

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БЕЗГИПСОВЫХ ЦЕМЕНТОВ

В.К. Козлова, А.В. Вольф, А.А. Лихошерстов, Е.В. Божок

*Разработаны составы безгипсового композиционного портландцемента повышенной сульфатостойкости.*

*Ключевые слова: безгипсовый цемент*

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных вопросов строительного материаловедения является обеспечение надежности эксплуатации и высокой долговечности бетонных изделий и конструкций, в том числе через разработку различных способов повышения коррозионной стойкости бетонов.

Цементный камень бетонных сооружений подвергается постоянному действию агрессивных факторов окружающей среды и разрушается значительно быстрее, чем природные горные породы. Наиболее сложным вопросом в изучении процессов коррозии является коррозия бетона в сульфатных средах. В естественных условиях редко встречается коррозия одного вида, по существу только углекислотная коррозия может быть таким примером. Все остальные виды химической коррозии неотделимы от углекислотной, в том числе и сульфатная коррозия. Поэтому сущность процессов, протекающих при сульфатной коррозии, необходимо рассматривать с учетом совместного действия агрессивных факторов.

Коррозионная стойкость бетонных и железобетонных конструкций может быть обеспечена повышением плотности бетона, снижением его водопроницаемости, введением в бетонную смесь модифицирующих добавок, способствующих уменьшению количества образующихся экспансивных фаз (этtringита и таумасита), а также применением сульфатостойких цемента.

На сегодняшний день на рынке строительных материалов России сформировался дефицит специальных видов цемента, в частности сульфатостойкого цемента, в связи с расширением строительства и реконструкции гидротехнических сооружений (ГЭС, опоры мостов и т.д.). Объем выпуска сульфатостойких цемента составляет незначительную долю от общего выпуска цемента и не удовлетворяет потребность строительства в цементах для сульфатостойких бетонов. На строительство объектов нефтегазового комплекса значительная часть тампонажных и сульфатостойких цемента доставляется из-за рубежа.

Технология получения сульфатостойкого портландцемента сводится к ограничению содержания в клинкере трехкальциевого алюмината (менее 5%) и трехкальциевого силиката (менее 50%), что способствует снижению образования экспансивных фаз (гипса и этtringита) в продуктах гидратации при действии сульфатной среды. Однако, уменьшение содержания структуроактивных фаз в клинкере, а также повышение количества активных минеральных добавок в составе сульфатостойких цемента приводят к снижению ранней и 28-суточной прочности цементного камня. По этой причине отечественные сульфатостойкие цементы, как правило, не отвечают требованиям международных стандартов (EN) по скорости набора ранней (2-х суточной) прочности, что также увеличивает сроки и снижает экономическую эффективность монолитного строительства зданий и сооружений.

Необходимо отметить, что минералогический состав сульфатостойких портландцементов, выпускаемых в России, незначительно отличается от минералогического состава рядовых портландцементов (содержание трехкальциевого алюмината на 3–4 %, трехкальциевого силиката – на 10–15 %). Такое изменение состава клинкерной части цемента способствует некоторому повышению сульфатостойкости бетонов, однако в ряде случаев имеет место разрушение бетонов. Кроме того, установлено, что сульфатной коррозии могут подвергаться даже бетоны, изготовленные на безалюминатных цементах, что связано с образованием в качестве экспансивной фазы минерала таумасита. [1]

Поэтому, весьма актуальной задачей для строительного материаловедения является разработка составов, технологии получения и физико-химических основ твердения композиционных цемента повышенной коррозионной стойкости. В качестве добавок, модифицирующих свойства цемента, предлагается использовать недорогое местное сырье.

Выполненное нами изучение устойчивости продуктов гидратации смешанных вяжущих веществ к действию углекислого газа

показало, что более активно вступают с ним во взаимодействие продукты гидратации, образовавшиеся в присутствии добавок гипса, хлористого кальция, нитрата кальция и других. Взаимодействие этих солей с продуктами гидратации клинкерных минералов приводит к образованию гидратных фаз, состав которых способен резко изменяться в присутствии углекислоты, что ведет к перестройке сложившейся структуры цементного камня. [2] Данные исследования позволили сделать вывод о необходимости получения безгипсовых цементов, обладающих повышенной коррозийной стойкостью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для того, чтобы получить цементный камень устойчивый к совмещенной сульфокarbonатной коррозии, уже на первых этапах гидратации цемента должны образоваться фазы, способные возникать в результате сульфатной и карбонатной агрессии. В этом случае может быть сведена к минимуму перестройка структуры цементного камня в сульфатной и углекислотной среде.

Рядом авторов установлено, что добавка молотого карбоната кальция к портландцементу и глиноземистому цементу повышает устойчивость цементного камня к карбонатной и сульфокarbonатной агрессии [3, 4]. Проведенные нами исследования показали возможность достижения большего эффекта при использовании минеральных добавок, содержащих карбонаты, и отказаться от использования гипса в качестве замедлителя схватывания.

В качестве исходного сырья при проведении испытаний использовались портландцементный клинкер Искитимского цементного завода, доломит Таензинского месторождения, известняк Искитимского месторождения.

Технология получения цемента заключается в следующем.

Доломит или известняк измельчали в лабораторной щековой дробилке до фракции 10–20 мм. Далее все компоненты цемента: портландцементный клинкер, доломит (или известняк) и гипс (или суперпластификатор С-3), в заданных соотношениях, подвергались совместному помолу в лабораторной шаровой мельнице до достижения удельной поверхности цемента 300–350 м<sup>2</sup>/кг и остатка на сите № 008 – 8-12%. Удельную поверхность контролировали на приборе для измерения удельной поверхности частиц ПСХ-8А.

Для выбора оптимального состава были приготовлены цементы, отличающиеся друг от друга содержанием, мас. %: добавки доломита или известняка – 20, двухводного гипса – от 0 до 5,0 или суперпластификатора С-3 – от 0 до 0,2 и портландцементного клинкера – остальное (таблица 1).

Сроки схватывания и нормальную плотность цементного теста (НГ) определяли по ГОСТ 310.3-76, результаты испытаний приведены в таблице 1.

Далее из цементного раствора, состоящего из 1 мас. ч. цемента и 3 мас. ч. полифракционного песка, при водоцементном отношении 0,40 и консистенции раствора, характеризующейся распылом конуса на встряхивающем столике 106 – 115 мм, готовили образцы-балочки размером 4х4х16 см. Формование образцов проводили на виброуплотняющей установке. Образцы-балочки в формах хранились 24 часа в ванне с гидравлическим затвором, после чего расформовывались и хранились в течение 27 суток в воде. Часть образцов подвергали тепловлажностной обработке при температуре 80 °С по режиму 3–6–3 часа.

Испытания цементов на сульфатостойкость проводили по ускоренной методике Б.Г. Скрамтаева.

Физико-механические свойства, а также результаты испытаний на сульфатостойкость предложенных составов цемента, приведены в таблице 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований установлено, что карбонатсодержащие добавки являются замедлителями схватывания цементного теста, их применение позволяет сократить или исключить использование двухводного гипса в производстве цемента. Однако составы безгипсового цемента № 4 и 8 отличаются несколько повышенной нормальной плотностью цементного теста и, как следствие, более низкой прочностью при сжатии цементного камня. Введение в состав безгипсового цемента пластифицирующей добавки С-3 (составы № 5 и 9) позволяет снизить нормальную плотность цементного теста и получить прочность при сжатии соответствующую контрольному составу № 1. Полученные составы безгипсового композиционного портландцемента отличаются повышенной сульфатостойкостью, что связано с образованием в составе первичных продуктов гидратации меньшего количества экспансивных фаз.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БЕЗГИПСОВЫХ ЦЕМЕНТОВ

Таблица 1

Состав цемента, сроки схватывания и нормальная плотность цементного теста

№ состава	Соотношение компонентов, мас. %						Нормальная плотность, %	Сроки схватывания	
	Портланд-цементный клинкер	Шлак	Доломит	Известняк	Гипс	С-3		начало, час – мин	конец, час – мин
2	75,0	–	–	20	5,0	–	24,3	0–54	4–08
3	77,5	–	–	20	2,5	–	24,5	0–42	4–22
4	80,0	–	–	20	–	–	30,8	1–17	6–04
5	79,5	–	–	20	–	0,2	24,0	1–39	6–42
6	75,0	–	20	–	5,0	–	24,3	0–52	4–38
7	77,5	–	20	–	2,5	–	24,5	0–44	5–07
8	80,0	–	20	–	–	–	30,8	1–43	5–55
9	79,5	–	20	–	–	0,2	24,0	1–54	6–40

Таблица 2

Физико-механические свойства и сульфатостойкость исследуемых цементов

№ состава	Предел прочности при изгибе и сжатии, МПа							Количество циклов при определении сульфатостойкости (без признаков разрушения)		
	при нормальном твердении						при пропаривании			
	при изгибе			при сжатии			при изгибе			при сжатии
	2 суток	7 суток	28 суток	2 суток	7 суток	28 суток				
1	3,5	4,7	6,7	13,7	28,5	40,3	4,5	27,7	14	
2	3,5	5,6	6,7	17,2	35,2	42,6	4,4	27,5	22	
3	3,6	5,6	6,6	18,9	35,8	42,9	4,0	25,1	22	
4	2,1	3,3	4,3	10,1	20,1	28,6	2,1	12,3	24	
5	3,4	5,3	6,5	16,1	32,2	41,2	4,1	25,2	26	
6	3,5	5,5	6,3	16,8	34,4	40,7	4,2	26,1	22	
7	3,6	5,6	6,0	19,0	35,0	41,1	3,8	22,0	22	
8	1,9	3,1	4,0	8,2	18,1	27,2	2,1	12,2	24	
9	3,4	5,2	5,9	16,3	31,7	40,2	3,8	21,5	26	

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате испытаний предложенных составов цемента установлено, что замена доменного шлака карбонатсодержащими добавками, такими как доломит или известняк позволит:

- 1) получить безгипсовый композиционный портландцемент, отвечающий требованиям ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия»;
- 2) повысить раннюю и 28-суточную прочность при сжатии;
- 3) повысить сульфатостойкость цементов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. Козлова, В. К. О составе продуктов гидро-термального синтеза и их устойчивости при действии углекислого газа [Текст] / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова // Материалы Международной научно-технической конференции. Ч.1. [Текст] / АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – Барнаул, 1997. – С. 37.
3. Суворова, А. А. Влияние карбонатной и карбонатно-сульфатной коррозии на стойкость специальных цементов [Текст]. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – М., 2002. – 15 с.
4. Пятый Международный конгресс по химии цемента [Текст]. М.: Стройиздат, 1973. – 476 с.