

К ВОПРОСУ О ДОПУСТИМЫХ КОЛЕБАНИЯХ СОДЕРЖАНИЯ СаО и MgO В КЛИНКЕРЕ ПЛАВЛЕННОГО ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

М. КИЙЛЕР,

кандидат технических наук

Работы, проведенные в 1958—1959 гг. в ИССМ АН ЭССР [3] и в институте «Гипро-цемент», показали принципиальную возможность получения плавленого портланд-цемента из минеральной части горючего сланца, добытого из слоев от А до Н (или от А до F) вместе со слоями известняка. Было выяснено также, что минералогический состав и механическая прочность цемента находятся в определенной зависимости от химического состава плавленого клинкера.

Колебания химического состава минеральной части сланца связаны, в основном, с различным содержанием известняка в вырабатываемой горной массе, а также со степенью его доломитизации. В связи с этим при плавлении минеральной части горючего сланца получают цементы с различным коэффициентом насыщения и разным содержанием окиси магния при постоянном силикатном и алюминатном модулях. Цель настоящей работы * заключалась в установлении пределов, в которых может колебаться содержание СаО в сланцезольном расплаве для получения из него цемента, не претерпевающего недопустимых объемных изменений из-за высокого содержания свободной извести и обладающего хорошей механической прочностью. Кроме того, рассматривалась возможность получения качественного портланд-цемента из шихты, содержащей повышенное количество окиси магния.

Исходным материалом служили сланцы месторождения «Вийви-конна». На их основе было составлено шесть шихт с различным содержанием окиси кальция. Плавление шихт проводилось в пламени ацетиленово-кислородной горелки. Капли расплава охлаждались как в воде, так и на воздухе (падали на керамическую подставку). Полученные клинкеры имели коэффициент насыщения от 0,7 до 1,1 и содержали от 58 до 65% СаО (табл. 1).

Содержание свободной извести в клинкерах приведено в табл. 2 (определение производилось этилово-глицератным методом). Полученные данные показали, что свободная известь присутствует в значительном количестве в клинкерах, содержащих более 62% СаО_{общ} (КН более 0,85). Испытание этих же цементов на равномерность изменения объема (по методике испытания цементов на малых образцах Ю. М. Бутта [1]) показало, что содержание 4% и более СаО_{своб} служит причиной образования трещин на лепешках (табл. 2). В связи с этим увеличение общего содержания СаО в расплаве может привести к получению из него цемента, не обладающего равномерностью изменения объема.

С другой стороны, испытание механических свойств плавленных цементов, полученных в лабораторных условиях, показало (табл. 2), что прочность на сжатие цементов тем больше, чем выше содержание в них

* Экспериментальная часть работы выполнена при участии старшего инженера И. А. Рожновой.

окиси кальция. Следовательно, для получения наилучших плавленных цементов необходимо найти пути, позволяющие получить из высокоизвестковых сланцезольных расплавов клинкеры, не содержащие значительных количеств $\text{CaO}_{\text{своб}}$.

Таблица 1

Химический состав плавленных клинкеров (%)

№ клинкера	105	104	103	102	101	107
Компо- ненты						
SiO_2	24,60	24,06	21,65	21,25	20,00	18,50
Al_2O_3	6,56	5,73	5,63	6,31	4,84	4,51
Fe_2O_3	1,59	1,36	1,07	0,60	1,01	0,81
FeO	1,98	2,33	1,94	1,72	0,61	1,44
CaO	58,15	58,37	61,96	62,62	64,76	65,18
MgO	4,24	4,36	4,15	4,16	4,64	4,71
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,90	0,91	0,99	0,96	1,16	1,12
FeS	2,19	1,86	1,84	2,45	2,08	1,84
SO_3	0,23	0,23	0,22	0,24	0,16	0,17
CO_2	0,18	0,32	0,30	0,26	0,34	0,61
Итого	100,62	99,53	99,75	100,57	99,60	98,89
КН	0,68	0,72	0,86	0,87	1,01	1,11

Примечание. Химические анализы выполнены старшим инженером С. Мармор.

Кристаллизация огненножидких силикатных расплавов происходит при быстром охлаждении их в неравновесных условиях, причем в конечном продукте охлаждения могут присутствовать метастабильные фазы, выделившиеся при высоких температурах из расплава и не успевшие при дальнейшем охлаждении раствориться. Изучение диаграммы плавкости системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показывает, что кристаллизация всех трехкомпонентных расплавов, содержащих более 68% CaO , начинается с выделения свободной извести. В портланд-цементных расплавах, содержащих кроме CaO , Al_2O_3 и SiO_2 еще около 10% других окислов (Fe_2O_3 , R_2O и т. д.), выделение CaO в качестве первичной фазы должно начинаться, соответственно, при содержании в расплаве около 61% $\text{CaO}_{\text{общ}}$ ($\text{КН} > 0,8$).

Однако, из расплавов, содержащих от 61 до 64—65% CaO (КН от 0,8 до 1,0), известь выделяется только в качестве неравновесной фазы, т. е. образовавшиеся при медленном охлаждении этих расплавов кристаллы CaO должны снова раствориться (резорбция CaO). Присутствие в конечном продукте кристаллизации расплавов 102 и 101 (КН 0,87 и 1,01) значительных количеств свободной извести (табл. 2) свидетельствует о том, что при охлаждении этих расплавов равновесие не было достигнуто.

Из диаграммы плавкости $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ следует также, что максимальное количество окиси кальция, способной выделиться из расплава в качестве неравновесной фазы (при нахождении фигуративной точки жидкой фазы на тройной диаграмме на пограничной линии между полями первичной кристаллизации CaO и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), тем больше, чем выше общее содержание CaO в расплаве. Так, если при содержании 68% $\text{CaO}_{\text{общ}}$ (в трехкомпонентной системе) оно

Таблица 2

Минералогический состав и физико-механические свойства плавяных цементов

Номер клин-кера	Способ охлаждения расплава	Минералогический состав клинкера, %				Испытание на равномерность изменения объема				Удельная поверхность цемента, см ² /г	Количество добавок СаСl ₂ , %	Количество воды затворения, %	Прочность на сжатие прессованных кубиков размером 1,4 x 1,4 x 1,4 см, кг/см ² , через					
		Алит	Белит	Стекло	Периклаз	СаО ^{своб}	в холодной воде	в парах кипящей воды	в кипящей воде				в автоклаве					
														1 день	3 дня	7	28	90
дни																		
105	В воде	—	60,3	36,8	2,9	0,0	++	+	+	2960	1,5	14	3	6	18	118	288	334
104	"	—	61,2	35,7	3,1	0,0	++	+	+	3060	2,0	12	15	40	104	161	299	315
103	"	59,8	16,3	21,6	2,3	0,0	++	+	+	3160	0,2	14	18	107	111	246	296	335
102	"	54,2	13,1	27,1	3,5	2,1	++	+	+	2950	0,0	13	18	66	93	214	318	395
101	"	49,8	27,6	16,6	19,2	6,0	++	+	+	2900	0,2	13	67	119	161	281	413	338
107	"	49,0	25,2	19,2	19,2	6,6	++	+	+	3100	2,0	13	69	140	180	253	373	466
M-8	"	6,2	...	++	+	+
M-7	"	12,1	...	++	+	+
105	На воздухе	—	78,7	18,6	2,7	0,0	++	+	+	2920	0,2	12	16	43	94	231	305	345
104	"	—	68,9	28,4	2,7	0,0	++	+	+	2850	2,0	13	17	40	85	185	308	359
103	"	43,3	23,8	26,6	3,8	0,2	++	+	+	2960	0,2	13	10	71	95	208	373	432
102	"	46,2	33,8	15,2	3,6	1,2	++	+	+	2940	0,2	14	18	76	108	200	278	336
101	"	51,8	24,2	20,3	20,3	3,7	++	+	+	2990	1,0	12	88	160	198	295	334	388
107	"	56,0	27,9	12,0	6,8	4,1	++	+	+	3380	0,0	13	50	107	130	230	411	431
M-8	"	++	+	+
M-7	"	12,9	...	++	+	+

* Лепешки развалились в порошок.

Примечания: 1. Значок «+» означает, что образец выдержал испытание на равномерность изменения объема, а знак «—», что он не выдержал его.

2. Количество алита, белита и стекла определено путем подсчета микроскопом в англичах.

3. Химические анализы (периклаз, СаО^{своб}) выполнены старшим инженером С. Мармор.

равняется нулю, то при 71—72% $\text{CaO}_{\text{общ}}$ оно возрастает до 9—12%. Следовательно, повышение общего содержания окиси кальция в портланд-цементном расплаве на 1% (в интервале от 61 до 64—65%) может привести к выделению из него до 3% $\text{CaO}_{\text{своб}}$.

Проведенные опыты показали, что количество окиси кальция, оставшейся в охлажденном клинкере в свободном состоянии, зависит от скорости охлаждения расплава. В то время как при водяном охлаждении окись кальция, выделившаяся во время отрыва и падения капли, застывает в свободном виде, при воздушном (более медленном) охлаждении она успевает частично раствориться, вследствие чего содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в клинкерах, охлажденных на воздухе, ниже, чем в клинкерах, охлажденных в воде (табл. 2). Отсюда вытекает, что для получения качественного портланд-цементного клинкера желательно замедленное охлаждение расплава в том температурном интервале, в котором происходит резорбция CaO . Следует, однако, учитывать, что при медленном охлаждении расплава могут образоваться более крупные и совершенные кристаллы клинкерных минералов, обладающие пониженной гидравлической активностью [5].

Второй путь предотвращения образования $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в плавном клинкере мог бы заключаться в настолько быстрой кристаллизации окиси кальция, чтобы она не имела возможности выделиться в кристаллическом виде. Соответствующие опыты были проведены нами в лабораторных условиях в микрופечи конструкции Ф. Я. Галахова [2] с клинкером 101, содержащим 64,76% CaO (коэффициент насыщения 1,01). В образцах, охлажденных после плавления при 1930°, петрографическим методом (в аншлифах) свободная известь обнаружена не была. Следовательно, верхний допустимый предел содержания окиси кальция в сланцезольных расплавах составляет около 64—65%.

Нижний предел содержания CaO в этих же расплавах определяется, в первую очередь, вяжущими свойствами получаемых из них цементов: уменьшение количества CaO в расплаве и связанное с этим уменьшение содержания алита в клинкере приводит к понижению механической прочности цемента, особенно в ранние сроки твердения (табл. 2). При испытании плавленных цементов с низким коэффициентом насыщения оказалось, что один из них (цемент 105, охлажденный в воде) обладал очень низкой прочностью на сжатие (6 кг/см² через 3 дня) и не выдержал испытание на равномерность изменения объема при пропаривании и кипячении. Ввиду того, что петрографическим методом в нем был обнаружен $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, мы считаем, что неравномерность изменения объема цемента связана с полиморфным превращением $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в γ -форму. Так как вероятность полиморфного превращения $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ больше в случае цементов, не содержащих алита, который в некоторой мере стабилизирует β -форму двухкальциевого силиката, то нижним допустимым пределом содержания CaO в расплаве следует считать 59% (КН около 0,7). В случае необходимости этот предел может быть, по-видимому, понижен путем введения в клинкер других стабилизаторов.

Содержание окиси магния в минеральной части горючего сланца валовой выемки неодинаково в различных месторождениях. По данным Управления геологии и охраны недр при СМ ЭССР, минеральная часть горной массы в пределах всех сланцевых слоев (от А до Н) в районе «Вийвиконна» содержит в среднем около 5% MgO (в пересчете на прокаленное вещество), т. е. превышает стандартную норму допустимого содержания MgO в портланд-цементе (4,5%). Дополнениями, введенными в 1958 г. в ГОСТ 970—41 на портланд-цемент, предусмат-

ривается, как исключение, выпуск цемента с содержанием окиси магния до 6%. Однако, при этом цемент должен выдержать испытание на равномерность изменения объема в автоклаве при 20 атм.

При производстве портланд-цемента из сырья с повышенным содержанием окиси магния необходимо технологическими приемами добиться перевода MgO в такие твердые фазы, которые не вызывали бы неравномерности изменения объема цемента. При производстве спекшегося портланд-цемента это осуществляется обычно двумя путями. Одним из них является увеличение содержания окиси железа в цементе с целью получения в нем повышенного количества C_4AF , способного связывать MgO в виде твердого раствора. Второй способ — это быстрое охлаждение клинкера после спекания. При этом окись магния частично выделяется в виде мелкокристаллического периклаза, а частично застывает в составе стекловидной фазы.

Имея в виду, что при производстве плавного цемента из минеральной части горючего сланца предусмотрена дошихтовка сырья, как правило, только одним компонентом (известняком), дополнительное введение в шихту окиси железа для связывания MgO в алюмоферриты нужно рассматривать только как потенциальную возможность решения вопроса, тем более, что в быстроохлажденных плавных клинкерах промежуточное вещество застывает часто не в виде алюмоферритов, а в виде стекла [3].

Для выяснения влияния быстрого охлаждения сланцезольного расплава на распределение окиси магния между различными фазами плавного клинкера было проведено дополнительное исследование клинкеров, содержавших около 4% MgO и полученных в лабораторных условиях охлаждением как в воде, так и на воздухе. Кроме того были изготовлены клинкеры М-8 и М-7, содержавшие, соответственно, 8,31 и 14,68% MgO. Во всех клинкерах было определено количество свободной окиси магния методом W. C. Taylor'a и R. H. Vague'a (экстрагированием азотнокислым аммонием в безводной смеси спирта и глицерина).

Результаты определения, приведенные в табл. 2, показывают, что большая часть (от 50 до 90%) окиси магния находится в плавных клинкерах в свободном состоянии. Абсолютное количество периклаза в сланцезольных клинкерах без добавки СаО составляло в среднем 3%, в клинкерах, содержавших 8% MgO, количество его увеличилось до 6—7%, а в клинкерах с 15% MgO — до 13%. По данным петрографического анализа, повышение абсолютного содержания $MgO_{своб}$ в клинкере сопровождалось увеличением размера его зерен. В то время как в клинкерах, содержавших 3—7% $MgO_{своб}$, было обнаружено небольшое количество только очень мелких (размером менее 1 μ) зерен периклаза, в клинкерах, содержавших 12—13% свободной окиси магния, часть зерен периклаза имела размеры до 5 μ .

Для установления действия $MgO_{своб}$ на процесс твердения цемента было проведено испытание равномерности изменения объема лепешек из цементного теста нормальной густоты. Лепешки диаметром в 3—4 см изготавливались из цементов без каких-либо добавок, регулирующих сроки схватывания, так как по данным В. Н. Юнга и Х. С. Воробьева [6] некоторые добавки уменьшают объемные изменения цементов, содержащих периклаз. После суточного пребывания лепешек в воздушно-влажной среде, они кипятились в течение 4 часов в воде. Цементы, выдержавшие обыкновенное испытание при кипячении в воде, подвергались дополнительному испытанию при повышенном давлении. Автоклавирование производилось по режиму, предложенному С. М. Рояком и

В. В. Мышляевой [4]: давление повышалось в течение 3,5 часа, выдержка при 20 атм длилась 3 часа, спуск давления — 2 часа. Проведенные опыты показали (табл. 2), что лепешки из плавленных цементов, содержащих до 7% $MgO_{своб}$, не претерпели никаких признаков неравномерного изменения объема, и только часть тех лепешек, которые содержали 12—13% $MgO_{своб}$, развалилась в порошок.

На основе проведенных исследований можно сказать, что большее содержание MgO в плавленных клинкерах в количестве, по крайней мере, до 6% не ухудшает качество цемента, так как большая часть ее находится в быстроохлажденных плавленных клинкерах в виде мелкокристаллического периклаза, гидратирующегося одновременно с клинкерными минералами.

Выводы

1. Содержание свободной извести в плавленных клинкерах с коэффициентом насыщения выше 0,8 зависит от режима охлаждения расплава.
2. Имеется возможность получить плавленные клинкеры с коэффициентом насыщения по крайней мере до 1,0, выдерживающие испытание на равномерность изменения объема при нормальном давлении, либо путем очень быстрой закалки огненножидкого расплава, либо путем замедленного охлаждения его в интервале резорбции для растворения той окиси кальция, которая выделяется из расплава в начале кристаллизации. В связи с этим верхний допустимый предел содержания CaO в сланцезольных расплавах составляет около 64—65%.
3. Плавленные цементы, не содержащие трехкальциевого силиката, характеризуются замедленным повышением механической прочности. Кроме того, имеющийся в их составе $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ склонен к переходу в γ -форму, ввиду чего нежелательно понижение содержания CaO в сланцезольном расплаве ниже 59% ($KN \approx 0,7$).
4. Окись магния находится в плавленных клинкерах, полученных путем быстрого охлаждения сланцезольных расплавов, в основном в свободном состоянии в виде мелкокристаллического периклаза.
5. Содержание окиси магния в быстроохлажденных плавленных клинкерах может быть повышено до 6% без ухудшения качества цемента из-за неравномерности изменения объема.

Автор выражает свою благодарность доктору геолого-минералогических наук профессору Н. Л. Дилакторскому, под руководством которого выполнена настоящая работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из него, М., Промстройиздат, 1953.
2. Ф. Я. Галахов, Высокотемпературная микропечь для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких силикатов, Сб. Современные методы исследования силикатов и строительных материалов, Гостройиздат, 1960.
3. Н. Л. Дилакторский и М. Кийлер, Плавленный портланд-цемент из минеральной части горючего сланца, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. IX, № 1, 1960.
4. С. М. Рояк, В. В. Мышляева, Об автоклавном испытании магнезиальных цементов, Сб. Памяти В. В. Серова, 1957.
5. П. Ф. Румянцев, Н. А. Торопов, Активизация вяжущих свойств доменных шлаков, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 41, 1957.

6. В. Н. Юнг, Х. С. Воробьев, О получении портланд-цемента с высоким содержанием окиси магнезия, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, № 24, 1957.

Институт строительства и строительных материалов
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5. VII 1960

LUBATUD CaO- JA MgO-SISALDUSE PIIRID SULATATUD PORTLANDTSEMENDI KLINKRIS

M. Kiiler,
tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Uuriti mitmesuguse CaO- ja MgO-sisaldusega portlandtsemente, mis saadi laboratoorsel teel põlevkivi (koos lubjakivi vahekihtidega) mineraalosa sulatamisel atsetüleeni ja hapniku leegis.

Katsed näitasid, et ühtlase mahumuutusega, sulatatud portlandtsemendi saamine on võimalik ka 64–65% CaO-sisaldusega sulamitest (küllastuskoeffitsient $KH \sim 1$), kui neid jahutada nii, et vaba kaltsiumoksüüd kas ei jõuaks sulamist välja kristalluda, või, kui ta siiski eraldub, jõuaks lahustuda enne sulami lõplikku hangumist. Mittesobiva jahutusrežiimi puhul võib vaba lubi esineda suurtes kogustes isegi klinkrites, mille üldine CaO-sisaldus on suhteliselt madal ($KH \sim 0,85$), põhjustades nende tsementide mitteühtlasi mahumuutusi. Eriti väikese kaltsiumoksüüdisisaldusega klinkrites ($KH \sim 0,7$), kui neis puudub $3CaO \cdot SiO_2$, võib esineda β - $2CaO \cdot SiO_2$ üleminek γ -vormi, mis põhjustab tsemendi mehaanilise tugevuse tunduva languse. Seetõttu on CaO-sisalduse lubatud alampiir põlevkivituha sulamites 59% lähedal.

Magneesiumoksüüd esineb sulatatud portlandtsemendi klinkrites peamiselt sidumata kujul isegi küllalt kiire jahutuse korral, kuid kristallide peensuse tõttu ta ei kutsu esile mahumuutusi (katsed ka 20 atm rõhu juures) sulatatud tsementides, mille üldine MgO-sisaldus on kuni 6%.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut

Saabus toimetusse
5. VII 1960

DIE GRENZEN DES ZULÄSSIGEN CaO- UND MgO-GEHALTS IM KLINKER DES GESCHMOLZENEN PORTLANDZEMENTS

M. Kiiler

Zusammenfassung

Es wurden Portlandzemente von verschiedenem CaO- und MgO-Gehalt untersucht, die auf laboratorischem Wege durch Schmelzung des mineralischen Teils des Brennschiefers (zusammen mit den Kalkstein-Zwischenschichten) in der Azetylen- und Sauerstoff-Flamme erhalten wurden.

Die Versuche zeigten, dass es möglich ist, geschmolzenen Portlandzement von einer gleichmässigen Raumänderung auch aus Schmelzen mit 64–65% CaO-Gehalt (Sättigungsbeiwert $KH \sim 1$), zu bekommen, falls sie derart abgekühlt werden, dass das freie Kalziumoxyd nicht die Zeit hat, sich zu kristallisieren, oder aber, wenn es sich doch absondert, vor dem endgültigen Erstarren der Schmelze wieder aufgelöst wird. Ist das Abkühlungsregime nicht geeignet, so kann freier Kalk in beträchtlichen Mengen sogar in den Klinkern vorkommen, deren allgemeiner CaO-Gehalt verhältnismässig niedrig ist ($KH \sim 0,85$). Das hat eine ungleichmässige Raumänderung dieser Zemente zur Folge. Bei Klinkern von besonders geringem Kalziumoxyd Gehalt ($KH \sim 0,7$), falls sie kein $3CaO \cdot SiO_2$ enthalten, kann β - $2CaO \cdot SiO_2$ in die γ -Form übergehen, wodurch die mechanische Festigkeit des Zements bedeutend herabgesetzt wird. Infolgedessen liegt die untere Grenze des zulässigen CaO-Gehalts in der Brennschiefer-Ascheschmelze bei 59%.

Magnesia kommt in Klinkern des geschmolzenen Portlandzements vornehmlich ungebunden vor, und zwar auch bei ausreichend rascher Abkühlung; die Feinheit der Kristalle lässt aber in Schmelzzementen, deren allgemeiner MgO-Gehalt nicht über 6% ist, keine Raumänderungen entstehen (Versuche auch bei einem Druck von 20 atm).

Institut für Bauwesen und Baumaterialien
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 5. Juli 1960