследованы следующие схемы помола сланцезольного портландцемента:

- а) немолотая зола смешивается с предварительно молотым клинкером,
- б) молотая зола смешивается с молотым клинкером,
- в) предварительно молотый клинкер размалывается совместно с золой в течение 10 и 30 мин.,
- г) предварительно молотый клинкер размалывается совместно с золой до определенной удельной поверхности цемента.

Сланцезольные портландцементы изготовлялись из клинкера цементного завода "Цунане Кунда" (75 %) и мельчайшей фракции летучей золы (25 %). Минералогический состав клинкера: $C_3S = 52\%$, $\beta C_2S = 22\%$, $C_3A = 8,5\%$, $C_4AF = 10\%$, $CaO_{св} = 0,6\%$, $SO_3 = 1,1\%$, Удельная поверхность золы $S = 3320 \text{ см}^2/\text{г}$, содержание $CaO_{св} = 10,7\%$, $SO_3 = 10,9\%$. Для сравнения были изготовлены также портландцементы, с содержанием SO_3 в количестве 3,0 % из того же клинкера.

Помол проводился в лабораторной шаровой мельнице с размерами камеры $\phi = 50 \text{ см}$, $l = 23 \text{ см}$. Число оборотов мельницы $45 \pm 1 \text{ об/мин}$. Вес загружаемого материала — 8,2 кг, вес

мельющих тел — 45,3 кг.

После помола определялась удельная поверхность цементов и остаток на сите 008. Гидравлическая активность цементов определялась по ГОСТ 310-60. Ввиду того, что сланцезольный портландцемент является пластифицированным цементом, его активность также определялась в растворах с водоцементным отношением 0,35, при котором его удобоукладываемость примерно соответствует удобоукладываемости портландцемента при В/Ц = 0,40. Определенная таким путем гидравлическая активность сланцезольного портландцемента лучше отражает его активность в бетонах.

1. Сланцезольные портландцементы, полученные смешиванием мельчайшей фракции летучей золы с предварительно размолотым клинкером

Дробленный клинкер предварительно измельчался до удельных поверхностей 2500, 3000, 3500 и 4000 см²/г. Зола бралась как в немолотом виде, так и в молотом до удельной поверхности 3500, 4000 и 4500 см²/г. Затем зола и клинкер смешивались в шаровой мельнице при помощи резиновых шаров в течение 20 мин. Гидравлическая активность полученных цементов показана на фиг. 1.

Как видно из фигуры 1, гидравлическая активность сланцезольного портландцемента по ГОСТ 310-60 зависит как от тонкости помола клинкера, так и золы. При использовании немолотой золы гидравлическая активность сланцезольного портландцемента заметно ниже гидравлической активности портландцемента. Однако уже после легкого помола золы, увеличивающего удельную поверхность примерно на 200 единиц, прочности на сжатие растворов на сланцезольном портландцементе и портландцементе практически выравниваются. Помол золы ведет к разрушению более крупных зерен свободной извести, что обеспечивает равномерное изменение объема и увеличение активности. Дальнейший помол золы гидравлическую активность сланцезольного портландцемента уже не повышает.

Гидравлическая активность сланцезольного портландцемента, определенная при равной с портландцементом удобоукладываемости, превышает активность портландцемента при-

мерно на одну марку. Предварительный помол золы повышает гидравлическую активность цемента, в зависимости от продолжительности предварительного помола клинкера, на 20-40 кг/см².

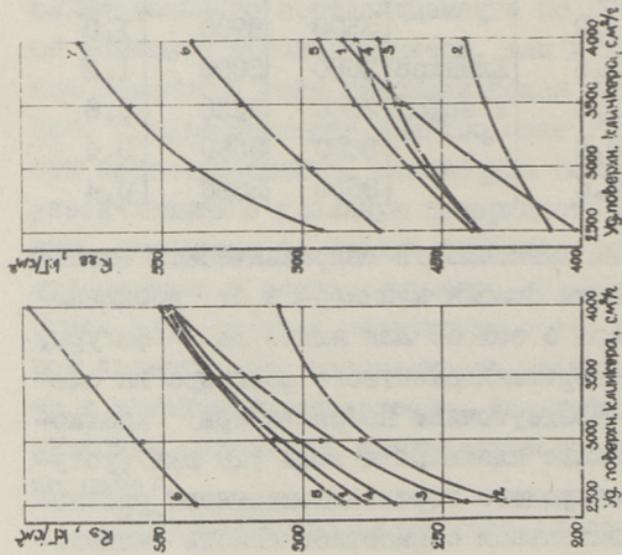
2. Сланцезольные портландцементы, полученные совместным помолом предварительно молотого клинкера и золы в течение 10 и 30 мин.

Предварительно молотый клинкер с удельной поверхностью 2000, 2500, 3000 и 3500 см²/г размалывался вместе с золой в течение 10 и 30 мин. Данные о помоле представлены в табл. 1.

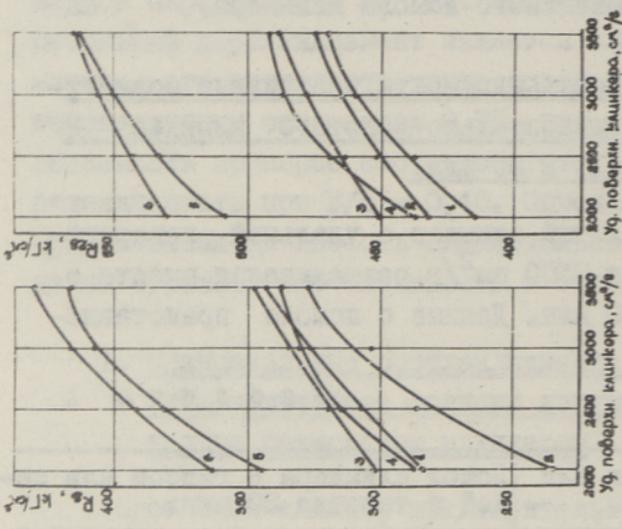
Т а б л и ц а 1

Домол клинкера с гипсом или золой в течение 10 мин.				Домол клинкера с гипсом или золой в течение 30 мин.			
Состав цемента	уд. пов. клинкера, см ² /г	уд. пов. цемента, см ² /г	Остаток на сите, %	Состав цемента	уд. пов. клинкера, см ² /г	уд. пов. цемента, см ² /г	Остаток на сите, %
Клинкер с гипсом	2000	2310	5,8	Клинкер с гипсом	2000	2660	2,8
	2500	2780	3,4		2500	3020	1,6
	3000	3220	2,1		3000	3460	1,2
	3500	3680	1,2		3500	3900	1,0
Клинкер с золой	2000	2640	3,6	Клинкер с золой	2000	3000	1,2
	2500	2940	2,0		2500	3220	0,6
	3000	3270	0,8		3000	3560	0,4
"	3500	3620	0,6	"	3500	3880	0,4

На фиг. 2 приведена зависимость гидравлической активности цементов от тонкости помола клинкера и от продолжительности домла клинкера с золой. Как видно из фигур, прочность сланцезольно-портландцементного раствора на сжатие (по ГОСТ 310-60) в трехсуточном возрасте при кратковременном совместном помоле клинкера и золы (10 мин), уступает прочности соответствующего портландцементного раствора. Однако при более длительном совместном помоле клинкера и золы прочность сланцезольного портландцемента на сжатие уже выравнивается с прочностью соответствующего портландцемента. Прочность сланцезольно-портландцементного и



Фиг. 1. Прочность на сжатие раствора на сланцеазольном порландцементе, изготовленном путем смешивания золы и клинкера
 В/Ц раствора 0,40. 1. Клинкер и молотый гипс, 2. Клинкер и немолот. зола, 3. Клинкер и молот. зола ($S = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$), 4. Клинкер и молот. зола ($S = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$), 5. Клинкер и молот. зола ($S = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$), 6. Клинкер и немолот. зола, 7. Клинкер и молот. зола ($S = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$).



Фиг. 2. Прочность на сжатие раствора на сланцеазольном порландцементе, изготовленном совместным помолом предварительно размоленного клинкера и золы - в течение 10 и 30 мин.
 В/Ц раствора 0,40. 1. Клинкер и молот. гипс, совм. помол 10 мин, 2. Клинкер и зола, совм. помол 10 мин, 3. Клинкер и молот гипс, совм. помол 30 мин, 4. Клинкер и зола совм. помол 30 мин.
 В/Ц раствора 0,35. 5. Клинкер и зола, совм. помол 10 мин, 6. Клинкер и зола, совм. помол 30 мин.

и портландцементного раствора на сжатие в возрасте 28 суток практически одинакова и мало зависит от продолжительности совместного помола клинкера и золы. Прочность на сжатие растворов на сланцезольных портландцементях, определяемая при равной с портландцементом удобоукладываемости, превышает активность соответствующих растворов на портландцементе на 70-95 кг/см².

3. Сланцезольные портландцементы, полученные совместным помолом до определенной удельной поверхности предварительно молотого клинкера и золы

Полученные результаты приведены в таблице 2. Судя по данным таблицы, увеличение продолжительности предварительного помола клинкера повышает прочность на сжатие в основном до удельной поверхности цемента 3500 см²/г. При более высоких значениях удельной поверхности увеличение продолжительности предварительного помола клинкера на прочность на сжатие растворов существенного влияния не оказывает. Повышение удельной поверхности цементов выше 3500 см²/г также мало влияет на прочность растворов. Ввиду того, что совместный помол клинкера и золы в некоторой степени препятствует измельчению клинкерной части, тем самым понижая производительность мельницы, целесообразно как по экономическим, так и по прочностным показателям использование предварительного помола клинкера до удельной поверхности 2000 см²/г и последующего совместного его помола с золой до удельной поверхности цемента 3500 см²/г.

При сравнении сланцезольных портландцементов, изготовленных по разным схемам помола, можно заключить, что при удельной поверхности цемента 3500 см²/г, сланцезольные портландцементы, полученные как смешиванием молотого клинкера с молотой золой, так и совместным помолом предварительно молотого клинкера с немолотой золой, имеют практически одинаковую гидравлическую активность.

В заводских условиях раздельный помол золы и клинкера с последующей гомогенизацией смеси связан с некоторыми технологическими трудностями. При использовании мельниц открытого цикла более целесообразным является производство сланцезольного портландцемента в две стадии путем предваритель-

ного помола клинкера в первой камере и совместного помола золы и клинкера во второй камере мельницы.

Т а о л и ц а 2

Гидравлическая активность цементов, изготовленных совместным помолом молотого клинкера и золы до определенной удельной поверхности

Состав цемента	Уд. пов. цемента, см ² /г	В/Ц	Рас- пльв кону- са, см	Прочность раствора, кг/см ²			
				на сжатие		на изгиб	
				в возрасте			
				3	28	3	28
				суток			
клинкер из щеков. дробилки с гипсом	3000	0,40	12,7	28I	440	58	76
	3500	"	12,6	319	461	57	73
	4000	"	12,4	347	480	62	74
клинкер из щеков. дробилки с золой	3000	0,40	17,0	244	423	44	67
	3500	"	16,5	286	454	49	68
	4000	"	15,5	328	463	53	76
клинкер из щеков. дробилки с золой	3000	0,35	12,4	324	482	55	81
	3500	"	12,2	374	531	60	78
	4000	"	11,9	411	546	65	82
клинкер (S =1000 см ² /г) с золой	3000	0,35	12,9	338	481	56	72
	3500	"	12,8	378	523	55	72
	4000	"	12,4	402	550	68	77
клинкер (S =2000 см ² /г) с золой	3000	0,35	12,9	355	524	64	78
	3500	"	12,7	377	552	66	74
	4000	"	12,3	385	555	66	72
клинкер (S =3000 см ² /г) с золой	3500	0,35	12,0	396	532	65	79
	4000	"	11,7	397	535	65	78

Выводы

1. С точки зрения гидравлической активности сланцезольного портландцемента необходимым и достаточным является помол золы, увеличивающий ее удельную поверхность примерно на $200 \text{ см}^2/\text{г}$.

2. Наиболее эффективный как с экономической точки зрения, так и по прочностным показателям, является схема помола с предварительными измельчением клинкера в первой камере до уд.поверх. $1000-2000 \text{ см}^2/\text{г}$ и последующим совместным помолом клинкера с золой во второй камере мельницы.

При этом удельную поверхность целесообразно доводить до $3500 \text{ см}^2/\text{г}$.

E.Piksary, V.Kikas,
H.Noormets, E.Uustalu

On the Grinding of Shale-Ash Portland Cement

Summary

The effect of various grinding-schemes of shale-ash Portland cement on the properties of its hydraulic activity was studied.

According to the results of the investigations the most effective grinding-scheme from the economic standpoint as well as strength proved to be the preliminary grinding of clinker in the first chamber to the fineness of $1000-2000 \text{ см}^2/\text{г}$ in the units of specific surface with the following intergrinding of clinker together with ash in the second chamber of the mill.

It is expedient to intergrind both components until the specific surface of cement reaches $3500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Э.Ю. Пиксарв, В.Х. Кикас, Х.Я. Рейспере

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ГИДРАТАЦИЮ
СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

В настоящей статье приводятся результаты исследования процессов твердения сланцезольных цементов после тепловлажностной обработки.

Сланцезольные цементы изготовлялись путем совместного помола клинкера завода "Пунане Кунда" и мелкой части летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита. Содержание золы в цементе составляло 20, 30 и 40 %. Для сравнения изготовлялись портландцементы на том же клинкере с добавкой природного гипса с общим содержанием SO_3 2,5 и 3,5 %. Удельная поверхность цементов составляла около 3200 $см^2/г$. Химические составы золы и клинкера приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Химический состав клинкера и золы

Содержание в %									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	CaO _{св}	CO ₂
клинкер	64,62	21,87	6,48	3,69	2,93	0,24	0,22	0,50	-
зола	35,85	31,20	8,97	4,41	4,16	9,41	4,03	12,3	0,98

Минералогический состав клинкера:

$$C_3S = 45,1 \%, C_2S = 28,6 \%, C_3A = 10,9 \%, C_4AF = 11,2 \%$$

Из цементного теста с В/Ц = 0,28 готовили образцы-кубики 4x4x4 см и призмы размерами 4x4x16 см. Изготавливались также образцы-кубики 4x4x4 см из зольного теста при том же водоцементном отношении. Образцы после пропаривания (3+3+6+2 ч при 80°C) хранились в сухих, влажных или водных условиях.

Т а б л и ц а 2

Изменение динамического модуля упругости и расширение образцов при длительном хранении

Состав цемента	Вид хранения	$E_D \times 10^{-5}$				
		расширение мм/м				
		Продолжительность твердения в сутках				
		После проп.	28	56	90	180
Портландцемент (2,5 % SO ₃)	сухое	<u>2,31</u>	<u>2,27</u> -0,84	<u>2,18</u> -1,19	<u>2,25</u> -1,06	<u>2,21</u> -2,10
	влажн.	<u>2,34</u>	<u>2,73</u> 0,21	<u>2,92</u> 0,07	<u>3,13</u> 0,28	<u>3,18</u> 0,49
	водн.	<u>2,33</u>	<u>2,80</u> 0,56	<u>2,95</u> 0,36	<u>3,02</u> 0,49	<u>3,09</u> 0,63
Портландцемент (3,5 % SO ₃)	сухое	<u>2,33</u>	<u>2,40</u> -1,05	<u>2,40</u> -1,26	<u>2,38</u> -1,56	<u>2,37</u> -2,10
	влажн.	<u>2,24</u>	<u>2,77</u> 0,07	<u>2,96</u> 0,21	<u>3,06</u> 0,21	<u>3,18</u> 0,49
	водн.	<u>2,37</u>	<u>2,98</u> 0,63	<u>3,14</u> 0,63	<u>3,14</u> 0,63	<u>3,24</u> 0,77
Клинкер+20% золы (2,1 % SO ₃)	сухое	<u>2,27</u>	<u>1,98</u> -1,33	<u>2,00</u> -1,54	<u>2,06</u> -1,61	<u>2,11</u> -1,89
	влажн.	<u>2,17</u>	<u>2,72</u> 0,35	<u>2,94</u> 0,49	<u>2,97</u> 0,49	<u>3,07</u> 0,35
	водн.	<u>2,19</u>	<u>2,73</u> 0,42	<u>2,86</u> 0,49	<u>3,07</u> 0,49	<u>3,18</u> 0,49
Клинкер+30% золы (3,0 % SO ₃)	сухое	<u>2,25</u>	<u>2,03</u> -1,40	<u>2,03</u> -1,47	<u>2,07</u> -1,61	<u>2,07</u> -1,89
	влажн.	<u>2,37</u>	<u>2,46</u> 0,21	<u>2,94</u> 0,28	<u>3,07</u> 0,28	<u>3,20</u> 0,28
	водн.	<u>2,33</u>	<u>2,78</u> 0,56	<u>2,93</u> 0,70	<u>3,02</u> 0,70	<u>3,13</u> 0,70
Клинкер+40% золы (3,9 % SO ₃)	сухое	<u>2,25</u>	<u>2,11</u> -1,47	<u>2,07</u> -1,54	<u>2,09</u> -1,61	<u>2,03</u> -1,96
	влажн.	<u>2,16</u>	<u>2,86</u> 0,35	<u>3,07</u> 0,42	<u>3,07</u> 0,42	<u>3,15</u> 0,49
	водн.	<u>2,15</u>	<u>2,95</u> 0,91	<u>3,09</u> 1,05	<u>3,19</u> 0,98	<u>3,23</u> 1,05

Кубики после определения прочности на сжатие дробились и измельчались. Измельченные пробы сушились в вакууме при 8 мм рт.ст. и 25°C. Высушенные пробы подвергались рентгено-структурному, дериватографическому и химическому анализам. У призм определялись динамический модуль упругости и расширение-усадка. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Как видно из данных таблицы 2, расширение цементного теста во время твердения после пропарки зависит от количества золы и от содержания SO_3 в цементе. Можно предположить, что расширение в воде, а частично во влажной среде обусловлено образованием этtringита.

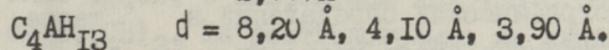
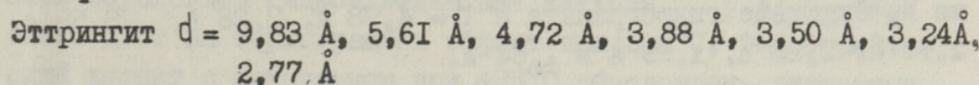
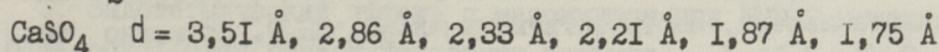
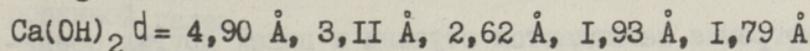
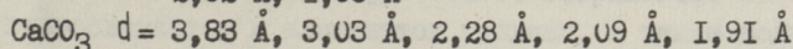
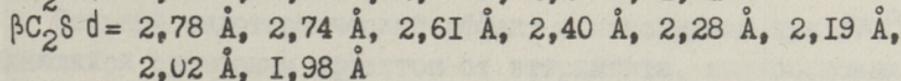
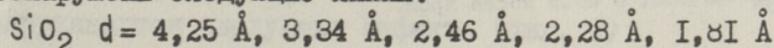
Усадка образцов из теста сланцезольных цементов при твердении после пропаривания в воздушно-сухих условиях в первые три месяца выше, чем у образцов из портландцементного теста. Однако при дальнейшем твердении усадка у образцов из теста сланцезольного цемента и портландцемента уравнивается.

I. Гидратация мелкой части летучей золы

I.I. Рентгеноструктурный анализ

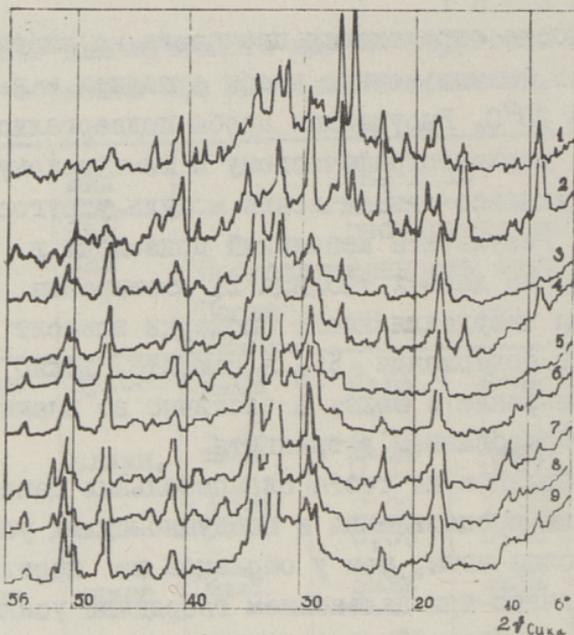
На рентгенограмме пропаренного зольного теста (фиг. I)

обнаружены следующие линии:



Линии CaO_{CB} $d = 2,77 \text{ \AA}$ и $2,40 \text{ \AA}$ покрываются линиями белита, а линия $d = 1,70 \text{ \AA}$ частично покрывается линией оелита $d = 1,75 \text{ \AA}$, вследствие чего определение содержания CaO_{CB} в зольном тесте затрудняется. Линий $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ на рентгенограмме не обнаружено.

Кроме указанных выше линий присутствует также линия $d = 4,67 \text{ \AA}$, вероятно принадлежащая соединению $\beta \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.



Фиг. 1. Рентгенограммы цементов тепловлажностного твердения.

1. Зола - после пропаривания.
2. Зола - 3 мес. в воде после проп.
3. Золопортландцемент, 40% золы - после проп.
4. Золопортландцемент, 40% золы - 6 мес. в воде после проп.
5. Золопортландцемент, 20% золы - после проп.
6. Золопортландцемент, 20% золы - 6 мес. в воде после проп.
7. Портландцемент, 3,5% SO_3 - после проп.
8. Портландцемент, 2,5% SO_3 - после проп.
9. Портландцемент, 2,5% SO_3 = 6 мес. в воде после проп.

На рентгенограмме наблюдаются ступени в пиках других соединений в местах, соответствующих $\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Возможно также присутствие гидрограната с $d = 4,98 \text{ \AA}$, $3,28 \text{ \AA}$, $3,58 \text{ \AA}$, $2,74 \text{ \AA}$, $2,22 \text{ \AA}$, $1,99 \text{ \AA}$ и $1,64 \text{ \AA}$.

По данным рентгенографических определений в тесте, твердевшем в течение 3 месяцев после пропарки в сухой среде, $Ca(OH)_2$ исчез. При этом увеличилась интенсивность линий $CaCO_3$. Содержание $CaSO_4$ остается практически на том же уровне, как и сразу после пропаривания. В то же время на рентгенограмме появились линии, соответствующие $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Так как интенсивность линий этtringита значительно понизилась, можно предположить частичное разложение этtringита с образованием гипса.

После твердения теста в течение трех месяцев во влажной среде идентификация линий CaO и CaSO_4 затрудняется ввиду совпадения с их основными пиками линий других соединений. Малоинтенсивные же линии этих соединений практически не различимы от фона снимка. Интенсивность линии этtringита $d = 9,83 \text{ \AA}$ возросла в 2,1 раза и одновременно увеличилась интенсивность линий $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно отметить еще линии $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с $d = 8,93 \text{ \AA}$, $4,51 \text{ \AA}$, $2,99 \text{ \AA}$, имеющие малую интенсивность, а также линии, принадлежащие C_4AH_{13} . Широкое галло с максимумом около $d = 3,05 \text{ \AA}$ свидетельствует об усилении образования тоберморитового геля.

В ходе послепропарочного твердения в воде в течение трех месяцев $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в тесте также полностью связывается. Количество этtringита по сравнению с его количеством после пропарки увеличилось в 3,5 раза. Кроме того обнаруживается небольшое количество $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и C_4AH_{13} . Также на рентгенограмме можно идентифицировать линии C_2AH_8 с $d = 10,7 \text{ \AA}$, $5,36 \text{ \AA}$, $3,56 \text{ \AA}$, $2,86 \text{ \AA}$, $2,68 \text{ \AA}$. Интенсивность линий $\beta\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ значительно возросла.

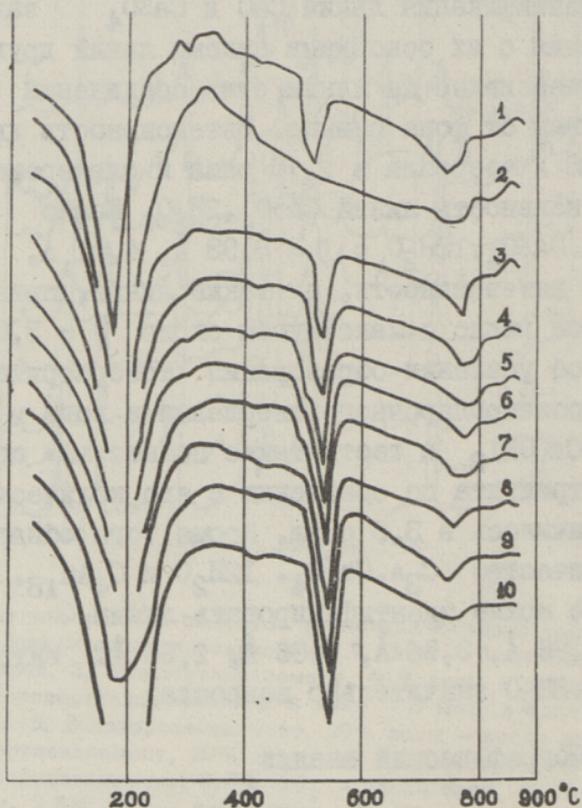
1.2. Термографический анализ

На термограммах зольного теста после пропаривания обнаруживаются следующие эффекты (фиг. 2):

Сильный эндотермический эффект с максимумом при 170°C , являющийся суммарным эффектом от этtringита, низкоосновных гидросиликатов и алюминатов кальция, а также воды, адсорбированной гелем.

Эндотермический эффект с максимумом при 300°C может быть обусловлен гидроалюминатами кальция. $\beta\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ также дает на термограммах эффект при 310°C . Эндотермический эффект с максимумом при 435°C обусловлен гидратацией $\text{Mg}(\text{OH})_2$. На рентгенограмме же линии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с $d = 4,77 \text{ \AA}$, $2,36 \text{ \AA}$, $1,79 \text{ \AA}$ еле заметны. По-видимому $\text{Mg}(\text{OH})_2$ присутствует в субмикрористаллическом виде.

Эндотермический эффект при $475 - 545^\circ\text{C}$ обусловлен дегидратацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Низкотемпературная часть эффекта расширена, причиной чему могут служить присутствие какого-либо другого эффекта. Так, например, $\beta\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ дает эффект при $500 - 520^\circ\text{C}$, гидрогранат же - при $470 - 520^\circ\text{C}$.



Фиг. 2. Термограммы цементов тепловлажностного твердения
 1. Зола - после пропаривания. 2. Зола - 3 мес. в воде после проп. 3. Золопортландцемент, 40% золы - после проп. 4. Зо-
 лопортландцемент, 40% золы - 6 мес. в воде после проп. 5. Золопортландцемент, 20 % золы - после проп. 6. Золопорт-
 ландцемент, 20 % золы - после проп. 7. Золопортландцемент, 20 % золы - 6 мес. в воде после проп. 8. Портландцемент,
 3,5% SO_3 - после проп. 9. Портландцемент, 2,5% SO_3 - после проп. 10. Портландцемент, 2,5 % SO_3 - 6 мес. в воде
 после проп.

Эндотермический эффект, соответствующий диссоциации $CaCO_3$, состоит из двух частей, с максимумами при 750 и 770 $^{\circ}C$. Последний обусловлен $CaCO_3$, первый же по-видимо-
 му - присутствием низкоосновных гидросиликатов кальция [1].

Кроме вышеуказанных эндотермических эффектов можно наблюдать наличие двух экзотермических эффектов при $330 - 340^{\circ}\text{C}$ и $830 - 850^{\circ}\text{C}$. Первый из них, по всей вероятности, обусловлен гелем H_2SiO_4 - при термическом анализе вначале происходит обезвоживание, а затем рекомбинация радикалов SiO_4^{-4} с образованием SiO_2 [1]. Экзотермический эффект выше 830°C обусловлен гидросиликатами тоберморитовой группы. О высоком содержании гидросиликатов тоберморитовой группы свидетельствует также резкий спад дифференциальной кривой в области температур $350 - 750^{\circ}\text{C}$. За 3 месяца твердения после пропаривания в сухой среде эффект $\text{Ca}(\text{OH})_2$ становится малозаметным. Сильно увеличивается эффект от карбоната кальция и экзотермический эффект при $320 - 340^{\circ}\text{C}$. При твердении во влажной и в водной средах отмечается сильное увеличение первого большого эффекта. На месте эффекта гидроокси кальция можно наблюдать лишь небольшую впадину (510°C). Последняя может быть обусловлена также $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или гидрогранатами.

Таким образом по данным рентгенографических и термографических определений можно заключить, что при пропаривании теста из мельчайшей фракции летучей зслы и в ходе последующего твердения в течение трех месяцев вся свободная известь полностью связывается. Образуется много геля ортокремневой кислоты, который, реагируя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, дает гидросиликаты тоберморитовой группы.

После пропаривания из сульфатных соединений в тесте можно наблюдать лишь присутствие ангидрита и этtringита, а из гидроалюминатов кальция лишь C_4AH_{13} . При последующем твердении в воде или во влажной среде CaSO_4 гидратируется, количество этtringита увеличивается в несколько раз и в небольшом количестве образуется $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Наряду с C_4AH_{13} встречаются еще C_3AH_6 , C_2AH_8 . Также возможно образование гидрогранатов и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Гидратация сланцезольно-цементного теста

2.1. Рентгеноструктурный анализ

На рентгенограммах цементного теста после пропаривания можно идентифицировать, кроме непрореагировавших клинкерных минералов - C_3S , βC_2S , C_4AF , еще следующие соединения: $Ca(OH)_2$. Содержание $Ca(OH)_2$ в портландцементном тесте превышает содержание гидроксиды кальция в сланцезольно-цементном тесте, причем оно уменьшается с увеличением зольной добавки. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Количество свободного гипса после пропаривания цементного теста в портландцементе с содержанием 3,5 % SO_3 примерно вдвое превышает содержание гипса в портландцементе с 2,5 % содержанием SO_3 . По рентгенографическим определениям в тесте сланцезольных цементов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ не содержится.

Этtringит. В цементе с 20 и 30 % зольной добавкой этtringит практически отсутствует. При содержании зольной добавки в количестве 40 % можно обнаружить лишь слабую линию $d = 9,63 \text{ \AA}$. Такой же слабый пик наблюдается и на рентгенограмме портландцементного теста.

$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 1,2H_2O$ в тесте портландцемента (2,5 % SO_3), а также в тесте цемента с добавками 20 и 30 % золы можно идентифицировать присутствие этого соединения. Содержание SO_3 в указанных цементах составляло соответственно 2,5, 2,1 и 3,0 %.

C_4AH_{13} . Встречается в небольшом количестве в портландцементе с 2,5 % содержанием SO_3 , а также в зольном цементе с добавкой золы в 30 - 40 %.

На всех рентгенограммах цементного теста наблюдается широкое галло с максимумом около $d = 3,05 \text{ \AA}$, которое соответствует тоберморитовому гелю.

Линии $CaSO_4$ на рентгенограммах теста сланцезольного цемента не выделяются. Содержание $CaO_{св}$ по рентгенографическим определениям находится в пределах погрешностей опыта.

В течение 6-месячного твердения после пропаривания в сухой среде содержание $Ca(OH)_2$ в портландцементном тесте заметно увеличивается. В случае цемента с 20 % зольной добавкой можно отметить некоторое повышение содержания $Ca(OH)_2$, при больших же содержаниях золы - понижение. Ко-

личество этtringита увеличивается лишь в случае портланд-цемента с 3,5 %-ным содержанием SO_3 , а также в случае сланцезольного цемента с добавкой золы в 40 %. Содержание $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ повышается в случае портландцементов, а у сланцезольных понижается.

За 6 месяцев твердения во влажной среде и в воде после пропаривания, в сравнении с тестом непосредственно после пропаривания, содержание $Ca(OH)_2$ в случае сланцезольных цементов существенно не меняется. Содержание этtringита повышается при влажном твердении теста у портландцементов в 2-3 раза, а при водном твердении в 2-4 раза. Содержание этtringита в тесте с зольной добавкой в 20 и 30% повышается мало, в случае же 40 % зольной добавки оно увеличивается в 4-5 раз. Увеличение содержания низкосульфатной формы сульфалюмината можно наблюдать у цементов с 20 и 30 % зольной добавкой. С увеличением содержания золы на рентгенограммах наблюдается повышение интенсивности линий $\beta Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

2.2. Термографический анализ

На термограммах цементного теста после пропаривания максимум первого большого эффекта у сланцезольных цементов находится при $170 - 175^\circ C$. К большому эффекту сланцезольно-цементного теста примыкает небольшой эффект при $305^\circ C$, указывающий на присутствие гидроалюминатов кальция C_4AH_{13} или $\beta Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Эффект $Ca(OH)_2$ при $515 - 540^\circ C$ ступенчатый, причем температурный максимум эффекта понижается с увеличением содержания зольной добавки. Ступенчатость эффекта может быть вызвана адсорбцией воды на укрупненных зернах $Ca(OH)_2$ [2], или наличием гидрогранатов с эффектами при $470 - 520^\circ C$, или $\beta Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ с эффектом при $500 - 520^\circ C$. Экзотермический эффект тоберморитовой фазы, у сланцезольных цементов больше, чем у портландцементов.

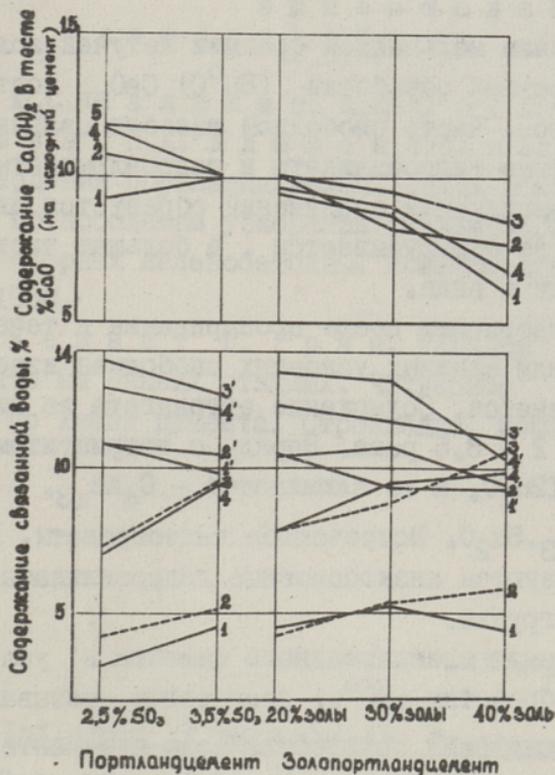
В течение 6-месячного твердения цементного теста во влажной или в водной среде после пропаривания первый эффект на термограммах сильно увеличивается. В случае сланцезольного цемента максимум эффекта находится при $180 - 195^\circ C$. Эффект $Ca(OH)_2$ несколько уменьшается. Эффект $CaCO_3$, максимум которого на термограмме теста после пропаривания был острым, становится на термограммах теста, твердевшего

в воде и во влажных условиях, широким. Это указывает на наличие доавочного эффекта, обусловленного влиянием гидросиликатов кальция.

2.3. Связанная вода и содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в тесте

У высушенных образцов гидратированного цементного теста определялись потери при прокаливании при 105 и 900°C, а также содержание CO_2 . По кривым потери веса на дериватограммах было определено содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На основании содержания CO_2 и потерь при прокаливании у исходного цемента и у затвердевшего теста было рассчитано содержание связанной воды в образцах. Изменения в количестве связанной воды и содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зависимости от количества зольной добавки в цементе и режима твердения после пропаривания изображены на фиг. 3. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пересчитано на некарбонизованный исходный цемент. Как видно из фигуры, с увеличением содержания золы в цементе содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в золоцементном тесте понижается. Если предположить, что гидролиз C_3S всех изученных цементов протекает до образования соединения $\text{C}_{1,5}\text{S} \cdot \text{H}_n$, то содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в портландцементе с 2,5 и 3,5 % SO_3 должно составлять соответственно 16,2 и 15,8 %, а у зольных цементов при 20, 30 и 40 % добавке золы — соответственно 16,0, 15,6 и 15,2 %. Следовательно, при полной гидратации C_3S выделение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементах с 20 — 30 % зольной добавкой должно протекать также, как и у портландцемента. Фактически же содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в сланцезольно-цементном тесте после 6-месячного твердения после пропаривания при 20, 30 и 40 % зольной добавке соответственно на 2,2, 3,2 и 4,9 % ниже, чем у портландцемента с 2,5 % SO_3 . Следовательно, более низкое содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зольном цементе обусловлено связыванием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе твердения.

Часть связанной воды, выделившейся при прокаливании при 105°C, состоит из адсорбционной гелевой и капиллярной воды. Некоторые кристаллогидраты, в том числе и такие как $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до температуры 105°C также теряют часть своей кристаллизационной воды. У портландцементов количество выделившейся при 105°C воды с увеличением содержания SO_3 повышается и, таким образом, зависит также от выделения воды из этtringита. Так как в сланцезольном це-



Фиг. 3. Изменение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и связанной воды в цементном тесте и зависимости от величины добавки и условий твердения.

1. После пропаривания. 2. После проп. 6 месяцев в сухом воздухе. 3. После проп. 6 месяцев во влажном воздухе.
4. После проп. 6 месяцев в воде.
- 1, 2, 3, 4 - адсорбированная вода, $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- 1', 2', 3', 4' - связанная вода ($105-900^\circ\text{C}$).

менте с 20 и 30 % добавкой золы содержание SO_3 соответственно составляет 2,1 и 3,0 %, то и количество образовавшегося этtringита должно быть меньше, чем в случае портландцемента ($\text{SO}_3 = 3,5\%$). Высокое содержание воды в гидратированном тесте сланцезольного портландцемента, выделяющейся при нагревании до 105°C , свидетельствует о большом содержании в сланцезольно-цементном тесте низкоосновного силикатного геля.

Количество связанной воды ($105 - 900^\circ$) в сланцезольных цементах ниже, чем в портландцементах, что объясняется в основном более низким содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементе.

З а к л ю ч е н и е

При твердении мельчайшей фракции летучей золы в условиях тепловлажностной обработки (80°C) $\text{CaO}_{\text{св}}$ почти полностью гидратируется. Часть свободной извести связывается, образуя низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Из сульфатных комплексных соединений образуется лишь этtringит; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не обнаруживается, а большая часть CaSO_4 остается в исходном виде.

Во время твердения после пропаривания в течение 3 месяцев в водных или влажных условиях свободная известь золы полностью связывается. Содержание этtringита за это время увеличивается в 2 - 3,5 раза. Наряду с этtringитом образуется $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а из алюминатов - C_4AH_{13} , C_3AH_6 , C_2AH_8 и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Встречаются гидрогранаты. В большом количестве образуются низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой группы.

При твердении сланцевозольного цемента в условиях тепловлажностной обработки (80°C) происходит связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате увеличения количества золы в цементе содержание свободной гидроокиси кальция в пропаренном тесте сланцевозольного цемента уменьшается. Содержание адсорбционной воды, выделяющейся при 105°C , больше, чем в портландцементном тесте и увеличивается по мере повышения содержания золы в сланцевозольном тесте, а содержание связанной воды ($105 - 900^{\circ}\text{C}$) уменьшается. Этtringит содержится в пропаренном тесте лишь в небольшом количестве. Содержание CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ незначительно. Возможно образуются твердые растворы гидроалюминатов и сульфоалюминатов кальция.

В течение 6-месячного твердения после пропаривания в водной или влажной среде процесс связывания извести в тесте сланцевозольного цемента продолжается. Содержание этtringита в зависимости от содержания золы возрастает в 1,2-5 раз. Содержание $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ увеличивается лишь у цементов с содержанием золы 20 - 30 %. При повышенном содержании золы образуются $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и низкоосновные гидроалюминаты кальция. Встречаются гидрогранаты. Низкоосновных гидросиликатов тоберморитовой группы образуется больше, чем в портландцементном тесте.

литература

1. Ю.С. М а л и н и н, Л.Я. Л о п а т н и к о в, В. И. Г у с е в а, Н.Д. К л и м а н и с. К вопросу о гидратации и твердения портландцемента. Труды международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. Стройиздат, Москва, 1968.

2. К е н н е т Г. Г р и н. Реакции гидратации портландцемента на ранних стадиях. Четвертый международный конгресс по химии цемента. Стройиздат, Москва, 1964.

E.Piksarv, V.Kikas, H.Reispere

Influence of Hydrothermal Treatment on Hydration of Shale-Ash Portland Cement

Summary

The article deals with the results of the studies of the processes of long-term hardening and hydration of steam-cured shale-ash Portland Cements depending upon the humidity of medium.

By means of complex analytical methods (chemical, X-ray, derivatographic) changes in phasic composition of cement-pastes, the binding of calcium hydroxide, water and gypsum were investigated.

УДК 666.9.015.65

В.Х.Кикас, С.И.Грабко

ПОВЕДЕНИЕ ЭТТРИНГИТА ПРИ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Как известно, непосредственно после затворения водой автоклавных вяжущих на основе алюмосиликатных материалов, в том числе и сланцезольных вяжущих, в присутствии свободной извести и сульфата кальция начинается образование этtringита, которое протекает до начала автоклавной обработки и в начальной стадии подъема температуры. При дальнейшем повышении температуры в условиях автоклавной обработки этtringит становится неустойчивым и разлагается. В связи с этим ниже рассмотрим, как разложение этtringита отражается на фазовом составе твердеющего материала.

Ю.М. Бутт и др. [1] показали, что при автоклавной обработке этtringита в присутствии кремнезема образуется гидрогранат, а сульфат кальция выделяется в свободном виде. Однако учитывая сложность состава автоклавных вяжущих, можно предполагать, что на этом изменение фазового состава твердеющего материала, обусловленное разложением этtringита, не заканчивается.

В литературе имеется сообщение [2] о том, что в автоклавированном цементном тесте были обнаружены кристаллы элестадита $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$. Это означает, что при твердении автоклавных вяжущих сульфат кальция может связываться не только в гидросульфаломинаты, но также и в гидросульфосиликаты кальция. Данное обстоятельство свидетельствует о необходимости дальнейших исследований для выявления роли сульфата кальция при твердении автоклавных вяжущих.

Возникает вопрос, какова взаимосвязь между образованием элестадита в автоклавном вяжущем и процессом разложения этtringита. Отысканию ответа на этот вопрос посвящена первая часть данного исследования.

Этtringит для проведения опытов был приготовлен путем

медленного добавления при помешивании близкого к насыщению известкового раствора к насыщенному гипсовому раствору, содержащему расчетное количество сульфата алюминия. После завершения реакции образования этtringита смесь фильтровалась, а фильтрат высушивался в вакуумном термостате при 25°C .

Автоклавная обработка этtringита и его смесей с молотым кварцевым песком и известью проводилась при водотвердом отношении 0,4 при 187°C (12 ати). Для наблюдения за протеканием реакций в изучаемых смесях автоклавную обработку после двухчасового подъема температуры и 1,2 и 3 часов изотермической выдержки обрывали, после чего смеси подвергались рентгеноструктурному анализу. Наиболее характерные рентгенограммы приведены на фиг. 1.

Результаты показали, что разложение этtringита при автоклавной обработке проходит следующие стадии. На первой стадии этtringит переходит в гидросульфалюминатную фазу, дающую на рентгенограммах интенсивные линии $d=9,6$ и $4,77 \text{ \AA}$ и являющуюся по данным Р. Турриччани [3] моносulfатом с 16 молекулами воды. Далее эта гидросульфалюминатная фаза переходит в моносulfат с 12 молекулами воды. Образующийся в ходе разложения этtringита полуводный гипс при дальнейшей автоклавной обработке переходит в ангидрит.

В смесях этtringита с молотым кварцевым песком последний взаимодействует с образующейся при разложении этtringита моносulfатной формой, давая гидрогранат. Второй продукт разложения этtringита — полуводный гипс и в этом случае переходит в ангидрит.

Полученные в рассмотренных случаях результаты по части конечных продуктов разложения этtringита вполне согласуются с данными других исследователей [1]. Несмотря на присутствие в смесях этtringита с молотым кварцевым песком всех составляющих элестадит компонентов, его образования в ходе автоклавной обработки не происходит. Остается предположить, что для его образования необходимо присутствие в смеси окиси кальция в свободном виде.

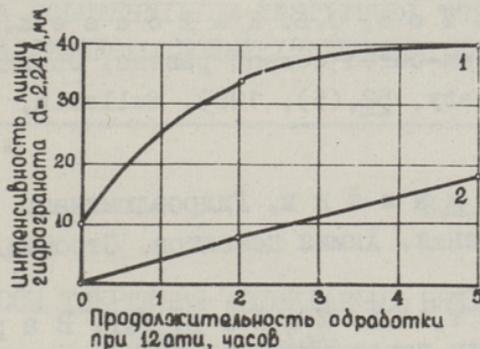
как показали результаты автоклавирования смесей этtringита с молотым кварцевым песком и известью, в этом слу-

чае также происходят рассмотренные выше реакции. Однако в присутствии свободной извести в реакции также вовлекается и второй продукт разложения этtringита — сульфат кальция, который связывается в элестадит. Учитывая, что присутствие свободной извести вообще характерно для начальных стадии твердения автоклавных вяжущих, можно заключить, что в автоклавных материалах сульфат кальция, выделяющийся в ходе разложения этtringита, также будет связываться в элестадит.

Теперь рассмотрим взаимосвязь между образованием гидрограната в автоклавном вяжущем и процессом разложения этtringита. С этой целью была изучена кинетика образования гидрограната во время автоклавной обработки при 187°C (12 ати) в образцах из шлака с доавкой 15 % извести и с добавкой 5 % гипса или без нее. Использовался салдинский гранулированный доменный шлак ($M_0 = 0,86$, $M_a = 0,45$), молотый до удельной поверхности $2860 \text{ см}^2/\text{г}$. Для предотвращения значительного связывания гипса в этtringит время выдержки образцов до автоклавной обработки было сведено к минимуму.

Результаты показали, что после достижения температуры 146°C (4 ати) в образцах с добавкой извести и гипса действительно присутствовало большое количество несвязанного гипса и обнаруживались лишь следы этtringита. При дальнейшем же повышении температуры до 187°C сульфат кальция успевает связаться в элестадит и уже обнаруживается присутствие гидрограната, содержание которого быстро увеличивается, см. фиг. 2. В отсутствие же добавки гипса образование гидрограната происходит значительно медленней.

Следовательно, образование гидрограната в присутствии добавки гипса значительно ускоряется даже в том случае, когда при невысоких температурах наблюдалось незначительное связывание гипса в этtringит. Ю.М.Бутт с сотрудниками [4] показал, что кристаллизация гидрограната происходит вокруг кристаллов гидросульфоалюмината кальция. На основании этого механизм ускоряющего действия сульфата кальция на процесс образования гидрогранатов можно представить следующим образом. Разложение того количества этtringита, кото-



Фиг. 2. Кинетика образования гидрограната в шлаковых вяжущих с добавкой 1. 15 % извести и 5 % гипса, 2. 15 % извести.

рое возникает до автоклавной обработки, приводит к образованию зародышей гидрограната, которые и являются центрами его ускоренной кристаллизации.

Выводы

При твердении автоклавных вяжущих влияние разложения этtringита на фазовый состав материала не ограничивается появлением гидрограната и свободного сульфата кальция.

Сульфат кальция, выделяющийся в ходе разложения этtringита, в присутствии свободной извести связывается в элестадит $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$.

Образование гидрограната в вяжущих на основе алумосиликатных материалов в присутствии добавки гипса резко ускоряется даже при незначительном связывании гипса в этtringит. По-видимому разложение этtringита приводит к образованию зародышей гидрограната, являющихся центрами его ускоренной кристаллизации.

Литература

И. Ю. М. Б у т т, А. А. М а й е р, Б. В. В а р ш а л. Устойчивость гидросульфалюминатов кальция. Доклады АН СССР, 136 (2), 1961, 398-400.

2. E. J. B e n t o n, G. L. K a l o u s e k. Sulfate-bearing phases in steam-cured cement pastes. Journal of the American Ceramic Society, 52, (5), 1969, Bulletin, 586-589.

3. Р. Т у р р и ч и а н и. Гидроалюминаты кальция и родственные соединения. Химия цементов. Стройиздат, М., 1969, 167-213.

4. Ю. М. Б у т т, А. А. М а й е р, Б. Г. В а р ш а л. Взаимодействие между известью и золой при автоклавной обработке под давлением 8 и 16 ати. Труды РОСНИИМС, 17, 1960, 55-65.

V. Kikas, S. Grabko

The Behaviour of Ettringite during Autoclaving

Summary

The course of reactions during autoclaving of ettringite with or without additions of SiO_2 and lime was studied by use of X-ray diffraction analysis.

The results show that in the process of decomposition of ettringite firstly a calcium sulfoaluminate phase with $d=9.6$ and 4.77 \AA and then $\text{C}_3\text{AC}_3\text{H}_{12}$ are formed. Calcium sulfate semihydrate appearing in these reactions is converted into anhydrite by the following autoclaving. The products in autoclaved mixtures of ettringite with lime and SiO_2 are hydrogarnet, formed in the reaction of SiO_2 with monosulfate, and ellestadite $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$. It is supposed that the decomposition of ettringite in autoclave binders favours the formation of germs of hydrogarnet playing the role of the centers of its rapid crystallisation.

УДК 666.9.015.65

В.Х.Кикас, С.И.Граоко

ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ АВТОКЛАВНЫХ ВЯЖУЩИХ, СОДЕРЖАЩИХ
СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

В настоящее время, в связи с поставленной перед промышленностью строительных материалов задачей широкого использования зол твердых топлив, большое значение приобретает выбор оптимальных составов зольных вяжущих и оптимальной технологии для получения эффективных автоклавных материалов на их основе. Решение этих вопросов должно базироваться на четком понимании процессов твердения автоклавных вяжущих.

Обстоятельные обзоры работ, посвященных изучению процессов автоклавного твердения известково-песчаных вяжущих, шлаковых и зольных вяжущих и цементов, приводятся в монографиях А.В.Волженского и др. [1], Ю.М. Бутта и Л.Н.Рашковича [2] и в докладе Х.Ф.Тейлора [3].

Однако в большинстве работ вопрос о процессах твердения автоклавных вяжущих, содержащих сульфат кальция, не рассматривается. Вместе с тем, ввиду специфики химического состава вяжущих, большинство из них содержит то или иное количество сульфата кальция — либо за счет его присутствия в исходном сырье, либо в результате добавления гипса.

В литературе [I, 4 — II] имеются данные, свидетельствующие о благоприятном влиянии малых добавок гипса на свойства автоклавных бетонов. В то же время указывается, что чрезмерное содержание сульфата кальция может привести к получению низкокачественных и малостойких изделий. Содержание же сульфата кальция в сланцевольных вяжущих, широко используемых при производстве автоклавных бетонов [I2], изменяется в сравнительно больших пределах и обычно превышает его содержание в других автоклавных вяжущих. В связи с этим ре-

шение вопроса о роли сульфата кальция в формировании свойств автоклавных бетонов имеет для них большое практическое значение.

В данной статье приводятся результаты изучения процессов твердения известково-песчаных смесей при соотношении $C/S = 0,8$ с разными добавками гипса и процессов твердения летучих сланцевых зол Прибалтийской ГРЭС с разным содержанием ангидрита. При проведении опытов из теста указанных вяжущих с водовяжущим отношением 0,4 изготавливались образцы размером $2 \times 2 \times 2$ см, которые подвергались автоклавной обработке по режиму $I+2+8+2$ часа при $187^\circ C$ (12 атм). Для наблюдения за развитием процессов твердения автоклавную обработку обрывали на различных стадиях, после чего образцы высушивались до постоянного веса при $105^\circ C$, испытывались на прочность и подвергались рентгеноструктурному анализу.

Результаты, полученные при изучении процессов автоклавного твердения известково-песчаных вяжущих без добавки гипса, хорошо согласуются с существующими взглядами на эти процессы [2, 13].

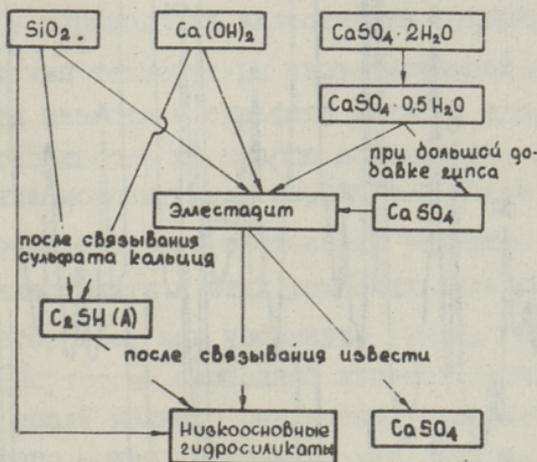
В период подъема температуры, при избытке гидроокиси кальция в жидкой фазе твердеющего материала, произошло образование небольшого количества гидросиликата кальция $C_2SH(A)$. Однако к началу изотермической выдержки состав жидкой фазы изменился настолько, что оказалось возможным образование гидросиликата кальция тоберморитовой группы C_2SH_2 , который и выпадал из раствора до полного связывания свободной извести. После связывания извести, в условиях избытка кремнезема в жидкой фазе, начался процесс постепенного растворения C_2SH_2 и выпадения из раствора менее основного гидросиликата кальция $CSH(B)$. Аналогично происходило и дальнейшее понижение основности $CSH(B)$ вплоть до образования тоберморита $C_5S_6 H_5$.

Очевидно изменение условий опыта — дальнейшее увеличение удельной поверхности молотого кварцевого песка, которая в нашем случае составляла $4000 \text{ см}^2/\text{г}$, и уменьшение соотношения C/S смеси, могло привести к образованию гидросиликатов кальция $CSH(B)$ уже непосредственно на первой стадии

гидротермальной обработки без промежуточного образования высокоосновных гидросиликатов кальция $C_2SH(A)$ и C_2SH_2 [13].

Вследствие различия концентраций реагирующих компонентов в жидкой фазе вблизи частиц кварца и извести, вышеописанные процессы несколько накладываются друг на друга. Так например, гидросиликат кальция $C_2SH(A)$, образовавшийся еще в ходе подъема температуры, оставался в твердеющем материале до окончания связывания свободной извести, хотя в этот период уже существовали условия, более благоприятствующие образованию гидросиликатов тоберморитовой группы.

Добавление гипса к известково-песчаной смеси резко изменило процессы твердения, см. фиг. 1. В этом случае в известково-песчаных вяжущих в первую очередь образовывался элестадит $Ca_{10}(SiO_4, SO_4)_6(OH)_2$ - гидросульфосиликат кальция со структурой апатита [14]. Характерные линии этого соединения на рентгенограммах следующие: 8,3 (10 %); 3,45 (35 %); 2,85 (100 %) : 2.80 (60 %) : 2.75 (50 %) ; 1,961 (20 %)



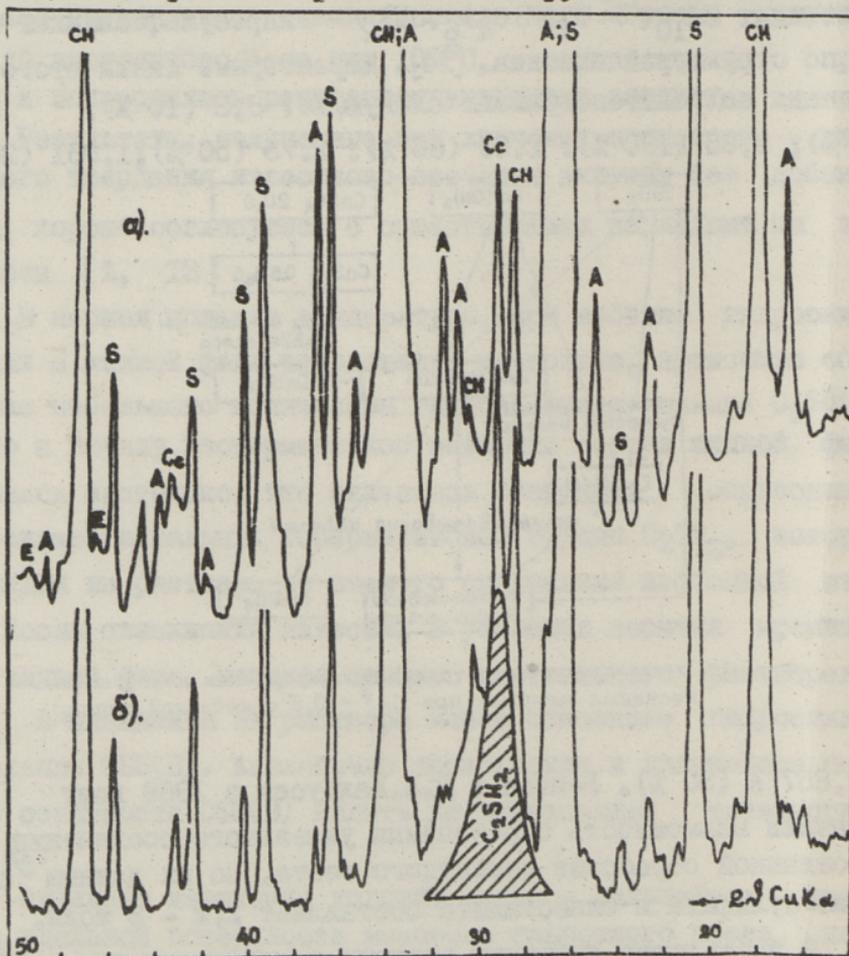
Фиг. 1. Схема процессов автоклавного твердения известково-песчаных вяжущих при $C/S = 0,8$ с добавкой гипса.

и 1,857 Å (30 %). Бентон и Д.Л.Калоусек в 1969 году [15] показали возможность образования указанного соединения при автоклавной обработке цементного теста. По их данным содержание сульфата в элестадите составляет 2,2 - 3 моля.

В известково-песчаных вяжущих с добавками гипса гидросиликаты кальция начали образовываться лишь после полного связывания сульфата кальция в элестадит. При этом в при-

существовании свободной извести образовывался только гидросиликат $C_2SH(A)$. Образование C_2SH_2 , которое наблюдалось в смесях без добавки гипса, в данном случае не происходило. На фиг. 2 приведены рентгенограммы известково-песчаных вяжущих с добавкой 1 % гипса и без нее после обработки при 12 ати в течение 1 часа. Из фигуры видно, что в присутствии даже незначительной добавки гипса синтез гидросиликатов протекал уже только в направлении образования $C_2SH(A)$.

При изучении кинетики твердения известково-песчаных вяжущих с добавками гипса выяснилось следующее. В период подъема температуры до $146^\circ C$ (4 ати) образцы еще содержали добавленный к исходному вяжущему гипс в неизменном виде, и линий элестадита на рентгенограммах не обнаруживалось. Однако к



Фиг. 2. Рентгенограммы известково-песчаных вяжущих после обработки при $187^\circ C$ (12 ати) в течение 1 часа
 а) с добавкой гипса 1 % веса вяжущего
 б) без добавки гипса
 Обозначения: CH - $Ca(OH)_2$; S - SiO_2 ; E - элестадит; A - $C_2SH(A)$; Cc - $CaCO_3$.

моменту достижения температуры 187°C (12 ати) гипс, если его содержание не превышало 7 %, уже оказывался связанным в элестадит. При большей добавке гипса оставшаяся несвязанная часть сульфата кальция присутствовала в виде полуводного гипса, который при последующей автоклавной обработке переходил в ангидрит. Если за период подъема температуры до 187°C сульфат кальция не успевал связаться, то в ходе изотермической выдержки известково-песчаных смесей при указанной температуре образование элестадита замедлялось. Так, при добавке 10 % гипса от веса вяжущего за период подъема температуры связывалось 6,9 % гипса; оставшаяся же часть гипса связывалась примерно за 1,5 часа изотермической выдержки.

Интенсивное образование элестадита в интервале температур $146\text{--}187^{\circ}\text{C}$, по-видимому, объясняется наличием в жидкой фазе материала оптимального соотношения концентраций участвующих в образовании элестадита компонентов. К моменту же достижения температуры изотермической выдержки 187°C растворимости известки и сульфата кальция существенно понижаются, растворимость же кварца повышается, вследствие чего соотношение концентрации нарушается и уже не обеспечивает достаточно быстрого протекания реакции. Медленное образование элестадита в этих условиях сильно тормозит твердение вяжущего, ибо, как упомянуто ранее, гидросиликаты кальция в присутствии свободной известки начинали образовываться лишь после полного связывания сульфата кальция. На основании этого можно заключить, что содержание сульфата кальция в автоклавном вяжущем не должно превышать также его количество, которое может быть связано за период подъема температуры.

После связывания свободной известки в известково-песчаных вяжущих с добавками гипса или без них начиналось разложение первичных богатых известью фаз и образование низкоосновных гидросиликатов кальция — $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ и далее тоберморита $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$. Сначала в процесс разложения вовлекался гидросиликат кальция $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и лишь затем начиналось разложение элестадита.

Образованием и последующим разложением элестадита

при твердении автоклавных вяжущих по-видимому и объясняется возможность внедрения сульфатных ионов в кристаллические решетки низкоосновных гидросиликатов кальция. Э.Д.Бентон и Д.Л.Калоусек [15] показали, что тоберморит $C_5S_6H_5$ может содержать до 1,6 % SO_3 . Технические свойства такого тоберморита специально не изучались, однако можно предполагать, что они будут близкими к свойствам обычного тоберморита. Некоторое ускорение образования тоберморита, наблюдавшееся нами при добавлении гипса к известково-песчаным вяжущим, по аналогии с ускорением образования тоберморита в присутствии глинозема [16], можно объяснить внедрением сульфатных ионов в кристаллическую решетку тоберморита.

Окончательный фазовый состав затвердевших известково-песчаных вяжущих как с добавками гипса, так и без них, по-видимому будет аналогичен, но в присутствии добавки гипса будет содержаться также ангидрит, образовавшийся при разложении элестадита.

На фиг. 3 приведена кинетика нарастания прочности известково-песчаных вяжущих при $C/S = 0,8$. Из фигуры видно, что известково-песчаные вяжущие без добавки гипса характеризовались достаточно быстрым нарастанием прочности, чего нельзя сказать о вяжущих с добавками гипса. В последнем случае до окончания связывания извести прочность росла медленно, что объясняется наличием в твердеющем вяжущем лишь кристаллов элестадита и $C_2SH(A)$, которые имеют малую удельную поверхность, вследствие чего не обеспечивают достаточной прочности, и только в период разложения указанных соединений при образовании низкоосновных гидросиликатов кальция начинается быстрый рост прочности материала.

Далее были изучены процессы автоклавного твердения теста сланцевых зол из крупных котлов Прибалтийской ГРЭС. Характеристика использованных зол приведена в табл. I,

Т а б л и ц а I

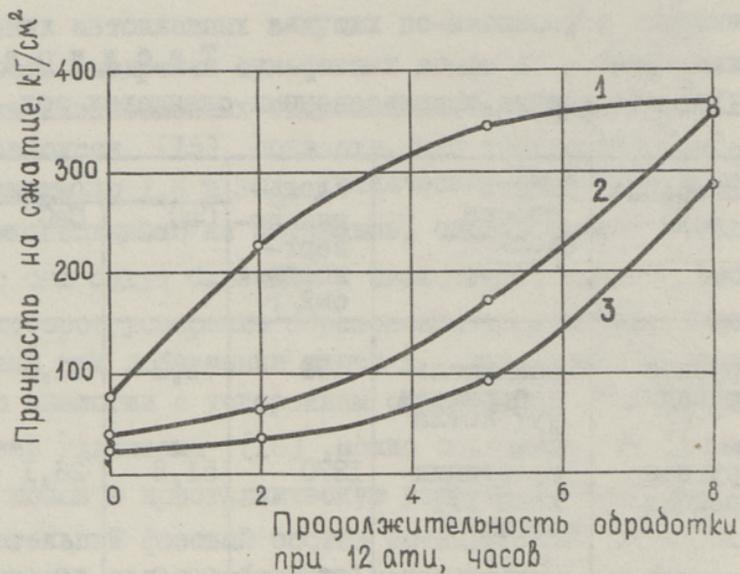
Характеристика использованных сланцевых зол

Но- мер зо- лы	Название золы	Место отбора золы	Удель- ная по- верх- ность, см ² /г	Содержание, %		
				СаО общ	СаО св	СаSO ₄
1	крупная фракция	осадитель- ная камера XVI котла	490	48,2	21,0	3,9
2	крупная фракция	мультицик- лоны XVI котла	1370	51,8	26,1	9,1
3	крупная часть	мультицик- лоны XIX котла	1260	37,0	10,6	13,2
4	мельчай- шая фракция	второе поле элект- рофильтров XVI котла	2960	34,1	8,1	15,5

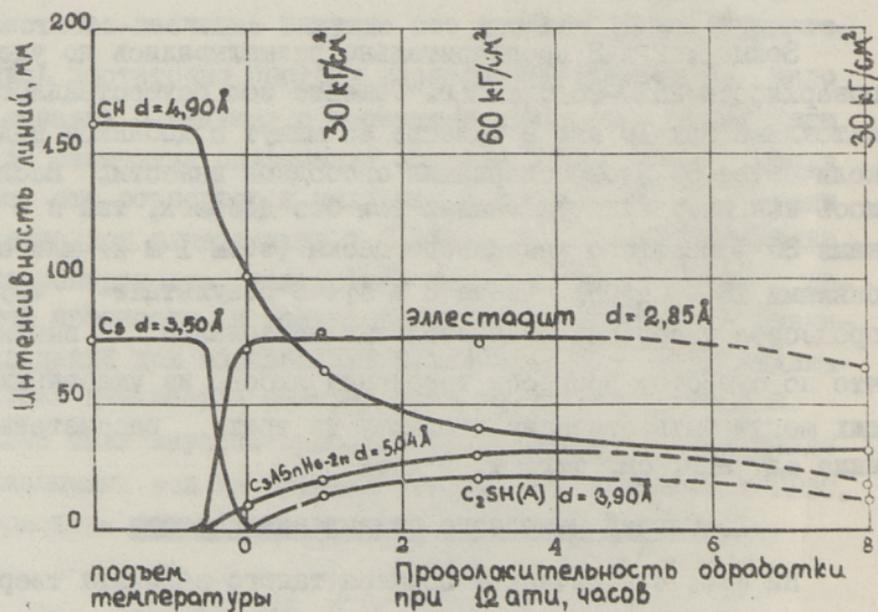
Золы 1, 2 и 3 предварительно размалывались до удельной поверхности 2520–2810 см²/г. Гашение зол осуществлялось в автоклаве при 10 атм в течение 45 минут с добавкой воды в количестве 50 % от содержания свободной извести. Исследовалось как твердение указанных зол без добавок, так и с добавками 30 % молотого кварцевого песка (золы 1 и 2) или с добавками 15 % Са(ОН)₂ (золы 3 и 4). В результате изучения процессов твердения сланцевозольных материалов выяснилось, что по существу процессы твердения любого из указанных вяжущих могут быть отнесены к одному из трех рассматриваемых ниже случаев, см. фиг. 4, 5 и 6.

I. Случай неполного связывания извести

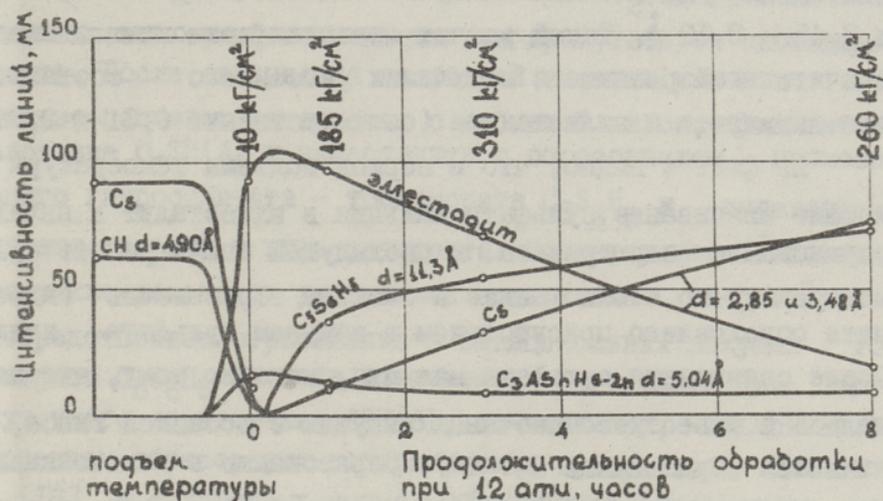
На фиг. 4 в качестве примера такого варианта твердения показаны процессы, протекающие при автоклавной обработке теста золы 2. Ввиду того, что рентгенографическое определение ангидрита в присутствии элестадита затруднено [15], здесь, как и в других случаях, степень связывания сульфата кальция в элестадит рассчитывалась по соотношению интенсив-



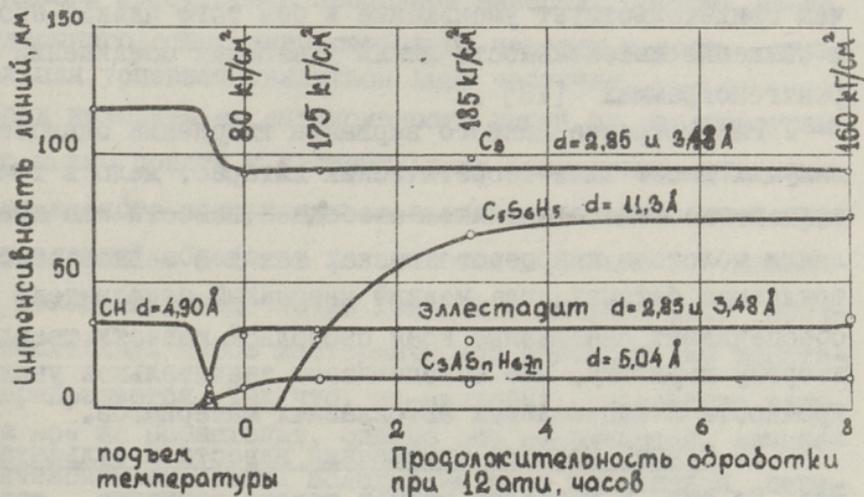
Фиг. 3. Кинетика нарастания прочности известково-песчаных вяжущих с $C/S = 0,8$ при 187°C (12 ати).
 1 - без добавки гипса
 2 - с добавкой гипса 5%
 3 - с добавкой гипса 10%.



Фиг. 4. Изменение фазового состава силицеозольных вяжущих в ходе автоклавной обработки. Случай неполного связывания извести.



Фиг. 5. Изменение фазового состава сланцевольных вяжущих в ходе автоклавной обработки. Случай полного связывания извести и сульфата кальция.



Фиг. 6. Изменение фазового состава сланцевольных вяжущих в ходе автоклавной обработки. Случай неполного связывания сульфата кальция.

ностей налагающихся линий этих соединений при $d = 2,85 - 2,86$ и $3,45 - 3,50 \text{ \AA}$. Такой расчет оказался возможным благодаря значительной разнице в величинах указанного соотношения для ангидрита и элестадита (соответственно 0,31 и 2,86).

Из фиг. 4 видно, что в период подъема температуры произошло связывание сульфата кальция в элестадит и началось образование гидрограната. В предыдущей нашей работе [17] показано, что столь раннее и быстрое образование гидрограната обусловлено присутствием в вяжущем сульфата кальция. После связывания сульфата кальция, подобно тому, что наблюдалось в известково-песчаных вяжущих с добавкой гипса, начинается образование $C_2SH(A)$. Образование в автоклавируемом материале при данном варианте твердения лишь новообразований с малой удельной поверхностью обуславливает низкую прочность материала. Все эти соединения характеризуются высоким соотношением C/S и достаточно стабильны в присутствии свободной извести. Поэтому после прекращения связывания извести вследствие недостатка свободных кремнезема и глинозема, началась перекристаллизация этих соединений, о чем свидетельствует уменьшение и без того низкой прочности и снижение интенсивности линий указанных соединений на рентгенограммах [18].

Рассмотрение данного варианта твердения сланцезольных вяжущих имеет лишь теоретический интерес. Дело в том, что золы с высоким содержанием свободной извести как при добавлении молотого кварцевого песка, так и в мелкозернистых автоклавных бетонах, где мелкий кварцевый заполнитель обычно обеспечивает связывание всей свободной извести, твердеют по второму варианту, что обеспечивает значительное увеличение прочности сланцезольных автоклавных материалов.

2. Случай полного связывания извести и сульфата кальция. На фиг. 5 приведен пример такого варианта твердения по результатам изучения изменения фазового состава при автоклавной обработке теста золы З.

Процессы твердения в этом случае развиваются следующим образом. Связывание извести с образованием элестадита и гидрограната также начинается в период подъема температуры. При протекании процессов по этому варианту, как и в

предыдущем случае, возможно образование $C_2SH(A)$, если после связывания сульфата кальция еще присутствует свободная известь. После связывания свободной извести, как и в известково-песчаных материалах с добавкой гипса, начинается разложение $C_2SH(A)$ и элестадита с образованием низкоосновного гидросиликата — тоберморита $C_5S_6H_5$ и выделением сульфата кальция в виде ангидрита. Одновременно наблюдается также некоторое уменьшение содержания гидрограната. Непосредственное образование в сланцезольных вяжущих тоберморита $C_5S_6H_5$ в ходе разложения элестадита без промежуточного образования $CSH(B)$, по-видимому, объясняется ускорением образования тоберморита в присутствии глинозема [16] и сульфатных ионов. Образование тоберморита сопровождается быстрым ростом прочности сланцезольного камня.

3. Случай неполного связывания сульфата кальция

На фиг. 6 приведен данный вариант процессов автоклавного твердения на примере теста золы 4.

Из фигуры видно, что образование элестадита происходит лишь в присутствии свободной извести. Поэтому, из-за недостаточного содержания свободной извести в золе, сульфат кальция успевает связаться лишь частично.

Если исходить из интенсивности линий на рентгенограммах, то можно прийти к неправильному заключению, что изменения начального содержания элестадита в ходе последующей автоклавной обработки не произошло. Однако в данном случае вследствие недостатка извести в вяжущем рост прочности после двух часов изотермической выдержки уже практически прекращается. Так что, по-видимому, разложение элестадита все же происходит, однако оно покрывается изменением интенсивности линий вследствие рано начавшейся перекристаллизации новообразований.

Образование низкоосновных гидросиликатов кальция в данном случае происходит в основном непосредственно в ходе гидратации двухкальциевого силиката и стекловидной фазы золы. Этим объясняется малое содержание в низкоосновных гидросиликатах кальция сульфатных ионов, которых недостаточно для непосредственной стабилизации тоберморита. В

связи с этим кристаллизации тоберморита предшествует образование гидросиликата кальция $C_2SH(B)$. При твердении по этому варианту максимальная прочность существенно ниже, чем достигнутая в предыдущем случае.

Если ввести добавку гипса в шлаковое вяжущее, не содержащее свободной извести, то можно смоделировать предельный случай данного варианта твердения. В предельном случае образования элестадита совсем не происходит, а добавляемый гипс подвергается лишь модификационным превращениям: гипс-полуводный гипс-ангидрит. Сульфат кальция в таком случае лишь в некоторой степени изменяет скорость протекания процессов твердения за счет изменения концентраций реагирующих компонентов в жидкой фазе твердеющего материала. Начало образования тоберморита $C_5S_6H_5$ при этом еще более задерживается.

Многими исследователями [I,4-II] подчеркивается особая эффективность сульфатной активизации вяжущих на основе алюмосиликатных материалов - шлаков, зол твердых топлив, горелых пород, алгопорита, лёсса и пр. Добавление гипса к таким вяжущим приводит к ускорению связывания свободной извести и к увеличению содержания низкоосновных гидросиликатов кальция, благодаря чему прочность изделий при принятом режиме автоклавной обработки существенно возрастает.

Исходя из полученных результатов, этим фактам можно дать следующее объяснение. Ускоренное связывание свободной извести алюмосиликатными материалами в присутствии добавки гипса обусловлено тем, что параллельно образованию элестадита и $C_2SH(A)$, характеризующихся высоким соотношением C/S , резко ускоряется образование гидрограната. Вследствие быстрого связывания свободной извести в указанные соединения процесс образования низкоосновных гидросиликатов кальция начинается раньше и, соответственно, изделие раньше достигает требуемой прочности.

Обобщая результаты, полученные при изучении процессов твердения известково-песчаных и сланцезольных материалов, можно подробнее остановиться на роли элестадита в формировании свойств автоклавных материалов. Каждый процент SO_3 в вяжущем может связать до 1,8 % свободной CaO и до 1,3 % SiO_2 с образованием элестадита - соединения, кристаллы ко-

того вследствие малой удельной поверхности обладают слабыми цементирующими свойствами. Образование в наших опытах вслед за элестадитом только двухкальциевого гидросиликата $C_2SH(A)$, имеющего структурную формулу $Ca_2(SiO_3OH)(OH)$, по-видимому объясняется структурной аналогией этих соединений — наличием в обоих гидроксильных групп, изолированностью тетраэдров SiO_4 и близостью параметров элементарной ячейки, которые у элестадита равны $a = 9,53$ и $3c = 20,73 \text{ \AA}$, а у $C_2SH(A)$ равны $a = 9,34$ и $2c = 21,22 \text{ \AA}$ [14, 19]. Однако не исключена возможность того, что изменение условий опыта сделает невозможной кристаллизацию вслед за элестадитом гидросиликата кальция $C_2SH(A)$. В таком случае, по-видимому, будет образовываться гидросиликат кальция тоберморитовой группы C_2SH_2 .

Тот факт, что разложение первичных богатых известью фаз начинается с $C_2SH(A)$, по-видимому, можно объяснить меньшей устойчивостью этого гидросиликата кальция по сравнению с элестадитом, обусловленной вынужденной его кристаллизацией, а также тем, что кристаллы гидросиликата кальция $C_2SH(A)$ в некоторой степени экранируют ранее образовавшиеся кристаллы элестадита.

Существенным является тот факт, что далее происходит разложение элестадита с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция — $CSH(B)$ или тоберморита. Следует отметить, что аналогичные явления отмечались ранее. Находимые в природе минералы тоберморитовой группы зачастую содержат вилькеит — промежуточный член изоморфной группы апатит-вилькеит-элестадит, причем тоберморитовые минералы образуют с вилькеитом ориентированные прорастания. В то время как вилькеит в указанных прорастаниях дифрагирует рентгеновские лучи как монокристалл, кристаллиты тоберморитовой составляющей дают некоторое рассеяние во всех направлениях от среднего положения [20]. Это свидетельствует о том, что минералы тоберморитовой группы образуются в ходе разложения вилькеита.

Эти данные подтверждают общую закономерность, играющую важную роль в формировании свойств автоклавных материалов, содержащих сульфат кальция — разложение элестадита, кристаллы которого из-за малой удельной поверхности обладают слабыми цементирующими свойствами, ведет к образованию низкоос-

новых гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, характеризующихся хорошими вяжущими свойствами.

Анализируя кинетику изменения прочности исследованных вяжущих, можно заключить, что при увеличении степени перевода первичных богатых известью фаз в низкоосновные гидросиликаты кальция прочность образцов растет лишь до определенного предела, после достижения которого происходит некоторое ее уменьшение. Такой результат вполне согласуется с данными других исследователей [21, 22]. Так Б.Н.Виноградов указывает, что максимум прочности автоклавных материалов достигается в том случае, когда цементирующее вещество при преобладании мелкокристаллических новообразований содержит также и крупнокристаллические новообразования — кристаллы гидрограната, гидросиликата кальция $C_2SH(A)$, в нашем случае также элестадита. При этом низкоосновные гидросиликаты кальция, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, заполняют поры между крупными кристаллами и срастаются с ними; при оптимальном заполнении пор и обеспечивается максимальная прочность материала. Кроме того, присутствие в цементирующем веществе крупнокристаллических новообразований обеспечивает также снижение деформативности и увеличение стойкости материала в условиях эксплуатации.

Из вышеизложенного следует, что для обеспечения максимальной прочности изделий при применении вяжущих, содержащих сульфат кальция, необходимо обращать особое внимание на выбор режима автоклавной обработки. Малая продолжительность обработки может вызвать существенный недобор прочности вследствие недостаточного разложения элестадита. Избыточная же продолжительность автоклавной обработки уменьшит содержание крупнокристаллических новообразований в автоклавном бетоне, что также отрицательно скажется на его свойствах.

В ы в о д ы

В автоклавных вяжущих, содержащих сульфат кальция, при температурах выше $146^{\circ}C$ (4 атг) начинается интенсивное образование кристаллов элестадита $Ca_{10}(SiO_4)_6(SO_4)_6(OH)_2$, которые имеют малую удельную поверхность, вследствие чего обла-

дают слабыми цементирующими свойствами. Образование элестадита происходит лишь в присутствии свободной извести и обычно заканчивается еще на стадии подъема температуры до 187°C (12 ати).

Образование гидросиликатов кальция начинается лишь после полного связывания сульфата кальция в элестадит. Причем до связывания всей свободной извести по-видимому образуется только гидросиликат кальция $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. После связывания извести начинается процесс разложения $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и далее элестадита с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы и выделением сульфата кальция в виде ангидрита.

В присутствии сульфата кальция твердение автоклавных вяжущих происходит неравномерно: вплоть до полного связывания извести прочность остается невысокой и лишь в ходе разложения $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и далее элестадита происходит интенсивное нарастание прочности. Максимальная прочность обеспечивается неполным разложением образовавшихся в присутствии свободной извести крупнокристаллических фаз.

Эффективность сульфатной активизации вяжущих на основе алюмосиликатных материалов по-видимому объясняется быстрым связыванием свободной извести за счет резкого ускорения образования гидрограната, протекающего параллельно образованию высокоосновных соединений — элестадита и $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. Вследствие быстрого связывания свободной извести в указанные соединения процесс образования низкоосновных гидросиликатов начинается раньше и, соответственно, изделие раньше достигает требуемой прочности.

Л и т е р а т у р а

1. А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов, К.В. Гладких. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. Стройиздат, М., 1969.

2. Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. Твердение вяжущих при повышенных температурах, Стройиздат, М., 1965.

3. Х.Ф.В. Тейлор. Гидротермальные реакции в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и автоклавная обработка цемента и цементно-кремнеземистых продуктов. Четвертый международный конгресс по химии цемента. Стройиздат, М., 1964, стр. 159-184.

4. Н. Джабаров, В. Златанов. Влияние гипса на прочность силикатных изделий. Строительные материалы, 1963, № 8, стр. 39-40.

5. Э.Д. Певзнер, А.Б.Соболевский, В.А. Богдан. Влияние гипса на прочность силикатных бетонов. Строительные материалы, 1966, № 10, стр. 32-33.

6. Е.С. Гродзенская, Б.Н. Виноградов, М.С. Шварцзайд. Исследование процессов автоклавного твердения известково-лессовых смесей. Сборник трудов ВНИИСТРОМ, 6 (34), 1966, стр. 38-47.

7. Д.Д. Джигирис, В.А. Аваков. Влияние добавки гипса на процессы автоклавного твердения ячеистого бетона на основе каракумского барханного песка. Известия АН Туркменской ССР, серия физико-технических, химических и геологических наук, 1968, № 6, стр. 107-114.

8. А.Б.Соболевский, Н.А. Калнина, И.Л. Черный. К вопросу о влиянии гипса на свойства известково-алюмо-кремнеземистых вяжущих, применяемых в легких бетонах гидротермального твердения. Аглопорит и аглопоритобетон. Наука и техника, Минск, 1964, стр. 311-326.

9. Н.А. Попов, Г.В. Краснова, Б.Н.Виноградов, О.И. Рогачева. Легкие автоклавные бетоны на пористых заполнителях. Госстройиздат, М., 1963.

10. Г.И. Книгина. Строительные материалы из горелых пород. Стройиздат, М., 1966.

11. Л.М. Розенфельд, А.Г. Нейман. Автоклавный бесцементный газшлакобетон. Стройиздат, М., 1968.

12. Э.Г. Оямаа. Строительные детали из сланцезольных автоклавных бетонов. Стройиздат, Л., 1969.

13. Н.К. Судина, С.А. Кржеминский, А.Н. Сидорова. О влиянии дисперсности кремнеземистого компонента на фазовый состав новообразований при гидротермальной обработке известково-кремнеземистых материалов. Сборник трудов ВНИИСТРОМ, 8 (36), 1966, стр. 27-43.

14. D. M c C o n n e l l. The substitution of SiO_4^- and SO_4^- -groups for PO_4^- -groups in the apatite structure; ellestadite, the endmember. American Mineralogist, 22, 1937, pp.977-986.

15. E.J. B e n t o n, G.L. K a l o u s e k. Sulfate - bearing phases in steamcured cement pastes. Journal of the American Ceramic Society, 52 (5), 1969, Bulletin, pp. 586-589.

16. G.L. K a l o u s e k. Crystall chemistry of hydrous calcium silicates. I. Substitution of aluminium in lattice of tobermorite. Journal of the American Ceramic Society, 40, 1957, pp. 74-80.

17. В.Х. К и к а с, С.И. Г р а б к о. Поведение этрингита при автоклавной обработке. В настоящем сборнике.

18. С. Г р а б к о, Э. У с т а л у, М. Э в е р т. Влияние размера зерен порошка на интенсивность рентгеновских дифракционных отражений. Сборник трудов НИИ силикатобетон, 6, 1971, стр. 120-127.

19. L. H e l l e r. Structure of dicalcium silicate α -hydrate. Acta crystallographica. 5, 1952, pp. 724-728.

20. L. H e l l e r, H.F.W. T a i l o r. Crystallographic data for the calcium silicates. HMSO, London, 1956.

21. Л.М. Х а в к и н, Б.Б. К р ы ж а н о в с к и й. Силикатобетонные панели для сборного домостроения. Стройиздат, М., 1964.

22. Б.Н. В и н о г р а д о в. Сырье для производства автоклавных силикатных бетонов. Стройиздат, м., 1966.

The Hardening Processes of Autoclave
Binders Containing Calcium Sulfate

Summary

The hardening processes of autoclave binders at 12 bars were studied by the application of X-ray diffraction analysis. The experiments were made with (1) lime-sand mixtures with added gypsum and (2) fly shale ash from the Baltic power-station.

The results indicate that in autoclave binders containing free lime at temperature ranges from 146 to 187°C in the presence of calcium sulfate an intensive formation of a calcium hydrosulfosilicate - ellestadite occurs. In the presence of a sufficient amount of free lime the formation of calcium hydrosilicates begins only when the binding of calcium sulfate in the ellestadite is completed. Before all free lime is bound in the presence of ellestadite only a formation of α -hydrate C_2S takes place. After the binding of lime a gradual decomposition of α -hydrate and ellestadite with a formation of low-basic calcium hydrosilicates begins. In the presence of calcium sulfate up to the full binding of lime the strength of the material remains low and only in the period of decomposition of the ellestadite an intensive growth of the strength begins.

УДК 666.9.015.65

В.Х.Кикас, С.И. Грабко

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГИПСА НА ВОДОСТОЙКОСТЬ АВТОКЛАВНЫХ
СИЛИКАТНЫХ БЕТОНОВ

В водной среде прочность автоклавных известково-песчаных бетонов постепенно снижается вследствие выщелачивания извести из цементирующих соединений. По данным Ю.М. Бутта и К.А. Дуатоаева [1] прочность на изгиб таких материалов при оптимальном содержании молотых добавок — кварцевого песка или полевошпатовой породы, при хранении в воде за год уменьшается на 5-9 %, а за два года — на 15-18 %. В то же время в работе Н.А. Попова и М.Е. Чеченина [2] показано, что прочность автоклавированных цементно-песчаных материалов при хранении в воде систематически увеличивается, несмотря на выщелачивание водой части СаО. Это явление авторы объясняют наличием в цементных материалах "клинкерного фонда", способного пополнять потерю окиси кальция и тем самым задерживать разрушение водой цементирующего вещества. В известково-песчаных материалах этого "фонда" нет и поэтому даже меньшие потери СаО приводят к прогрессирующему их разрушению.

В связи с этим отыскание путей увеличения водостойкости автоклавных бетонов представляет собой важную задачу, ибо достаточная водостойкость позволила бы расширить область их применения.

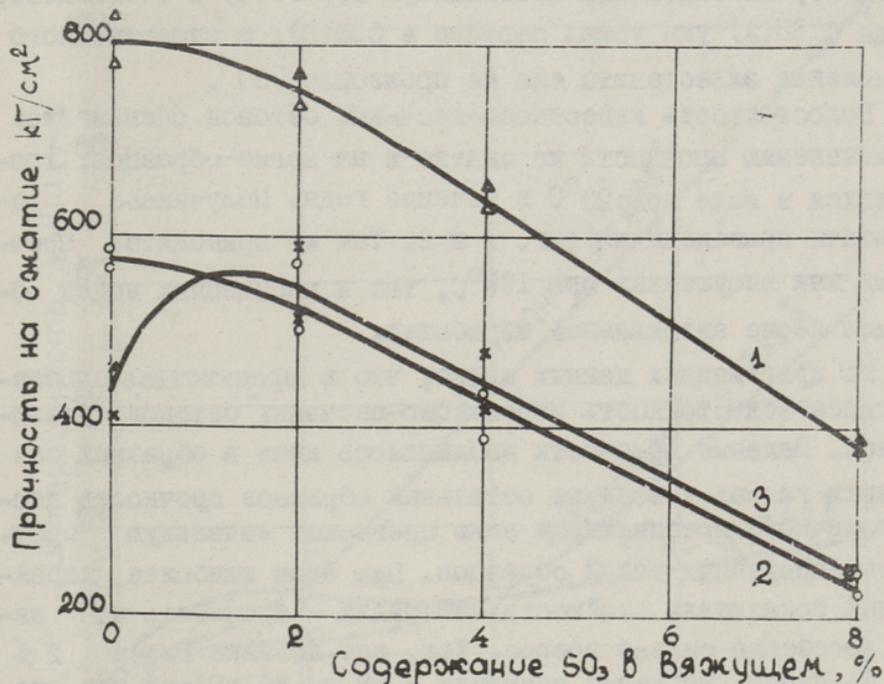
В наших исследованиях, при изучении водостойкости автоклавных сланцезольных бетонов, рост прочности в водной среде наблюдался лишь в тех случаях, когда бетоны после автоклавной обработки содержали то или иное количество гидросульфосиликата кальция — элестадита [3]. По данным Э.Д. Бентона и Д.Д. Калоусека [4] элестадит в водной среде с рН ниже 9,5 при обычных температурах нестабилен и

разлагается. В предыдущей же нашей статье [3] показано, что разложение элестадита, кристаллы которого из-за малой удельной поверхности обладают слабыми цементирующими свойствами, ведет к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, характеризующихся хорошими вяжущими свойствами.

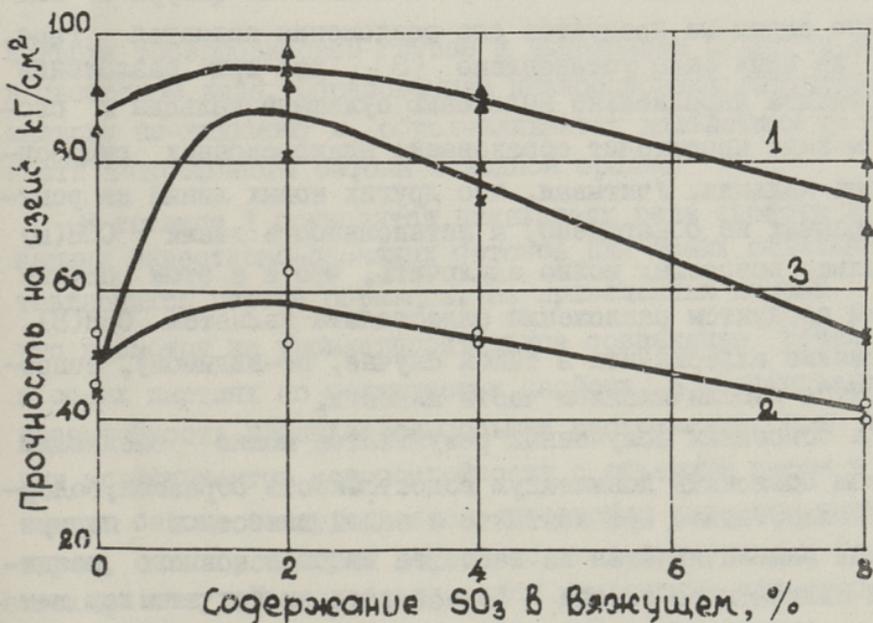
Все это наводит на мысль, что присутствие элестадита в автоклавном бетоне также может быть причиной повышенной водостойкости сланцезольных и цементно-песчаных бетонов в вышеуказанных случаях. Ввиду многофазовости указанных вяжущих этот вопрос не поддается однозначному решению. Однако он может быть решен при рассмотрении более простого случая — водостойкости автоклавных известково-песчаных бетонов с добавками гипса.

В данной статье приводятся данные о водостойкости известково-песчаных бетонов без добавки и с добавками гипса 2, 4 и 8 % в пересчете на SO_3 , прошедших автоклавную обработку в режиме 2+2+3+2 часа при 12 атм. Выбор режима производился с таким расчетом, чтобы известково-песчаные бетоны с добавками гипса после автоклавной обработки содержали элестадит. В опытах использовались молотая негашеная известь активностью 75 % и кварцевый песок, молотый до удельной поверхности $4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Соотношение негашеной извести и молотого песка в автоклавном вяжущем составляло 1:1. Состав бетонных смесей 1:3 (вяжущее : песок карьера "Мяннику"). Смеси имели одинаковую удосушиваемость — расплыв конуса на встряхивающем столике 110 — 120 мм. Для повышения достоверности получаемых результатов и компенсации неучитываемых факторов партия параллельных образцов запаривалась в аналогичном автоклаве, а порядок изготовления этих образцов и положение форм в автоклаве были изменены на обратные.

По данным рентгеноструктурного анализа образцы, прошедшие автоклавную обработку, содержали гидросиликат кальция $CSH(B)$, элестадит и частично ангидрит. В образцах с добавками гипса 4 и 8 % SO_3 , весь сульфат кальция был связан в элестадит. При добавке гипса 2 % SO_3 в элестадит было связано около 75 % сульфата кальция. Следо-



Фиг. 1. Прочности на сжатие автоклавных известково-песчаных бетонов с добавками гипса.
 1. высушенных при 105°C после автоклавной обработки
 2. насыщенных водой после автоклавной обработки
 3. после хранения в воде при 20°C в течение года



Фиг. 2. Прочности на изгиб автоклавных известково-песчаных бетонов с добавками гипса. Обозначения см. на фиг. 1.

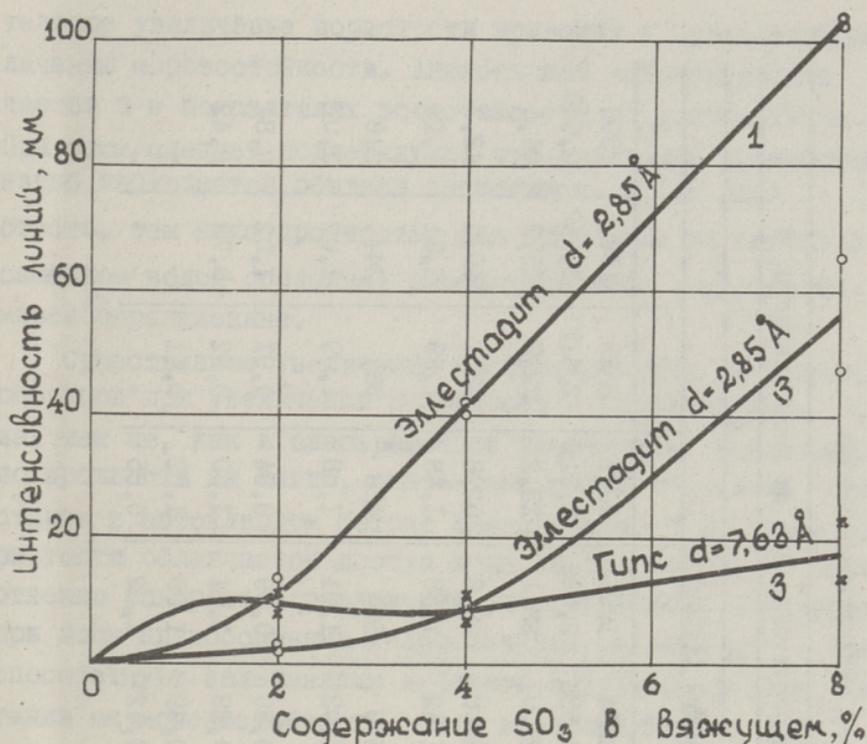
вательно, мы закончили автоклавную обработку в тот момент, когда $C_2SH(A)$ уже успел перейти в $CSH(B)$, а существенного разложения элестадита еще не произошло [3].

Водостойкость известково-песчаных бетонов оценивалась по изменению прочности на сжатие и на изгиб образцов, хранившихся в воде при $20^{\circ}C$ в течение года. Полученные результаты приведены на фиг. 1 и 2. Там же приводится прочность как высушенных при $105^{\circ}C$, так и насыщенных водой образцов после автоклавной обработки.

Из приведенных данных видно, что в присутствии добавки гипса водостойкость известково-песчаных бетонов увеличилась. Падение прочности наблюдалось лишь в образцах без добавки гипса; у всех же остальных образцов прочность после годичного пребывания в воде превышает начальную прочность насыщенных водой образцов. При этом наиболее характерный показатель стойкости материала — прочность на изгиб, особенно сильно возрос. Так, при добавке гипса 2% SO_3 прочность на изгиб возросла с 58 до 86 $кг/см^2$ или на 52%.

При рентгеноструктурном анализе образцов, хранившихся 1 год в воде (см. фиг. 3), выяснилось следующее. Содержание элестадита во всех этих образцах уменьшилось, что свидетельствует о частичном его разложении. Из фигуры 3 видно, что одним из продуктов его разложения является гипс. Ранее же нами было установлено [3], что при разложении элестадита параллельно выделению сульфата кальция в свободном виде происходит образование низкоосновных гидросиликатов кальция. Учитывая, что других новых линий на рентгенограммах не обнаружено, а интенсивность линий $CSH(B)$ несколько возросла, можно заключить, что и в этом случае вторым продуктом разложения элестадита является $CSH(B)$. Разложение элестадита в таком случае, по-видимому, сопровождается выщелачиванием части извести.

На основании полученных результатов можно следующим образом объяснить повышенную водостойкость образцов, содержащих элестадит. При контакте с водой известь в первую очередь выщелачивается из наиболее высокоосновного соединения силикатного бетона — элестадита. При этом элестадит разлагается с образованием низкоосновных гидросиликатов



Фиг. 3. Содержание эллестадита и гипса в автоклавных известково-песчаных бетонах по данным рентгеноструктурного анализа. Обозначения см. на фиг. 1.

кальция тоберморитовой группы и выделением сульфата кальция в свободном виде. Образованием низкоосновных гидросиликатов кальция по-видимому и обусловливается дальнейший рост прочности автоклавного бетона в водной среде.

В таблице I приводятся показатели ряда свойств исследованных известково-песчаных бетонов для обеих отдельно изготовлявшихся партий образцов. Из приведенных данных видно, что несмотря на удовлетворительное совпадение результатов в обеих партиях по большинству свойств, в коэффициентах морозостойкости наблюдаются большие расхождения. При сравнении коэффициентов морозостойкости с объемным весом и пористостью бетона обнаруживается интересная закономерность, которая, однако, требует дополнительной проверки. В то время, как при отсутствии добавки гипса увеличение пористости параллельных образцов ведет к некоторому уменьшению морозостойкости бетона, в образцах с добавкой гипса даже незначи-

Влияние величины добавки глиса на свойства автоклавного силикатного бетона

№ пп	Свойства бетона	Добавка глиса в пересчете на SO ₃ от веса вяжущего, %							
		0		2		4		8	
		Номера партий образцов							
	I	2	I	2	I	2	I	2	
1.	Объемный вес, кг/м ³	1940	1920	2054	1996	2007	2023	1990	1995
2.	Удельный вес, г/см ³	2,608	2,605	2,598	2,596	2,611	2,617	2,657	2,648
3.	Пористость, %	25,6	26,4	21,0	23,1	23,2	22,7	25,2	24,6
4.	Прочность на изгиб после насыщения водой, кг/см ²	53,5	45,4	66,0	49,8	52,8	53,1	40,0	42,7
5.	Водостойкость по прочности на изгиб	0,94	0,96	1,42	1,63	1,48	1,39	1,31	1,24
6.	Прочность на сжатие после насыщения водой, кг/см ²	586	566	570	504	436	384	244	218
7.	Водостойкость по прочности на сжатие	0,78	0,73	1,03	1,01	1,08	1,09	1,02	1,07
8.	Коэффициент морозостойкости после 10 циклов	0,76	0,74	0,89	0,99	0,94	0,91	1,02	0,84
9.	То же, после 50 циклов	0,63	0,60	0,89	1,01	1,00	0,92	0,72	0,42
10.	То же, после 200 циклов	0,63	0,54	0,69	1,09	1,02	0,61	-	-
11.	То же, после 350 циклов	0,56	-	0,42	1,12	0,85	-	-	-

тельное увеличение пористости приводит к существенному увеличению морозостойкости. Аналогичная закономерность отмечается и в показателях водостойкости по прочности на изгиб. При этом следует подчеркнуть, что для самих прочностей на изгиб наблюдается обычная зависимость — чем выше пористость, тем ниже прочность. Для прочности на сжатие в насыщенном водой состоянии рассматриваемые зависимости уже менее определенные.

Существенное увеличение морозостойкости параллельных образцов при увеличении пористости в определенных пределах так же, как и одновременное увеличение водостойкости по прочности на изгиб, опять-таки можно объяснить присутствием в автоклавном бетоне элестадита. С увеличением пористости облегчается доступ воды внутрь бетона и соответственно ускоряется разложение элестадита. Образующиеся при этом низкоосновные гидросиликаты кальция не только способствуют заживлению дефектов структуры в ходе испытания на морозостойкость, но и обуславливают в ряде случаев некоторое нарастание прочности.

Из приведенных на фигурах 1 и 2 и в таблице 1 данных можно заключить, что оптимальное сочетание свойств автоклавного силикатного бетона — прочности, водостойкости и морозостойкости, в данных опытах было достигнуто при содержании SO_3 около 1,5 % от веса вяжущего (6,5 % гипса от веса извести). Следовательно, добавка гипса в количестве 3–5 % от веса негашеной извести, вводимая для замедления ее гидратации [5], при соответствующих условиях оказывает благотворное влияние на свойства силикатного бетона. Будучи связана в элестадит, она не только повышает прочность и снижает деформативность автоклавного бетона, на что мы уже указывали в предыдущей статье [3], но и обеспечивает его дальнейшее твердение в водной среде за счет образования в ходе разложения элестадита низкоосновных гидросиликатов кальция в условиях, более благоприятствующих формированию оптимальной структуры бетона, чем это имеет место при автоклавной обработке. Судя по полученным данным, вполне достаточно, чтобы в элестадит было связано 1,0–1,5 % SO_3 . Дальнейшее увеличение содержания элестадита существенно водостойкость не увеличивает и в то же время приводит к значительному снижению прочности бетона.

Каким же должен быть режим автоклавной обработки для сохранения элестадита в бетоне при технологических параметрах, отличных от принятых при проведении данных опытов? Использование при изготовлении вяжущего молотого кварцевого песка меньшей удельной поверхности или более низкая температура автоклавной обработки вызовет необходимость увеличения продолжительности изотермической выдержки. И наоборот, уменьшение активности известково-песчаной смеси позволит уменьшить продолжительность автоклавной обработки бетона по сравнению с принятой в данных опытах.

В ы в о д ы

Водостойкость и морозостойкость автоклавных силикатных бетонов с добавкой гипса в количестве, необходимом для замедления гидратации негашеной извести, можно значительно увеличить выбором такой продолжительности автоклавной обработки, при которой не происходит заметного разложения гидросульфосиликата кальция - элестадита.

Присутствие элестадита в автоклавном бетоне, находящемся в контакте с водой, не только предохраняет его от потери прочности, но и обеспечивает его дальнейшее твердение. В ходе выщелачивания извести из автоклавного бетона элестадит постепенно разлагается с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы и выделением гипса. Образование низкоосновных гидросиликатов кальция, по-видимому, и обеспечивает увеличение прочности автоклавного бетона в водной среде. Вполне достаточно, чтобы в автоклавном бетоне в элестадит было связано 1,0-1,5 % SO_3 . Больше его содержание существенно водостойкость не увеличивает и в то же время приводит к значительному ухудшению прочностных характеристик бетона.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.М. Б у т т, К.К. К у а т б а е в. Долговечность автоклавных силикатных бетонов, Стройиздат, М., 1966.

2. Н.А. П о п о в, М.Е. Ч е ч е н и н. К вопросу о стойкости известково-песчаных автоклавных изделий при систематическом действии воды. Крупноразмерные силикатные и пеносиликатные изделия. Госстройиздат, М., 1956, стр. 27-36.

3. В.Х. К и к а с , С.И. Г р а б к о. Процессы твер-
дения автоклавных вяжущих, содержащих сульфат кальция. См.
наст. сборник, стр. 50.

4. E.J. B e n t o n , G.L. K a l o u s e k. Sulfate-bea-
ring phases in steam-cured cement pastes. Journal of the
American Ceramic Society, 52 (5), 1969, Bulletin, pp.586-589.

5. Б.В. О с и н. Негашенная известь. Промстройиздат,
М., 1954.

V.Kikas, S.Grabko

The Effect of Adding Gypsum on the Water
Resistance of Autoclaved Lime-Sand Concretes

Summary

The effect of adding gypsum on the water and frost resistance of autoclaved lime-sand concretes was studied. The water resistance was estimated by changes in compressive and bending strengths of the specimens which were held in water at 20°C. during one year. For determination of the phase composition of the concretes the X-ray diffraction analysis was used.

Commonly to retard hydration of quicklime in the manufacturing of autoclaved lime-sand concretes the addition of gypsum is used. The results of these investigations indicate that in the presence of gypsum the water and frost resistance of the concretes may be considerably increased by application of such an autoclaving regime in which complete decomposition of calcium hydrosulfosilicate - ellestadite does not occur. During the leaching of lime from autoclaved concrete the ellestadite gradually decomposes with the formation of low-basic calcium hydrosilicates and gypsum. The formation of low-basic hydrosilicates in the presence of water ensures a further hardening of autoclaved concretes.

1. The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year. It is a summary of the work done by the various departments and is intended to give a general impression of the work done during the year.

2. The second part of the report deals with the work done in the various departments during the year. It is a detailed account of the work done in each department and is intended to give a detailed impression of the work done during the year.

3. The third part of the report deals with the work done in the various departments during the year. It is a detailed account of the work done in each department and is intended to give a detailed impression of the work done during the year.

4. The fourth part of the report deals with the work done in the various departments during the year. It is a detailed account of the work done in each department and is intended to give a detailed impression of the work done during the year.

5. The fifth part of the report deals with the work done in the various departments during the year. It is a detailed account of the work done in each department and is intended to give a detailed impression of the work done during the year.

УДК 691.32 : 666.944.21

Г.И. Кийвет, В.Х. Кикас, Р.А. Раудсепи

О ДЕФОРМАЦИЯХ ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА НА СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ ПРИ ПРОПАРИВАНИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ЗОЛЫ В ЦЕМЕНТЕ

Пропаривание бетона при температурах 75... 100°C вызывает существенные внутренние напряжения в материале, которые могут привести к образованию дефектов структуры бетона. От величин деформаций зависят в конечном счете прочность и правильность размеров деталей и конструкций. Эти обстоятельства особенно большое влияние оказывают при пропаривании распалубленных изделий, когда отсутствует фиксирующее и способствующее самоуплотнению бетона влияние форм.

Многие авторы (С.А. Миронов, Л.А. Малинина, Х. Нэсе и др. [1, 2]) отмечали, что на деформации бетона кроме общих факторов, таких как состав бетона, степень уплотнения бетона, предварительное выдерживание, режим и температура пропаривания, большое влияние оказывает также вид и состав применяемых цементов, а именно содержание в них C_3A , SO_3 , $CaO_{св}$, $MgO_{св}$ и тонкость цемента и т.д.

В настоящей статье рассматриваются деформации бетона на сланцезольном портландцементе (далее СП-цемент) — нового вида портландцемента, который по химико-минералогическому составу отличается от обычного портландцемента (далее П-цемент) [3, 4]. Исследуемые цементы были изготовлены в лабораторных условиях и на заводе "Пунане Кунда" и имели марку "400" (по ГОСТ 310-60).

Как известно, СП-цемент состоит из клинкера портландцемента (82...72%) и мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита (18...28%). При этом важнейшими параметрами качества используемой золы являются содержание $CaO_{св}$ и удельная поверхность золы. Учитывая необходимость расширения использования золы в цементной промышленности в данной работе при изготовлении СП-цементов использовались смеси

мельчайшей и мелкой фракции летучей золы, так называемая мелкая часть золы [5], которая имеет удельную поверхность ниже, а содержание $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ выше, чем мельчайшая фракция, соответствующая техническим условиям (РТУ ЭССР 1348-66).

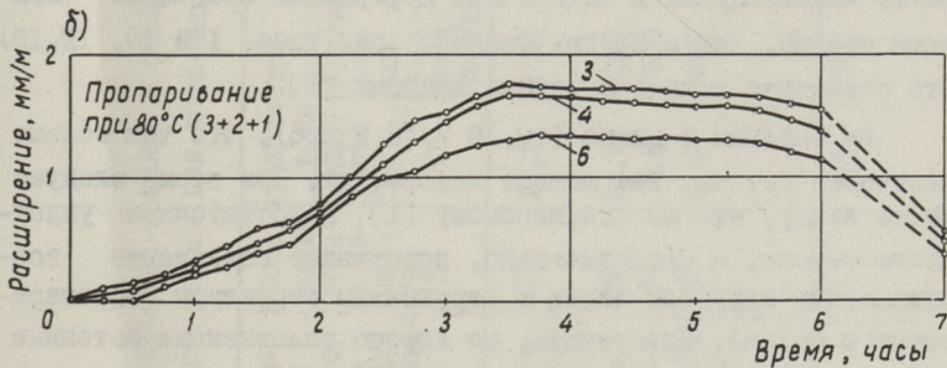
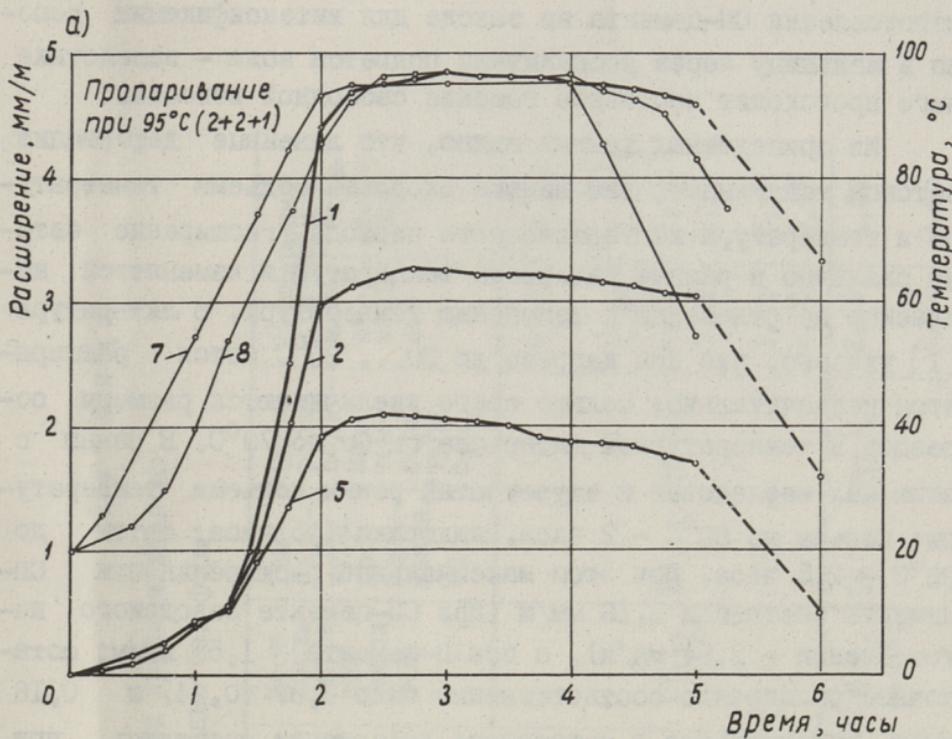
Для определения линейных деформаций при пропаривании распалубленных деталей использовались индуктивно-дифференциальные датчики [6]. Эти внутрибетонные датчики позволяют непрерывно определять деформации и температуру опытных образцов (в данном случае призм размером $10 \times 10 \times 40$ см) и изделий.

Для выявления влияния форм на прочность бетона образцы (кубики $10 \times 10 \times 10$ см) пропаривали как в формах, так и без них.

Бетонные смеси изготовлялись на гранитном щебне при жесткости 15...25 и 30...50 сек; расход цемента составлял 500 кг/м^3 . Пропаривание осуществлялось в жестких режимах — использовался относительно быстрый подъем (до 40°C в час) и высокие температуры (80 и 95°C). Время предварительного выдерживания для достижения необходимой распалубки прочностью составляло 4 часа.

Часть результатов испытаний представлена в таблице 1 и 2, и на фиг. 1 а и б.

Из фиг. 1 видно, что величина максимального и остаточного расширения бетона в основном предопределяется в период подъема температуры. В изотермический период деформации незначительны и к концу его несколько уменьшаются "вследствие контракционных и усадочных явлений, вызванных твердением, а также частичной потерей бетоном воды уже на этой стадии пропаривания" [1]. При этом величины максимального и остаточного расширения бетонов на базе СП-цементов как правило превышают соответствующие величины для бетонов на П-цементе. Это связано с большим содержанием $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ в СП-цементе (до 3,5 %), которое зависит от количества золы в цементе и содержания $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ в золе. Из опытных данных также следует, что чем крупнее зола, тем больше деформации. Что касается разницы в деформациях бетонов на СП-цементах лабораторного и заводского изготовления, то при последних деформации немного ($\sim 0,1 \text{ мм/м}$) меньше



Фиг. 1 а, б. Деформации и температура в камере и образцах при пропаривании бетонов на сланцезольном портландцементе (СП) и обычном портландцементе (П).

1, 2, 3, 4 - СП-цемент № 1, 4, 15 и 14 по табл. 1 ;

5, 6, - П-цемент № 6 и 16 по табл. 1 ;

7, 8 - температура среды в камере и в бетонных образцах.

(см. табл. 1, № 2 и 4) меньше. Это объясняется тем, что при изготовлении СП-цемента на заводе для интенсификации помола в мельницу через распылители подается вода — вследствие чего происходит частичное гашение свободной извести.

Из приведенных данных видно, что линейные деформации бетонов тем меньше, чем меньше скорость подъема температуры и температура изотермического периода. Расширение бетона различно в разные интервалы температур и изменяется нелинейно по отношению к изменению температуры. В литературе [1] указано, что при нагреве до 30... 35°C бетон расширяется незначительно; больше всего увеличиваются размеры образцов в температурном интервале от 60 до 70°C. В связи с этим был исследован и ступенчатый режим подъема температуры: подъем до 50°C — 2 часа, выдержка 1,5 часа; затем до 95°C — 2,5 часа. При этом максимальные расширения при СП-цементе составили 2,16 мм/м (при СП-цементе заводского изготовления — 2,04 мм/м), а при П-цементе — 1,55 мм/м; остаточное расширение соответственно было 0,37 (0,24) и 0,16 мм/м. Максимальные и остаточные деформации оказались при этом меньше, чем в других режимах (см. табл. I № 10, 12, 13). Это совпадает с литературными данными [1].

Из таблицы I видно (см. № 7, 8 и 3,5), что чем больше жесткость бетона, тем меньше деформации. При этом следует иметь в виду, что по С.А.Миронову [1] недостаточное уплотнение бетона, а следовательно, повышенное содержание воздушных пор и пустот ведет к нарушениям структуры пропариваемого бетона. Пластичные, но хорошо уплотненные бетонные смеси часто могут иметь лучшую структуру чем жесткие, недостаточно уплотненные смеси. Из цементов, выпускаемых в республике, только СП-цемент обладает свойствами пластифицированного цемента. Он легко уплотняется, благодаря чему его хорошо применять в жестких бетонных смесях, подвергаемых тепловлажностной обработке.

Прочность бетонов после пропаривания без форм (см. табл. 2) меньше по сравнению с бетонами, пропаренными в формах независимо от вида использованного цемента, т.к. отсутствует уплотняющее действие формы на структуру бетона. При использовании СП-цемента в бетоне прочность после про-

Т а б л и ц а 1

Влияние состава цемента и режима пропаривания на деформации бетона при пропаривании без форм

Бе- тон- ная смесь	Вид цемен- та	Спо- соб изго- тов- ления цемен- та	Содер- жание золы в це- мен- те, %	Содер- жание золы С _а О св, %	Параметры золы		Жест- кость бетон- ной смеси, сек.	Тем- пера- тура про- парива- ния, °С	Ско- рость подъе- ма тем- пера- тур, °С/ч	Расширение в мм/м	
					Содер- жание С _а О	Удель- ная по- верх- ность, см ² /г				мак- си- маль- ное	оста- точ- ное
1	СП	лабо- ратор- ный	25	12,2	2940					4,89	3,28
2	СП	лаб.	25	10,2	3260					3,39	1,67
3	СП	лаб.	25	7,6	3700		15...25	95	37,5	3,12	1,56
4	СП	завод- ской	26	10,5	3300		15...25			3,27	1,59
5	П	лаб.	-	-	-					1,96	0,43
6	П	зав.	-	-	-					2,01	0,47
7	СП	лаб.	25	7,6	3700		30...50	95	37,5	2,69	1,31
8	П	лаб.	-	-	-					2,02	0,45

Продолжение таблицы I

9	СП	лаб.	30	7,6	3700				2,46	0,90
10	СП	лаб.	25	7,6	3700				2,28	0,74
11	СП	лаб.	20	7,6	3700	15... ...25	95	25	2,14	0,60
12	СП	зав.	26	10,5	3300				2,41	1,02
13	П	лаб.	-	-	-				1,78	0,40
14	СП	лаб.	25	7,6	3700				1,68	0,42
15	СП	зав.	26	10,5	3300	15... ...25	80	20	1,75	0,54
16	П	лаб.	-	-	-				1,35	0,38

Примечание: Вид цемента: СП - сланцезольный поргланцемент,

П - оочный поргланцемент

Таблица 2.

Прочность бетонов после пропаривания при температуре 95°C по режиму 4 + (2+2+1) ч

№	Вид цемента	Способ изготовления цемента	Содержание золы в цементе в %	Параметры золы		Прочность на сжатие в кгс/см ² при пропаривании в формах без форм
				Содержание СаО в %	Удельная поверхность в см ² /г	
1	сланцевольный	лабораторный	25	7,6	3700	456 296
2		заводской	26	10,5	3300	434 272
3	портландцемент	лабораторный	25	12,2	2940	372 218
4	портландцемент	лабораторный	-	-	-	330 244
5	цемент	заводской	-	-	-	327 241

паривания без форм будет тем меньше, чем больше $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ внесено в цемент добавкой золы. При содержании в золе до 8 % $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ уменьшение прочности после пропаривания бетонного образца без форм сравнительно невелико. Самое значительное уменьшение прочности происходит при содержании в золе $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ выше 12 %, что указывает на ухудшение структуры материала вследствие существенного расширения образца (см. табл. I № I, 3 и 5).

Учитывая вышесказанное, можно рекомендовать при пропаривании изделий без форм использование достаточно мелкой золы в СП-цементе с малым содержанием $\text{CaO}_{\text{СВ}}$, а также жестких бетонных смесей и мягких режимов пропаривания.

В ы в о д ы

1. Показатели используемой в сланцезольном портландцементе летучей золы — $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ и удельная поверхность существенно влияют на максимальное и остаточное расширения бетонов. Поэтому при комплексном исследовании влияния мелкой части летучей золы сланца-кукерсита на свойства бетона необходимо учитывать деформации при пропаривании без форм, а также установить допустимые пределы расширения бетонов.

2. Максимальные и остаточные деформации бетона на сланцезольном портландцементе немного больше деформаций бетона на обычном портландцементе, — соответствующие величины: 1,75 и 0,54 мм/м (СП), и 1,35 и 0,38 мм/м (Ц) при режиме 3+2+1 ч, 80°C.

3. Чем меньше добавка золы в цемент и содержание в золе $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ и чем больше удельная поверхность золы и цемента, тем меньше деформации бетона на базе сланцезольного портландцемента.

Л и т е р а т у р а

1. С.А. М и р о н о в, Д.А. М а л и н а. Ускорение твердения бетона. издательство литературы по строительству, М., 1964.

2. Н. Н е е в е. Betonsteinzeitung, Nr.9, 1958.

3. В.Х. К и к а с, Э.Ю. П и к с а р в. О гидратации мельчайших фракций летучей золы сланца-кукерсита. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита IV. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 272, Таллин, 1968.

4. В.Х. К и к а с, В.Р. С о о н и к е. Свойства цементов, изготовленных с добавкой мелкой части летучей золы различного состава. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита IV. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 272, Таллин, 1968.

5. В.Х. К и к а с, Э.Э. К о г е р м а н н. Системы золоулавливания Прибалтийской ГРЭС и получаемые на ней виды золы. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита IV. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 272, Таллин, 1968.

6. Р.А. Р а у д с е п п. Об измерениях деформаций бетона индуктивными датчиками. В сборнике "Исследования по строительству" IX. НИИСтроительства Госстроя ЭССР, Таллин, 1968.

About the Deformations of Oil Shale Ash
Portland Cement Heavy Concrete during
Hydrothermal Hardening depending on the
Influence of the Composition of Additio-
nal Fly Ash in Cement

Summary

The article deals with the influence of the additional quantity, the free lime content and the specific surface of fly ash of shale ash Portland cement on the deformations of concrete during hydrothermal hardening.

The deformations of concrete during the hardening without the mould depend on the characteristics of fly ash used. The greater the quantity of additional ash in cement and the free lime content in ash, and the less the specific surface of fly ash and cement, the greater are the deformations of concrete.

И.А. Лаул, В.Х. Кикас, А.А. Хайн

УСАДКА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТАХ РАЗНОГО СОСТАВА

На величину усадки цементного камня, а следовательно, растворов и бетонов, влияют многие факторы и, в частности, состав и свойства цемента.

В данной статье рассматривается усадка промышленных цементах разных заводов (табл. 1) и лабораторных цементов различного состава (табл. 3).

Деформации усадки изучались на образцах из цементного теста 2,54x2,54x27,5 см, изготовленных при постоянном водоцементном отношении - 0,30. Образцы изготовлялись со специальными реперами на торцах. Деформация измерялась при помощи индикатора часового типа.

Образцы подвергались высыханию с возраста 7 суток в воздушной среде с относительной влажностью в $50 \pm 5\%$ и температурой $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ после суточного твердения в формах в насыщенном влагой воздухе и 6-суточного твердения в воде.

1. Цементы разных заводов

Исследовались 10 различных цементов. Изменение некоторых физико-механических показателей цементного камня в ходе высыхания приведены в таблице 1.

Проведенные исследования показали, что усадка цементного камня на сланцезольных цементах в первые сутки высыхания превышала усадку других цементов, за исключением белого портландцемента Щуровского завода. Однако при длительном высыхании усадка многих цементов уже превышает усадку сланцезольных цементов.

Потеря влаги цементного камня на сланцезольном портландцементе при высыхании имеет специфический характер по сравнению с другими цементами. Сланцезольно-портландцементный камень теряет при высыхании меньше влаги, чем другие

цементы, особенно в начале высыхания. Поэтому относительные деформации сланцезольно-портландцементного камня, вызываемые изменением его весовой относительной влажности на единицу больше по сравнению с другими цементами. Например, коэффициент линейной усадки сланцезольно-портландцементного камня β , вычисленный после 7-суточного высыхания образцов составляет $6,3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{мм/мм}}{\text{г/г}}$. Названный коэффициент у портландцементов завода "Пунане Кунда" заметно ниже - $3,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{мм/мм}}{\text{г/г}}$. Особенно мал этот коэффициент при использовании шлакопортландцементов Щуровского и Липецкого заводов - он соответственно составляет $2,4 \cdot 10^{-2}$ и $2,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{мм/мм}}{\text{г/г}}$.

При высыхании образцов обычно происходит снижение динамического модуля упругости, что свидетельствует о прекращении твердения и развитии деструктивных процессов. Однако в некоторых случаях наблюдается и некоторое повышение динамического модуля упругости. Это происходит только в том случае, когда к началу высыхания образцы имеют относительно низкие модули упругости и в течение первой недели высыхания происходит очень интенсивное твердение, вследствие чего высыхание не может остановить этот процесс.

II. Цементы лабораторного помола с разными добавками

При изготовлении цемента использовались клинкер опытного завода "Гипроцемент" с содержанием SO_3 0,21%. Клинкер предварительно размалывался в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности $2000 \text{ см}^2/\text{г}$.

В качестве добавок применялись нижеследующие материалы:

- а) II-I и II-II золы из электрофильтров Прибалтийской ГРЭС, соответствующие требованиям к мельчайшей фракции,
- б) 3-I и 3-II - золы из электрофильтров Змиевской ГРЭС от сжигания донецких углей,
- в) кушвинский гранулированный доменный шлак,
- г) природный гипс.

Некоторые химические и физические показатели использованных зол приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а I

Изменение физико-механических показателей цементного камня при высыхании

№ п/п	Цементный завод	Вид цемента	Усадка, мм/м		Потеря влаги, %			Динамический модуль упругости, $E_D \times 10^{-5}$, кг/см ²		№ Д, %			
			7	28	7	28	360	0	7		28		
ПРИ ВЫДЕРЖИВАНИИ ОБРАЗЦОВ НА ВОЗДУХЕ СУТОК													
1	Здолбуновский	портл.ц.	1,40	2,08	3,16	3,1	4,4	7,4	2,72	2,58	2,51	2,32	85
2	Щуровский	бел.	1,96	2,56	3,76	3,4	4,8	9,3	2,56	2,51	2,48	2,44	95
3	"	шлак.	1,84	2,60	3,60	7,8	8,6	10,6	1,81	1,80	1,75	2,14	118
4	Гигант	"	1,80	2,60	4,12	4,5	5,8	9,4	2,12	1,89	1,83	1,70	80
5	Липецкий	"	1,28	2,04	3,44	5,8	7,3	9,0	1,94	2,00	2,01	2,14	110
6	Гигант	портл.ц.	1,48	2,24	3,48	4,8	6,0	8,9	2,18	2,18	2,10	1,90	87
7	Лунаве Кунда	"	1,48	2,52	3,96	4,0	5,8	9,0	2,22	2,20	2,09	2,37	107
8	"	"	1,28	2,04	3,36	3,8	5,4	9,6	2,42	2,38	2,42	2,38	98
9	"	сланцев. порт.ц.	1,80	2,56	3,88	2,8	3,9	8,7	2,73	1,88	1,88	2,10	77
10	"	"	1,68	2,40	3,52	2,7	3,9	8,3	2,80	2,70	2,65	2,46	88

Химические и физические показатели летучей золы

Наименование электростанции	Обозначение золы	Удельная поверх- ность, $\text{см}^2/\text{г}$	Содержание, %	
			SO_3	$\text{CaO}_{\text{своб}}$
Прибалтийская	II-I	3250	11,20	7,6
"	II-II	3300	9,64	10,4
Эмиевская	III-I	2590	0,85	-
"	III-II	3200	0,36	-

цементы разного состава (табл.3) были получены совместным помолом предварительно размолотого клинкера и добавок. продолжительность помола всех выжущих была одинаковой. При такой продолжительности помола бездобавочный портландцемент достигал удельной поверхности $3500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Результаты опытов (табл.3) показывают, что введение в цемент золы от сжигания донецкого угля или сланца-кукерсита увеличивает усадку цементного камня. Величина усадки при введении золы сланца-кукерсита значительно больше, чем при использовании золы донецких углей. Особенно наглядно это проявляется в течение первых суток высыхания образцов. Однако суммарная деформация усадки сланцезольных вяжущих меньше, так как они успевают значительно расширяться перед испытанием на усадку.

Например, образцы на цементах, содержащих 25 % сланцевой золы или 25 % каменноугольной золы, имели расширение в возрасте 7 дней перед испытанием на усадку соответственно 2,48 и 1,60 мм/м. После вычитания первоначального расширения в воде усадка соответственно составляет 1,68 и 2,08 мм/м.

Результаты показали, что общее содержание SO_3 в цементе влияет на величину усадки. Это и показано в табл. 3, где приведены данные по усадке цементов, содержащих 25 % каменноугольной золы и разные добавки гипса. В этом случае при увеличении содержания SO_3 в цементе с 2,5 до 3,5 % усадка увеличивается на 0,84 мм/м.

Этим объясняется тот факт, что многие исследователи по-

Т а б л и ц а 3

Изменение физико-механических показателей цементного камня из цементов лабораторного помола при высушивании

Состав цемента, %	Содержание SO_3 в пробе, %	Наименование дозавки	Усадка, мм/м		Потери влаги, %			Динамический модуль упругости $E_D \times 10^{-5}$, кг/см ²		E_D , %			
			7	28	7	28	360	0	7		28		
КЛМН-кер	гипс	Добавка	при выдерживании образцов на воздухе суток										
92,4	7,6	-	1,60	2,24	3,40	7	28	360	0	7	28	360	360
77,5	7,5	зола 3-I	1,92	2,52	3,52	3,9	5,2	8,8	2,41	2,51	2,48	2,14	89
67,7	7,3	зола 3-I	1,96	2,60	3,68	5,9	7,1	9,2	2,08	2,08	2,00	1,19	57
57,8	7,2	зола 3-I	2,08	2,80	4,08	7,2	8,3	9,4	1,92	1,90	1,84	1,25	65
70,0	5,0	зола 3-I	1,36	1,92	2,84	8,7	9,7	9,8	1,71	1,71	1,68	1,32	77
77,4	7,6	зола 3-II	2,20	2,96	4,28	6,6	7,8	9,8	2,04	1,99	1,85	1,58	77
81,8	3,9	зола I-I	2,40	3,00	4,20	8,5	9,3	9,6	1,64	1,55	1,55	1,24	76
73,8	1,2	зола II-I	2,44	3,00	4,16	4,6	5,7	8,6	2,25	2,18	2,14	1,84	82
65,0	-	зола II-I	3,04	3,72	4,84	4,4	5,6	8,7	2,31	2,41	2,32	2,14	93
73,0	2,0	зола II-II	2,24	2,72	3,96	5,6	6,5	8,7	2,10	2,07	1,95	1,99	95
67,4	7,6	КУЛЬМАНСКИЙ ШЛАК	1,72	2,32	3,84	3,4	4,9	8,8	2,52	2,27	2,15	2,02	80
						3,9	5,6	9,7	2,26	2,31	2,15	1,39	62

лучают при частичной замене цемента каменноугольной золой при приготовлении растворной или бетонной смеси пониженные усадочные деформации по сравнению с обыкновенным портландцементом. При замене части цемента золой снижается общее содержание SO_2 в вяжущем, так как золы от сжигания каменных углей содержат мало SO_2 .

Интересно отметить, что у образцов на цементах с добавкой каменноугольной золы после кратковременного высыхания цементного камня отмечается очень интенсивная потеря влаги по сравнению с бездобавочным портландцементом. Однако при использовании сланцевых зол имеет место обратное явление — в начальный период высыхания они теряют мало влаги, зачастую меньше, чем бездобавочный портландцемент. Затем в ходе длительного высыхания, потеря влаги у всех образцов практически выравнивается.

Отрицательное влияние высыхания более заметно проявляется при использовании каменноугольных зол. Образцы-близнецы на этих золах имеют самые большие отличия в величинах динамического модуля упругости после продолжительного твердения в воде и длительного высыхания в воздухе. Например, образцы на портландцементе и цементе, содержащем 25% сланцевой золы, после годичного твердения в воде и образцы-близнецы после такого же срока высыхания имеют соответственно разницы в величинах E_{II} $1,0 \times 10^5$ и $1,1 \times 10^5$ кг/см², а у цементов с добавкой 25 % каменноугольной золы разница составляет $2,0 \times 10^5$ кг/см².

Значительная усадка цементов с разными добавками может в ряде случаев нарушить сцепление цементного камня с заполнителями в бетоне, вызвать появление трещин в конструкции и даже их разрушение. Поэтому бетоны на цементах с разными добавками требуют особого ухода в зависимости от условий твердения.

В ы в о д ы

1. Цементы с добавкой зол от сжигания сланца-кукерсита или донецкого угля имеют повышенную усадку по сравнению с портландцементом. При содержании 25 % сланцевой или каменноугольной золы усадка цементного камня повышается соответственно на 0,7 и 0,6 мм/м.

2. Сланцезольно-портландцементный камень в начальный период высыхания меньше теряет влаги, чем портландцементный камень. При использовании каменноугольных зол имеет место обратное явление - цементный камень уже теряет больше влаги, чем в случае портландцемента.

3. При высыхании цементного камня самое интенсивное падение динамического модуля упругости наблюдается при использовании кушвинского гранулированного доменного шлака и каменноугольных зол.

I.Laul, V.Kikas, A.Hain

Shrinkage of Cement-Stone Made from Portland Cements of Various Composition

Summary

The article deals with the results of studies about changes of physical-mechanical parameters of the cement-stone by drying.

10 cements of various plants and 11 cements, prepared in the laboratory, were investigated.

For the preparation of cements the admixtures of ash from Donetsk coal and oil-shale (kukersite) were used.

It is shown, that shrinkage of cements with admixtures of the ash from burning oil-shale (kukersite) or Donetsk coal is higher than shrinkage of cements without the above-mentioned admixtures.

УДК 666.9.015.462

И.А.Лаул, В.Х.Кикас, А.А.Хайн

ВЛИНИЕ ВОДОЦЕМЕНТНОГО ОТНОШЕНИЯ И ВОЗРАСТА
ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА УСАДКУ ЦЕМЕНТОВ С
МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Исследование процессов высыхания цементного камня про-
водилось на цементах следующего состава:

1. 92,4 % клинкера + 7,6 % гипса
2. 84,4 % клинкера + 7,6 % гипса + 8 % трепела
3. 73 % клинкера + 2 % гипса + 25 % мельч. фр. золы
4. 67,4 % клинкера + 7,6 % гипса + 25 % кушвинского
шлака .

При изготовлении цементов использовался клинкер опыт-
ного завода "Типроцемент" с содержанием SO_3 0,21%. Клин-
кер предварительно размалывался в лабораторной шаровой мель-
нице до удельной поверхности $2000 \text{ см}^2/\text{г}$.

В качестве добавок применялись следующие материалы:

а) мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита, со-
держащая 7,6 % $CaO_{своб}$ и имеющая удельную поверхность
 $3600 \text{ см}^2/\text{г}$,

б) кушвинский гранулированный доменный шлак, характе-
ризуемый $M_0 = 0,85$ и $M_2 = 0,47$,

в) трепел,

г) природный гипс.

Цементы, полученные совместным помолом предварительно
размолотого клинкера и добавок. Продолжительность помола
всех цементов была одинаковой. При такой продолжительности
помола бездобавочный портландцемент достигал удельной по-
верхности $3500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Водоцементные отношения цементного теста взяты 0,30, 0,40 и 0,50. Усадочные деформации изучались на образцах 2,54x2,54x27,5 см.

Образцы подвергались высыханию в воздушной среде с относительной влажностью $50 \pm 5\%$ при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в возрасте 1, 7, 28 и 56 суток. До высыхания образцы 1 сутки твердели в формах в насыщенном влагой воздухе, а остальное время — в воде при температуре $+20 \pm 1^\circ\text{C}$.

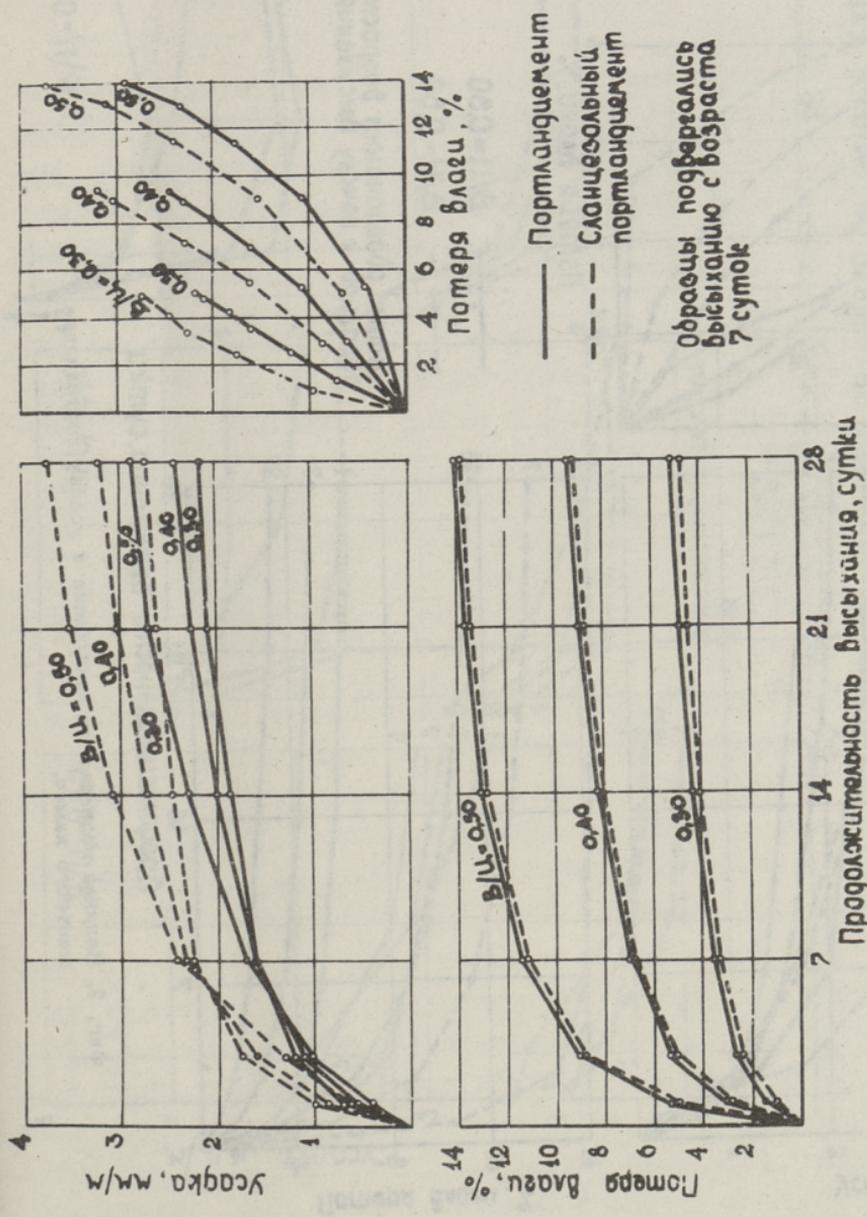
Результаты опытов показывают, что общеизвестная закономерность: чем выше В/Ц, тем больше усадка цементного камня не всегда действительна.

Усадочные деформации образцов, подвергшихся высыханию с возраста 1 и 7 суток, при малых В/Ц развиваются быстрее, чем при высоких В/Ц, вследствие чего вышеуказанная закономерность: чем выше В/Ц, тем больше усадка цементного камня, не действительна в первые сутки высыхания (фиг. 1 и 2). По-видимому это обусловлено большой начальной влажностью образцов. Усадка начинает развиваться лишь после определенной потери влаги, тем большей, чем больше начальная влажность образцов. При высыхании сначала из крупных пор цементного камня испаряется свободная вода и только после потери всей или большей части свободной воды в образце начинаются объемные деформации геля, сопровождающиеся усадкой.

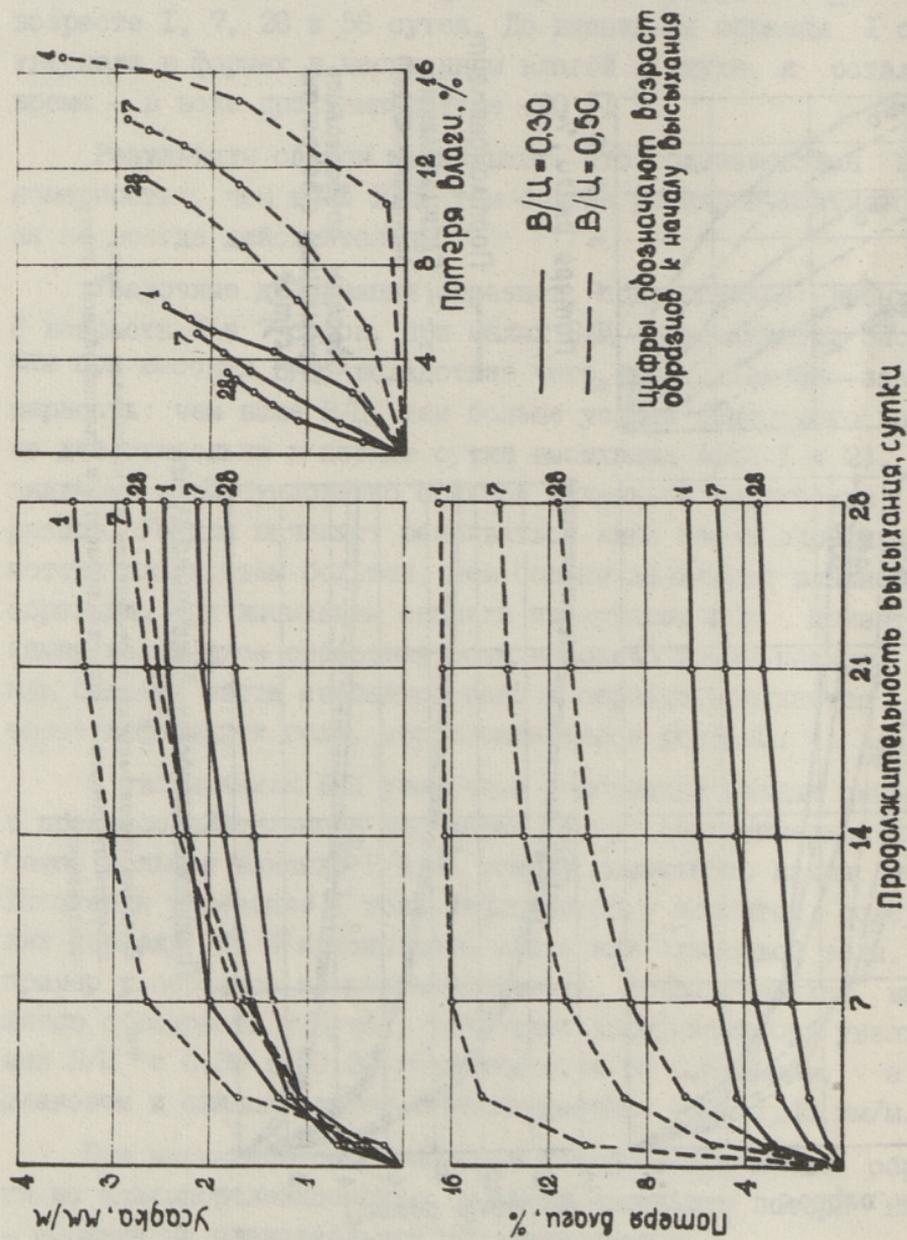
С увеличением В/Ц усадочные деформации разных цементов в процессе длительного высыхания растут неравномерно (фиг. 3). Самое большое влияние В/Ц на усадку цементного камня после высыхания в течение 1 года наблюдается у цементов, содержащих добавку 25% кушвинского шлака или сланцевой золы. Например у образцов на портландцементе, подвергавшихся высыханию с возраста 7 суток, усадочные деформации при увеличении В/Ц с 0,30 до 0,50 увеличиваются на 0,84 мм/м, а на шлаковом и сланцезольном портландцементе — на 1,40 мм/м.

При высыхании самую большую потерю влаги имеют образцы на шлакопортландцементе, а самую маленькую потерю влаги — образцы на сланцезольном портландцементе.

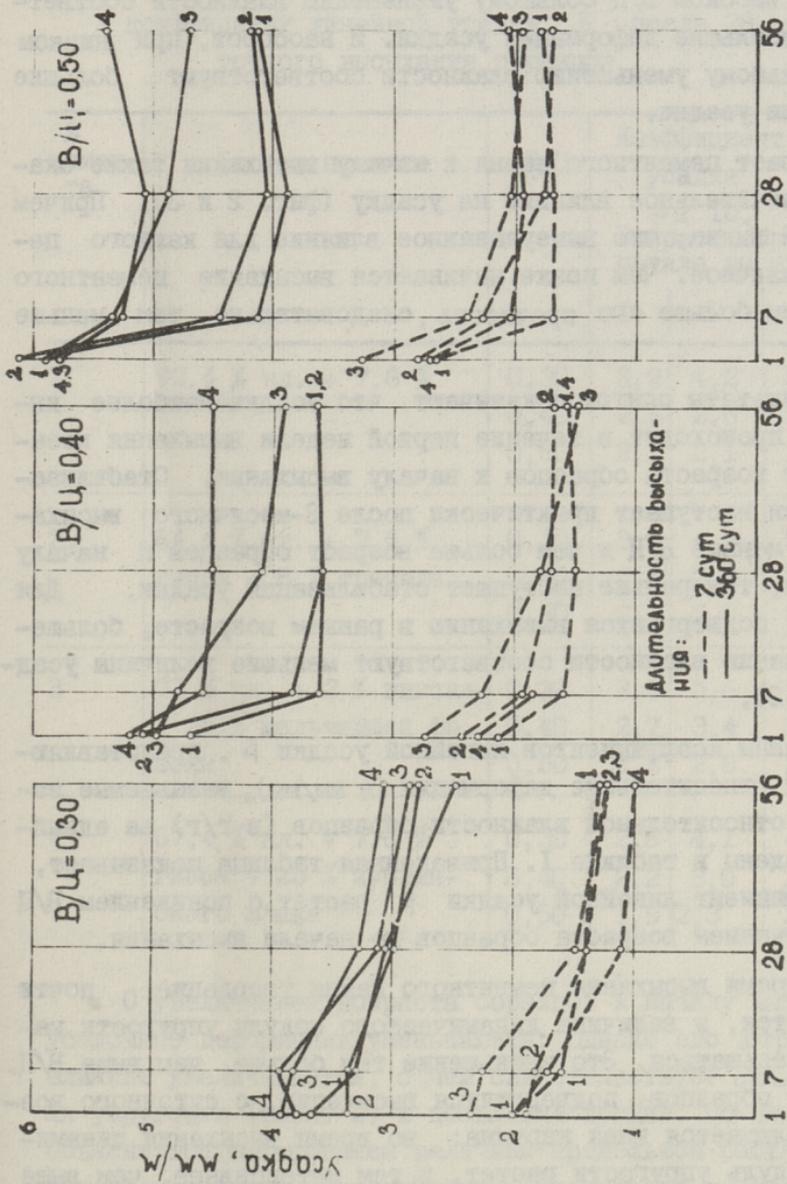
Из фиг. 1 следует, что величины усадки цементного камня при одном и том же проценте потери влаги значительно различаются. Одному и тому же уменьшению влажности образцов



Фиг. 1. Влияние водоцементного отношения на высыхание и усадку цементного камня на портландцементе и шлакоцементном портландцементе.



Фиг. 2. Влияние возраста на высыхание и усадку портландцементного камня.



Возраст образцов до начала высыхания, сутки

Фиг. 3. Влияние возраста и водоцементного отношения на усадку цементного камня.

- Состав цемента: 1 - 92,4 % кл. + 7,6 % гипса
 2 - 84,4 % кл. + 7,6 % гипса + 8 % трепела
 3 - 73 % кл. + 2 % глина + 25 % мелъч. ф. золи
 4 - 67,4 % кл. + 7,6 % гипса + 25 % кушк. шлака.

соответствуют разные величины деформаций усадки и наоборот, одна и та же усадка образцов может быть обусловлена различными изменениями относительной влажности.

При высоком В/Ц большому уменьшению влажности соответствуют небольшие деформации усадки. И наоборот, при низком В/Ц небольшому уменьшению влажности соответствуют большие деформации усадки.

Возраст цементного камня к началу высыхания также оказывает значительное влияние на усадку (фиг. 2 и 3). Причем из фиг. 3 видно, что вышеуказанное влияние для каждого цемента различное. Чем позже начинается высыхание цементного камня, тем больше его прочность, следовательно, тем меньше усадка.

Результаты опытов показывают, что усадка наиболее интенсивно происходит в течение первой недели высыхания независимо от возраста образцов к началу высыхания. Стабилизация усадки наступает практически после 2-месячного высыхания. Чем меньше В/Ц и чем больше возраст образцов к началу высыхания, тем раньше наступает стабилизация усадки. Для образцов, подвергшихся высыханию в раннем возрасте, большему уменьшению влажности соответствуют меньшие величины усадки (фиг. 2).

Величины коэффициентов линейной усадки β , представляющие собой относительные деформации (в мм/мм), вызываемые изменением относительной влажности образцов (в г/г) на единицу, приведены в таблице I. Приведенная таблица показывает, что коэффициент линейной усадки β растет с понижением В/Ц и с увеличением возраста образцов до начала высыхания.

Во время высыхания цементного камня твердение почти прекращается, и величина динамического модуля упругости начинает уменьшаться. Это уменьшение тем больше, чем выше В/Ц. Однако у образцов, подвергшихся высыханию, с суточного возраста наблюдается иная картина: во время высыхания динамический модуль упругости растет, и тем интенсивнее, чем выше В/Ц. Эти образцы к началу высыхания имеют очень низкие модули упругости, однако в течение первой недели образцы, твердевшие в воде, быстро набирают прочность. Следовательно, высыхание не может полностью остановить твердение образцов, с большим содержанием влаги.

Т а б л и ц а I

Влияние В/Ц и возраста цементного камня на коэффициент линейной усадки β после 28 суточного высыхания образцов

№ цемент-та	Состав цемента	В/Ц	Коэффициент линейной усадки $\beta \times 10^2$ $\frac{\text{мм}}{\text{мм}}$ $\frac{\text{г}}{\text{г}}$ Возраст образцов до начала высыхания, сутки			
			I	7	28	56
I	92,4 % кл. + 7,6 % гипса	0,30	3,9	4,2	5,4	5,3
		0,40	2,4	2,6	3,0	3,4
		0,50	2,1	2,1	2,3	2,6
2	84,4 % кл. + 7,6 % гипса + 8 % трепела	0,30	3,1	4,2	5,1	5,2
		0,40	2,5	2,7	3,1	3,3
		0,50	2,1	2,2	2,2	2,5
3	73 % кл. + 2 % гипса + 25 % мельчайшей фр. золы	0,30	3,6	5,6	5,5	5,4
		0,40	2,7	3,4	3,5	3,6
		0,50	2,2	2,6	2,7	3,0
4	67,4 % кл. + 7,6 % гипса + 25 % кушвинского шлака	0,30	2,8	4,1	4,3	4,5
		0,40	2,2	3,0	3,6	3,7
		0,50	1,9	2,3	2,7	3,3

С увеличением возраста образцов к началу высыхания его усадочные деформации уменьшаются. Однако его отрицательное влияние увеличивается, о чем свидетельствует снижение модуля упругости (табл. 2) и появление трещин. По-видимому это объясняется уменьшением величины предельной растяжимости с течением времени. Так например, предельная растяжимость цементного камня на портландцементе (№ I) по нашим данным после I, 7 и 28 суточного твердения составляет соответственно $2,58 \cdot 10^{-4}$, $1,10 \cdot 10^{-4}$ и $1,03 \cdot 10^{-4}$.

Влияние В/Ц и возраста цементного камня на динамический модуль упругости после 28 суточного высыхания образцов

№ цемент- та	Состав цемента	В/Ц	Динамический модуль упругости							
			$E_d \times 10^{-5}$, кг/см ²		$E_{d, \text{в}}$ %		Возраст образцов до начала высыхания, сутки			
			1	7	28	56	1	7		
1	92,4 % кл. + 7,6 % гипса	0,30	1,75	2,49	2,10	2,02	119	97	75	56
2	84,4 % кл. + 7,6 % гипса + 8 % трепела	0,30	1,13	1,66	1,54	1,21	171	88	77	70
3	73 % кл. + 2 % гипса + 25 % мельчайшей фр. золы	0,30	0,79	1,06	0,96	0,90	203	86	65	51
4	67,4 % кл. + 7,6 % гипса + 25 % кушвинского шлака	0,30	1,61	2,45	2,11	2,13	112	99	70	71
		0,40	1,06	1,57	1,36	1,05	168	94	68	52
		0,50	0,74	1,04	0,94	0,99	206	87	61	58
		0,40	1,73	2,15	2,00	1,88	124	85	71	65
		0,50	1,06	1,58	1,34	1,28	152	87	69	61
		0,40	0,62	1,20	0,92	0,71	172	78	66	46
		0,30	1,44	2,15	1,50	1,54	145	95	56	53
		0,40	0,94	1,39	0,97	0,85	159	97	54	43
		0,50	0,58	1,01	0,79	0,76	161	92	55	40

1) Динамический модуль упругости вычислен по отношению к величине динамического модуля упругости образцов перед высыханием

1. С увеличением В/Ц усадочные деформации цементов с разными минеральными добавками увеличиваются в разной степени. Самое большое влияние оказывает изменение В/Ц на усадку цементов, содержащих добавку 25 % кушвинского шлака или сланцевой золы.

2. С увеличением возраста цементного камня к началу высыхания усадочные деформации уменьшаются в разной степени. При низких В/Ц наблюдается наибольшее снижение усадки цементного камня у цементов с добавкой сланцевой золы, а самое незначительное снижение усадки - при добавке трепела. При высоких В/Ц наибольшее снижение усадки наблюдается при добавке трепела, а наименьшее - при добавке шлака.

I.Laul, V.Kikas, A.Hain

Influence of Water-Cement Ratio and Age
of Cements with Mineral Additives upon
Shrinkage

Summary

The article deals with the results of studies about drying the cement-stone made from 4 different cements.

The water-cement ratio was equivalent to 0.30, 0.40 and 0.50.

The age of specimens before the beginning of drying was equal to 1, 7, 28 and 56 days.

It is shown in the article, that the influence of changes in water-cement ratio and the age of specimens before the beginning of drying upon shrinkage and other properties of the cement-stone made from various cements is different.

УДК 666.9.015.462

В.Х.Кикас, И.А.Лаул, А.А.Хайн

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ УСАДКИ
РАСТВОРОВ НА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ И СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ ОТ СОСТАВА КЛИНКЕРА

Получение бетона и раствора с максимально возможной прочностью и минимальной усадкой требует изучения всех условий, определяющих эти свойства. Величины усадочных деформаций зависят от ряда факторов, и в частности, от минералогического состава цемента. В данной статье рассматривается влияние состава портландцементного клинкера на величины усадки, потери влаги и динамического модуля упругости раствора при высыхании.

При изготовлении цементов использовались 19 различных клинкеров цементного завода "Пунане Кунда". Использованные клинкера значительно отличались друг от друга по содержанию SO_3 (0,28 - 3,12 %), а также по содержанию R_2O (0,62 - 2,84 %).

Содержание клинкерных минералов колебалось в следующих пределах:

C_3S	52 - 71 %,
C_2S	4,7 - 20,0 %,
C_3A	5,6 - 8,0 %,
C_4AF	8,9 - 10,7 %.

Цементы изготовлялись в лабораторной шаровой мельнице. Продолжительность помола всех цементов выбиралась такой, при которой бездобавочный портландцемент достигает удельной поверхности $3000 \pm 50 \text{ см}^2/\text{г}$. При изготовлении портландцемента гипс к клинкеру добавлялся в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе составляло 3,5 %. При из-

готовлении сланцезольного портландцемента к клинкеру добавлялось 25 % мельчайшей фракции летучей золы сланца-куркерита. Использованная фракция отбиралась из электрофилтров Прибалтийской ГРЭС и содержала 7,6 % $\text{CaO}_{\text{своб}}$, 9,6 % SO_3 . Ее удельная поверхность составляла 3600 $\text{см}^2/\text{г}$. Растворы изготовлялись по ГОСТ 310-60. Линейные деформации растворов определялись на образцах 4x4x16 см со специальными реперами на торцах.

Часть образцов твердела в нормальных условиях, а часть после 3-часовой предварительной выдержки подвергалась пропариванию по режиму 3+6+2 часа при 80 °C.

Образцы после суточного твердения в формах и 6-суточного твердения в воде подвергались высушиванию в воздушной среде с относительной влажностью 50 \pm 5 % и температурой 20 \pm 2 °C.

Полученные результаты в сокращенном виде приведены в таблице I.

Из приведенных результатов видно, что усадка растворов на сланцезольном портландцементе незначительно превышает усадку раствора на портландцементе. Причем с увеличением продолжительности высушивания различие в величинах усадки еще более уменьшается. Например, после 90 суток высушивания растворы на сланцезольном портландцементе имеют среднюю усадку лишь на 0,07 мм/м больше, чем растворы на портландцементе.

Результаты опытов показывают, что усадочные деформации растворов за 90 суток высушивания практически прекращаются. После вышеуказанного срока высухания все растворы нормального твердения имеют на 10 % большую усадку, чем пропаренные растворы. Только растворы нормального твердения на портландцементе в начальный период высухания имеют пониженную усадку в сравнении с пропаренными растворами.

Статистическая обработка результатов показала, что самая сильная корреляционная связь наблюдается между содержанием SO_3 в клинкере и усадкой раствора на портландцементе ($r = 0,702$, табл. 2). У пропаренных растворов эта связь слабее ($r = 0,535$). При использовании сланцезольного портландцемента вышеуказанная связь еще менее четко выражена ($r = 0,436$ и $0,269$).

Изменение физико-механических показателей растворов при высыхании

Наименование цемента	Условия твердения	Наименование показателя	Значение показателя после выдерживания образцов на воздухе													
			7 сут.						28 сут.						90 сут.	
			макс.	мин.	сред.	макс.	мин.	сред.	макс.	мин.	сред.	макс.	мин.	средн.		
Портланд-цемент	нормальное	усадка, мм/м	0,50	0,36	0,43	0,79	0,57	0,67	1,07	0,79	0,57	0,67	1,07	0,79	0,92	
		потеря влаги, %	3,1	1,6	2,1	3,9	2,4	3,0	4,5	3,9	2,4	3,0	4,5	3,3	3,8	
		Д. модуль упругости, %	97	86	92	96	88	92	97	96	88	92	97	86	90	
		усадка, мм/м	0,57	0,36	0,46	0,93	0,57	0,72	1,07	0,93	0,57	0,72	1,07	0,72	0,82	
		потеря влаги, %	3,6	2,4	2,8	4,2	2,8	3,4	4,5	4,2	2,8	3,4	4,5	3,2	3,8	
Сланцезольный портландцемент	нормальное	Д. модуль упругости, %	109	88	97	108	92	97	108	92	97	108	92	97		
		усадка, мм/м	0,72	0,43	0,55	0,93	0,66	0,80	1,21	0,93	0,66	0,80	1,21	0,86	0,99	
		потеря влаги, %	2,6	1,6	2,0	3,6	2,4	2,8	4,6	3,6	2,4	2,8	4,6	3,2	3,6	
		Д. модуль упругости, %	97	83	91	94	86	89	93	94	86	89	93	82	86	
		усадка, мм/м	0,66	0,36	0,53	0,93	0,66	0,79	1,14	0,93	0,66	0,79	1,14	0,72	0,90	
	пропаривание	потеря влаги, %	3,1	2,1	2,5	3,8	2,9	3,3	4,2	3,8	2,9	3,3	4,2	2,0	3,5	
		Д. модуль упругости, %	94	78	88	94	82	88	93	94	82	88	93	82	88	

Корреляционные коэффициенты между физико-механическими показателями растворов после высыхания в течение 28 суток и составом клинкера

Наименование составного компонента клинкера	Усадка раствора				Потеря влаги				Динамический модуль упругости			
	портланд-цемент		сланцеозольный портланд-цемент		портланд-цемент		сланцеозольный портланд-цемент		портланд-цемент		сланцеозольный портланд-цемент	
	нормальное тверд.	пропаривание	нормальное тверд.	пропаривание	нормальное тверд.	пропаривание	нормальное тверд.	пропаривание	нормальное тверд.	пропаривание	нормальное тверд.	пропаривание
S ₀₃	702	535	436	269	-346	-652	-257	-015	-657	-618	-553	-273
R ₂₀	521	531	355	057	-398	-736	-509	-299	-632	-354	-596	-298
C ₃ S	111	-215	-133	119	-171	260	037	053	-060	005	182	-199
C ₂ S	-245	145	172	-052	308	-161	102	110	179	-007	-139	180
C ₃ A	403	-394	-287	-269	289	200	095	-064	558	148	117	416
C ₄ AF	007	-001	-032	-237	504	628	601	432	246	245	577	377

П р и м е ч а н и е: Для упрощения таблицы все коэффициенты корреляции увеличены на 10³.

между усадкой раствора и содержанием R_2O существует аналогичная закономерность, что и с содержанием SO_3 , но корреляционные коэффициенты несколько пониженные.

Корреляционная связь между содержанием клинкерных минералов и показателями усадки заметно слабее, чем с содержанием SO_3 и R_2O .

Во время высыхания растворы на сланцезольном портландцементе теряют меньше влаги, чем растворы на портландцементе. Вследствие этого величины коэффициентов линейной усадки β , представляющие собой относительные деформации (мм/мм), вызываемые изменением относительной влажности на единицу (г/г), у сланцезольного портландцемента больше, чем у портландцемента. Так, после 28-суточного высыхания растворы на портландцементе и сланцезольном портландцементе имеют соответственно средние коэффициенты линейной усадки $2,35 \cdot 10^{-2}$ и $2,83 \cdot 10^{-2} \frac{\text{мм/мм}}{\text{г/г}}$.

Между содержанием SO_3 , R_2O и потерей влаги раствора существует отрицательная корреляционная связь. Самые высокие корреляционные коэффициенты отмечаются у пропаренных растворов на портландцементе (-0,652 и -0,736).

При высыхании растворов на сланцезольном портландцементе снижение динамического модуля упругости происходит несколько интенсивнее, чем у растворов на портландцементе (табл. I). Статистическая обработка результатов показала, что при увеличении содержания SO_3 в клинкере падение динамического модуля упругости во время высыхания происходит интенсивнее. Самое интенсивное падение динамического модуля упругости при увеличении содержания SO_3 в клинкере наблюдается при высыхании растворов нормального твердения на портландцементе ($r = -0,657$). У пропаренных растворов это влияние уменьшается ($r = -0,618$). При использовании сланцезольного портландцемента вышеуказанная связь становится еще слабее ($r = -0,553$ и $-0,273$). По-видимому падение модуля упругости обусловлено развитием усадочных деформаций, так как одновременно с увеличением содержания SO_3 в клинкере усадка растворов растет.

Выводы

1. Статистическая обработка результатов опытов показала, что между содержанием SO_3 в клинкере и усадкой раствора существует высокая положительная корреляционная связь.

У пропаренных растворов связь становится слабее, а при использовании сланцезольного портландцемента эта связь еще менее четко выражена.

2. Между усадкой раствора и содержанием R_2O существует аналогичная закономерность, что и с содержанием SO_3 , но корреляционные коэффициенты несколько пониженные.

3. Корреляционная связь между содержанием клинкерных минералов и показателями усадки заметно слабее, чем с содержанием SO_3 и R_2O .

V.Kikas, I.Laul, A.Hain

Influence of Composition of Clinker upon Shrinkage of Portland Cement and Shale- Ash Portland Cement

Summary

The article deals with the results of studies about the change of physical-mechanical parameters of Portland cement and shale-ash Portland-cement mortars.

19 different clinkers of the cement-plant "Punane Kunda" were investigated.

It is shown in the article, that between the content of SO_3 , R_2O in clinker and the shrinkage of mortars exists a high correlation.

УДУ 666.9.015.462

В.Х.Кикас, Э.И.Уусталу, И.А.Лаул

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ
СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА НА
ВЛАЖНОСТНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ РАСТВОРОВ

В настоящей статье рассматривается влияние дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на влажностные деформации растворов при твердении в воде, а также при относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$.

Для более полной характеристики дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента использовались показатели зернового состава и удельной поверхности.

Зерновой состав выражен параметрами нормально-логарифмического закона распределения частиц, которому подчиняются как частицы измельченного клинкера, так и золы. Этими параметрами служат - средний размер зерен d_s и показатель неоднородности зернового состава σ [1].

Клинкерная часть цементов измельчалась до средних размеров зерен 20, 15 и 10 мкм с неоднородностью для каждого из них 1,025, 0,875 и 0,725.

Разные зерновые составы клинкерной части были получены следующим путем.

Клинкер дробился в лабораторной щековой дробилке до предельной крупности зерен 5...8 мм, затем измельчался в лабораторной шаровой мельнице и сепарировался на сепарационной установке на 5 фракций. Крупные фракции направляли обратно на домол в шаровую мельницу, а остальные фракции смешивались друг с другом. Процесс помола и сепарации осуществлялся до тех пор, пока все взятое количество клинкера не достигло нужных показателей зернового состава. Помол и сепарация всего количества клинкера были необходимы для того,

чтобы его минералогический состав после сепарации остался неизменным.

Мельчайшая фракция летучей золы имела начальную удельную поверхность $3200 \text{ см}^2/\text{г}$ и содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ 10,0 %.

Путем помола в шаровой мельнице она измельчалась до удельных поверхностей 3300, 3900 и $4500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Для получения сланцезольного портландцемента клинкер и молотая зола перемешивались в шаровой мельнице в течение 30 минут резиновыми шарами.

Содержание золы в сланцезольном портландцементе составляло 15, 22,5 и 30 %.

Всего было изготовлено 17 разных сланцезольных портландцементов.

Для изучения влажностных деформаций — линейного расширения в воде и усадки на воздухе из каждого цемента изготовлялось по 4 образца из раствора 1:3 (цемент : вольский песок) при водоцементном отношении 0,40 размерами $25,4 \times 25,4 \times 254 \text{ мм}$ с бронзовыми реперами.

До начала наблюдения за линейным расширением образцы 24 часа твердели в формах во влажном воздухе. После освобождения из форм измерялась их длина с помощью индикаторных часов с точностью 0,005 мм. Далее образцы хранились в воде.

После 6 суток хранения в воде по 2 образца из каждого цемента устанавливались на хранение в помещение с относительной влажностью воздуха $50 \pm 5 \%$, а другие два образца продолжали храниться в воде.

В таблице I приводятся данные о влиянии зернового состава клинкерной части сланцезольного портландцемента на расширение в воде до 6 суток и усадку при высыхании в течение 28 суток после предварительного 6-суточного хранения в воде.

Содержание золы в цементе составляло 22,5 %, а тонкость ее помола $3900 \text{ см}^2/\text{г}$.

По данным таблицы видно, что с уменьшением среднего размера зерен клинкерной части и с уменьшением неоднородности зернового состава расширение образцов в воде в тече-

Влияние зернового состава клинкерной части сланцевого портландцемента на влажностные деформации растворов

Показатели зернового состава клинкерной части		Удельная поверхность цемента, $\text{см}^2/\text{г}$	Объемная масса образцов, $\text{кг}/\text{м}^3$ после расформования	Влажностные деформации, $\text{мм}/\text{м}$			суммарная деформация
d_s МКМ	σ			в воде в течение первых 6 суток (расширение)	в воздушной среде в течение последующих 28 суток (усадка)		
20	1,025	2730	2205	0,69	-0,76	-0,08	
20	0,875	2370	2213	0,62	-0,71	-0,09	
20	0,725	1630	2214	0,60	-0,70	-0,10	
15	1,025	3330	2216	0,40	-0,85	-0,45	
15	0,875	3040	2215	0,35	-0,76	-0,41	
15	0,725	2330	2208	0,30	-0,72	-0,39	
10	1,025	4700	2246	0,23	-1,06	-0,83	
10	0,875	4480	2236	0,18	-0,87	-0,69	
10	0,725	3820	2219	0,07	-0,77	-0,60	

ние первых 6 суток уменьшается. С уменьшением среднего размера зерен с 20 до 10 мкм расширение уменьшается на 0,46... 0,53 мм/м. Влияние уменьшения неоднородности зернового состава на расширение увеличивается с уменьшением среднего размера зерен. При среднем размере зерна 20 мкм уменьшение неоднородности с 1,025 до 0,725 ведет к уменьшению расширения от 0,69 до 0,60, т.е. на 0,09 мм/м, а при 10 мкм - от 0,23 до 0,07 мм/м, т.е. на 0,16 мм/м.

Усадочные деформации с уменьшением среднего размера зерен увеличиваются. Влияние среднего размера зерен на усадку тем больше, чем больше неоднородность зернового состава. При уменьшении среднего размера зерен с 20 до 10 мкм при неоднородности 1,025 усадка увеличивается с 0,76 до 1,06 мм/м, т.е. на 0,30 мм/м, при неоднородности же 0,725 - с 0,70 до 0,77, т.е. на 0,07 мм/м.

С уменьшением неоднородности зернового состава усадка уменьшается. При среднем размере зерен 20 мкм с уменьшением неоднородности с 1,025 до 0,725 усадка уменьшается на 0,06 мм/м, а при 10 мкм - на 0,29 мм/м. Из приведенных данных видно, что влияние неоднородности на усадку увеличивается с уменьшением среднего размера зерен.

Из данных таблицы видно, что с уменьшением среднего размера зерен клинкерной части увеличивается разница в величинах линейного расширения в воде и усадки на воздухе. Если при среднем размере зерен клинкерной части 20 мкм усадка при высыхании превышает расширение на 0,08...0,10 мм/м, то при среднем размере зерен 10 мкм разница составляет уже 0,83...0,60 мм/м. Некоторое уменьшение суммарной деформации наблюдается при уменьшении неоднородности зернового состава. Если при $d_s = 20$ мкм суммарная деформация остается практически неизменной, то при среднем размере 10 мкм и уменьшении неоднородности с 1,025 до 0,725 она уменьшается уже на 0,23 мм/м.

Из вышесказанного следует, что для достижения меньшей суммарной влажностной деформации сланцезольного портландцемента необходимо размалывать его клинкерную часть меньше.

В таблице 2 приведены данные о влиянии содержания золы и тонкости ее помола на линейное расширение и усадку образ-

цов. Клинкерная часть имела средний размер зерен 15 мкм при неоднородности 0,875.

Т а б л и ц а 2

Влияние содержания золы и тонкости ее помола на влажностные деформации растворов

Удельная поверхность зольной части, см ² /г	Количество золы в цементе, %	Влажностные деформации, мм/м		
		в воде в течение первых 6 суток (расширение)	в воздушной среде в течение последующих 28 суток (усадка)	суммарная деформация
3300	15	0,22	-0,76	-0,54
3300	22,5	0,53	-0,85	-0,32
3300	30	1,36	-0,91	+0,45
3900	15	0,19	-0,76	-0,57
3900	22,5	0,35	-0,76	-0,41
3900	30	1,03	-0,86	+0,17
4500	15	0,17	-0,77	-0,60
4500	22,5	0,19	-0,74	-0,55
4500	30	0,71	-0,85	-0,14

Как видно из таблицы 2, линейное расширение уменьшается с увеличением тонкости помола зольной части и растет с увеличением содержания золы в сланцезольном портландцементе. Особенно сильное увеличение расширения наблюдается при увеличении содержания золы с 22,5 до 30 %. Влияние увеличения содержания золы в цементе на линейное расширение с увеличением тонкости помола золы уменьшается.

Если при тонкости помола зольной части 3300 см²/г увеличение содержания золы с 15 до 30 % ведет к увеличению линейного расширения в 6,2 раза, то при 4500 см²/г оно увеличивается в 4,2 раза.

Тонкость помола зольной части значительного влияния на усадочные деформации не оказывают, однако с увеличением содержания золы усадка увеличивается.

По данным таблиц I и 2 можно сказать, что на суммарную деформацию наибольшее влияние оказывают процессы, обуславливающие расширение цементного камня. Величина последнего определяется факторами, изменяющими степень гидратации цемента ко времени помещения образцов в воду. Чем меньше средний размер зерен клинкерной части и чем больше удельная поверхность зольной части, тем меньше линейное расширение образцов в воде.

Рост расширения образцов с увеличением содержания золы в гemente в основном обусловлен увеличением содержания свободной окиси кальция и SO_3 в цементе за счет увеличения добавки золы.

В ы в о д ы

1. Расширение раствора на сланцезольном портландцементе с уменьшением среднего размера зерен от 20 до 10 мкм уменьшается с 0,69...0,60 до 0,23...0,07 мм/м, а с уменьшением дисперсии от 1,025 до 0,725 — на 0,09...0,16 мм/м.

2. Усадочные деформации с уменьшением среднего размера зерен клинкерной части от 20 до 10 мкм увеличиваются с 0,76...0,70 до 1,06...0,77 мм/м, а с уменьшением дисперсии зернового состава от 1,025 до 0,725 уменьшаются с 0,76...1,06 до 0,70...0,77 мм/м в зависимости от среднего размера зерен.

3. С увеличением тонкости помола зольной части цемента от 3300 до 4500 $см^2/г$ линейное расширение растворов уменьшается с 0,22...1,36 до 0,17...0,71 соответственно для содержаний золы в цементе 15 и 30 %. С увеличением содержания золы в цементе от 15 до 30 % расширение увеличивается с 0,22...0,17 до 1,36...0,71 соответственно для удельных поверхностей зольной части 3300 и 4500 $см^2/г$.

4. Изменение тонкости помола зольной части в пределах 3300...4500 $см^2/г$ значительного влияния на усадочные деформации раствора не оказывает. Увеличение же содержания золы с 15 до 30 % вызывает увеличение усадки на 0,08 ... 0,15 мм/м.

5. На суммарную влажностную деформацию основное влияние оказывают процессы, обуславливающие расширение цементного камня.

Л и т е р а т у р а

И. Э.И. У у с т а л у, В.Х. К и к а с. Оценка дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента. См. наст. сб. стр. 3.

V.Kikas, E.Uustalu, I.Laul

Influence of Fineness of Shale-Ash Portland
Cement Components on Deformations of Mortars
Conditioned by Moisture

Summary

The article deals with the influence of the fineness of clinker and ash components of shale-ash Portland cement on the moisture-conditioned deformations during hardening of mortars in water as well as in moist air (relative moisture 50+ + 5 %) after a preliminary hardening in water during 6 days.

The fineness of the clinker component is defined by the indices of granulometric composition - the average dimension of the grains and the non-uniformity of granulometric composition.

For characterization of the ash component the index of specific surface is used.

According to the experiments it becomes evident, that the swelling of shale-ash Portland cement mortars diminishes with the decrease of the average dimensions of grains and the non-uniformity of granulometric composition of clinker component as well as with increase of fineness of ash component.

With the increase of the amount of ash in cement the swelling increases.

The shrinking deformations grow with the diminishing of the average dimensions of grains, the influence of the latter on the other hand increases with the growth of the non-uniformity of granulometric composition.

УДК 666.944.21:620.019.3

Л.В.Раудо, В.Х.Кикас, Э.Ю.Пиксарв

СТОЙКОСТЬ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию коррозионных процессов, протекающих под действием щелочных хлоридов в бетоне. Стойкость сланцезольно-портландцементного бетона против указанного вида коррозии до сих пор не исследовалась. В связи с расширением производства сланцезольного портландцемента расширяются и области применения указанного цемента. Проблема приобрела особую актуальность в связи с малой устойчивостью бетонных дорожных покрытий и бортовых камней против действия поваренной соли и силъвинита, применяемых для борьбы с гололедом.

Коррозионное действие щелочных хлоридов может носить как физический, так и химический характер. В настоящей работе рассматриваются некоторые аспекты химической коррозии, вызываемой хлористым натрием.

Изучалась стойкость растворов на сланцезольных портландцементах и портландцементах (см. табл. I) в 7,9 % растворе NaCl , характеризующемся точкой замерзания около -5°C , что соответствует средней зимней температуре на территории Эстонской ССР.

Минералогический состав клинкера C_3S - 55 %, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ - 18 %, C_3A - 9 %, C_4AF - 10 %.

В качестве добавки использовались мельчайшая фракция из электрофильтров I и ХУI котлоагрегата Прибалтийской ГРЭС (обозначенные А, Б в таблице I) и мелкая фракция из электрофильтра (обозначенная В в таблице I) I котлоагрегата.

Химический состав использованного клинкера и
летучей золы

Материал	С о д е р ж а н и е в %								Удельная поверх- ность S, см ² /г
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	CaO _{св}	
Клинкер	21,09	3,27	5,47	62,85	4,82	1,10	1,06	0,6	-
Зола А	30,82	4,28	8,94	34,12	3,65	4,81	10,90	10,4	3320
Зола Б	33,80	4,72	9,82	30,30	3,02	5,34	10,34	7,9	3500
Зола В	30,28	4,28	8,67	35,80	3,75	4,69	10,66	14,5	2820

На базе летучей сланцевой золы и клинкера завода "Пуна-не Кунда", характеристика которых приводится в таблице I, были изготовлены сланцевозольные портландцементы с содержанием золы 20 и 30 %. Для сравнения из того же клинкера был изготовлен портландцемент ПЦ II SO₃ 3,0 %, S = 3000 см²/г и портландцемент ПЦ I с повышенным содержанием SO₃ (3,9 %) и удельной поверхностью 4100 см²/г.

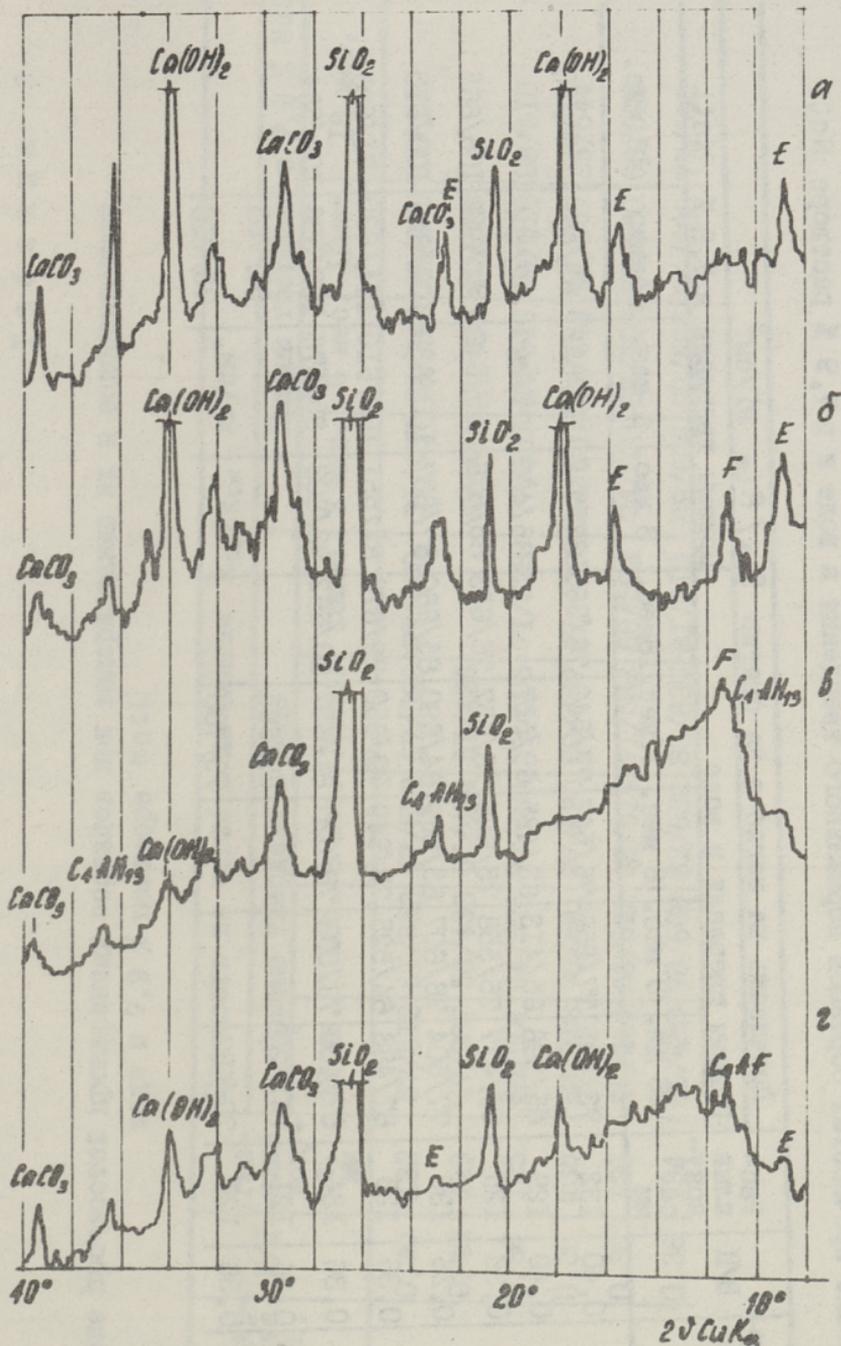
На базе указанных выше цементов изготавливались растворы 1:3 (цемент : вольский песок) равной удобоукладываемости (расплыв конуса G = 120-135 мм), что соответствует условиям практического использования цементов в бетонах.

Твердение образцов-призм размерами 4x4x16 см протекало параллельно по двум режимам:

а) в нормальных условиях, т.е. насыщенном влагой воздухе, в течение 24 часов, а затем 27 суток в воде,

б) при пропаривании при 80°C в режиме 3+3+6+2 часа, а затем в течение 27 суток в насыщенном влагой воздухе.

После предварительного твердения образцы помещались в 7,9 % раствор NaCl, а параллельные образцы - в водопроводную воду. Через определенные промежутки времени помещенные в растворы призмы испытывались на сжатие и изгиб. При помощи образцов с реперами определялись удлинение и динамический модуль упругости. Изучение процессов, протекающих в цементном камне, производилось с помощью рентгеноструктурного анализа. На рентгенограммах образцов, твердевших в ра-



Фиг. 1. Рентгенограммы образцов в возрасте 12 месяцев. Образцы из ПИ-1, твердевшие в нормальных условиях, после хранения в воде (а) и в 7,9 % растворе NaCl (б). Образцы из СПЦ-1У, твердевшие в условиях пропаривания, после хранения в воде (г) и в 7,9 % растворе NaCl (в).

Таблица 2

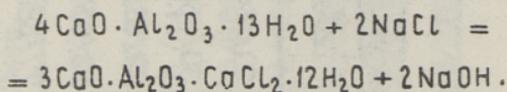
Изменение прочностей образцов нормального твердения в воде и в 7,9% растворе NaCl

Цемент	Зо-ла	Содер-жание зо-лы в %	В/Ц	Рас-пльв кону-са, мм	Прочность на изгиб и на сжатие $R_{из}/R_{сж}$ кг/см ²								
					Призмы твердели в воде			Призмы твердели в 7,9% NaCl					
					28 дн.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18мес.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18 мес.
Ш-I	-	-	0,40	I32	73/495	77/556	76/547	77/546	73/568	87/572	67/555	63/484	66/507
Ш-II	-	-	0,40	I29	65/396	65/413	63/495	69/507		85/460	77/487	67/495	
СП-I	A	20	0,36	I25	69/477	75/558	75/625	78/657	76/653	85/576	95/640	96/643	106/665
СП-II	A	30	0,36	I35	77/504	78/607	83/669	84/690	85/660	87/607	100/639	105/646	100/610
СП-III	Б	20	0,36	I28	67/488	64/525	77/649	79/650	79/670	81/551	100/610	114/630	71/526
СП-IV	Б	30	0,36	I34	57/458	78/593	78/620	81/657	80/662	93/608	95/576	102/596	109/584
СП-V	В	20	0,36	I21	74/520			69/695				96/705	
СП-VI	В	30	0,36	I29	70/480			79/700				95/710	

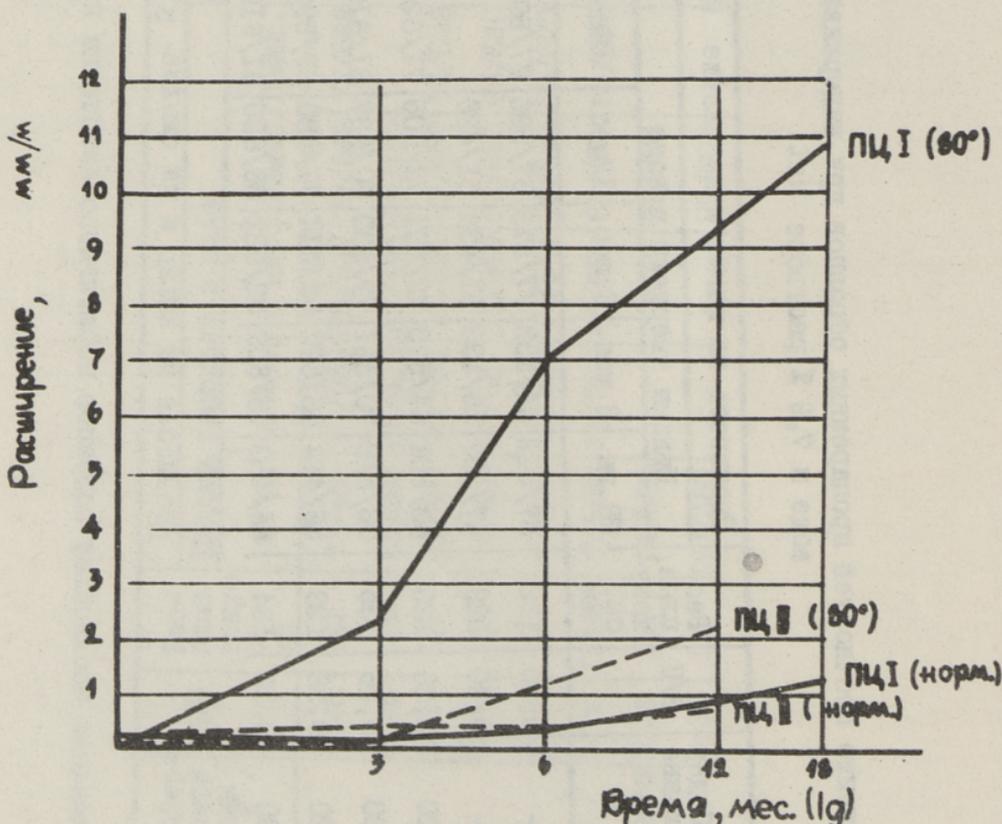
Изменение прочностей пропаренных образцов при выдерживании их в водопроводной воде и 7,9 % растворе NaCl

Цемент	Зо- ла ла жние зо- лы, %	В/Ц	Рас- плав кону- са, мм	Прочность на изгиб и на сжатие $R_{из}/R_{сж}$ кг/см ²									
				Призмы твердели в воде						Призмы твердели в 7,9 % NaCl			
				28 дн.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18мес.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18 мес.	
Щ-I	-	0,40	132	57/512	61/553	77/573	67/596	77/590	31/437	24/347	20/270	15/225	
Щ-2	-	0,40	129	47/387	56/433	51/434	51/426		49/441	53/388	30/358		
СП-I	A	0,36	125	68/501	64/575	72/601	72/605	71/628	77/557	85/616	99/610	88/610	
СП-II	A	0,36	135	68/518	70/581	77/630	80/637	81/619	84/620	93/639	93/657	89/644	
СП-III	B	0,36	128	56/444	66/522	66/514	71/588	69/592	74/500	63/503	77/580	66/606	
СП-IV	B	0,36	134	66/480	78/609	82/632	86/630	81/610	89/606	90/585	81/630	77/590	

створе NaCl , обнаружена основная линия хлоралюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (на фиг. I обозначен F) при $d = 7,9 \text{ \AA}$ (фиг. I). Хлоралюминат кальция образуется вследствие взаимодействия трехкальциевого алюмината C_3A с растворами NaCl :



На рентгенограммах пропаренных образцов сланцезольного портландцемента наблюдается также высокое галлс с $d = 7,9 - 8,2 \text{ \AA}$, соответствующее, согласно данным Л.Хеллер и М.Бен-Яир [I], твердому раствору C_4AH_3 с $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (см. фиг. I а).



Фиг. 2. Кинетика расширения образцов из СПЦ, твердевших в условиях пропаривания, при хранении в 7,9 % растворе NaCl .

Из таблицы 2 следует, что коррозионная устойчивость образцов из сланцезольного портландцемента, твердевших в нормальных условиях, в растворе NaCl высокая. В то время, как у образцов из портландцемента, твердевших в нормальных условиях, по истечении 6–12 месяцев после помещения в указанный раствор, наблюдается тенденция к падению прочности на изгиб у соответствующих образцов из сланцезольного портландцемента по истечении 18 месяцев хранения в растворе 7,9 % NaCl признаки коррозии отсутствуют. Стойкость пропаренных образцов на портландцементе значительно ниже стойкости образцов нормального твердения при хранении в агрессивном растворе NaCl (фиг. 2, табл. 3).

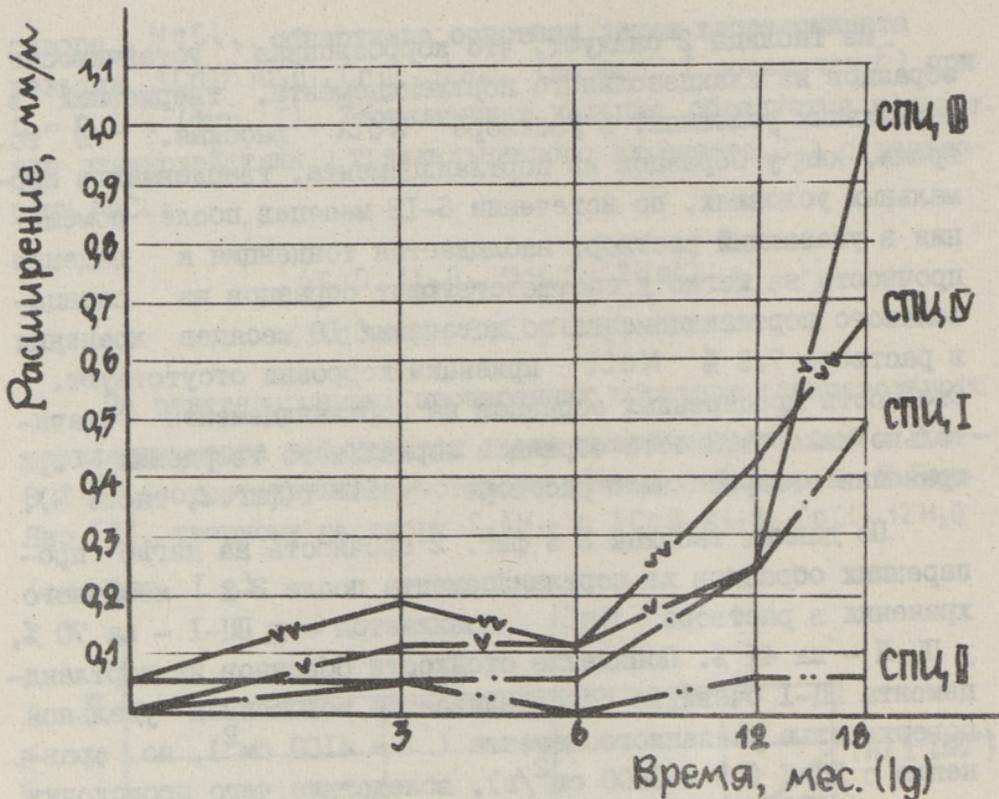
По данным таблицы 3 и фиг. 2 прочность на изгиб пропаренных образцов из портландцемента после 3-х месячного хранения в растворе NaCl понижается – у ШЦ-I – на 70 %, у ШЦ-II – на 41 %. Понижение стойкости образцов из портландцемента ШЦ-I очевидно обуславливается повышенной удельной поверхностью указанного цемента ($S = 4100 \text{ см}^2$), по сравнению с ШЦ-II ($S = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$), вследствие чего происходит увеличение реакционной поверхности C_3A .

При гидратации портландцемента ШЦ-II часть C_3A остается внутри клинкерных частичек, покрытых продуктами гидратации [2] и вследствие этого трудно доступна корродирующему действию раствора хлористого натрия.

При добавлении к клинкеру 20 % мельчайшей фракции летучей золы (СПЦ-I и СПЦ-III) коррозионная стойкость образцов в 7,9 % растворе NaCl по сравнению с образцами из портландцемента существенно улучшается. Лишь по истечении 18 месяцев после помещения в раствор NaCl у образцов проявляются первые признаки коррозии – начинается падение прочности на изгиб (см. табл. 3) и происходит некоторое удлинение образцов (см. фиг. 3).

При содержании мельчайшей фракции летучей золы в количестве 30 % признаки коррозии у сланцезольно-портландцементных образцов СПЦ-II по истечении 18 месяцев отсутствуют, а у СПЦ-IV происходит некоторое удлинение и падение прочностей образцов (см. табл. 3 и фиг. 3).

Более высокая устойчивость образцов из сланцезольного портландцемента в растворе NaCl по сравнению с образцами



Фиг. 3. Кинетика расширения образцов из ПЦ при хранении 7,9 % растворе NaCl.

из портландцемента, может быть обусловлена более низким содержанием в них C_3A . Другой причиной может быть более плотная структура образцов из сланцезольно-портландцементного раствора. Во время пропаривания раствора вследствие испарения свободной воды из цементного камня, происходит образование большого количества капиллярных пор [3]. Открытая капиллярная пористость благоприятствует быстрой диффузии агрессивного раствора внутрь образцов. При пуццолановом твердении сланцезольного портландцемента низкоосновной тоберморитовый гель образуется в повышенном количестве, что ведет к лучшему заполнению капиллярных пор и, соответственно, увеличению плотности структуры.

Проведенные исследования подтвердили повышенную стойкость пропаренных сланцезольно-портландцементных изделий при корродирующем влиянии щелочных хлоридов по сравнению с портландцементом. Следует иметь в виду, что увеличение коррозионной устойчивости по отношению к щелочным хлоридам

обеспечивается только при изготовлении бетонов на сланцезольном портландцементе с учетом их водопотребности, т.е. в случае плотных бетонов.

В ы в о д ы

Стойкость цемента в растворах щелочных хлоридов зависит от режима твердения цементного раствора и вида использованного цемента:

1. При хранении сланцезольно-портландцементных растворов нормального твердения в течение 18 месяцев в растворе NaCl признаки коррозии отсутствуют. У портландцементов, твердевших в тех же условиях, после хранения в течение 12 месяцев в растворе NaCl наблюдается падение прочности на изгиб и расширение образцов.

2. У пропаренных сланцезольно-портландцементных растворов первые признаки коррозии появляются после 12-18 месяцев хранения в растворе NaCl причем признаки коррозии более отчетливы у сланцезольных портландцементов с 20 % добавкой золы. У портландцементных растворов первые признаки коррозии появляются уже после 3-6 месячного хранения в растворе NaCl . После 12-месячного хранения в тех же условиях прочность на изгиб падает на 35-65 %

Л и т е р а т у р а

1. L. Heller, M. Ven - Yair. Effect of Chloride Solutions on Portland Cement. J. Applied Chemistry, vol. 16, 1966, 8, pp. 223-226.

2. А. Г р у д е м о. Микроструктура твердеющего цементного теста. 4-й Международный конгресс по химии цемента. Стройиздат, 1964.

3. А.А. С т у п а ч е н к о. Структурная пористость и ее связь со свойствами цементных силикатных и гипсовых материалов. Труды Дальневосточного политехнического ин-та, т. 63, вып. I, 1964.

Corrosion Resistance of Oil Shale Ash Portland
Cement in Sodium Chloride Solutions

Summary

The article deals with the problem of corrosion resistance of oil shale Portland cement in sodium chloride solution. The influence of the admixture of the finest fraction of fly-ash and the regime of hardening on the corrosion resistance of the cement in sodium chloride solution has been studied.

УДК 666.944.21:620.019.3

В.Х.Кикас, Л.В.Раадо, Э.Ю.Пиксарв

СТОЙКОСТЬ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

В настоящей работе рассматривается стойкость сланцезольного портландцемента в агрессивном растворе $MgSO_4$.

Корродирующее влияние раствора $MgSO_4$ на портландцементные растворы обусловлено обменной реакцией между свободной $Ca(OH)_2$, содержащейся в цементном камне, и $MgSO_4$. Вследствие обменной реакции в цементном камне образуются $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При дальнейшем протекании процесса происходит полное исчезновение свободной гидроокиси кальция и рН жидкой фазы падает до 10,5. При данном значении рН жидкой фазы начинается разложение гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, приводящее к разрушению цементного камня.

В портландцементном растворе обильно образующаяся в начальной стадии $Mg(OH)_2$ забивает поры образца, препятствуя тем самым образованию $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ внутри образца. Дальнейшее протекание коррозионного процесса вследствие этого замедляется или даже прекращается.

В пуццолановых портландцементных растворах содержание свободной гидроокиси кальция низкое или же она совсем отсутствует. В контакте с раствором $MgSO_4$ гидроокись магния образуется в небольшом количестве, недостаточном для забивания пор и торможения диффузии корродирующего раствора внутрь образца. В результате этого начинается разложение гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Устойчивость пуццолановых портландцементов против магниезальной коррозии значительно ниже, чем портландцементных растворов [1].

Сланцезольный портландцемент состоит из портландцементного клинкера и мельчайшей фракции летучей золы пылевидного

сжигания сланца-кукерита. Зольный компонент придает сланцеозольному портландцементу свойства пуццоланового и шлакового цемента, что в определенной мере влияет на коррозионную стойкость указанного цемента в растворе $MgSO_4$.

Определение стойкости сланцеозольного портландцемента по отношению к магниезольной коррозии проводилось на сланцеозольных портландцементах, состав которых и данные по изготовлению приведены в предыдущей статье настоящего сборника [2].

I. Стойкость сланцеозольного портландцемента, твердевшего в нормальных условиях, в 1 %-ном растворе $MgSO_4$

Стойкость образцов из сланцеозольного портландцемента против магниезольно-гипсовой коррозии определялась при хранении образцов в 1 %-ном растворе $MgSO_4$. Скорость магниезольно-гипсовой коррозии зависит от концентрации ионов Mg^{2+} в растворе. Ввиду быстрого протекания магниезольно-гипсовой коррозии пуццолановых цементов в концентрированных растворах наблюдение за ходом коррозионных процессов затрудняется. Поэтому для исследования кинетики этих процессов обычно пользуются 1 %-ным раствором $MgSO_4$ [1, 4]. При такой концентрации процессы коррозии продолжают в течение нескольких месяцев.

Данные по прочности на сжатие и на изгиб растворных образцов из портландцемента представлены в таблице I. Как видно из этих данных прочность на изгиб образцов на портландцементе III-II после 12-ти месячного хранения в растворе $MgSO_4$ падает в среднем в 2 раза. У портландцемента III-I с повышенным содержанием SO_3 (3,9 %) и удельной поверхностью $4100 \text{ см}^2/\text{г}$ при хранении в течение 18 месяцев в 1 %-ном растворе $MgSO_4$ прочности существенно не меняются (см. табл. I). В то же время происходит сильное расширение этих образцов (см. табл. 2).

Прочность на сжатие и на изгиб образцов из сланцеозольного портландцемента при хранении в указанном растворе в течение 18-ти месяцев практически не меняется (см. табл. I). Следует отметить относительно большое расширение сланце-

Изменение прочностей образцов нормального твердения в воде и в I %-ном растворе $MgSO_4$

Цемент	Зо-ла	Содер-жание золы в %	В/Ц	Рас-плав кону-са в мм	Прочности на изгиб и на сжатие $R_{из} / R_{сж}$ кг/см ²						Призмы твердели в I % $MgSO_4$			
					Призмы твердели в воде			Призмы твердели в I % $MgSO_4$			6 мес.		I2 мес.	
					28 дн.	3 мес.	6 мес.	I2мес.	I8 мес.	3 мес.	6 мес.	I2 мес.	I8 мес.	
Щ-I	-	-	0,40	I32	73/495	77/556	76/547	77/546	73/568	65/500	61/516	56/537	57/565	
Щ-II	-	-	0,40	I29	65/396	65/413	65/495	69/507		75/410	63/420	36/400		
СПЦ-I	A	20	0,36	I25	69/477	75/558	75/625	78/657	76/653	75/531	80/528	86/594	80/583	
СПЦ-II	A	30	0,36	I35	77/504	78/607	83/669	84/690	85/660	68/606	86/662	86/676	78/650	
СПЦ-III	B	20	0,36	I28	67/488	74/525	77/649	79/650	79/670	79/506	76/590	76/615	84/595	
СПЦ-IV	B	30	0,36	I34	57/458	78/593	78/620	81/657	80/662	73/553	76/574	79/574	77/590	
СПЦ-V	B	20	0,36	I21	74/520			69/695				76/594		
СПЦ-VI	B	30	0,36	I29	70/480			79/700				78/690		

Расширение образцов нормального твердения в воде и в 1 % растворе MgSO₄

Цемент	Зо-ла	Содер-жание золы в %	В/Ц	Рас-плав кону-са в мм	Расширение образцов в мм/м											
					призмы твердели в воде						Призмы твердели в 1 % MgSO ₄					
					28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.			
Щ-I	-	-	0,40	I32	0,25	0,25	0,19	0,19	0,19	0,19	0,44	0,44	0,44	0,88	I,4	
Щ-II	-	-	0,40	I29	0,18	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,19	0,25	0,25	0,25	0,25	
СПЩ-I	A	20	0,36	I25	0,25	0,31	0,37	0,44	0,44	0,44	0,25	0,31	0,38	0,31	0,31	
СПЩ-II	A	30	0,36	I35	I,2	I,2	I,1	I,1	I,1	I,1	I,2	I,2	I,2	I,1	I,1	
СПЩ-III	B	20	0,36	I28	0,31	0,44	0,44	0,37	0,44	0,44	0,24	0,24	0,24	0,24	0,19	
СПЩ-IV	B	30	0,36	I34	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	I,0	I,2	I,2	I,1	I,1	
СПЩ-V	B	20	0,36	I21	0,44	0,44	0,50	0,44	0,44	0,44	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
СПЩ-VI	B	30	0,36	I29	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	I,56	I,56	I,56	I,56	I,56	

Изменение прочностей пропаренных образцов при выдерживании их в воде и в 1%-ном растворе $MgSO_4$

Цемент	Зо-ла	Содер-жание золы в %	Рас-плав кону-са в мм	Прочность на изгиб и на сжатие $R_{из} / R_{сж}$ кг/см ²						призмы твердели в 1 % $MgSO_4$			
				призмы твердели в воде			18 мес.			6 мес.			
				28 дн.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18 мес.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18 мес.	
Щ-I	-	-	0,40	132	57/512	61/553	77/573	67/596	77/590	53/447	42/375	35/329	38/320
Щ-II	-	-	0,40	129	47/357	56/433	51/434	51/426		56/410	23/308	14/184	
СПЩ-I	A	20	0,36	128	68/501	64/575	72/501	72/605	71/628	52/514	32/421	21/322	19/280
СПЩ-II	A	30	0,36	134	68/518	70/581	77/630	80/637	81/619	80/491	81/532	79/596	68/561
СПЩ-III	B	20	0,36	125	56/444	66/522	66/514	71/588	69/592	66/476	64/501	35/461	17/360
СПЩ-IV	B	30	0,36	135	64/480	78/609	82/632	86/630	81/610	74 / 501	70/549	69/544	60/570

Расширение пропаренных образцов при выдерживании их в воде и в 1 %-ном $MgSO_4$

Цемент	Зо-ла	Содер-жание зо-лы в %	Рас-плыв кону-са в мм	Расширение образцов в мм/м										разру-шились
				Призмы твердели в воде					Призмы твердели в 1 % $MgSO_4$					
				28 Дн.	3 мес.	6 мес.	12мес.	18мес.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.		
Щ-I	-	-	132	0,06	0,25	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	3,4	7,6	12,0	разру-шились
Щ-II	-	-	129	0,06	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	2,0	17,0	разру-шились	8,0
ЩЦ-I	A	20	125	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0	0,31	0,81	4,4	0,24
ЩЦ-II	A	30	135	0,19	0,19	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,39	0,24
ЩЦ-III	B	20	128	0	0	0	0,19	0	0,19	0	0,44	1,4	5,4	9,6
ЩЦ-IV	B	30	134	0,06	0,12	0,06	0,06	0,06	0,06	0	0,38	0,28	0,50	0,75

зольно-портландцементных растворов с 30 %-ной зольной добавкой. Это расширение не обусловлено влиянием раствора сульфата магния, а вызвано гашением вводимой с золой свободной окиси кальция. Оно достигает своего максимального значения уже в первые дни предварительного твердения, при последующем же хранении в растворе $MgSO_4$ дальнейшего расширения не происходит. Начальное расширение образца уплотняет структуру цементного камня, препятствуя проникновению агрессивного раствора внутрь образца. Величина указанного расширения зависит от содержания свободной извести в золе и количества зольной добавки.

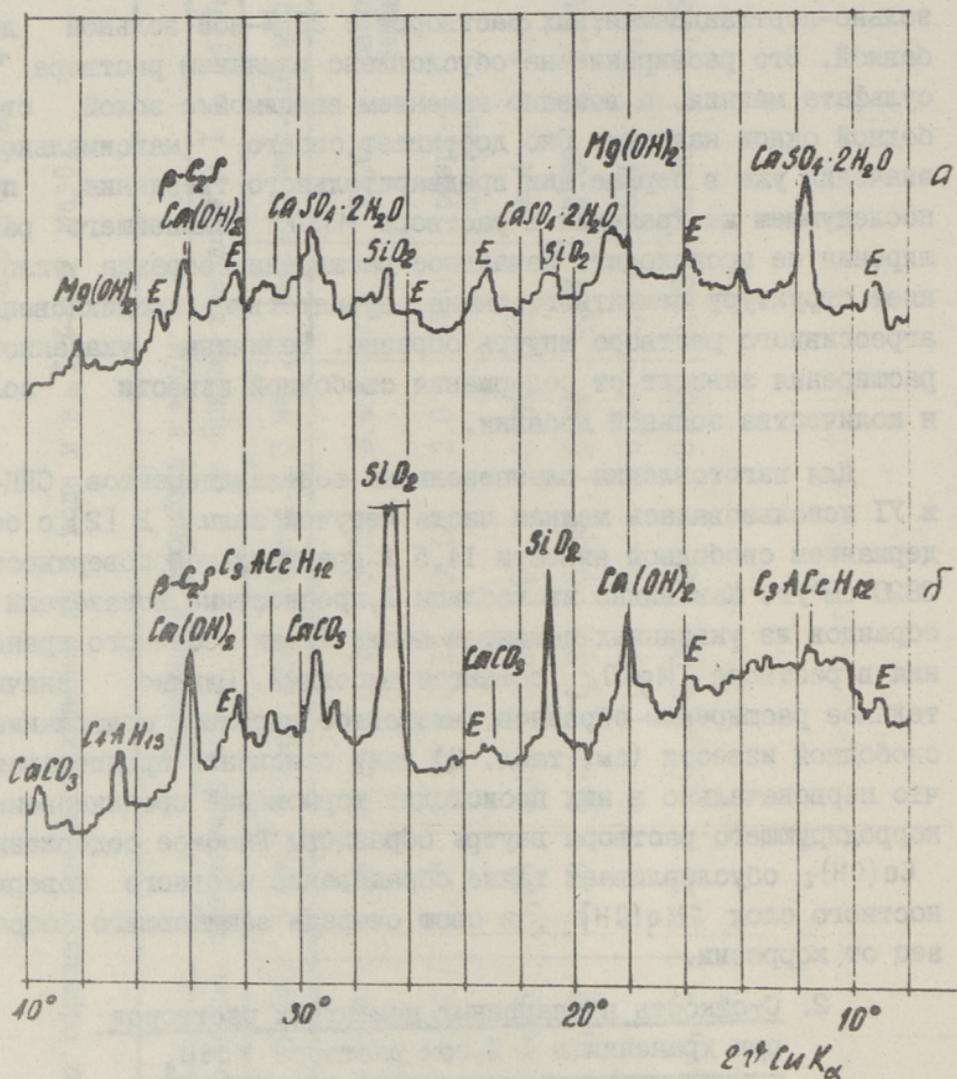
Для изготовления сланцезольных портландцементов СПЦ-У и У1 использовалась мелкая часть летучей золы В [2] с содержанием свободной извести 14,5 % при удельной поверхности $2820 \text{ см}^2/\text{г}$. Как видно из таблицы 1, прочностные показатели образцов из указанных цементов после 12-ти месячного хранения в растворе $MgSO_4$ остаются высокими. Однако значительное расширение образцов, вызванное высоким содержанием свободной извести (см. табл. 2) дает основание предполагать, что первоначально в них происходит торможение проникновения корродирующего раствора внутрь образцов. Высокое содержание $Ca(OH)_2$ обуславливает также образование плотного поверхностного слоя $Mg(OH)_2$, в свою очередь защищающего образец от коррозии.

2. Стойкость пропаренных цементных растворов при хранении в 1 %-ном растворе $MgSO_4$

У пропаренных портландцементных растворов первые признаки коррозии наблюдаются уже после 3-х месячного хранения в растворе $MgSO_4$. При этом отмечается значительное увеличение расширения (см. табл. 4) и падение динамического модуля упругости (см. фиг. 2).

Прочностные показатели сланцезольно-портландцементных растворов с 20 %-ной добавкой золы (табл. 3) и динамический модуль упругости (фиг. 2) начинают падать после 6-ти месячного хранения в растворе $MgSO_4$.

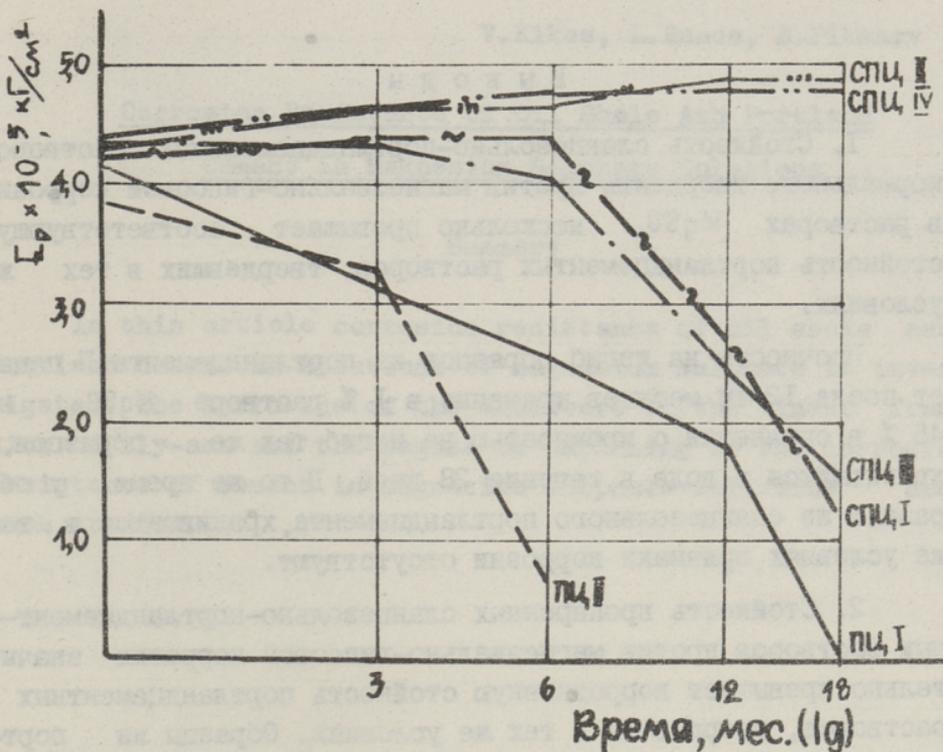
У растворов из сланцезольного портландцемента с 30 %-ной зольной добавкой первые признаки коррозии (падение прочности на изгиб) появляются еще позднее, после 12-ти месячного хранения в растворе $MgSO_4$ (см. табл. 3). Падение же прочности на сжатие при хранении в тех же условиях до 18 меся-



Фиг. 1. Рентгенограммы образцов из СПЦ-1, твердевших в условиях пропаривания, после хранения в 1 % растворе MgSO_4 (а) и в воде (б).

цев не наблюдается. Как видно из фиг. 2, динамический модуль упругости также остается стабильным. Судя по данным таблицы 4 расширение указанных растворов не наблюдается даже после 18-ти месячного хранения в растворе MgSO_4 .

Рентгеноструктурный анализ (см. фиг. I) показал, что растворы, у которых появились сильные признаки коррозии, в большом количестве содержат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Mg(OH)_2 .



Фиг. 2. Изменение динамического модуля упругости образцов, твердевших в условиях пропаривания, при хранении в 1 % растворе $MgSO_4$.

Более низкую стойкость пропаренных цементных растворов против магнезиально-гипсовой коррозии по сравнению с растворами нормального твердения обуславливает открытая капиллярная пористость. Последняя образуется вследствие испарения свободной воды из цементного камня [3]. Увеличение количества открытых капиллярных пор вызывает уменьшение плотности структуры и ускоренную диффузию агрессивного раствора вовнутрь цементного камня.

Более высокая плотность сланцезольно-портландцементного раствора по сравнению с портландцементным раствором обусловлена меньшей водопотребностью, умеренным расширением и уплотнением структуры продуктами пуццоланового твердения. В результате повышения плотности устойчивость против магнезиально-гипсовой коррозии увеличивается.

В ы в о д ы

1. Стойкость сланцезольно-портландцементных растворов нормального твердения против магниезольно-гипсовой коррозии в растворах $MgSO_4$ несколько превышает соответствующую стойкость портландцементных растворов, твердевших в тех же условиях.

Прочность на изгиб образцов из портландцемента II падает после 12-ти месяцев хранения в I % растворе $MgSO_4$ на 45 % в сравнении с прочностью на изгиб тех же образцов, хранившихся в воде в течение 28 дней. В то же время у образцов из сланцезольного портландцемента, хранившихся в тех же условиях, признаки коррозии отсутствуют.

2. Стойкость пропаренных сланцезольно-портландцементных растворов против магниезольно-гипсовой коррозии значительно превышает коррозионную стойкость портландцементных растворов, твердевших в тех же условиях. Образцы из портландцемента II после хранения в течение 12 месяцев в I% растворе $MgSO_4$ полностью разрушились, у образцов с добавкой 20 % летучей золы уже наблюдается снижение прочности на сжатие и увеличение расширения, а у образцов из сланцезольного портландцемента с 30 % содержанием летучей золы прочность и расширение существенно не меняются.

Л и т е р а т у р а

1. В.В. К и н д. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях. Госэнергоиздат, М.-Л., 1955.

2. Л.В. Р а а д о, В.Х. К и к а с, Э.Ю. П и к с а р в. Стойкость сланцезольного портландцемента в растворах щелочных хлоридов. См. наст. сборник, стр.123.

3. Ю.М. Л и. Химия цемента и бетона. Стройиздат, М., 1961.

4. В.М. М о с к в и н. Коррозия бетона. Госстройиздат. М., 1952.

Corrosion Resistance of Oil Shale Ash Portland
Cement in Magnesium Sulphate Solutions

Summary

In this article corrosion resistance of oil shale ash Portland cement in solutions of magnesium sulphate is investigated. The influence of the admixture of the finest fraction of fly-ash and the regime of hardening on the corrosion resistance of cement in magnesium sulphate solutions has been studied.

УДК 666.942:620.019.3

А.А. Хайн, В.Х. Кикас,
К.А. Оясте, И.А. Лаул

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПОСЛЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ

С точки зрения стойкости сооружений и их экономичности большее значение имеет долговечность бетонов, которая, кроме многих других факторов, зависит от состава и свойств используемого цемента и от условий твердения.

При решении проблемы долговечности бетона обычно исследуются процессы коррозии, протекающие в результате взаимодействия бетона с окружающей средой — главным образом, водой. В последнее время большое внимание обращается также на внутреннюю коррозию бетона, обусловленную взаимодействием щелочей цемента с присутствующим в заполнителе реакционно-способным SiO_2 . До сих пор указанные процессы коррозии в основном изучались на бетонах и растворах нормального твердения. Однако этот вид исследований без сомнения необходимо распространить и на растворы и бетоны, твердеющие в условиях тепловлажностной обработки. Эта потребность тем более оправдана, что случаи чрезмерного расширения пропаренных бетонов и растворов, сопровождаемые образованием крупных трещин и существенным понижением прочности, наблюдаются достаточно часто.

Для изучения изменений объема цементного камня использовались три клинкера из текущей продукции цементного завода "Пунане Кунда", обозначенные далее I, II и III. Содержание SO_3 в клинкерах составляло соответственно 2,40, 1,29 и 0,93 %, а содержание щелочей, в пересчете на Na_2O — соответственно 1,26, 1,03 и 0,32 %.

Минералогический состав клинкеров следующий (%):

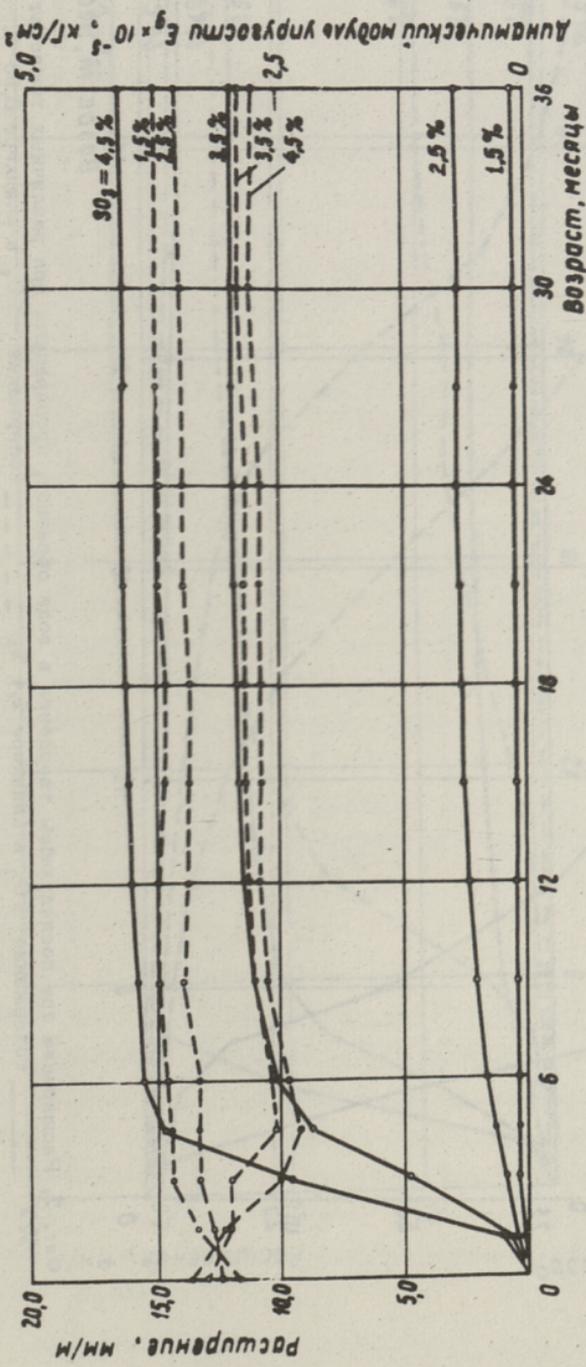
	I	II	III
C_3S	64,1	66,5	66,4
C_2S	12,6	7,9	4,6
C_3A	7,2	9,8	9,3
C_4AF	12,6	13,6	16,0
CaO_{CB}	0,8	1,1	0,6
MgO_{CB}	2,6	1,2	3,2

Из клинкера II были изготовлены 4 различных цемента с такими добавками природного гипса, при которых содержание SO_3 в цементах составило 1,5, 2,5, 3,5 и 4,5 %. При изготовлении цемента из клинкеров I и III гипс добавлялся в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементах составляло 3 %.

В соответствии с методикой ГОСТ 310-60 были изготовлены из раствора 1:3 (цемент:вольский песок) с В/Ц = 0,40 образцы размерами 4x4x16 см. Для определения линейного расширения были установлены на концах образцов репера. Растворы твердели при пропаривании при 60, 80 и 95 °C. Дальнейшее твердение протекало при 20 °C в воде и в специальных контейнерах с гидравлическим затвором в воздухе с высокой относительной влажностью. Также было определено расширение раствора твердевшего в нормальных условиях при 20 °C.

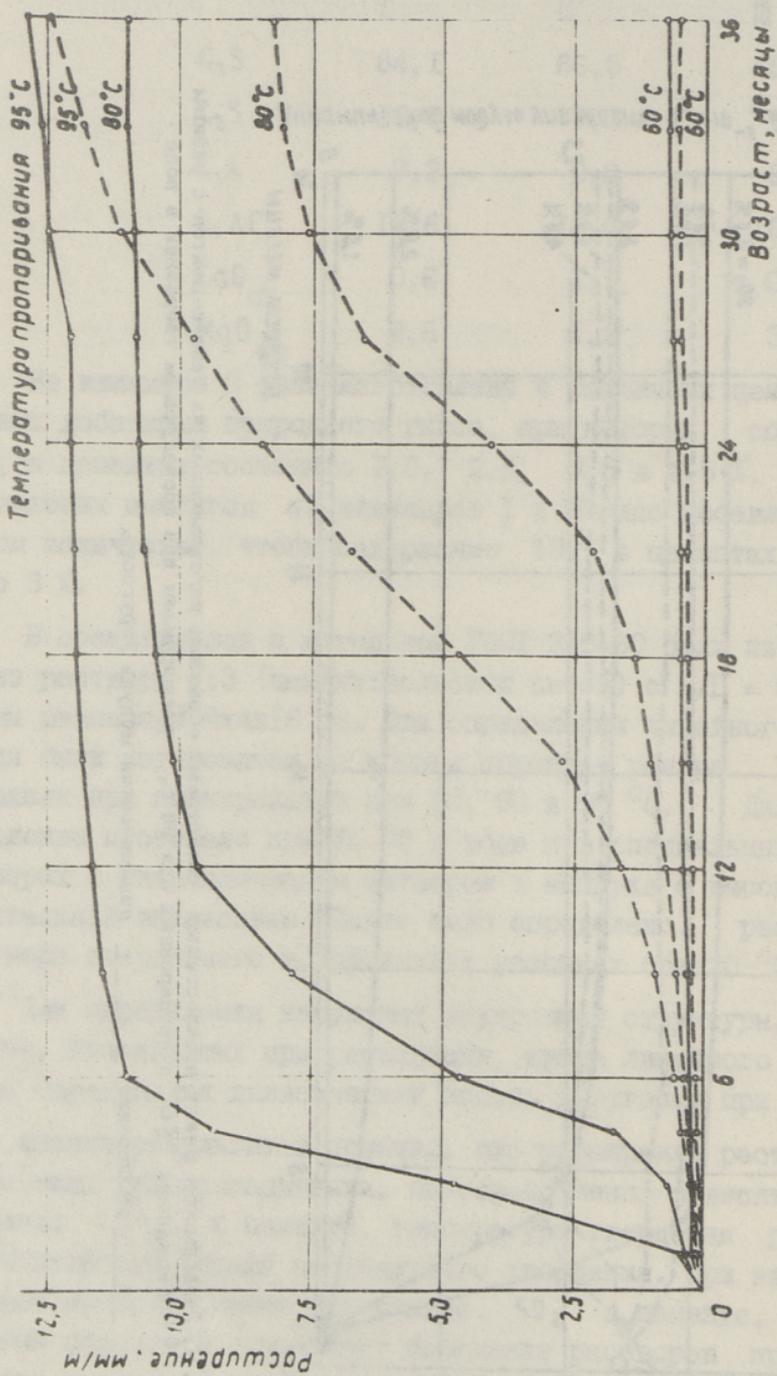
Для определения нарушений внутренней структуры, микротрещин, возникающих при расширении, кроме линейного расширения определялся динамический модуль упругости при изгибе.

Анализ результатов показал, что расширение растворов, твердевших при пропаривании, непосредственно зависит от содержания SO_3 в цементе, температуры твердения раствора и влажностного режима последующего твердения. При этом наибольшее значение имеет содержание SO_3 в цементе, что главным образом и определяет поведение растворов пропаренных при различных температурах при хранении в разных средах. Расширение растворов, прошедших тепловлажностную обработку при одинаковой температуре, увеличивается с увеличением содержания SO_3 в цементе (фиг. I). При этом повыше-

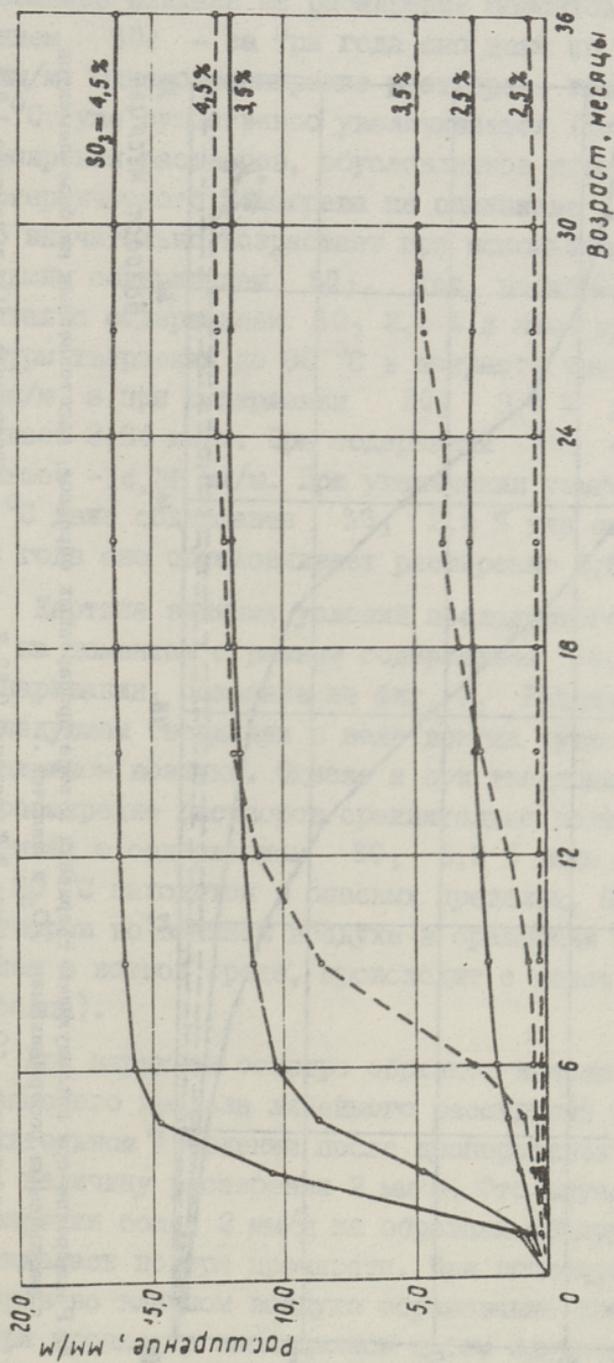


Фиг. 1. Зависимость между прочностными свойствами образцов, изготовленных на базе цементов с разным содержанием SO_3 и пропаренных при $98^{\circ}C$, и расширением при последующем твердении в воде.

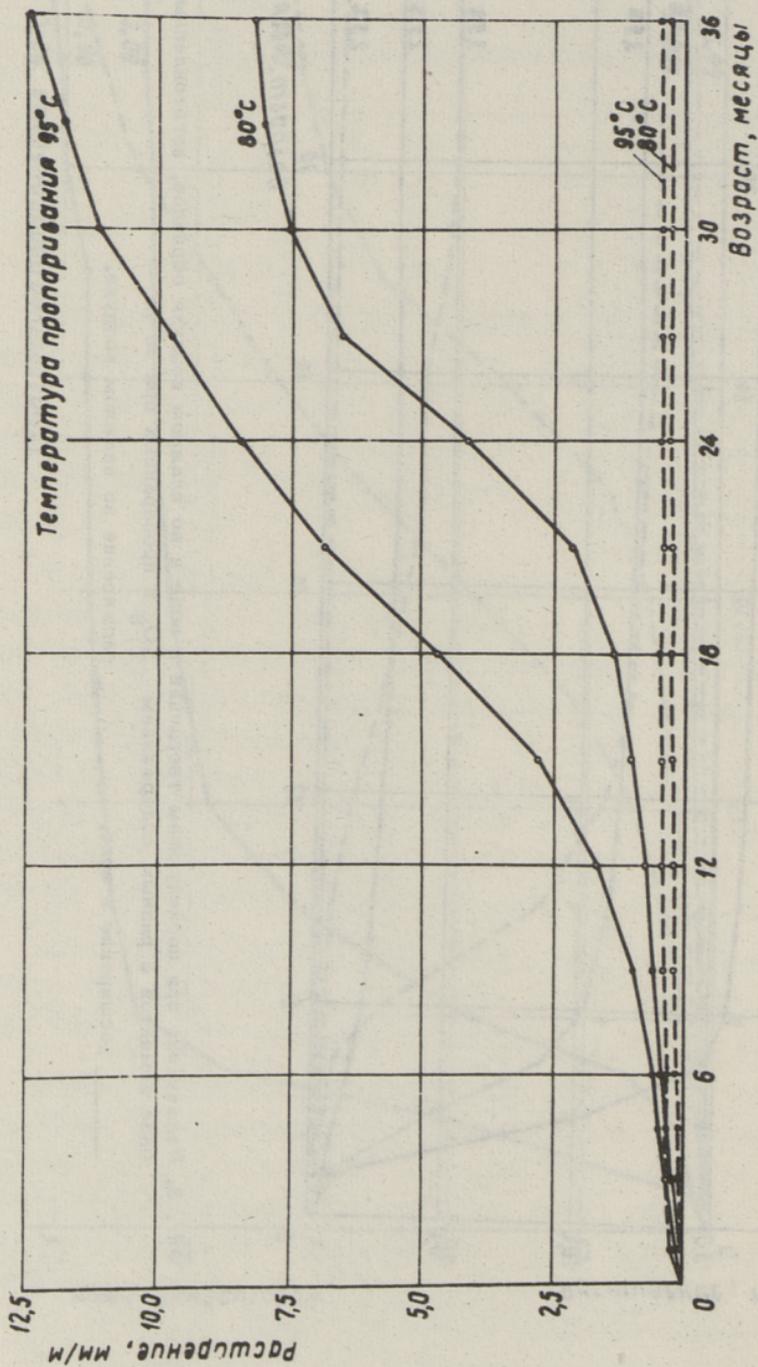
— расширение, - - - динамический модуль упругости.



Фиг. 2. Расширение при последующем твердении в воде образцов, пропаренных при различных температурах. — содержание SO₃ в клинкере 2,4 %, — — — содержание SO₃ в клинкере 0,93 %.



Фиг. 3. Расширение при последующем твердении в воде и во влажном воздухе образцов, изготовленных на базе цементов с разным содержанием SO₃ и пропаренных при 95° С.
 — расширение в воде, - - - - - расширение во влажном воздухе.



Фиг. 4. Расширение при последующем твердении в воде пропаренных образцов, изготовленных на базе цементов с различными содержаниями SO_3 и щелочей.

— содержание SO_3 в цементе 3 % щелочей 0,32 %, - - - - - содержание SO_3 в цементе 1,5 %, щелочей 1,03 %.

ние температуры твердения до 60°C оказывает сравнительно небольшое влияние на расширение цементов с одинаковым содержанием SO_3 - за три года оно даже не достигает предела в 1 мм/м . Однако расширение растворов, твердевших при 80 и 95°C , уже существенно увеличивается (фиг. 2). Увеличение расширения растворов, обусловленное повышением температуры изотермического подогрева не одинаково для всех цементов - оно значительно возрастает при использовании цементов с большим содержанием SO_3 . Так, расширение образцов на цементах с содержанием SO_3 $2,5\%$ и ниже при увеличении температуры твердения до 80°C в возрасте трех лет не превышает 1 мм/м , а при содержании SO_3 $3,5\%$ расширение уже достигает $8,64\text{ мм/м}$. При содержании SO_3 $4,5\%$ расширение еще большее - $14,38\text{ мм/м}$. При увеличении температуры твердения до 95°C даже содержание SO_3 $2,5\%$ уже опасно, так как за три года оно обуславливает расширение $2,83\text{ мм/м}$ (табл. I).

Картина влияния условий последующего твердения растворов на цементах с разным содержанием SO_3 , твердевших при пропаривании, показана на фиг. 3. Расширение растворов при последующем твердении в воде всегда существенно больше, чем во влажном воздухе. Однако и при твердении во влажном воздухе расширение растворов сравнительно велико и у растворов на цементах с содержанием SO_3 $3,5\%$ даже после пропаривания при 80°C находится в опасных пределах. Причем расширение растворов во влажном воздухе в сравнении с последующим твердением в водной среде, происходит с некоторой задержкой (3 - 4 месяца).

При наружном осмотре образцов выяснилось, что в качестве опасного предела линейного расширения раствора при продолжительном твердении после пропаривания в воде можно принять величину расширения 2 мм/м . Это обусловлено тем, что при расширении более 2 мм/м на образцах обнаруживались трещины и наблюдалась потеря прочности. При последующем твердении растворов во влажном воздухе образование трещин на образцах и потеря прочности наблюдались в том случае, если линейное расширение превышало 1 мм/м .

Выяснение причин чрезмерного расширения растворов на цементах с различным содержанием SO_3 , твердевших при пропаривании - это достаточно сложная задача. И хотя на основа-

нии представленного материала очевидна доминирующая роль SO_3 , нельзя не учитывать присутствие в цементе Na_2O и K_2O и обусловленную ими возможность щелочной коррозии. В то время как крупнокристаллический α -кварц, из которого состоит используемый в качестве заполнителя вольский песок, не является опасным с точки зрения щелочной коррозии при нормальных температурах, при тепловлажностной обработке образцов положение может несколько измениться. По данным Р. Карлсона [1] при температуре $\sim 43^\circ C$ уже отмечается слабая реакционная способность крупнокристаллического α -кварца. При температуре же $\sim 65^\circ C$, по данным того же автора, крупнокристаллический α -кварц при использовании многощелочных цементов ведет себя как реакционноспособный материал [1]. И хотя В. Лерч указывает, что полученные при температурах выше $54^\circ C$ результаты недостаточно достоверны [2], по нашему мнению для пропариваемых растворов и бетонов они все же заслуживают внимания.

В ходе многостороннего анализа результатов опытов, однако, выяснилось, что в настоящем случае возможность щелочной коррозии, обусловленной взаимодействием щелочей цемента с заполнителем исключается. В большинстве цементов с содержанием SO_3 1,5–4,5 % содержание щелочей в пересчете на Na_2O не превышало 1,03 % и при твердении во влажном воздухе в чрезмерно расширившихся и растрескавшихся образцах отсутствовали характерные для щелочной коррозии реакционные продукты в виде полупрозрачного липкого геля. Кроме того, в данном случае расширение при последующем твердении в водной среде было значительно большим, чем на влажном воздухе. При щелочной же коррозии расширение во влажном воздухе обычно в несколько раз превышает расширение того же раствора в воде. Кроме того расширяющая сила насыщенного водой геля мала и существенной опасности не представляет [3].

Учитывая вышеуказанное можно заключить, что величина расширения пропаренных растворов явно зависит от количества сульфата кальция в цементе. При большом содержании гипса ($SO_3 \geq 2,5\%$) в цементе интенсивное расширение растворов и бетонов происходит даже тогда, когда содержание щелочей практически находится ниже опасного предела. В то же время при малом содержании сульфата ($SO_3 < 2,5\%$) опасное рас-

ширение не происходит даже в том случае, когда содержание R_2O с точки зрения щелочной коррозии достигает опасных значений ($R_2O \geq 1,0\%$) (фиг. 1 и 4). Интенсивность коррозии и ее опасные последствия можно значительно уменьшить повышением содержания SO_3 в цементе и снижением температуры твердения.

Т а б л и ц а 1

Изменение линейного расширения и динамического модуля упругости раствора при последующем твердении в воде при $20^\circ C$ за три года в зависимости от содержания SO_3 в цементе и температуры твердения раствора

Содержание SO_3 в цементе, %	Температура твердения раствора, $^\circ C$			
	20	60	80	95
	линейное расширение, мм/м			
	Динамический модуль упругости, $кГ/см^2 \cdot 10^{-5}$ после дальнейшего твердения растворов в воде при $20^\circ C$ в течение 3 лет			
1,5	<u>0,56</u>	<u>0,39</u>	<u>0,25</u>	<u>0,48</u>
	3,94	3,86	3,79	3,71
2,5	<u>0,45</u>	<u>0,46</u>	<u>0,62</u>	<u>2,83</u>
	4,08	3,92	3,77	3,50
3,5	<u>0,48</u>	<u>0,48</u>	<u>8,64</u>	<u>11,93</u>
	4,11	3,98	3,59	2,90
4,5	<u>0,60</u>	<u>0,83</u>	<u>14,38</u>	<u>16,33</u>
	4,22	4,06	3,25	2,76

В ы в о д ы

1. Опасное расширение (> 2 мм/м) и растрескивание пропаренных портландцементных изделий при последующем твердении в нормальных условиях не объясняется взаимодействием щелочей цемента с содержанием α -кварц заполнителем. Указанное расширение находится в явной зависимости до дозировки гипса в цементе и поэтому называется внутренней коррозией портландцементных бетонов.

2. Расширение увеличивается с увеличением содержания SO_3 в цементе и с повышением температуры твердения и влажности среды последующего твердения. Если послепропарочное твердение происходило в водной среде, то температура пропаривания при общем содержании SO_3 в цементе $\leq 1,5\%$ может доходить до $95^\circ C$, при общем же содержании SO_3 в цементе $\leq 2,5\%$ температура обработки не должна превышать $80^\circ C$.

В случае, если содержание SO_3 в цементе выше $2,5\%$, температура твердения должна быть уже ниже $80^\circ C$.

Л и т е р а т у р а

1. R.W. C a r l s o n. Accelerated Tests of Concrete Expansion Due to Alkali-Aggregate Reaction. Journal of the American Concrete Institute, 1944. Proc. Vol. 40, No.3, pp. 205-212.

2. W. L e r c h. Studies of Some Methods of Avoiding the Expansion and Pattern Cracking Associated with the Alkali-Aggregate Reaction. American Society for Testing Materials, 1949, Special Technical Publication No. 99, pp.153-177.

3. K.A. O j a s t e. Põlevkivituhk-portlandtsementtoodete püsivusest mitmesuguse reaktsioonivõimelisusega täitematerjalide kasutamisel. Tallinna Polütehniline Instituut, dissertatsioon, 1968.

A.Hain, V.Kikas, K.Ojaste, I.Laul

On Change of Volume During the Storage After Steam-Curing

Summary

The detrimental processes of steam-cured mortars in the course of subsequent hardening proceed with maximum intensity in water-medium.

In the dry medium corrosion practically does not occur. These destructive processes cannot be looked at as reactions between the alkalies of cement and the aggregates consisting of quartz, but combine with the SO_3 containing in cement, and become dangerous, when its content exceeds $2,5$ per cent and the temperature of steam-curing $80^\circ C$.

УДК 666.942:620.019.3

В.Х. Кикас, А.А. Хайн,
К.А. Оясте, Э.Ю. Пиксарв

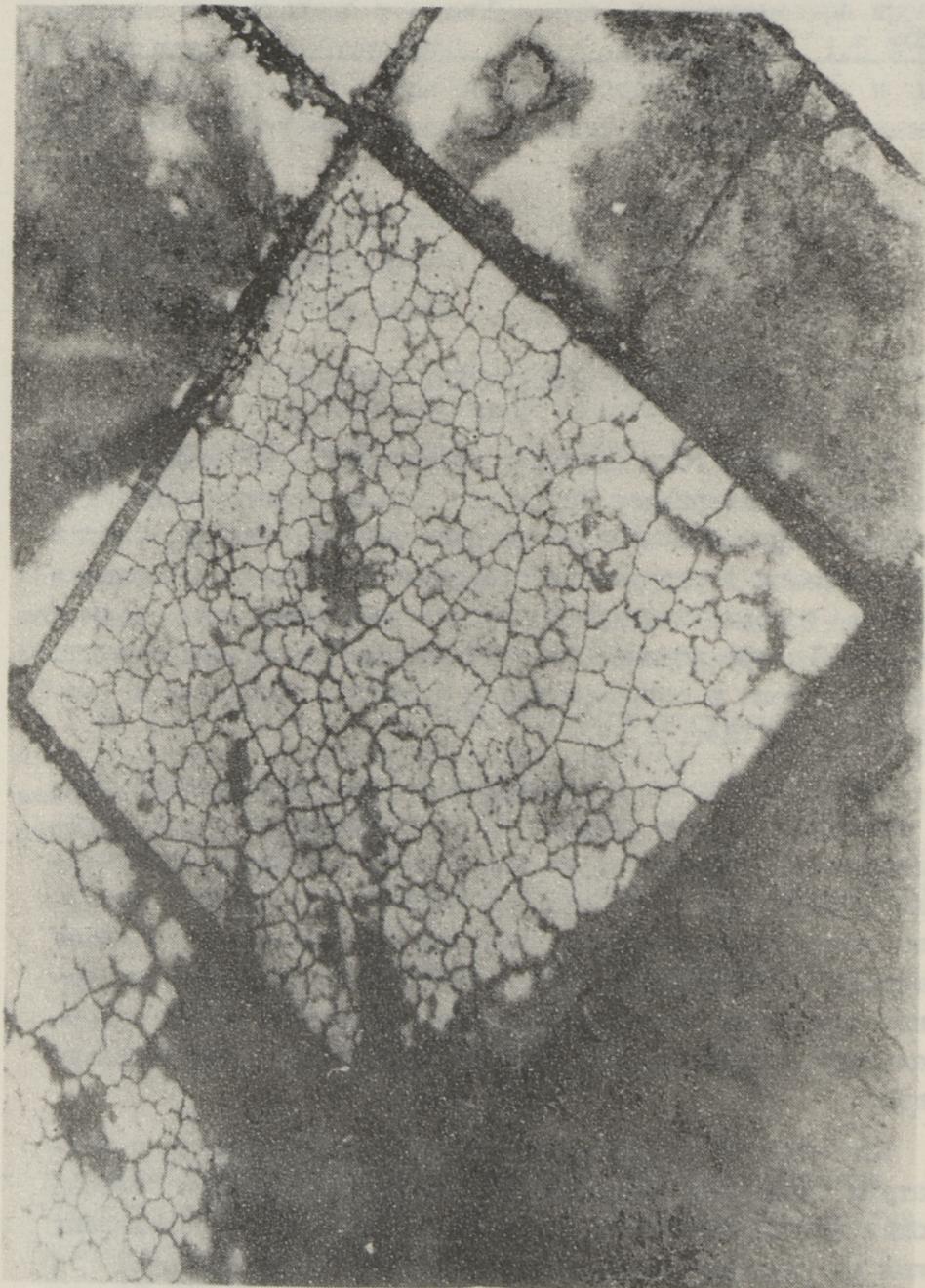
О СТОЙКОСТИ ПРОПАРЕННЫХ БЕТОНОВ

В последние годы внимание строителей и исследователей строительных материалов привлекли случаи растрескивания и быстрого разрушения изделий из пропаренных бетонов. Случаи растрескивания и разрушения наблюдались в таких бетонных изделиях, которые эксплуатировались во влажных и водных условиях. Растрескивание изделий вызывается чрезмерным расширением бетона и сопровождается падением прочности и погодостойкости (фиг. 1).

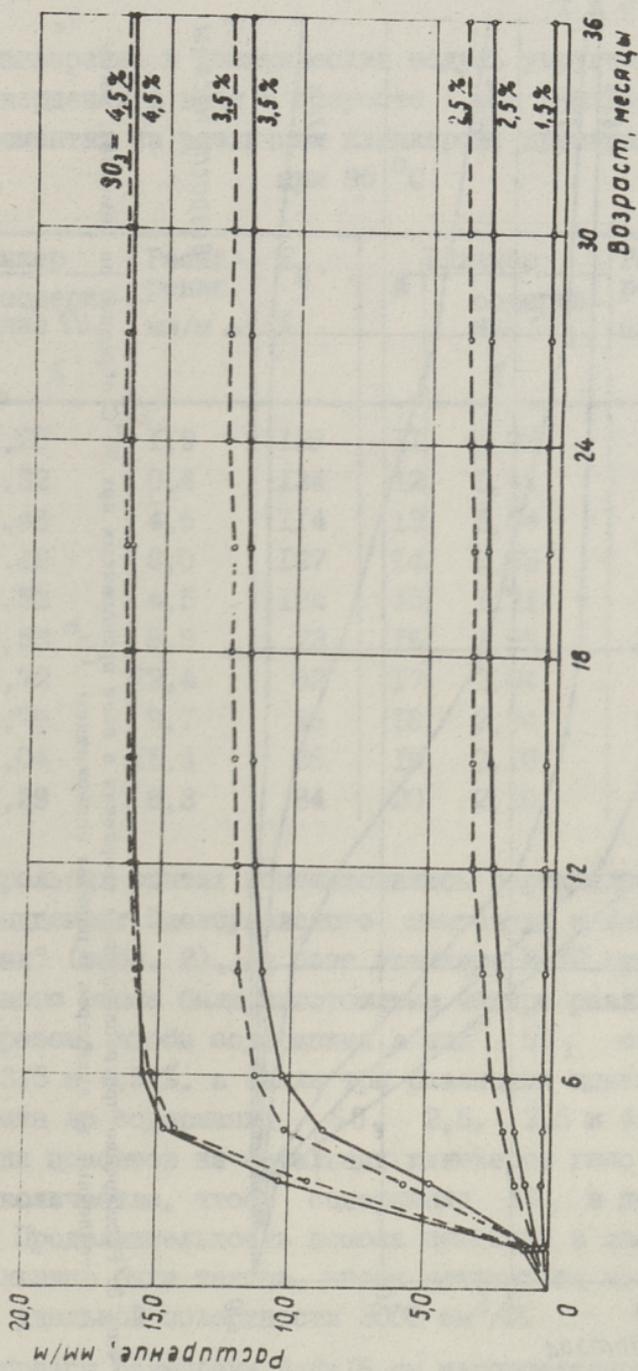
Оценка стойкости пропаренных бетонов осложняется тем, что изменения объема изделий не проявляются ни после тепловлажностной обработки, ни после непродолжительного твердения в воде. Так у образцов в возрасте 28 суток совершенно отсутствуют типичные признаки разрушения, а линейное расширение не превышает 1 мм/м. Изменения объема, обусловленные коррозией бетона, со всеми вытекающими из нее отрицательными последствиями, интенсифицируются значительно позднее.

Хотя влияние содержания SO_2 в цементе, среды и температуры твердения образцов на протекание коррозии бетона в общих чертах известно, до сих пор еще нет достоверных данных по кинетике изменения объема при такой коррозии и по влияющим на нее факторам. В связи с этим в данной статье основное внимание обращено на некоторые частные вопросы указанной проблемы.

Для решения поставленной задачи использовались 20 клинкеров, отобранных из продукции цементного завода "Туна-



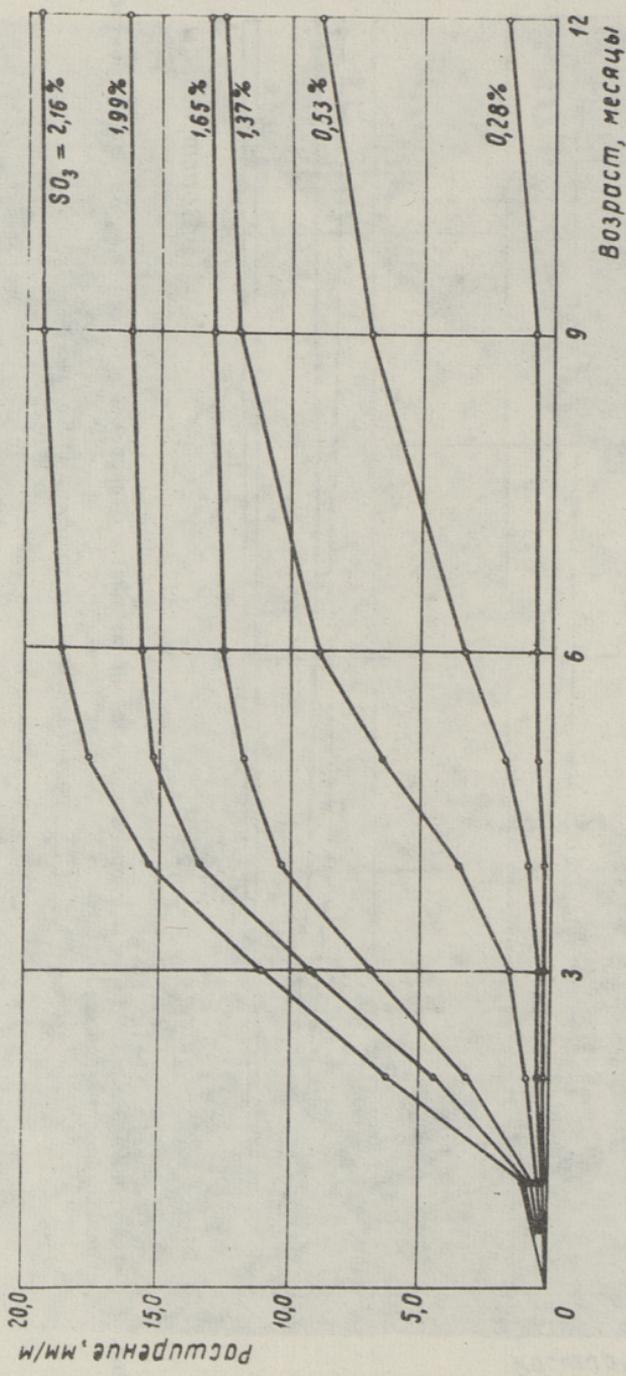
Фиг. 1. Разрушение тротуарной плиты после трехлетней эксплуатации на дворе.



Фиг. 2. Расширение при последующем твердении в воде пропаренных образцов, изготовленных на базе цементов с разным содержанием SO_3 .

— портландцемент с природным гипсом,

- - - портландцемент с ангидритом.



Фиг. 3. Расширение при последующем твердении в воде пропаренных при 95°С образцов на цеменгах, изготовленных из клинкеров с разным содержанием SO₃.

не Кунда". Содержание в них SO_3 составляло 0,28-2,25 %, в среднем 1,23 % (табл. I).

Т а б л и ц а I

Расширение и динамический модуль упругости при твердении в воде в возрасте I год растворов на цементах из различных клинкеров, пропаренных при 95 °C

№	Клинкер		Е _д , %	№	Клинкер		Е _д , %
	содержание SO_3 , %	Расширение, мм/м			содержание SO_3 , %	Расширение, мм/м	
I	0,28	I,9	I28	II	I,37	I2,5	70
2	0,32	0,4	I34	I2	I,4I	I8,0	70
3	0,48	4,6	II4	I3	I,54	I7,3	72
4	0,49	6,0	I27	I4	I,65	I3,1	83
5	0,52	4,5	I24	I5	I,7I	I6,6	82
6	0,53	8,9	73	I6	I,99	I6,1	78
7	0,72	I2,4	82	I7	2,04	I6,7	78
8	0,79	9,1	96	I8	2,04	II,6	88
9	I,04	I5,4	86	I9	2,16	I9,5	53
10	I,29	8,3	84	20	2,25	I6,1	75

В контрольных опытах использовались портландцемент и шлакопортландцемент Здолбуновского цемзавода и заводов "Тигант" и "Спартак" (табл. 2). На базе клинкера № 10 путем добавления природного гипса были изготовлены четыре различных цемента таким образом, чтобы содержание в них SO_3 составило 1,5, 2,5, 3,5 и 4,5 %, а также три различных цемента с добавкой ангидрита до содержания SO_3 2,5, 3,5 и 4,5 %. При изготовлении цементов из остальных клинкеров гипс добавлялся в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе достигло 3,5 %. Продолжительность помола цементов в лабораторной шаровой мельнице была такова, чтобы клинкерная часть цемента достигла удельной поверхности 3000 см²/г.

Образцы размерами 4x4x16 см изготовлялись в соответствии с ГОСТ 310-60. Растворы твердели при пропаривании при 60, 80 и 95 °C. Последующее твердение протекало в воде при 20 °C. Для получения сравнительных данных в опытах параллельно теп-

Т а б л и ц а 2

Линейное расширение и динамический модуль упругости при изгибе растворов, твердеющих при пропаривании при 80 °С, а затем в воде при 20 °С

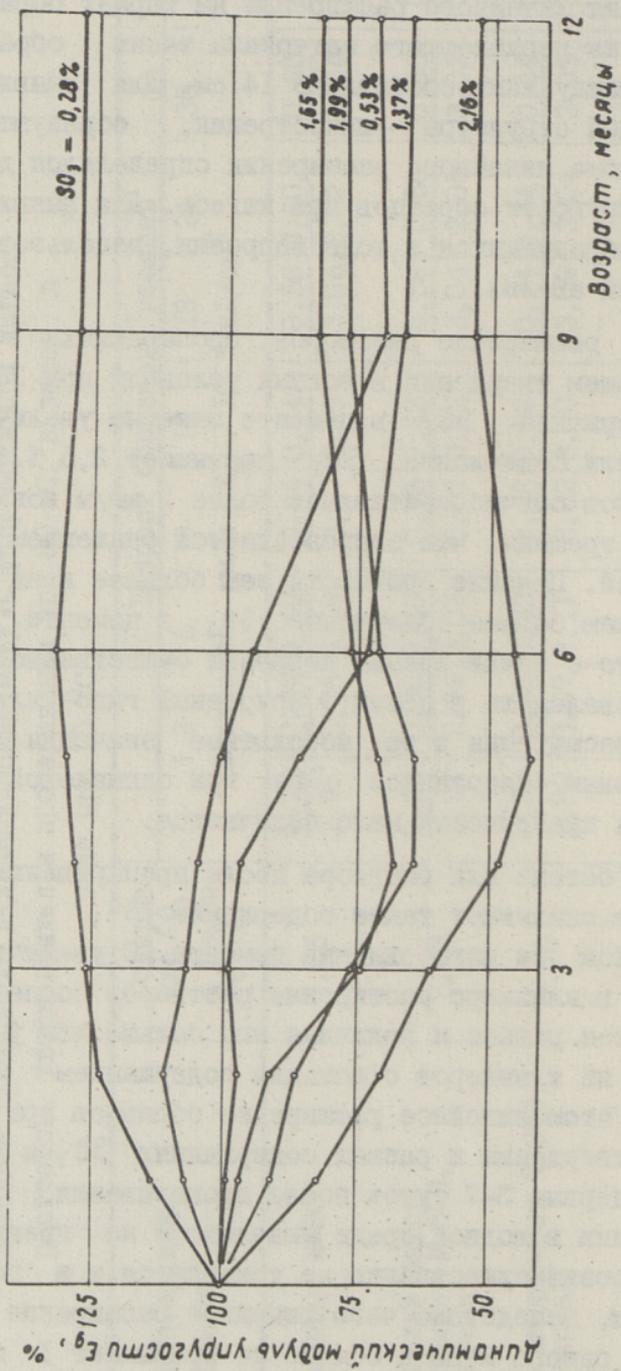
Характеристика цемента	Содержание SO ₃ в цементе, %	Возраст образцов, месяцев																	
		1	3	6	9	12	18	24	30	36	Расширение, мм/м / E _ц · 10 ⁻⁵ кг/см ²								
Портландцемент М-500	1,85	0,20	0,32	0,40	0,44	0,44	0,56	0,60	0,60	0,64	2,95	3,06	3,08	3,07	3,09	3,05	3,02	3,04	3,05
		0,28	0,36	0,40	0,48	0,48	0,56	0,56	0,60	0,60	2,94	2,94	3,02	3,00	3,02	3,04	3,05	3,02	3,04
Здлобуновский завод Портландцемент М-500, Завод "Гигант"	2,43	0,20	0,28	0,32	0,36	0,36	0,44	0,44	0,44	0,44	2,82	3,07	3,11	3,02	3,10	3,06	3,04	3,09	3,06
		0,20	0,32	0,36	0,40	0,40	0,48	0,48	0,48	0,48	2,97	3,07	3,04	3,01	3,08	3,04	3,02	3,07	3,01
Шлакопортландцемент М-300, Завод "Спартак"	2,16	0,20	0,32	0,36	0,40	0,40	0,48	0,48	0,48	0,48	2,82	3,07	3,11	3,02	3,10	3,06	3,04	3,09	3,06
		0,20	0,32	0,36	0,40	0,40	0,48	0,48	0,48	0,48	2,97	3,07	3,04	3,01	3,08	3,04	3,02	3,07	3,01
Шлакопортландцемент М-500, Завод "Гигант"	2,81	0,20	0,32	0,36	0,40	0,40	0,48	0,48	0,48	0,48	2,82	3,07	3,11	3,02	3,10	3,06	3,04	3,09	3,06
		0,20	0,32	0,36	0,40	0,40	0,48	0,48	0,48	0,48	2,97	3,07	3,04	3,01	3,08	3,04	3,02	3,07	3,01

ловлажностной обработке использовалось и твердение растворов в нормальных условиях при 20 °С.

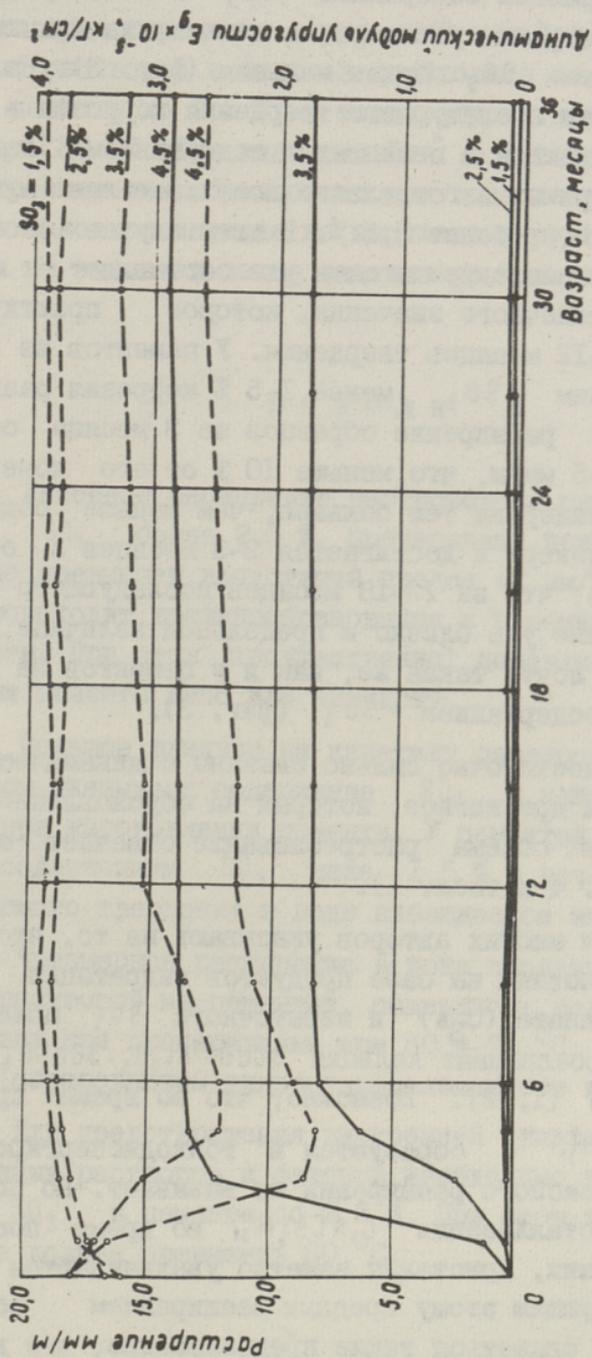
Для определения линейного расширения на торцах образцов помещались реперы из нержавеющей стали таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 14 см. Для выявления нарушений внутренней структуры — микротрещин, образующихся при расширении, кроме линейного расширения определялся динамический модуль упругости образцов при изгибе. Для выявления новообразований, образующихся в ходе коррозии, использовался рентгенографический анализ.

Как известно, расширение растворов, пропаренных при 95 °С при последующем твердении в водных условиях при 20 °С с увеличением содержания SO_3 в цементе заметно увеличивается (фиг. 2). Если содержание SO_3 превышает 2,5 %, то расширение растворов обычно составляет более 2 мм/м и на образцах появляются трещины, что сопровождается снижением прочностных показателей. Падение прочности тем большее и начинается тем раньше, чем больше содержание SO_3 в цементе. При этом оказалось, что с точки зрения коррозии существенной разницы нет, использовался ли в цементе природный гипс или ангидрит. Характер расширения и ее абсолютные значения для цементов с одинаковым содержанием SO_3 при одинаковой температуре твердения практически мало отличаются.

На стойкость бетона или раствора после пропаривания существенное влияние оказывает также содержание SO_3 в клинкере, использованном при изготовлении цемента. С увеличением содержания SO_3 в клинкере расширение растворов после пропаривания начинается раньше и величина его больше, чем у растворов на цементах из клинкеров с меньшим содержанием SO_3 (фиг. 3). Но при этом линейное расширение образцов при любых температурах твердения и разных содержаниях SO_3 в клинкере и цементе в первые 3–7 суток после пропаривания при дальнейшем твердении в водной среде невелико и не превышает 0,2–0,3 мм/м. Коррозия существенно не ускоряется и в последующие 20–25 суток, вследствие чего линейное расширение образцов в возрасте одного месяца обычно не превышает 1 мм/м. При этом расширение растворов на цементах с большим содержанием SO_3 уже немного большее, чем у других цементов (фиг. 2 и 5). При сравнении линейного расширения растворов за ука-



Фиг. 4. Изменение динамического модуля упругости при последующем твердении в воде пропаренных при 95°C образцов на цементях, изготовленных из клинкеров с разным содержанием SO₃.



Фиг. 5. Зависимость между прочностными свойствами образцов, изготовленных на базе цементов с разным содержанием SO_2 и пропаренных при $80^{\circ}C$, и расширением при последующем твердении в воде

занный промежуток времени на цементах с одинаковым содержанием SO_3 при разном содержании SO_3 в клинкере, выясняется, что расширение раствора на цементе из клинкера с меньшим содержанием SO_3 будет меньшим (фиг. 3). На второй и третий месяц последующего твердения коррозии в первую очередь усиливается в цементах с содержанием SO_3 более 2,5 %, если при их изготовлении использовался клинкер с содержанием SO_3 более 1,5 %. В этом случае расширение образцов в возрасте три месяца уже составляет более половины от его конечного значения, которое практически достигается за 9–12 месяцев твердения. У цементов из клинкеров с содержанием SO_3 менее 1,5 % коррозия развивается с задержкой: расширение образцов за 3 месяца обычно составляет 0,5–1,5 мм/м, что меньше 10 % от его конечного значения. Время задержки тем больше, чем меньше содержание SO_3 в клинкере и достигается 2–3 месяцев и более. Причем характерно, что за 12–18 месяцев последующего твердения их расширение уже близко к предельной величине, которая тем не менее почти такая же, как и у цементов на клинкерах с большим содержанием SO_3 (фиг. 3).

Расширение достаточно сильно связано с динамическим модулем упругости при изгибе, который на обусловленное чрезмерным изменением объема растрескивание отвечает снижением модуля (фиг. 4 и табл. I).

Исследования многих авторов указывают на то, что в соответствующих условиях на базе продуктов гидратации трехкальциевого алюмината (C_3A) и избыточного SO_3 может образоваться сульфоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_3 \cdot 31H_2O$ $C_3ACs_3H_{31}$ [1, 2]. Возможно, что во время пропаривания $C_3ACs_3H_{31}$ образуется в тонкодиспергированном виде и поэтому опасного расширения не вызывает. Но потом, в процессе перекристаллизации $C_3ACs_3H_{31}$ во время слепопарочного твердения, кристаллы заметно увеличиваются в размерах с сопутствующим этому вредным расширением образца. Правильным может оказаться также предположение, что вначале образуется безопасный тонкокристаллический C_3ACsH_{12} , переходящий впоследствии в опасное соединение — $C_3ACs_3H_{31}$. Об образовании гидросульфоалюминатов кальция при последующем твердении пропаренных растворов свидетельствуют резуль-

таты рентгенографического изучения продуктов гидратации цементов.

Для предотвращения внутренней сульфатной коррозии пропаренных растворов и бетонов необходимо снизить содержание SO_3 в цементе до 2,5 %, а температура твердения не должна превышать 80 °С. Как видно из фиг. 5 и табл. 2, в этих условиях расширение образцов за три года не превышает даже 1 мм/м. Такое расширение не нарушает структуры цементного камня и не вызывает также падения прочности.

В ы в о д ы

1. Линейное расширение растворов на цементах с содержанием SO_3 более 2,5 %, пропаренных при 80 и 95 °С, значительно превышает допустимый предел (2 мм/м), вследствие чего происходит трещинообразование и чрезмерное снижение прочности. При этом несущественно, добавлялся ли при изготовлении цемента гипс или ангидрит.

2. Большое влияние на кинетику расширения и прочность растворов оказывает содержание SO_3 в клинкере, использованном при изготовлении цемента. У цементов на основе клинкера с содержанием SO_3 ниже 1,5 % в течение 3–6 месяцев последующего твердения в воде наблюдается задержка коррозии.

3. Чрезмерное расширение в ходе последующего твердения в воде растворов на цементах, содержащих более 2,5 % SO_3 , твердевших при пропаривании при 80 и 95 °С, вероятно обусловлено образованием гидросульфаломинов кальция.

4. Для предотвращения внутренней сульфатной коррозии пропаренных растворов и бетонов необходимо уменьшить содержание SO_3 в цементе до 2,5 %. При этом температура твердения не должна превышать 80 °С.

Л и т е р а т у р а

1. Ф.М. Ли. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, М., 1961.

2. В.М. Москвин. Коррозия бетона. Госстройиздат, М., 1952.

V.Kikas, A.Hain, K.Ojaste, E.Piksary

A Durability of Steam-Cured Concrete

Summary

The excessive swelling of steam-cured concrete products accompanied by cracking and loss of strength because of the formation of calcium hydro-sulphoaluminates is conditional upon the content of SO_3 of the cement as well as clinker, used for its preparation.

For preventing the corrosion it is necessary to reduce the SO_3 content of the cement to 2,5 per cent, at the same time not allowing to rise the temperature of the treatment above $80^{\circ}C$.

УДК 666.942:620.019.3

К.А. Оясте, В.Х. Кикас,
А.А. Хайн, И.А. Лаул

О ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА КОРРОЗИЮ ПРОПАРЕННОГО БЕТОНА

При оценке долговечности пропаренных при температурах ≥ 80 °С бетонов важным фактором является внутренняя сульфатная коррозия, происходящая при последующем твердении изделий на цементах, содержащих SO_3 более 2,5 %. Внутренняя сульфатная коррозия приводит к чрезмерному расширению бетона и обусловленному им существенному снижению прочности.

Влияние содержания SO_3 в клинкере и цементе и температуры пропаривания на развитие коррозии уже рассматривалось в предыдущих исследованиях. Однако еще требует объяснений роль плотности бетона и температуры среды, в которой происходит последующее твердение. Мало имеется данных также о влиянии на коррозию смены водной среды, окружающей пропаренные изделия. Результаты, полученные при изучении этих достаточно актуальных проблем и описываются в настоящей статье.

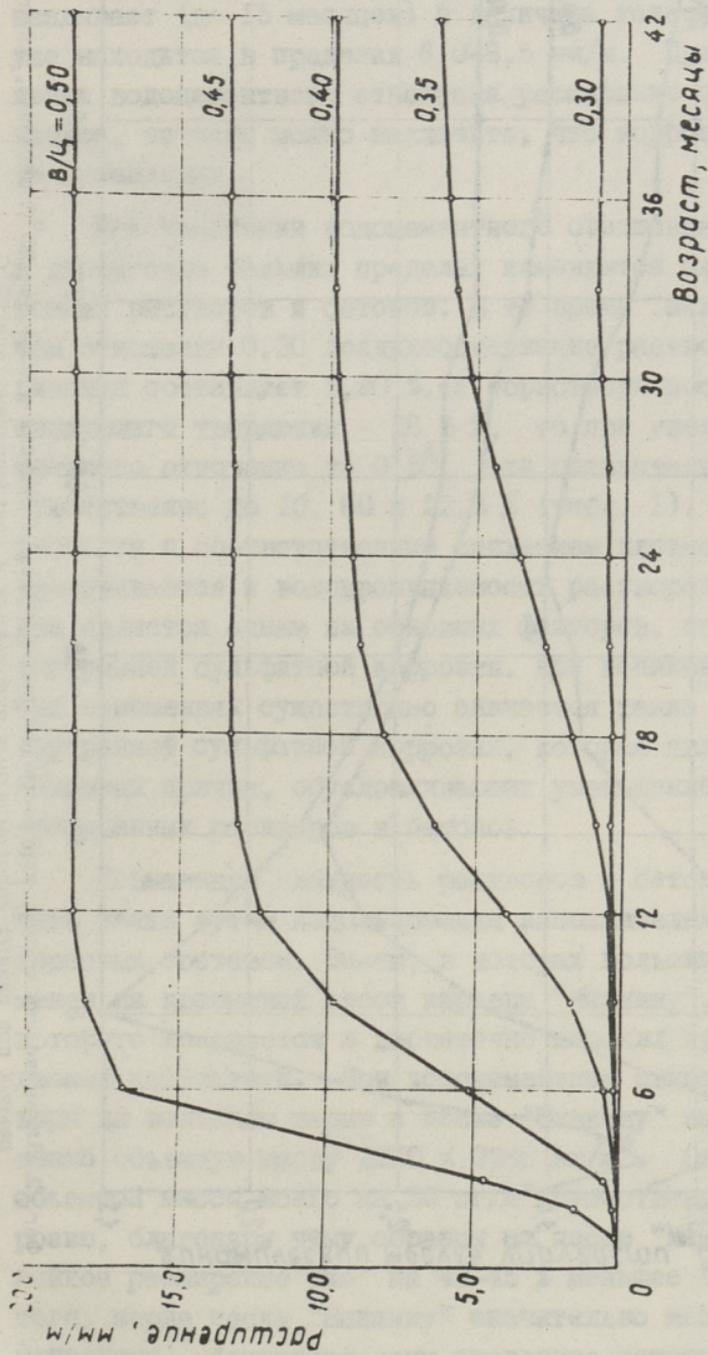
В исследованиях использовался клинкер цементного завода "Пунане Кунда" с содержанием SO_3 1,29 %. Минералогический состав клинкера следующий: C_3S - 66,5 %, C_2S - 7,9 %, C_3A - 9,8 %, C_4AF - 13,6 %, $CaO_{\text{об}}$ - 1,1 %, $MgO_{\text{об}}$ - 1,2 %. Из этого клинкера был изготовлен портландцемент с содержанием SO_3 3,5 % путем добавки природного гипса. Цемент размалывался в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 3000 $см^2/г$.

Образцы размерами 4x4x16 см изготавливались в соответствии с ГОСТ 310-60. Соотношение цемента и заполнителя (воль-

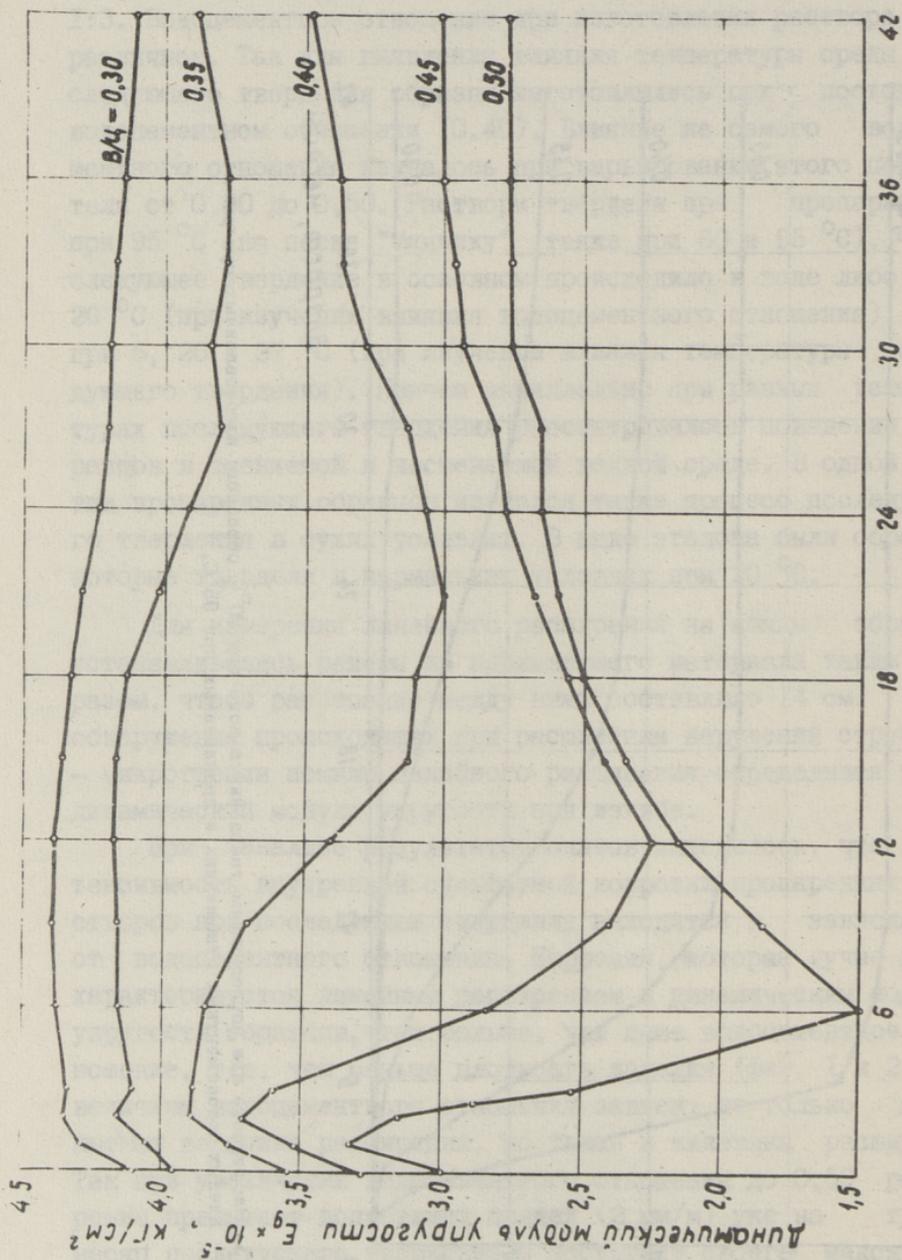
ского песка или песка "Мяннику") в растворе составляло 1:3. Водоцементное отношение при изготовлении раствора было различное. Так для выявления влияния температуры среды последующего твердения образцы изготавливались при постоянном водоцементном отношении (0,40). Влияние же самого водоцементного отношения изучалось при варьировании этого показателя от 0,30 до 0,50. Растворы твердели при пропаривании при 95 °С (на песке "Мяннику" также при 60 и 95 °С). Последующее твердение в основном происходило в воде либо при 20 °С (при изучении влияния водоцементного отношения), либо при 5, 20 и 37 °С (при изучении влияния температуры последующего твердения). Причем параллельно при разных температурах последующего твердения рассматривалось поведение образцов в сменяемой и несменяемой водной среде. В одной партии пропаренных образцов изучался также процесс последующего твердения в сухих условиях. В виде эталона были образцы, которые твердели в нормальных условиях при 20 °С.

Для измерения линейного расширения на концы образцов устанавливались реперы из нержавеющей стали таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 14 см. Для обнаружения происходящих при расширении нарушений структуры — микротрещин помимо линейного расширения определялся также динамический модуль упругости при изгибе.

При анализе результатов опытов выяснилось, что интенсивность внутренней сульфатной коррозии пропаренных растворов при последующем твердении находится в зависимости от водоцементного отношения. Коррозия, которая лучше всего характеризуется линейным расширением и динамическим модулем упругости образцов, тем больше, чем выше водоцементное отношение, т.е. чем меньше плотность изделия (фиг. 1 и 2). От величины водоцементного отношения зависит не только абсолютная величина расширения, но также и кинетика расширения. Так при увеличении водоцементного отношения до 0,50 расширение превышает допустимый предел (2 мм/м) уже на третий месяц последующего твердения и достигает своего максимального значения, равного 18,5 мм/м, за 12 месяцев. При снижении водоцементного отношения до 0,40 начало расширения существенно отодвигается (допустимый предел расширения превышает лишь на десятый месяц последующего твердения), а максимальное значение расширения, которое уменьшается до



Фиг. 1. Расширение при последующем твердении в воде при 20°С образцов, изготовленных при различных водоцементных отношениях и пропаренных при 95°С.



Фиг. 2. Динамический модуль упругости при последующем твердении в воде при 20°С образцов, изготовленных при разных водоцементных отношениях и прикрепленных при 95°С.

10 мм/м, достигается лишь за два с половиной года. При водоцементном отношении 0,35 начало расширения еще более запаздывает (до 15 месяцев) и величина конечного расширения уже находится в пределах 6,0–6,5 мм/м. При дальнейшем снижении водоцементного отношения расширение продолжает уменьшаться, из чего можно заключить, что коррозии практически не происходит.

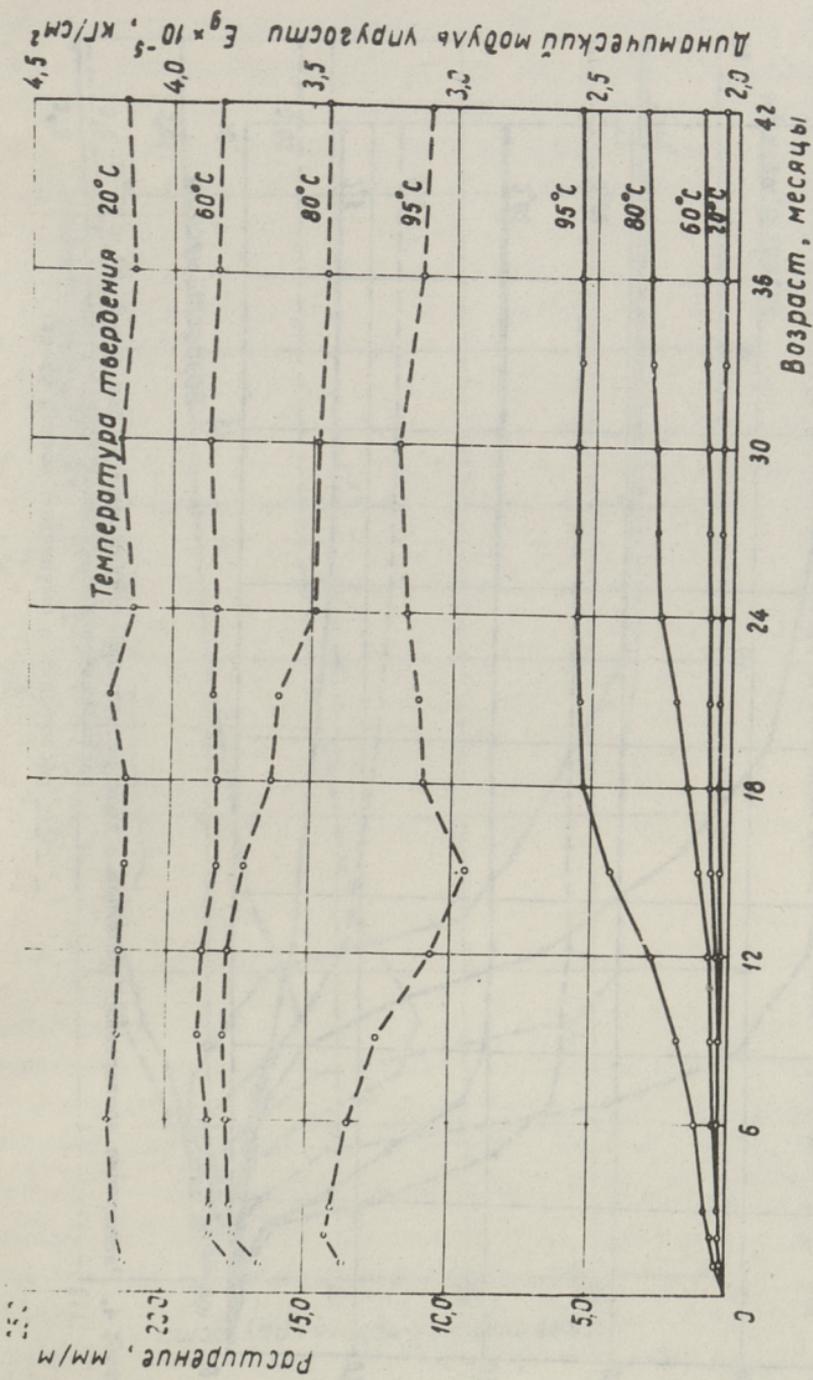
При изменении водоцементного отношения с 0,30 до 0,50 в достаточно больших пределах изменяется плотность пропаренных растворов и бетонов. В то время как при водоцементном отношении 0,30 воздухосодержание раствора после пропаривания составляет 5,90 %, а пористость после 28 суток последующего твердения – 16,1 %, то при увеличении водоцементного отношения до 0,50 эти показатели возрастают соответственно до 10,60 и 22,5 % (табл. I). С увеличением пористости и соответственным снижением плотности существенно увеличивается и водопроницаемость растворов и бетонов, которая является одним из основных факторов, способствующих внутренней сульфатной коррозии. При пониженных водоцементных отношениях существенно снижается также интенсивность внутренней сульфатной коррозии, которая является одной из основных причин, обуславливающих уменьшение долговечности пропаренных растворов и бетонов.

Повышенную плотность растворов и бетонов можно обеспечить также путем использования заполнителей с неоднородным зерновым составом. Опыты, в которых вольский песок был заменен на кварцевый песок карьера "Мяннику", зерновой состав которого изменяется в достаточно широких пределах, дали ожидаемые результаты. При водоцементном отношении 0,40 растворы на вольском песке и песке "Мяннику" имели соответственно объемную массу 2230 и 2260 кг/м³. Однако увеличение объемной массы всего на 30 кг/м³ существенно замедлило коррозию, благодаря чему образцы на песке "Мяннику" имели линейное расширение уже на 40–45 % меньшее (фиг. 3). Кроме того, зерна песка "Мяннику" значительно менее гладкие и окатанные, благодаря чему сцепление цементного камня с заполнителем значительно лучше, чем у вольского песка. Это в свою очередь препятствует расширению и в некоторой степени повышает прочность изделий.

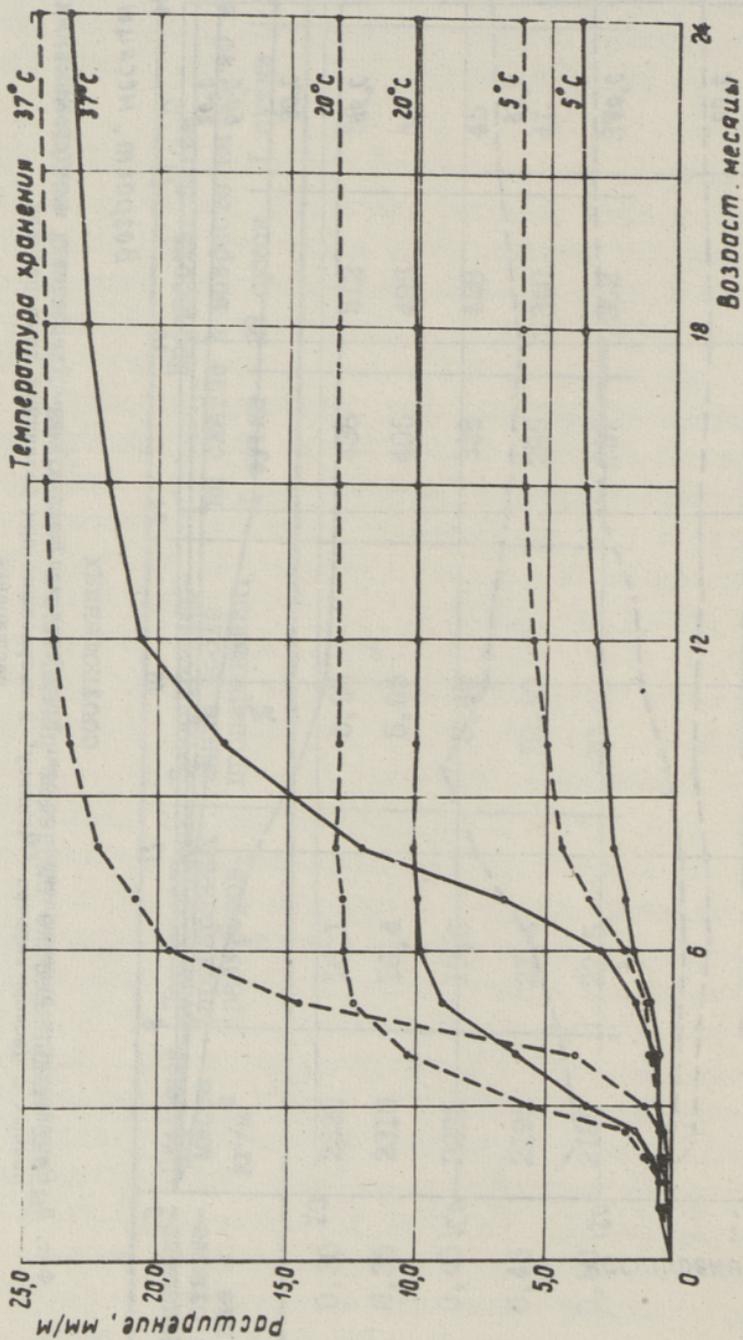
Т а б л и ц а I

Физико-механические свойства пропаренных растворов при разных водоцементных соотношениях

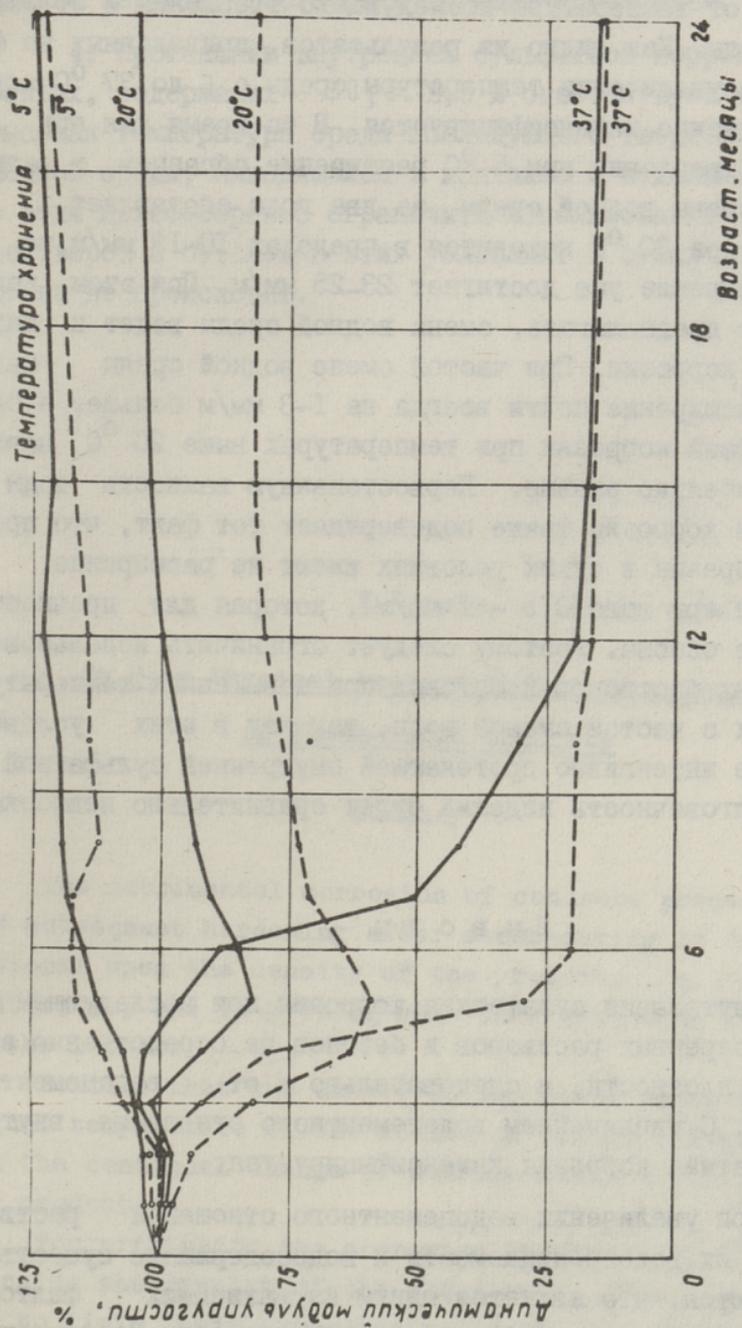
Водоцементное отношение	Объемная масса кг/м ³	Пористость пропаренных растворов, %	Воздухосодержание после пропаривания, %	Прочность, кг/см ²		
				на сжатие в возрасте 28 суток	на изгиб в возрасте 28 суток	на сжатие в возрасте 1 сутки
0,30	2320	16,1	5,90	436	512	56
0,35	2310	16,4	5,95	405	495	56
0,40	2235	19,6	8,45	338	428	45
0,45	2195	21,4	10,10	285	340	41
0,50	2180	22,5	10,60	237	302	37



Фиг. 3. Расширение и динамический модуль упругости при последующем твердении в воде образцов, изготовленных с песком карьера "Мянкину" и твердевших при различных температурах
 — расширение
 - - - динамический модуль упругости.



Фиг. 4. Расширение пропаренных образцов в ходе последующего твердения в воде при 5, 20 и 37°C
 — расширение в несменяемой водной среде
 - - - - расширение в сменяемой водной среде



Фиг. 5. Динамический модуль упругости пропаренных образцов в ходе последующего твердения в воде при 5, 20 и 37°C.

— динамический модуль упругости в несменяемой водной среде
 - - - динамический модуль упругости в сменяемой водной среде.

Внутренняя сульфатная коррозия растворов и бетонов при твердении после пропаривания помимо плотности изделий зависит также от температуры последующего твердения и от смены водной среды. Как видно из результатов, приведенных на фиг. 4 и 5, при увеличении температуры среды с 5 до 37 °С коррозия существенно интенсифицируется. В то время как при последующем твердении при 5 °С расширение образцов, в зависимости от смены водной среды, за два года составляет 4 - 6 мм/м, а при 20 °С находится в пределах 10-13 мм/м, то при 37 °С расширение уже достигает 23-25 мм/м. При этом, как и можно было предполагать, смена водной среды ведет к интенсификации коррозии. При частой смене водной среды максимальное расширение почти всегда на 1-3 мм/м больше, а самая активная фаза коррозии при температурах выше 20 °С начинается значительно раньше. Первостепенную важность воды в протекании коррозии также подтверждает тот факт, что пропаренные образцы в сухих условиях имеют не расширение, а усадку (за три года 0,5 - 1 мм/м), которая для прочностных свойств не опасна. Поэтому следует ограничить использование пропаренных растворов и бетонов при повышенных температурах и в средах с частой сменой воды, так как в этих условиях, вследствие интенсивно протекающей внутренней сульфатной коррозии, долговечность изделий будет сравнительно невысока.

В ы в о д ы

1. Внутренняя сульфатная коррозия при последующем твердении пропаренных растворов и бетонов непосредственно зависит от их плотности, а следовательно и от водоцементного отношения. С увеличением водоцементного отношения внутренняя сульфатная коррозия интенсифицируется.

2. При увеличении водоцементного отношения растворов и бетонов их водопроницаемость и водосодержание существенно увеличиваются, что является одним из важнейших факторов, способствующих внутренней сульфатной коррозии. Поэтому уменьшение водоцементного отношения существенно уменьшает опасность внутренней сульфатной коррозии и одновременно способствует улучшению прочностных свойств изделий.

3. При том же водоцементном отношении можно уменьшить опасность коррозии использованием заполнителей с неоднородным зерновым составом и хорошим сцеплением.

4. Протеканию внутренней сульфатной коррозии при цементах, содержащих $SO_3 > 2,5\%$, способствует также более высокая температура среды последующего твердения и смена водной среды, находящейся в контакте с изделиями. В связи с этим целесообразно ограничить использование пропаренных растворов и бетонов в этих условиях. В сухих условиях коррозии не происходит.

K. Ojaste, V. Kikas, A. Hain, I. Laul

On Some Physical Factors Influencing Corrosion
of Steam-Cured Concrete

Summary

The detrimental corrosion of concrete proceeding during the subsequent hardening after steam-curing is directly conditional upon the density of the product, i.e. the water-cement ratio, and is growing more intensive with the increase of the latter.

Besides that the danger of corrosion increases with higher temperature of the medium of the subsequent hardening and the continual change of storage-water in contact with the product.

For preventing the corrosion therefore it is necessary to raise the density of the steam-cured concrete products, and to limit their exploitation in the medium with temperatures higher than $20^{\circ}C$ as well as the frequent exchange of water.

С о д е р ж а н и е

	Стр.
1. Э.И. Уусталу, В.Х. Кикас. Оценка дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента	3
2. В.Х. Кикас, Э.И. Уусталу, Э.Ю. Пиксарв. Влияние неоднородности зернового состава цементов на прочность мелкозернистых бетонов.	15
3. Э.Ю. Пиксарв, В.Х. Кикас, Х.А. Ноорметс, Э.И. Уусталу. О помоле сланцезольного портландцемента.	25
4. Э.Ю. Пиксарв, В.Х. Кикас, Х.Я. Рейспере. Влияние тепловлажностной обработки на гидратацию сланцезольного цемента.	33
5. В.Х. Кикас, С.И. Грабко. Поведение этtringита при автоклавной обработке.	47
6. В.Х. Кикас, С.И. Грабко. Процессы твердения автоклавных вяжущих, содержащих сульфат кальция.	53
7. В.Х. Кикас, С.И. Грабко. Влияние добавки гипса на водостойкость автоклавных силикатных бетонов.	71
8. Г.И. Кийвет, В.Х. Кикас, Р.А. Раудсепп. О деформациях тяжелого бетона на сланцезольном портландцементе при пропаривании в зависимости от состава золы в цементе	81
9. И.А.Лаул, В.Х.Кикас, А.А. Хайн. Усадка цементного камня на портландцементах разного состава	91
10. И.А. Лаул, В.Х. Кикас, А.А. Хайн. Влияние водоцементного отношения и возраста цементного камня на усадку цементов с минеральными добавками.	99

- II. В.Х. Кикас, И.А. Лаул, А.А. Хайн. Изучение зависимости показателей усадки растворов на портландцементе и сланцезольном портландцементе от состава клинкера. I09
- I2. В.Х. Кикас, Э.И. Уусталу, И.А. Лаул. Влияние дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на влажностные деформации растворов. II5
- I3. Л.В. Раадо, В.Х. Кикас, Э.Ю. Пиксарв. Стойкость сланцезольного портландцемента в растворах щелочных хлоридов. I23
- I4. В.Х. Кикас, Л.В. Раадо, Э.Ю. Пиксарв. Стойкость сланцезольного портландцемента в растворах сульфата магния. I33
- I5. А.А. Хайн, В.Х. Кикас, К.А. Оясте, И.А. Лаул. Изменение объема цементного камня после тепловлажностной обработки. I45
- I6. В.Х. Кикас, А.А. Хайн, К.А. Оясте, Э.Ю. Пиксарв. О стойкости пропаренных бетонов. I55
- I7. К.А. Оясте, В.Х. Кикас, А.А. Хайн, И.А. Лаул. О физических факторах, влияющих на коррозию пропаренного бетона. I67



СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА У1. Таллинский политехнический институт. Редактор А.Хайн. Техн. редактор Г.Гришина. Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 6/У1 1972. Подписано к печати 25/Х11 1972. Бумага 60х90/16. Печ. л. 11,25 + прилож. 0,75. Учетно-изд. л. 9,0. Тираж 350. МВ-11320. Зак. №128. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Цена 90 коп.

Цена 90 коп.