

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КЛИНКЕРОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

жания промежуточной фазы, и как было показано выше, с большой погрешностью. Состав железосодержащей фазы, её количество и степень закристаллизованности не определяется ни одним из использованных методов. На рентгенограммах некоторых клинкеров нет рефлексов ни трехкальциевого алюмината, ни алюмоферритов. Клинкерные фазы, изменение состава и содержание которых может оказывать значительное влияние на свойства цементов, оказываются условно определяемыми, хотя такой важный показатель, как количество вводимой добавки двуводного гипса при изготовлении цементов, определяется в зависимости от количества трехкальциевого алюмината в клинкере.

При использовании карбонатного сырья с повышенным содержанием MgO, становится особенно необходимым экспериментальное определение количества периклаза в клинкере.

### ВЫВОДЫ

В условиях роста конкуренции на рынке цемента, необходимости повышения качества портландцементов, а также при производстве их особых видов, потребуется более точное определение фактического фазового

состава клинкеров, особенно при ограничении количества отдельных фаз. Большие перспективы при этом может иметь комбинированный метод определения фазового состава клинкеров, совмещающий инструментальные методы с элементами химического фазового анализа, это позволит более детально изучить отдельные фазы, выделенные методом химической сепарации.

Метод расчета фазового состава можно использовать как способ определения потенциально возможного содержания отдельных фаз, но при этом необходимо применение методов, позволяющих оценить их реальное количество.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1973.
2. Фатеева Н.И., Козлова В.К. «Цемент», 1966. №4.
3. Р. Шмидт Анализ методом Ритвельда. «Цемент, известь, гипс», 2006. №2. – С. 38.
4. Козлова В.К. Определение состава и количества железосодержащей фазы в портландцементных клинкерах. – Материалы научно-технической конференции Алтайского политехнического института. Барнаул, 1967. – С. 56.

УДК 666.9.014

## АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ КЛИНКЕРОВ И ЦЕМЕНТОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.В. Вольф, Е.Ю. Малова, Е.В. Мануйлов

*Рассмотрены составы и свойства клинкеров и цементов различных производителей*  
*Ключевые слова: клинкер, цемент.*

### ВВЕДЕНИЕ

На рынке строительных материалов Сибири реализуется большое количество цемента различных производителей, в том числе импортных цементов, поступающих из Китая, Южной Кореи и Японии. В этих условиях представляет интерес сравнительный анализ составов клинкеров и цементов, их физико-механических и строительно-технических свойств, а также коррозионной стойкости цементного камня, полученного из цементов различных производителей. В литературе отсутствуют систематизированные данные, связывающие состав цементов и продуктов

их гидратации с физико-механическими свойствами, а также показателями, характеризующими долговечность цементного камня.

Особенно важным становится сравнение составов и свойств различных цементов в связи с переходом в ближайшее время заводов Сибири на выпуск цемента по ГОСТ 31108-2003 гармонизированному с европейским стандартом. Необходимо учитывать также усиливающую конкуренцию среди производителей цементов, а результаты такого сравнительного анализа позволят рассмотреть возможные варианты расширения номенклатуры выпускаемых цементов, а потребителям цемента правильно сориентиро-

ваться в этом многообразии рынка. В связи с этим кафедрой строительных материалов Алтайского государственного технического университета и лабораторией ОАО «Искитимцемент» было выполнено изучение состава и свойств цементов различных заводов. В качестве объектов исследования были выбраны клинкеры и цементы Сибирского региона ангарского, голухинского, искитимского, красноярского, новокузнецкого, топкинского и тимлюйского заводов, а так же клинкеры и цементы из Китая, Южной Кореи и Японии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение химического состава проводилось по ГОСТ 5382-91 «Цементы и цементные материалы. Методы химического анализа». Минералогический состав клинкеров определялся расчетным методом, а также экспериментальными методами: петрографическим, рентгенофазовым и методом химической сепарации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что химический состав клинкеров цементных заводов Сибири колеблется в незначительных пределах, соответственно, мало отличаются модульные характеристики (таблица 1). Общим для всех (за исключением новокузнецкого) клинкеров является пониженная по отношению к импортируемым клинкерам величина глиноземного модуля. Для импортных клинкеров характерны более высокие значения глиноземных модулей, в основном, за счет понижения содержания оксида железа. Клинкеры пяти отечественных заводов характеризуются низким содержанием оксида магния. В клинкерах ангарского и новокузнецкого завода количество MgO приближается к предельному нормативу. Из 9 проб импортных клинкеров, шесть отличаются повышенным содержанием оксида магния. Следовательно, зарубежные производители цементов используют карбонатные породы с более высоким содержанием MgCO<sub>3</sub>. По данным петрографического анализа, выполненного на комплексе «Клинкер С7», все исследованные клинкеры являются высокоалитовыми, доля алита в фазовом составе значительно больше величины, определяемой методом расчета по формулам В.А. Кинда. Доля промежуточной фазы значительно меньше суммарного расчетного содержания C<sub>3</sub>A и C<sub>4</sub>AF. Меньшее количество промежуточной фазы отме-

чается у части импортных клинкеров. Метод не позволяет определить количество составляющих промежуточной фазы - C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF и клинкерного стекла (таблица 2).

На рентгенограммах всех клинкеров и цементов имеются основные хорошо выраженные дифракционные максимумы алита, отличия заключаются только в показателях интенсивности этих максимумов. Наибольшая интенсивность пиков алита у искитимского, топкинского, корейского и японского клинкеров. Большинство дифракционных максимумов белита совпадает с основными линиями алита. Несовпадающие максимумы слабой интенсивности имеются у всех клинкеров, кроме корейского, японского. Характерным для искитимского цемента является полное отсутствие на рентгенограмме максимумов, характеризующих промежуточную фазу. На рентгенограммах ангарского, корейского и японского клинкеров имеется дифракционный максимум периклаза. При определении минералогического состава клинкеров методом химического рационального анализа установлено, что у всех клинкеров фактическое содержание C<sub>3</sub>A меньше расчетного. Отечественные клинкеры, в основном, являются низкоалюминатными, количество C<sub>3</sub>A составляет около 5 %. Для импортных клинкеров характерно повышенное содержание трехкальциевого алюмината. В одной из проб китайского цемента содержание C<sub>3</sub>A составляло около 14,0 %.

Метод химической сепарации является единственным экспериментальным методом, позволяющим оценить фактическое содержание алюминатной и алюмоферритно-стекловидной фаз, а также фактическое соотношение между минералами-силикатами. Такие определения особенно необходимы при производстве клинкеров для особых видов портландцементов.

Технологические свойства (тонкость помола, нормальная густота, сроки схватывания и др.) для всех исследованных цементов соответствуют требованиям стандартов. Для цементов изготовленных зарубежными производителями, характерно более тонкое измельчение, следствием чего является значительное повышение их водопотребности. Остаток на сите 008 у китайских цементов составлял от 1,3 % до 5,9 %. Нормальная густота – от 28,5 % до 32,0 %. Большинство партий этих цементов отличались повышенным содержанием CaO<sub>своб.</sub> (около 1,8 %), кроме этого в них присутствовала добавка CaCO<sub>3</sub> в количестве 5-10 % и добавка суперпластификатора.

## АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ КЛИНКЕРОВ И ЦЕМЕНТОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Таблица 1 – Модульные характеристики и расчетный фазовый состав клинкеров различных производителей

№ п/п	Клинкеры	n	p	КН	Содержание, масс. %				
					C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO <sub>своб.</sub>
1	Искитимский	2,05	1,20	0,91	59	16	7,3	14,0	0,15
2	Красноярский	2,18	1,21	0,80	35	39	7,1	14,3	не опр.
3	Топкинский	2,25	1,33	0,92	61	14,5	7,4	12,3	0,52
4	Новокузнецкий	2,85	1,60	0,93	64	13	7,3	8,7	1,0
5	Тимлюйский (хранение – 1 год)	2,21	1,11	0,84	42	30	6,0	14,0	1,25
6	Ангарский	2,24	1,39	0,87	48	23	8,0	12,0	0,46
7	Голухинский	2,21	1,25	0,90	57	18	7,0	13,0	0,50
8	Корейский №1	2,23	1,44	0,91	57	16	8,0	11,0	0,92
9	Китайский №1	2,68	1,67	0,91	60	17	8,2	9,0	0,67
10	Японский	1,99	1,60	0,88	51	21	10,6	12,15	0,53

Таблица 2 – Фазовый состав и микроструктура клинкеров по данным петрографического анализа

№ п/п	Клинкеры	КН	Доля алита, %	Доля белита, %	Доля промежуточной фазы, %	Доля пор, %	Размер зерен алита, мкм	Размер зерен белита, мкм
1	Искитимский	0,91	66,0	19,9	13,8	22,0	26,5	11,0
2	Красноярский	0,92	68,0	17,4	14,6	25,0	27,1	11,6
3	Топкинский	0,92	66,0	16,0	18,1	48,2	19,7	12,9
4	Новокузнецкий	0,89	65,1	23,2	11,7	53,5	14,5	11,1
5	Ангарский	0,92	68,3	18,4	13,2	31,3	25,6	10,0
8	Голухинский	0,93	72,3	15,2	12,4	36,2	30,0	9,1
9	Корейский №1	0,91	64,3	19,8	16,0	33,7	24,8	10,0
10	Китайский №1	0,90	66,9	21,6	11,4	25,3	27,3	10,0

Таблица 3 – Прочностные свойства цемента различных производителей (испытания проводились по ГОСТ 310.4-81)

№	Цементы	Предел прочности при изгибе, МПа					Предел прочности при сжатии, МПа				
		2 суток	3 суток	7 суток	28 суток	При пропаривании	2 суток	3 суток	7 суток	28 суток	При пропаривании
1	Искитимский ПЦ500-Д0	5,2	-	6,5	6,9	5,4	26,9	-	41,4	51,4	37,3
2	Искитимский ПЦ400-Д20	3,7	-	5,8	6,8	5,0	20,1	-	33,9	45,2	34,3
3	Красноярский ПЦ400-Д0-Н (для гидротехнических сооружений)	1,6 (1сут)	-	-	6,6	4,1	8,0 (1сут)	-	-	43,5	22,4
4	Топкинский ПЦ400-Д20	3,8	-	4,9	6,2	6,9	19,4	-	34,5	42,2	34,7
5	Тимлюйский (хранение клинкера – 1 год)	-	4,1	-	5,2	3,7	14,8	-	-	35,8	20,4
6	Голухинский ПЦ400-Д20	4,0	-	5,5	6,4	4,5	17,5	28,9	-	44,6	31,0
7	Корейский №1	-	6,0	-	6,7	5,1	-	32,6	-	46,8	33,7
8	Китайский №1	-	5,1	-	6,8	4,6	-	27,8	-	42,6	29,7

Прочностные характеристики отечественных цемента отвечают соответствующим маркам, а при твердении в режиме пропаривания образцы из указанных цемента набирают 70 % проектной прочности, за исключе-

нием красноярского цемента, предназначенного для гидротехнического строительства. Цементы, изготовленные на основе корейского и китайского клинкера соответствуют классу 42,5, однако при пропаривании наби-

рают 55-60 % прочности (таблица 3). Особенно значительны сбросы прочности при твердении импортных цементов в автоклавных условиях, но в ранние сроки твердения в нормальных условиях для них характерно быстрое нарастание прочности.

Результаты термогравиметрических исследований продуктов гидратации показывают, что в нормальных условиях твердения в течение 28 суток достигается степень гидратации, характеризуемая потерей массы от 210 до 245 мг/г цемента. Количество свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидратированных цементах составляет от 85 до 140 мг/г цемента. У импортных цементов в этих условиях достигается более высокая степень гидратации, потери массы составляют 255-285 мг/г, количество свободного гидроксида кальция у китайского

и японского цементов составляют 165 и 185 мг  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /г прокаленного цемента.

Изучение карбонизационной стойкости цементного камня, полученного из исследованных цементов, показывает, что при гидратации цементов без ограничения доступа  $\text{CO}_2$  в значительной степени происходит взаимодействие образующихся гидратных фаз с углекислотой воздуха. Степень карбонизации составляет от 8,0 % у искитимского цемента до 17,5 % у топкинского и китайского. В процессе принудительной карбонизации для всех цементов достигается степень карбонизации 70,0-75,0 %. Однако цементный камень из отечественных цементов связывает углекислоту значительно медленнее, чем цементный камень из китайских цементов.

Таблица 4 – Деформации при твердении и испытание цементов на сульфатостойкость

№	Цементы	Деформации образцов-балочек, мм/м						Общее количество циклов при определении сульфатостойкости
		28 суток норм. тверд.	3 цикла	7 циклов	9 циклов	12 циклов	перед разрушением	
1	Искитимский ПЦ500-Д0	-0,25	0,31	0,35	0,55	1,63	4,65	14
2	Искитимский ПЦ400-Д20	-0,25	0,18	0,43	-	0,52	2,62	13
3	Искитимский ПЦ500-Д0 с модифиц. добавкой	-0,12	0,18	-	0,25	0,51	1,08	34
4	Топкинский ПЦ500-Д0	-0,125	0,25	0,75	1,50	-	3,15	10
5	Топкинский ПЦ400-Д20	-0,31	0,375	0,438	0,94	1,52	2,19	12
6	Топкинский ПЦ500-Д0 с модифиц. добавкой	-0,06	0,25	0,34	-	0,62	0,94	38
7	Новокузнецкий ПЦ500-Д0	-0,15	0,18	0,51	0,73	1,21	3,35	13
8	Новокузнецкий ПЦ400-Д20	-0,25	0,18	0,25	0,375	-	4,15	10
9	Новокузнецкий с модифиц. добавкой	-0,16	0,18	0,25	0,64	0,78	1,58	27
10	Тимлюйский ПЦ500-Д0	-	0,08	2,18	2,21	2,87	3,89	15
11	Голухинский ПЦ500-Д0	-0,19	0,25	0,31	0,46	1,53	2,82	16
12	Голухинский ПЦ400-Д20	-0,25	0,13	0,25	1,52	-	5,38	10
13	Голухинский с модифиц. добавкой	-0,125	0,08	0,18	0,625	0,93	3,22	22
14	Китайский №1, Д0	-	5,62	-	-	-	10,68	4

Испытания цементов на сульфатостойкость по ускоренной методике Б.Г. Скрамтаева показали, что искитимский, топкинский, тимлюйский цементы ПЦ500-Д0 выдерживают без признаков разрушения 13-16 циклов, ПЦ400-Д20 – 10-12 циклов. Образцы из всех китайских цементов выдержали только по 4

цикла, в процессе испытания для них были характерны значительно большие деформации. Введение модифицирующих добавок позволяет повысить сульфатостойкость искитимского и топкинского цементов до 34-38 циклов (таблица 4).

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КЛИНКЕРОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По совокупности приведенных показателей изученных свойств можно считать, что лучшие показатели характерны для цементов ОАО «Искитимцемент» и цементов ОАО «Топкинский цемент».

На основе клинкеров этих заводов при незначительной корректировке состава могут

производиться особые виды портландцемента, прежде всего, сульфатостойкий и тампонажный, а также возможно производство быстротвердеющего портландцемента. Цементы заводов Сибири по сравнению с импортными цементами могут обеспечить более высокую долговечность получаемым бетонам.

УДК 624.154.001.4

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ГРУНТА В ОСНОВАНИИ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ФУНДАМЕНТОВ

К.В. Королев, В.В. Бессонов

*В работе приводится краткое описание экспериментов по оценке прочности грунта в основании прямоугольных штампов. Даны результаты экспериментов в виде графиков зависимости предельного давления по подошве штампов от соотношения их сторон. Приведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими исследованиями по различным методикам.*

*Ключевые слова: теория предельного равновесия грунтов, грунтовое основание, эксперимент, прямоугольный штамп, транспортные сооружения, Приобское плато.*

Теория предельного равновесия грунтов (ТПРГ) является надежной расчётной базой для оценки несущей способности грунтовых оснований. На сегодняшний день достаточно хорошо разработан аппарат ТПРГ в отношении плоской и осесимметричной задач. Среди пространственных решений большое распространение получили приближенные методы, в том числе, основанные на использовании результатов плоских и осесимметричных решений. Так при рассмотрении одной из важнейших, с практической точки зрения, задач - задачи о несущей способности грунтового основания штампов с прямоугольной формой подошвы - широко используется схема Мейергофа.

Согласно этой схеме работа грунта в основании средней часть прямоугольного фундамента описывается решением плоской задачи, а для концевых участков применяются результаты, полученные при условиях осевой симметрии.

С теоретической точки зрения использование схемы Мейергофа осложнялось отсутствием строгих статических решений плоской и осесимметричной задач ТПРГ. Окончательное решение задач о несущей способности грунтовых оснований ленточного и круглого штампов были получены сравнительно недавно [1,2]. Без этих результатов схема Мей-

ергофа не давала устойчивых решений для всего диапазона изменений исходных данных, в частности, прочностных свойств грунта - угла внутреннего трения  $\varphi$  и удельного сцепления  $c$ . Таким образом, возникла необходимость повторить решение в рамках данной схемы, но с применением указанных выше строгих решений, что и было выполнено авторами [3, 4].

Эти решения были приведены к стандартному виду

$$p_{пр} = \gamma b N_{\gamma} \xi_{\gamma} + q N_q \xi_q + c N_c \xi_c, \quad (1)$$

где  $\xi_{\gamma}$ ,  $\xi_q$ ,  $\xi_c$  - коэффициенты формы подошвы фундамента, предложенные в [3, 4]:

$$\begin{aligned} \xi_{\gamma} &= 1 + \left( \frac{N_{\gamma к}}{N_{\gamma л}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} - 1 \right) \frac{1}{\eta}; \\ \xi_q &= 1 + \left( \frac{N_{q к}}{N_{q л}} - 1 \right) \frac{1}{\eta}; \\ \xi_c &= 1 + \left( \frac{N_{c к}}{N_{c л}} - 1 \right) \frac{1}{\eta}. \end{aligned} \quad (2)$$

Важно, что коэффициенты формы, рассчитываемые по предложенным формулам зависят не только от соотношения сторон фундамента, как в действующем СНиПе 2.02.01-83\* «Основание зданий и сооружений» [5], но и еще от угла внутреннего тре-