

А.М. Невилль, В.Д. Парфенов, Т.Ю. Якуб

Свойства бетона

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 528
ББК 38.2
А11

A11 **А.М. Невилль**
Свойства бетона / А.М. Невилль, В.Д. Парфенов, Т.Ю. Якуб – М.: Книга по Требованию, 2024. – 344 с.

ISBN 978-5-458-37470-5

В книге обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований свойств бетона. Рассматриваются свойства различных портландцементов, заполнителей для бетона и их роль в получении высококачественного бетона. Большое внимание уделяется рассмотрению процессов приготовления, удобообрабатываемости, транспортирования бетонной смеси, упруго-пластических свойств, долговечности бетона и способов ее повышения. Описаны способы определения прочности бетона без разрушения образцов. Приводится список британских и американских стандартов на цементы, заполнители и бетон. Книга рассчитана на инженерно-технических работников предприятий по производству бетона и железобетона, научно-исследовательских и строительных организаций.

ISBN 978-5-458-37470-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригиналe, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Цементом, в самом общем смысле этого слова, может быть назван материал с адгезионными и когезионными свойствами, которые делают его способным соединять отдельные минеральные частицы в монолитное целое. Такое определение охватывает большое число различных вяжущих веществ.

Для строительства значение термина «цемент» ограничено вяжущими веществами, применяемыми для скрепления каменных материалов, песка, кирпича, строительных блоков и т. д.

Для бетонов применяют гидравлические вяжущие вещества, обладающие способностью схватываться и твердеть под водой в результате химического взаимодействия с ней.

Гидравлические вяжущие состоят в основном из силикатов и алюминатов кальция, к ним относятся романцементы, портландцементы, глиноземистые цементы и др. В настоящей главе рассматриваются вопросы производства портландцемента, а также его структура и свойства в негидратированном и гидратированном состоянии.

Разновидности портландцемента и специальные цементы рассмотрены в главе 2.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Применение вяжущих веществ имеет давнюю историю. Древние египтяне использовали обожженный природный гипсовый камень. Греки и римляне начали с применения обожженного известняка, позже научились к извести и воде добавлять песок, дробленый камень или кирпич и битые черепки. Это был первый в истории человечества бетон.

Известковый раствор не твердеет под водой, поэтому для подводных сооружений римляне применяли совместно размельченные известь и вулканический пепел или обожженные глиняные черепки. Использование активных кремнезема и глинозема, входящих в состав вулканического пепла и глины, позволяло получить вяжущее, впоследствии названное «пуццолановым цементом».

В ряде древних римских сооружений, таких как Римский колизей или мост Гард вблизи Ним, цементный раствор, на котором была сложена каменная кладка, сохранил до наших дней высокую прочность.

После застоя в применении цемента в средние века лишь в XVIII в. может быть отмечен некоторый прогресс. В 1756 г. Джон Смитон при перестройке Эддистонского маяка, расположенного у побережья Корн, открыл, что отличный раствор можно получить путем перемешивания пущоланового компонента с известью, полученной из известняка с высоким содержанием глины.

Смитон был первым, кто оценил химическую активность гидравлической извести. Затем Джозефом Паркером был получен романсмент путем обжига глинистого известняка. В 1824 г. Джозеф Аспдин, строитель из Лисса, взял патент на портландцемент¹. Цемент был получен обжигом тонкоизмельченной смеси глины и известняка до удаления углекислого газа. Однако температура обжига была гораздо ниже температуры спекания, необходимой для изготовления современного портландцемента.

Прототип современного портландцемента был приготовлен в 1845 г. Исааком Джонсоном, обжигавшим смесь глины и мела до спекания, при котором происходили реакции клинкерообразования.

Название «портландцемент» первоначально было дано вследствие сходства цвета и качества затвердевшего цемента с портландским камнем — известняком, добываемом в Дорсете. Это название сохранилось до настоящего времени. Портландцементами называют вяжущие вещества, получаемые из тщательно перемешанной сырьевой смеси, состоящей из известняка и глинистых или других материалов, содержащих кремнезем, глинозем и окислы железа. Обжиг сырьевой смеси проводят при температуре спекания. Получаемый клинкер размалывают. По действующему Британскому стандарту (BS 12:1958) недопустимо добавление других материалов, кроме гипса и воды.

ПРОИЗВОДСТВО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Сырьевыми материалами для получения портландцемента являются главным образом карбонатные горные породы, такие как известняк или мел, а также глинозем и кремнезем в виде глины или глинистого сланца. Возможно использование мергелей, состоящих из природной смеси карбонатных и глинистых пород.

Процесс производства цемента состоит из измельчения сырьевых материалов, тщательного их перемешивания в требуемом соотношении и обжига в больших вращающихся печах. При температурах около 1300—1400° С происходит спекание и частичное оплавление сырьевой смеси. Продукт, получаемый при этом, называют цементным клинке-

¹ История развития производства цемента должна быть дополнена сведениями о достижениях русских инженеров. Егор Челиев опубликовал в 1825 г. в Москве книжку под названием: «Полное наставление, как приготовлять дешевый и лучший меритель, или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений». Изучение содержания книги показывает, что Челиеву принадлежит приоритет изобретения способа производства цемента из искусственных смесей извести (или известняка) с глиной. Подробнее об этой интересной работе см. [1, 2, 3]. (Прим. ред.).

ром. Клинкер охлаждают и тонко измельчают совместно с небольшой добавкой гипса, в результате получают портландцемент¹.

Подробное описание процесса производства портландцемента имеется в руководствах по технологии вяжущих веществ.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Сырьевые материалы, используемые для производства портландцемента, состоят в основном из окиси кальция, кремнезема, глинозема и окиси железа. В печах эти окислы химически взаимодействуют друг с другом с образованием ряда более сложных соединений, при этом достигается химическое равновесие. Обычно остается лишь небольшое количество химически не связанной окиси кальция. Однако во время охлаждения клинкера равновесие не сохраняется и в зависимости от скорости охлаждения изменяется степень кристаллизации минералов клинкера и количество аморфного вещества. Вещества одного и того же химического состава в аморфном, стеклообразном и кристаллическом состоянии значительно различаются по своим свойствам. Взаимодействие жидкой фазы клинкера с вновь образованными кристаллическими соединениями усложняет структуру клинкера.

Тем не менее цемент можно рассматривать как систему, находящуюся в равновесии, вследствие «замораживания» расплава в состоянии, существовавшем при температуре клинкерообразования. В действительности это предположение делается на основе расчета состава товарных цементов; расчетный состав определяется по известному содержанию окислов в клинкере исходя из предположения о полной кристаллизации соединений в состоянии равновесия.

В качестве основных компонентов цементного клинкера обычно рассматриваются четыре минерала (табл. 1.1.).

Таблица 1.1. Основные минералы, составляющие цементный клинкер

Клинкерный минерал	Состав	Сокращенное обозначение
Трехкальциевый силикат	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C ₃ S
Двухкальциевый »	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C ₂ S
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C ₃ A
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C ₄ AF

В действительности силикаты в цементе не являются чистыми фазами, так как содержат небольшое количество окислов в виде твердых растворов. Эти окислы оказывают значительное влияние на расположение атомов, форму кристаллов и гидравлические свойства силикатов.

¹ По ГОСТ 10178—62 допускается введение в состав цемента, при измельчении клинкера, активных минеральных добавок до 15%. (Прим. ред.)

Определение расчетного состава портландцемента основано на работе Р. Г. Богга (R. H. Bogue) и других исследователей. Существуют также и иные методы расчета состава¹.

Уравнения Богга для определения процентного содержания основных клинкерных минералов приводятся ниже. В скобках химические формулы обозначают содержание данного окисла в процентах от веса цемента.

$$C_3S = 4,07 (\text{CaO}) - 7,6 (\text{SiO}_2) - 6,72 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,43 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2,85 (\text{SO}_3);$$

$$C_2S = 2,87 (\text{SiO}_2) - 0,754 (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2);$$

$$C_3A = 2,65 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,69 (\text{Fe}_2\text{O}_3);$$

$$C_4AF = 3,04 (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

Кроме основных минералов, указанных в табл. 1.1, в цементном клинкере содержатся в небольшом количестве MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O и Na_2O . Они обычно составляют не более нескольких процентов от веса цемента. Особый интерес представляют окислы натрия и калия. В дальнейшем мы их называем щелочами. Установлено, что они химически взаимодействуют с некоторыми заполнителями и продукты этих реакций вызывают разрушение бетона (см. главу 7). Щелочи влияют на скорость роста прочности цемента. Содержание щелочей и Mn_2O_3 можно быстро определить с помощью спектрофотометра.

Минералогический состав цемента установлен в результате изучения фазового равновесия тройных систем $C-A-S$ и $C-A-F$, четверной системы $C-C_2S-C_5A_3-C_4AF$ и др. Были исследованы кривые плавления или кристаллизации и вычислены составы жидких и твердых фаз при любой температуре. Фактический состав клинкера в дополнение к методам химического анализа может быть исследован с помощью микроскопа путем измерения коэффициента преломления соединений в виде порошка. Содержание минералов-силикатов может быть определено с помощью микрометра Шэндс при исследовании прозрачных шлифов (аналогично применяемому в петрографическом анализе) в проходящем свете. Полированные и травленые шлифы также могут быть исследованы как в отраженном, так и в проходящем свете. Рентгеновская дифракция порошкообразного вещества может быть использована с целью обнаружения кристаллических фаз, а также для исследования их кристаллической структуры. Находит применение также электронный микроскоп, который дает большое увеличение и обладает значительно большей разрешающей способностью, чем световой².

¹ Большие работы по исследованию состава цементного клинкера выполнены в СССР В. А. Киндом, которым предложены уточненные формулы расчета минерального состава портландцементного клинкера [5]. Условность метода расчета состава клинкера была показана Н. А. Тороповым [6]. Однако для практических целей расчет условного минералогического состава клинкера полезен. Методика расчета приведена в [7]. (Прим. ред.)

² Современные методы определения фазового состава цементного клинкера и некоторые результаты, полученные этими методами, изложены в монографиях [8, 9, 10]. (Прим. ред.)

C_3S , содержание которого обычно наибольшее, встречается в виде небольших равноразмерных неокрашенных зерен. В процессе охлаждения при температурах ниже $1250^\circ C$ C_3S медленно распадается, но если охлаждение идет достаточно быстро, C_3S сохраняется без изменения и является сравнительно устойчивым при обычных температурах.

Известно, что C_2S имеет три или даже четыре модификации. α - C_2S , которая существует при высоких температурах, переходит при температуре $1456^\circ C$ в β -модификацию. β - C_2S претерпевает дальнейшее превращение в γ - C_2S при $675^\circ C$, но при скорости охлаждения цементов, имеющей место в производственных условиях, в клинкере сохраняется β - C_2S в виде зерен округлой формы, обычно показывающих двойникование кристаллов.

C_3A образует прямоугольные кристаллы, но в застеклованном состоянии это аморфное промежуточное вещество.

C_4AF представляет собой твердый раствор ряда соединений от C_2F до C_6A_2F ; принятая формула C_4AF является условной, отражающей средний состав этой фазы.

Различные типы цементов в значительной степени отличаются по своему химико-минералогическому составу, который обусловливается соотношением сырьевых материалов. Одно время в США была предпринята попытка контролировать свойства цементов различного назначения установлением предельных количеств четырех основных клинкерных минералов, определенных расчетом по химическому анализу. Этот способ исключил бы многочисленные физические испытания, но, к сожалению, расчетный минералогический состав не является достаточно точным и не учитывает все необходимые свойства цемента и, следовательно, не может заменить непосредственных определений требуемых свойств.

Примерный химический состав портландцемента в % следующий: CaO —60—67; SiO_2 —17—25; Al_2O_3 —3—8; Fe_2O_3 —0,5—6; MgO —0,1—4; щелочей—0,4—1,3; SO_3 —1—3.

В табл. 1.2 приводится химический и расчетный минералогический составы типичного портландцемента.

Нерастворимый остаток определяют путем обработки цемента соляной кислотой; он характеризует количество примесей в цементе, попадающих главным образом в составе гипсового камня. BS 12:1958 допускает величину нерастворимого остатка не более 1,5% веса цемента. Потеря в весе при прокаливании характеризует степень карбонизации и гидратации свободных окислов кальция и магния в результате атмосферных воздействий на цемент. Максимальная потеря при прокаливании (при $1000^\circ C$), допускаемая BS 12:1958, составляет для цементов, используемых в условиях умеренного климата, 3% и для цементов, применяемых в тропических условиях, 4%. Так как гидратированная свободная известь безвредна, то для определенного содержания свободной извести в цементе повышенная потеря веса при прокаливании в действительности является полезной.

Важно отметить, что минералогический состав цемента может изменяться в значительной степени даже при сравнительно небольших

Таблица 1.2. Химический и минералогический состав типичного портландцемента [1.5]*

Содержание окислов в %	Расчетный минералогический состав в %
CaO — 63	C ₃ A—10,8
SiO ₂ —20	C ₃ S—54,1
Al ₂ O ₃ —6	C ₂ S—16,6
Fe ₂ O ₃ —3	C ₄ AF—9,1
MgO — 1,5	
SO ₃ —2	
K ₂ O, Na ₂ O — 1	
Прочие компоненты — 1	
Потери при прокаливании — 2	
Нерастворимый остаток — 0,5	

колебаниях химического состава цемента. В табл. 1.3, по данным Чернина, в графе 1 приводится химический состав типичного быстротвердеющего цемента. Если содержание окиси кальция снижается на 3% при соответствующем увеличении содержания остальных окислов (графа 2), соотношение $C_3S : C_2S$ значительно изменяется. Химический состав цемента, приведенный в графике 3, отличается по содержанию глиноzemа и окиси железа на 1,5% от состава цемента, указанного в графике 1, при этом содержание окислов кальция и кремния остается прежним. Тем не менее данное изменение существенно влияет на соотношение между силикатами $C_3S : C_2S$, а также на содержание C_3A и C_4AF .

Таблица 1.3. Влияние изменений химического состава цемента на его минералогический состав

Состав	Содержание составляющих цемента в %		
	1	2	3
Химический			
CaO	66	63	66
SiO ₂	20	22	20
Al ₂ O ₃	7	7,7	5,5
Fe ₂ O ₃	3	3,3	4,5
Прочие	4	4	4
Минералогический			
C ₃ S	65	33	73
C ₂ S	8	38	2
C ₃ A	14	15	7
C ₄ AF	9	10	14

Несомненно, что контролю химического состава цемента придается особое значение. У типичных обычных и быстротвердеющих портландцементов общая сумма содержания двух силикатов меняется незначительно, в узких пределах, поэтому различия в составе в большой степени зависят от соотношения между CaO и SiO_2 в сырьевых материалах.

ГИДРАТАЦИЯ ЦЕМЕНТА

При затворении портландцемента водой происходят реакции, обусловливающие твердение цементного теста. В присутствии воды силикаты и алюминаты, перечисленные в табл. 1.1, образуют продукты гидратации, которые постепенно затвердевают и превращаются в цементный камень.

При взаимодействии составляющих цемента с водой идут два процесса. Прежде всего происходит непосредственное присоединение молекул воды, или истинная гидратация. Второй процесс характерен взаимодействием минералов цемента с водой с их разложением — гидролиз.

Обычно применяют термин «гидратация» ко всем типам реакций цемента с водой, т. е. как к истинной гидратации, так и к гидролизу.

Ле Шателье около 80 лет назад впервые установил, что при одинаковых условиях продукты гидратации цемента имеют тот же химический состав, что и продукты гидратации его отдельных составляющих. Позже это было подтверждено Стейнором, а также Богром и Лерчем, хотя и с оговоркой, что продукты реакции могут действовать друг на друга или даже взаимодействовать друг с другом в системе. Силикаты кальция — основные составляющие цемента, поэтому физические свойства цемента во время гидратации определяются поведением каждого из этих составляющих в отдельности.

Продукты гидратации цемента характеризуются низкой растворимостью в воде, о чем свидетельствует высокая водостойкость цементного камня. Гидратированные новообразования цемента прочно связываются с непрореагировавшим цементом, однако механизм этой связи пока не ясен. Возможно, что гидратные новообразования создают оболочку, которая растет изнутри под воздействием воды, проникающей через эту оболочку. Или возможно, что растворенные силикаты проникают через оболочку и осаждаются на ней в виде внешнего слоя. И третья возможность: образование и осаждение коллоидного раствора во всей массе после того, как достигнуто насыщение, дальнейшая гидратация продолжается внутри этой структуры.

Каким бы ни был способ осаждения продуктов гидратации, скорость гидратации непрерывно уменьшается, так что даже после длительного времени остается заметное количество негидратированного цемента. Так, например, через 28 суток после затворения водой зерна цемента прогидратировали только на глубину 4μ . Пауэрс подсчитал, что полная гидратация при нормальных условиях возможна только для цементных зерен размером менее 50μ , но при непрерывном размельчении цемента в воде полная гидратация была получена в течение 5 суток.

Микроскопическое исследование гидратированного цемента не подтверждает прохождения воды в глубь зерен цемента и выборочной гидратации наиболее реакционно способных составляющих (например, C_3S), которые могут находиться в центре зерна. Поэтому представляется, что гидратация развивается вследствие постепенного уменьшения размеров цементных зерен. Действительно, было обнаружено, что в возрасте нескольких месяцев негидратированные зерна цемента грубого помола содержат как C_3S , так и C_2S и, возможно, что мелкие частицы C_2S гидратируются раньше, чем завершается гидратация крупных частиц C_3S .

Различные составляющие цемента обычно присутствуют во всех его зернах, и исследования показали, что оставшиеся зерна цемента после определенного периода гидратации имеют тот же относительный минералогический состав, что и целое зерно до гидратации. В течение первых 24 ч может все же происходить избирательная гидратация.

Основными гидратами являются гидросиликаты кальция и трехкальциевый гидроалюминат. Полагают, что C_4AF гидратируется с образованием трехкальциевого гидроалюмината и аморфной фазы, возможно $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$. Возможно также, что некоторое количество Fe_2O_3 присутствует в твердом растворе гидроалюмината кальция¹.

Степень гидратации цемента может быть определена различными способами посредством измерения: количества $Ca(OH)_2$ в тесте; тепловыделения при гидратации; удельного веса теста; количества химически связанной воды; количества негидратированного цемента (с помощью рентгеноструктурного анализа), а также косвенного по прочности цементного камня.

ГИДРОСИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ

Если гидратация протекает в ограниченном количестве воды, например в цементном тесте и бетоне, полагают, что C_3S подвергается гидролизу с образованием в конце концов гидросиликата кальция низкой основности $C_3S_2H_3$ с отделением окиси кальция в виде $Ca(OH)_2$. Однако неизвестно, приводит ли гидратация C_3S и C_2S к образованию одинаковых гидратов. Так можно полагать на основании данных о теплоте гидратации и удельной поверхности продуктов гидратации, но исследования физическими методами указывают на то, что возможно образование нескольких различных гидросиликатов кальция. Ли полагает, что эти гидраты

¹ Скорость гидратации отдельных минералов цементного клинкера при их совместном присутствии, а также степень гидратации цементов различной тонкости помола изучалась и советскими исследователями. Здесь следует упомянуть представление В. Н. Юнга о структуре цементного камня как микробетона [2]. Оригинальные взгляды развиваются А. Е. Шейкиным и Т. Ю. Якуб [11] на схему процессов гидратации и на роль осмотических явлений в образовании и разрыве оболочек гидратированных новообразований цементных зерен. С. В. Шестоперов [12] изучил роль гипса при гидратации цементов разного минералогического состава и сформулировал представления о «действующем» минералогическом составе цемента, указав, что количество, например, быстрогидратирующегося минерала — трехкальциевого алюмината, способного также и к взаимодействию с гипсом в первые часы гидратации, зависит от тонкости измельчения цемента, от величины его удельной поверхности. (Прим. ред.)

могут быть солями ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4); при этом возможны четыре значения отношения — окись кальция: двуокись кремния — 1 : 2, 1 : 1, 3 : 2 и 2 : 1. Если бы некоторое количество окиси кальция было адсорбировано илидержано в твердом растворе, то могли бы встретиться и другие значения указанного отношения. Существует веское доказательство образования в результате гидратации C_2S конечного продукта с величиной отношения окись кальция двуокись кремния, равной 1,65. Это может быть следствием того, что гидратация C_3S регулируется скоростью диффузии ионов через гидратные оболочки, в то время как гидратация C_2S определяется скоростью реакции. Кроме того, на образование продуктов гидратации двух силикатов может оказывать влияние температура, поскольку от нее зависит проницаемость геля. Скорости гидратации C_3S и C_2S значительно различаются (рис. 1.1).

Общий состав гидросиликатов кальция можно примерно представить как $C_3S_2H_3$; эти гидраты иногда относят к тобермориту кальция из-за структурного сходства с встречающимся в природе минералом. Поскольку образованные при гидратации кристаллы имеют неправильную форму и крайне малые размеры, нет необходимости, чтобы граммолекулярное отношение воды к двуокиси кремния было целым числом.

Предположив, что $C_3S_2H_3$ является конечным продуктом гидратации как C_3S , так и C_2S , реакция гидратации может быть схематически записана следующим образом:

для C_3S : $2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2$ соответствующие веса 100 + 24 → 75 + 49;

для C_2S : $2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2$ соответствующие веса 100 + 21 → 99 + 22.

Таким образом, оба силиката требуют примерно одинакового количества воды для гидратации, но C_3S образует более чем в два раза больше $Ca(OH)_2$ по сравнению с C_2S .

Физические свойства гидросиликатов кальция представляют интерес в связи со способностью цемента схватываться и твердеть. Эти гидраты обычно считают полностью аморфными, однако электронный микроскоп позволяет увидеть их кристаллическую структуру. Интересно отметить, что один из гидратов, обозначенный Тэйлором $CSH(1)$, имеет слоистую структуру, аналогичную структуре некоторых глинистых минералов, таких как монтмориллонит и галлуазит.

Отдельные слои в плане по двум осям хорошо закристаллизованы, между тем как расстояния между ними определены менее четко. Такая решетка способна присоединять различные количества окиси кальция без

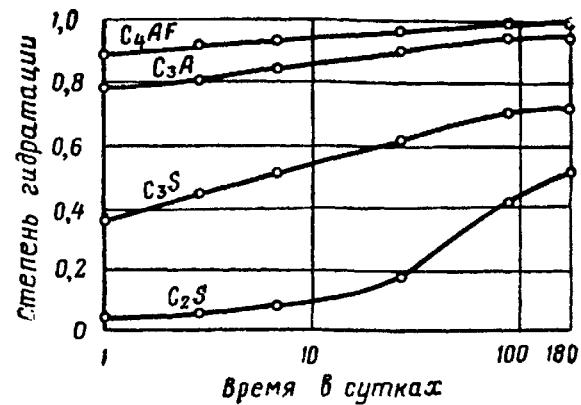


Рис. 1.1. Скорость гидратации клинкерных минералов

существенных изменений, что объясняет переменное соотношение окись кальция: двуокись кремния, упоминавшееся выше. В действительности рентгеноструктурные диаграммы показали, что окись кальция в количестве свыше одной молекулы на молекулу двуокиси кремния удерживается в беспорядочном состоянии. Стейноур объяснил это образованием твердого раствора и адсорбцией.

Исследования с помощью радиоактивного изотопа Ca^{45} показали, что силикаты кальция не гидратируются в твердом состоянии, а безводные силикаты, вероятно, сначала переходят в раствор и затем реагируют с образованием менее растворимых гидросиликатов, которые выпадают из пересыщенных растворов. Такую схему гидратации первым предложил Ле Шателье в 1881 г.*

Исследования Бернала указывают на то, что гидросиликаты кальция образуются в виде очень тонких волокнистых кристаллов с коротковолокнистым повторяющимся элементом размером $3,65\text{\AA}$. Это может быть представлено как образование силикатных тетраэдров, соединенных водородными связями. Другие исследования подтвердили существование волокнистых частиц со спирообразными концами, подобных набухающему глинистому минералу галлуазиту. Полагают, что существуют различные переходные формы, включая мелкие сферические частицы, но в конце концов все они приобретают волокнистую форму. Интересно отметить, что гидросиликаты кальция характеризуются ростом прочности, аналогичным росту прочности портландцемента. Значительная прочность достигается задолго до того, как реакция гидратации закончится, таким образом представляется, что небольшое количество гидратированных новообразований связывает непрогидратировавшие частицы: дальнейшая гидратация приводит лишь к незначительному увеличению прочности или сохранению ее на прежнем уровне.

ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫЙ ГИДРОАЛЮМИНАТ И ДЕЙСТВИЕ ГИПСА

В большинстве цементов C_3A присутствует в сравнительно небольшом количестве, однако его поведение и структурные связи с другими фазами в цементе представляют определенный интерес. Трехкальциевый гидроалюминат образует призматические кристаллы темноокрашенного вещества, вероятно представляющие твердый раствор с другими соединениями, а часто в виде плоских пластинок, окруженных гидросиликатами кальция.

Реакция C_3A с водой проходит очень бурно и приводит к немедленному загустеванию теста, известному как ложное схватывание. Для предотвращения этого явления в цементный клинкер добавляют гипс

* Исследованию процессов растворения минералов, составляющих цементный клинкер, образования пересыщенных растворов и кристаллизации новообразований посвящено значительное число работ советских исследователей. Кинетика растворения изучена В. Б. Ратиновым [17, 18]. Общая схема процессов растворения и образования кристаллического сростка, определяющего прочность цементного камня, дана П. А. Ребиндером и Е. Е. Сегаловой [13, 14]. (Прим. ред.)