

УДК 691.544

МРНТИ 67.09.31

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-33-44>

Одинцов Д.С.*¹, Суворов А.С.¹, Естемесов З.А.¹, Барвинов А.В.¹

¹ТОО «ЦелСИМ» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, 050000, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Аннотация. Изученный нами белый портландцемент ПЦБ-1-500-Д0 состоит из следующих минералов, % мас.: алита – 50,4; белита – 20,0; целита – 0,9; фелита – 16,7; гипса – 7,0. Первые четыре минерала клинкерные, а последний вводится в цемент при его помоле.

При помощи рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что алит и белит имеют кристаллическую структуру, а фелит обладает стекловидной структурой. Аморфность фелита – результат резкого охлаждения водой высокотемпературного клинкера. В составе клинкера присутствуют примесные ионы в виде ионов (Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}), которые входят в структуру клинкерных минералов; они не создают самостоятельных соединений и не остаются в свободном состоянии. Причем ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , возможно и Ti^{4+} , Mn^{2+} , в основном сосредотачиваются в структуре силикатных минералов, а Fe^{3+} и другие хромофоры – в составе алюмоферритов кальция. В силу этого величины межплоскостных расстояний (d) больше смещаются в сторону меньших и больших чисел, чем в сторону эталонных. Поэтому клинкерные минералы являются их твердыми растворами.

Физико-механические свойства изученного белого портландцемента ПЦБ-1-500-Д0 отвечают техническим требованиям согласно ГОСТу 965-89 «Портландцементы белые. Технические условия». Однако из-за большого содержания фелита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – 16,7% могут создаваться самостоятельные соединения типа $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$, что существенно снизит долговечность материалов и изделий, изготовленных на основе этого белого портландцемента. Поэтому настоятельно рекомендуется проверять все белые портландцементы, поступающие в РК, на изменение прочности, морозостойкости и коррозионной стойкости.

Ключевые слова: белый портландцемент, клинкерные минералы, химико-механические свойства, алит, белит, фелит, целит и гипс.

Одинцов Д.С.*¹, Суворов А.С.¹, Естемесов З.А.¹, Барвинов А.В.¹

¹Құрылыс материалдарын сертификаттау-сынау орталық зертханасы, 050000, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

АҚ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТТІҢ ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аңдатпа. Біз зерттеген ақ портландцемент ПЦБ-1-500-Д0 келесі минералдардан тұрады, масса% :алит– 50,4; белит– 20,0; целит– 0,9; фелита– 16,7; гипс– 7,0. Алғашқы төрт жеке -клинкерминералдары, ал соңғысы – цементке оны ұнтақтау кезінде жеке енгізіледі.

Рентгендік фазалық талдау (XRF) көмегімен алит пен белиттің кристалдық құрылымы, алфелиттің шыны тәрізді құрылымы бар екені анықталды. Фелитаморфизмі жоғары температурадағы клинкердің сумен тез суытылуының нәтижесі. Клинкердің құрамында клинкер минералдарының құрамына кіретін иондар (Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) түріндегі қоспалар бар; олар тәуелсіз байланыстар жасамайды және еркін күйде қалмайды. Оның үстіне Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , мүмкін Ti^{4+} , Mn^{2+} , иондары негізінен силикаттыминералдардың құрылымында шоғырланған. Ал Fe^{3+} және басқа хромофорлар кальций алюиноферриттерінің құрамында болады. Осыған байланысты жазық аралық қашықтықтардың (d) мәндері анықтамалық сандарға қарағанда кішірек және үлкен сандарға жылжиды. Сондықтан клинкерминералдары олардың қатты ерітінділері болып табылады.

Зерттелетін ақпортландцемент ПБЦ-1-500-Д0 физикалық-механикалық қасиеттері ГОСТ965-89 бойынша техникалық талаптарға сәйкес келеді. «Портландцементтердің түсі ақ. Техникалық талаптар». Алайда, фелиттің ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) жоғары мөлшерінің арқасында - 16,7%, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ типті тәуелсіз қосылыстар жасалуы мүмкін, бұл осы ақпортландцемент негізінде жасалған материалдармен бұйымдардың беріктігін айтарлықтай төмендетеді. Сондықтан Қазақстан Республикасына түсетін барлық ақпортландцементтердің беріктігінің, аяз бен даттануға төзімділігінің өзгеруін тексерген жөн.

Тірек сөздер: ақпортландцемент, клинкерминералдары, химия-механикалық қасиеттері, алит, белит, фелит, целит және гипс.

Odintsov D.S.^{*1}, Suvorov A.S.¹, Yestemesov Z.A.¹, Barvinov A.V.¹

¹Central Laboratory for Certification Testing of Building Materials,
050000, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

TECHNICAL AND CHEMISTRY PROPERTIES OF WHITE PORTLAND CEMENT

Abstract. The white Portland cement WPC-1-500-D0 has been studied by us and consists of the following minerals, wt%: alite – 50.4; belite – 20.0; celite – 0.9; felite – 16.7; gypsum – 7.0. The four of one minerals are clinker, and the last is involved into the cement during its grinding.

Using X-ray phase analysis (XRP), it has been found that alite and belite have a crystalline structure, and felite has a glassy structure. Amorphism of felite is the result of high-temperature clinker has been cooled rapidly with water. The composition of clinker contains impurity of individual ions in form (Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}), which are involved in the structure of clinker minerals; they do not create independent connections and do not remain in a free state. Moreover, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and possibly Ti^{4+} , Mn^{2+} ions are mainly concentrated in the structure of silicate minerals, while Fe^{3+} and other chromophores in the consistence of calcium alumino-ferrites. Because of this, the values of interplanar distances (d) are shifted towards smaller and larger numbers than the reference ones. According by this situation, clinker minerals are their solid solutions. The physical and mechanical properties of white Portland cement WPC-1-500-D0 meet the technical requirements in accordance with GOST 965-89. “White Portland cement. Technical Specifications”. However, due to the high content of felite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – 16.7%, independent compounds of the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ type can be created, which will significantly reduce the durability of materials and products made on the basis of this white Portland cement. Therefore, it is strongly recommended to check all white Portland cements entering the Republic of Kazakhstan for changes in strength, frost-resistance and corrosion resistance.

Key words: white Portland Cement, clinker minerals, chemistry and mechanical properties, alite, belite, felite, celite and gypsum.

Введение

Высокий темп жилого и промышленного строительства в РК предопределяет необходимость увеличения объема строительных материалов, отделочных работ, затрат на оплату рабочего труда, которые составляют 20% от общей стоимости объекта.

Одним из перспективных направлений получения отделочных материалов является их производство на основе белого портландцемента, поскольку, используя его, можно изготавливать белые, цветные, полимерные и другие сухие строительные смеси с функциональными добавками. Другим преимуществом белого портландцемента как компонента сухих строительных смесей является его повышенная марочная прочность 40–50 МПа и выше. Например, бассанит (полуводный гипс) ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) как самый распространенный компонент сухих строительных смесей имеет максимальную марочную прочность 25 МПа [1–4].

В настоящее время строительство в РК находится на этапе ускоренного развития, в связи с этим потребление белого портландцемента в качестве компонента сухих строительных смесей значительно увеличивается (иногда его используют в чистом виде). Между тем, как известно,

белый портландцемент в РК не производят, то есть он импортный, а применяют его на основе сопровождающей документации. Изученный нами белый портландцемент ПБЦ-1-500-Д0 произведен ТОО «Химторг» (Россия).

Очевидно: чтобы управлять его действием и рационально использовать в строительной индустрии, следует исследовать его физико-механические и физико-химические свойства, а также особенности гидратационного твердения.

Основные положения

В таблице 1 приведены сравнительные данные некоторых характеристик белого портландцемента ПБЦ-1-500-Д0 и обычного портландцемента ПЦ 500-Д0, из которых видно, что их объединяет только марочная прочность в возрасте 28 суток, прочность при изгибе составляет соответственно 6,6 и 7,4% МПа и при сжатии – 51,2 и 54,1% МПа [7]. По остальным главным свойствам они существенно отличаются, например:

- обжиг белого клинкера осуществлялся при 1600...1650 °С, а серого – при 1450–1475 °С;

Таблица 1 – Сравнительные данные некоторых характеристик белого портландцемента ПБЦ-1-500-Д0 и обычного портландцемента ПЦ 500-Д0

№	Наименование показателя	Значение показателей портландцементов	
		ПБЦ-1-500-Д0	ПЦ 500-Д0
1	Обжиг клинкера, °С	1600–1650 °С	1450–1475 °С
2	Содержание минералов в клинкере:		
	алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$)	35–50	55–58
	белит ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$)	35–50	11–18
	целит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$)	0,9–1,4	13–15
	фелит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	11–17	3–5
3	Сроки схватывания:		
	начало, 4 мин.	2–20	3–00
	конец, 4 мин.	3–50	4–10
4	Нормальная густота цементного теста, %	23,26	30,0
5	Тонкость помола по остатку на сите №008, %	8,6–11,9	1,0
6	Прочность при сжатии и изгибе при пропаривании, МПа	–	34,1
7	Прочность при сжатии и изгибе (нормальное твердение – 28 сут.), МПа, при:		
	изгибе	6,6	7,4
	сжатии	51,2	54,1
8	Вид мелющих шаров	белые природные валуны	углеродистая и легированная сталь [6]

- содержание алита и белита в белом клинкере почти равно (35...50%), содержание фелита достигает 11...17%, целита очень мало – 0,4...1,4%, а в сером клинкере эти минералы составляют соответственно 55...58%, 11...18%, 3...5% и 13...15%.

Между тем, известно, что:

- при присутствии модифицирующих добавок температуру обжига белого клинкера можно снизить до 1300–1500 °С [7];
- путем применения перспективных сырьевых материалов и эффективной технологии получения белого клинкера можно довести марочную прочность портландцемента до 77МПа [8], а с добавками: 0,25% BaSO_4 – до 90 МПа [9]; 0,7% С-3 – до 100 МПа [10].

В работе [11] по нормальной густоте даются иные данные, отличающиеся от данных, указанных в таблице 1. У них она достигает 37,5%, то есть водопотребление исследованного белого портландцемента повышено. Такое расхождение по нормальной густоте белых портландцементов, по-видимому, кроется в различии их минеральных составов. Главным недостатком белого портландцемента является, как известно, низкая морозостойкость и коррозионная стойкость. Для повышения этих параметров авторы рекомендуют модифицировать белый портландцемент путем ввода в его состав гиперпластификатора в сочетании с редиспергируемым полимерным порошком «Vinnapas 4023 N». Если необходимо повысить водоудерживающую способность белого портландцемента, одновременно также морозостойкость и коррозионную стойкость, то в его состав следует вводить композицию из гиперпластификатора, редиспергируемого полимерного порошка и эфира целлюлозы.

При этом его коэффициент стойкости может достичь 0,84%.

Для получения супербелого и высокосортного белого цемента авторы работы [12] на основании теоретических исследований и экспериментальных опытных работ предлагают выполнение следующих условий:

1. Для получения супербелого цемента обжиг сырьевой смеси должен осуществляться в слабо восстановительной среде с его охлаждением при температуре 1450...1400 °С закалкой в воде; при этом содержание C_3A в клинкере должно быть не более 3...5%;

2. В случае когда содержание в сырьевой смеси Fe_2O_3 достигает 0,6%, $Mn_2O_3 \leq 0,03\%$, получение супербелого цемента возможно, если обжиг его осуществляется при слабо восстановительной среде, а охлаждение будет при температуре 1450...1400 °С закалкой в воде;

3. При содержании в сырьевой смеси 1% Fe_2O_3 , 0,25% TiO_2 и 0,025% Mn_2O_3 получение белого цемента пониженных сортов возможно при восстановительном обжиге, а отбеливание клинкера осуществляется в воде;

- Наиболее эффективной технологией производства супербелого и высокосортного белого цемента является сухой способ, при этом: среда должна быть слабо восстановительной; должны применяться печи с циклонными теплообменниками, где отсутствует металлическая цепная завеса, являющаяся источником оксида железа, загрязняющего клинкер; отбеливание горячего клинкера в воде; размол исходного сырья и помол полученного клинкера должен осуществляться белыми природными валунами.

Заканчивая анализ известных работ о белом цементе, должен заметить, что данная работа – первая в Казахстане в этой области.

Материалы и методы

Физико-механические свойства белого цемента ПЦБ-1-500-Д0 определяли по ГОСТу 310.2.3-76, ГОСТу 310.4-81, ГОСТу 30744-2001, ГОСТу 30108-94 и ГОСТу 965-89.

Рентгенографический анализ проб выполняли с помощью модернизированного дифрактометра ДРОН-3М на $Cu-K_\alpha$ излучении с программным обеспечением. Рентгенограммы и дифракционные характеристики пробы получены в интервале съемки 2θ (углов) от 10° до 70°; шаг – 0,050; скорость – 2 г/мин; максимальная интенсивность – 684 имп/сек.

Химический анализ проводился согласно ГОСТу 5382-2019 с привлечением еще рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, который осуществлялся на энергодисперсионном спектрометре «ЕДХ-800». Условия его работы: Rh; напряжение (кВ) – 30...50; ток (мА) – 100...1000; фильтр – нет; время – 60 сек.; среда – воздух.

Коэффициент белизны (отражения – КО) белого цемента определяли с помощью прибора ФОУ – фотометры объективные универсальные. В качестве эталонного образца для сравнения использовали химически чистый $BaSO_4$. Тогда КО белого цемента показывает в % по $BaSO_4$.

Результаты и обсуждение

В таблицах 2 и 3 представлены оксидный состав белого цемента и сравнительные данные

технических требований по ГОСТу 965-89, из которых видно, что исследуемый белый цемент отвечает техническим требованиям вышеуказанного нормативного стандарта. При этом содержание клинкерных минералов в составе цемента распределяется следующим образом: алит – 50,4%; белит – 20,0%; фелит – 16,7%; целит – 0,9%. Еще есть в составе белого цемента гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве 7,0%, добавленный при его помоле, чтобы регулировать сроки схватывания цементного теста.

Таблица 2 – Оксидный состав белого цемента

Наименование оксидов	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	TiO ₂	SrO	MnO	CuO	Σ	НО, %
Содержание оксидов, %	68,2	23,3	4,56	3,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,02	0,02	100	1,3

Как видно из рентгенограммы (рисунок 1, стр. 38) и фрагмента дифракционной характеристики (таблица 4, стр. 38), в белом цементе присутствуют в основном дифракционные пики, характерные для алита и белита. При этом интенсивность дифракционных рефлексов, характерных для фелита, очень слабо представлена, хотя его содержание в цементе очень приличное (16,7%). Это обусловлено тем, что в процессе отбеливания клинкера C_3A почти полностью переходит в стекло из-за разного охлаждения. Целит на рентгенограмме также не фиксируется из-за резкого охлаждения расплава и малого его количества (0,9%).

Таблица 3 – Сравнительные данные технических требований к химическим показателям

№ п/п	Наименование показателей	Обозначение НД на методы испытаний	Норматив НД, %	Фактическое значение, %
1	Оксид магния (MgO), не более	ГОСТ 965-89, п. 13.11	4,0	Отсутствует
2	Нерастворимый остаток (НО), не более	ГОСТ 965-89, п. 1.3.11	1.5	1.3
3	Содержание оксида серы (VI) (SO ₃), не более	ГОСТ 965-89, п. 1.3.10	3.5	3,3
4	Содержание оксида железа (Fe ₂ O ₃), не более	ГОСТ 965-89, п. 1.3.11	0.45	0.3
5	Содержание оксида клинкерных минералов	Не регламентируется		
	Алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$)	-/-/-/-		50,4
	Белит ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$)	-/-/-/-		20,0
	Целит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$)	-/-/-/-		0,9
	Фелит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	-/-/-/-		16,7
6	Содержание двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),	Исходит из содержания (SO ₃) [п. 3]		7,0

Анализируя полученные физико-химические данные исследованного цемента, можно констатировать следующие внутрифакторные особенности:

- Некоторое искажение структуры алита и белита, в результате чего величины межплоскостных расстояний смещаются в сторону больших чисел по сравнению с величинами синтезированных эталонных образцов;

Это можно наблюдать по величинам изменения $d_{\text{C}_3\text{S}}$ и $d_{\text{C}_2\text{S}}$, например: наиболее интенсивные линии для этих минералов на рентгенограмме являются соответственно $d = 3,0306 \text{ Å}$, плоскости 221 и $d = 2,7719 \text{ Å}$, плоскости 122. Величина d_{221} и d_{122} эталонного алита составляет $d = 3,034 \text{ Å}$, белита – $d = 2,785 \text{ Å}$.

- Примесные оксиды, каковыми являются R_2O , TiO_2 , SrO , MnO , CuO и отчасти Fe_2O_3 , не остаются в свободном состоянии, не создают самостоятельных соединений (кроме Fe_2O_3), а входят в структуру клинкерных минералов;

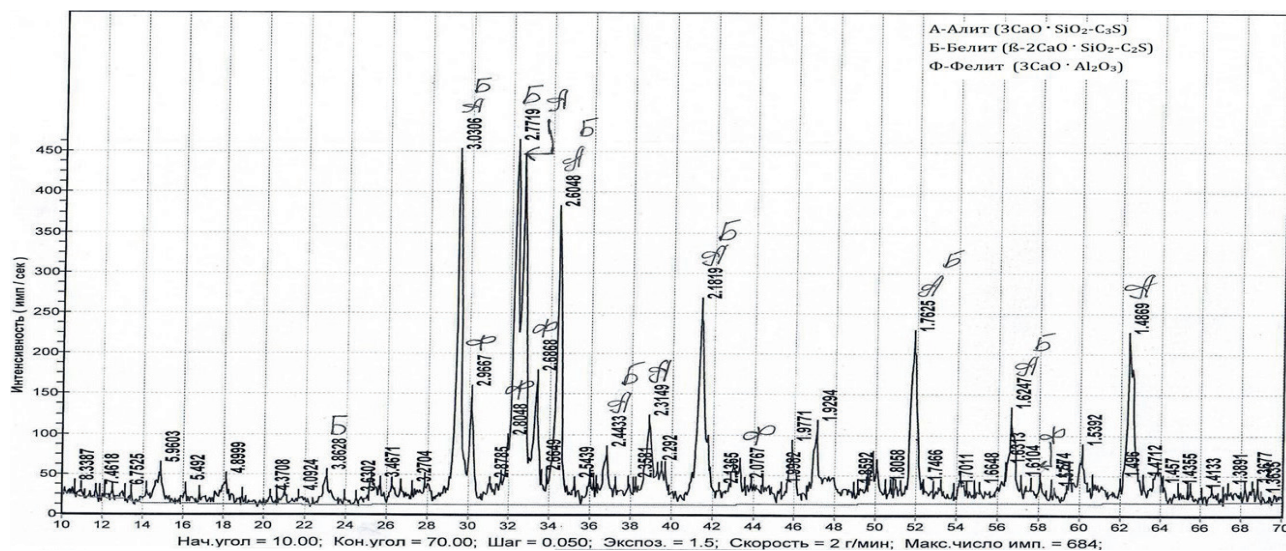


Рисунок 1 – Рентгенограмма белого цемента

Таблица 4 – Дифракционные рефлексы белого цемента

h\ (Alfa1)	Угол	Площадь	Полушир.	Интенс.	% Макс.	Межполск.	% Площ	ша/инт
1	10.600	0.03	10.0000	0	8.3387	0.3340	0.03	0.0028
2	10.937	1.23	5.6467	0	8.0824	0.2004	1.50	0.2179
3	11.689	0.76	6.1317	0	7.5645	0.2004	0.93	0.1234
4	11.850	0.02	8.3633	0	7.4618	0.2672	0.03	0.0028
5	12.100	0.02	9.3333	0	7.3082	0.3006	0.02	0.0022
6	12.492	0.83	7.7633	0	7.0795	0.2672	1.02	0.1074
7	13.100	0.02	9.3333	0	6.7525	0.3006	0.02	0.0018
8	13.450	0.07	10.6667	0	6.5775	0.3674	0.09	0.0070
9	14.200	0.12	17.3333	0	6.2318	0.5678	0.15	0.0070
10	14.850	10.24	26.2500	0	5.9603	0.8684	12.52	0.3902
11	16.125	1.69	12.0000	0	5.4920	0.4008	2.07	0.1411
12	16.793	0.53	12.6667	0	5.2749	0.4342	0.64	0.0416
13	18.088	6.73	18.7733	0	4.8999	0.6346	8.23	0.3586
14	18.950	0.02	10.0000	0	4.6791	0.3340	0.03	0.0022
15	20.300	1.21	6.8133	0	4.3708	0.2338	1.47	0.1771
16	20.649	0.09	14.0000	0	4.2978	0.4676	0.11	0.0063
17	21.000	2.67	9.1600	0	4.2267	0.3006	3.26	0.2915
18	21.697	0.28	10.0000	0	4.0924	0.3340	0.35	0.0284
19	23.004	6.22	25.1167	0	3.8628	0.8350	7.60	0.2475
20	23.943	2.68	634.9867	0	3.7135	21.2091	3.28	0.0042
21	24.500	0.68	7.3233	0	3.6302	0.2338	0.83	0.0928
22	25.242	6.98	24.1800	0	3.5252	0.8016	8.53	0.2887
23	25.672	2.85	16.3333	0	3.4671	0.5344	3.49	0.1746
24	26.250	5.66	16.1500	0	3.3921	0.5344	6.91	0.3502
25	26.700	2.80	14.4667	0	3.3359	0.4676	3.42	0.1934
26	27.245	0.91	21.3333	0	3.2704	0.7014	1.11	0.0426
27	27.850	4.23	27.2933	0	3.2007	0.9018	5.16	0.1548
28	29.447	76.67	316.4400	0	3.0306	10.5544	93.72	0.2423
29	30.097	20.87	103.8033	0	2.9667	3.4736	25.51	0.2011
30	31.042	5.53	17.4000	0	2.8785	0.5678	6.76	0.3177
31	31.572	8.15	17.6800	0	2.8314	0.6012	9.96	0.4610
32	31.878	3.89	28.5203	0	2.8048	0.9686	4.75	0.1364
33	32.267	79.09	281.5167	0	2.7719	9.4188	96.67	0.2809
34	32.645	81.81	288.1633	0	2.7407	9.6192	100.00	0.2839
35	33.319	29.72	103.8850	0	2.6868	3.4736	36.32	0.2861
36	33.600	1.92	22.4367	0	2.6649	0.7348	2.34	0.0855
37	33.891	4.53	28.2600	0	2.6427	0.9352	5.54	0.1602
38	34.400	64.96	267.8800	0	2.6048	8.9512	79.40	0.2425
39	35.250	0.06	25.3333	0	2.5439	0.8350	0.07	0.0022
40	35.992	7.25	19.4133	0	2.4931	0.6346	8.86	0.3732
41	36.196	0.65	30.0000	0	2.4795	1.0020	0.79	0.0216
42	36.280	5.63	2993.6286	0	2.4740	100.0000	6.88	0.0019
43	36.752	14.72	40.9017	0	2.4433	1.3694	17.99	0.3598
44	37.249	0.43	24.6667	0	2.4119	0.8350	0.52	0.0173
45	37.882	5.01	18.4000	0	2.3730	0.6012	6.13	0.2724
46	38.130	12.75	13.4267	1	2.3581	0.4342	15.58	0.9494
47	38.145	0.81	429.6913	0	2.3572	14.3621	0.99	0.0019
48	38.869	24.40	68.3400	0	2.3149	2.2712	29.82	0.3570
49	39.274	4.27	24.1583	0	2.2920	0.8016	5.22	0.1767
50	39.477	7.35	26.5100	0	2.2807	0.9018	8.98	0.2771

Таким образом, вход примесных элементов в структуру минералов и резкое охлаждение клинкерного расплава водой предопределяют возникновение искаженной конструкции кристаллической решетки минералов белого цемента. При этом интересен тот факт, что резкое охлаждение расплава в основном оказывает влияние на алюминатсодержащие составляющие (C_3A , C_4AF и др.), чем на алит и белит, то есть при этом процессе, например, ранее образовавшийся кристаллический C_3A почти полностью переходит в стеклофазу, из-за чего он (C_3A) на рентгенограмме слабо фиксируется. Клинкерные минералы на белом цементе по сути являются их твердыми растворами.

По поводу влияния вхождения примесных ионов (в особенности Fe_2O_3 , наиболее красящего материала) в состав клинкерных минералов и резкого охлаждения расплава водой на белизну белого цемента авторы работы [12] собирают следующие исследования (исходя из данных, полученных с помощью ядерно-гамма-резонансной спектроскопии [ЯГРС]):

1. При отсутствии C_3A в составе клинкера хромофорные ионы Fe, Mn, Ti будут находиться в структуре C_3S и C_2S (в виде $C_3S:F$ и $C_2S:F$), что приводит к уменьшению коэффициента отражения до 54,8% и 70,8% соответственно при медленном его охлаждении на воздухе и при закалке в воде;

2. При содержании $C_3A = 1,0\%$ в результате перехода части Fe^{3+} из $C_3S:F$ и $C_2S:F$ в C_3A белизна цемента повышается и при этом КО достигает соответственно 58,7 и 77,9% ;

3. При содержании $C_3A = 3,0\%$ Fe^{3+} почти полностью переходит из $C_3S:F$ и $C_2S:F$ в его состав, в результате чего КО повысится еще больше – 74,2 (при охлаждении на воздухе) и 86,2% (при закалке в воде);

4. Дальнейшее увеличение C_3A до 5...15% уже мало влияет на величину КО, которая будет находиться в пределах 70,4...73,6% при охлаждении клинкера на воздухе и 81,9...85,7% при закалке водой;

5. При любом содержании (или отсутствии) C_3A КО белитовых клинкеров на 1,5...3,5% ниже алитовых, причем с увеличением содержания C_3A количество алита в клинкере повышается, а белита – уменьшается.

Сам алит является твердым раствором минерала $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S) с химической формулой $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ ($C_3S:A:M$), содержание в нем Al_2O_3 может достичь 1% , а MgO – 2,2%. Кроме того, в нем может содержаться оксид железа (0,5...1,5%), хрома (0–1%), марганца (0–3%), а также оксиды калия и т.д. [13].

Исходя из вышеуказанных данных, можно предполагать, что миграция примесных ионов (Fe_2O_3 , R_2O , TiO_2 , SrO , MnO и CuO) между алитом, фелитом и другими клинкерными минералами и стеклофазой будет постоянно происходить в расплаве и в процессе резкого охлаждения водой, которая может прекращаться с формированием камнеподобного клинкерного гранула. Затем вновь начинается миграционный процесс примесных элементов при его помоле и при гидратационном твердении цемента (бетона) в течение долгих лет.

В таблице 5 приведены физико-механические свойства исследованного белого цемента ПЦБ-1-500-Д0, полученные в результате выполнения технических требований соответствующих стандартов. При этом получены следующие данные:

- обладает повышенной дисперсностью: тонкость помола по проходу через сито № 008 составляла 99,9%;

- водопотребность выше среднего: нормальная густота цементного теста равно 29,2%;

- нормальнотвердеющий, поэтому начало схватывания теста равна 1-05 час-мин., конец – 3-40 час-мин.;

- принадлежит к II группе по эффективности пропаривания (прочность – 29,9 МПа), а марочная прочность при изгибе достигает 6,0 МПа, при сжатии – 50,5 МПа;

- истинная плотность равна 3,03 г/см³, насыпная – 1040 кг/см³, удельная эффективная активность естественных радионуклидов – 13,0 Бк/кг;

- белизна в % на $BaSO_4$ – 83% (первый сорт).

Согласно ГОСТу 22266-2013 для нейтрализации 3% C_3A в состав портландцемента следует

вводить 2,7% SO_3 , а это 5,7% гипса, при этом C_3A , взаимодействуя с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образует эттрингит – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$, который в твердеющей системе со временем переходит в $CaSO_4 \cdot 14H_2O$. В результате этих химических реакций регулируются сроки схватывания цементного теста, фелит и гипс, т.е. их соотношение в бетоне не остается в свободном состоянии (иногда сразу же снижается долговечность бетона, изделий и конструкций). Поэтому портландцементы, отвечающие техническим требованиям ГОСТа 31108-2020, ГОСТа 22266-2013 и др., строго регламентируют содержание в них фелита в составе клинкера и гипса, вводимого в состав цемента при его помоле, то есть соотношение C_3A : SO_3 в цементе должно быть равно 1,1.

Таблица 5 – Физико-механические свойства белого цемента ПЦБ-1-500 Д0

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	Обозначение НД на методы испытаний	Норма по НД ГОСТ 965-89	Фактическое значение	Примечание
1	2	3	4	5	6
ПЦБ-1-500 Д0					
1	Тонкость помола по проходу через сито № 008, %	ГОСТ 310.2-76	Не менее 85	99,9	
2	Нормальная густота цементного теста, %	ГОСТ 310.3-76	Не нормируется	29,2	
3	Сроки схватывания, час-мин: начало конец	ГОСТ 310.3-76	Не ранее 00-45 Не позднее 10-00	1-05 3-40	
4	Предел прочности при сжатии после пропаривания, МПа	ГОСТ 310.4-81	От 28 до 32	29,9 (II группа по эффективности пропаривания для ПЦ 500)	
5	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа, изгибе сжатии	ГОСТ 310.4-81	5,9 49,0	6,0 50,5	
6	Истинная плотность, г/см ³	ГОСТ 30744-2001	Не нормируется	3,03	
7	Насыпная плотность, кг/м ³	–	Не нормируется	1040,0	
8	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	ГОСТ 30108-94	До 370	13,0	I класс – для всех видов строительства
9	Белизна в % по $BaSO_4$	ГОСТ 965-89	Не менее 80	83	Первый сорт

Согласно же техническим требованиям ГОСТа 965-89 «Портландцементы белые» содержание SO_3 в их составе должно быть не более 3,5% по массе. Следовательно, если SO_3 переводить на гипс, то содержание последнего в составе белого портландцемента должно быть не более 7,5% по массе. На такое содержание гипса в белом цементе, содержание C_3A в белом клинкере должно быть не более 3,9%. Причем содержание C_3A в составе белого цемента не регламентируется. Поэтому (или по иным причинам) содержание C_3A в составе белого цемента в широких пределах: в [8] – 10,7%; в [9] – 15,4%; в [12] – 0...15% и в [5] – 11...17%. Получается диспропорция между содержанием

C_3A и SO_3 в белом цементе. Возможно, из-за этого белый цемент и изделия на его основе имеют низкую морозо- и коррозионную стойкость [11]. Кроме того, при резком охлаждении большая часть C_3A переходит из кристаллического в стекловидное состояние. При этом возникает вопрос: как взаимодействует стекловидный фелит с гипсом – полностью или частично?

Заключение

Изучены основные физико-химические и физико-механические свойства импортного белого портландцемента, представленного на рынке Казахстана. Показано, что он состоит из кристаллических клинкерных минералов алита и белита в количестве соответственно 50,4% и 20,0%. Третьим индивидом его является фелит с аморфной (стекловидной) структурой в количестве 16,7%. Кроме них в нем присутствует клинкерный минерал целит в количестве 0,9% и гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) – 7,0%, добавленный при помоле цемента для регулирования сроков схватывания цементного теста.

Все клинкерные минералы являются их твердыми растворами. Поэтому величина межплоскостных показателей (d) на рентгенограмме смещается в сторону больших и меньших чисел в результате внедрения в их структуру примесных элементов. Так или иначе образование твердых растворов способствует деформации структуры клинкерных минералов, что приводит к снижению их КО.

Белизна по $BaSO_4$ у исследованного цемента достигает 83%, следовательно, Fe_2O_3 и другие хромофоры в основном находятся в структуре C_3A и C_4AF . А вот элементы R^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} (отчасти Ti^{4+}) будут находиться в основном в структуре алита и белита.

Физико-механические свойства изученного белого цемента отвечают техническим требованиям ГОСТа 965-89. Однако в литературе нет ответа:

- Почему он имеет низкую морозо- и коррозионную стойкость? причины?

- Содержание C_3A в белом цементе может достигать 17% по массе, а гипса – не более 7,5%; такое количество гипса может нейтрализовать только 8,3% C_3A , оставшаяся часть: $17 - 8,3 = 8,7\%$ может создать самостоятельное нежелательное гидратное соединение, новообразование типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ в твердеющих системах, поскольку этот индивид имеет крайне неустойчивое свойство, что приводит к снижению прочности и долговечности материалов и изделий на основе белого цемента при их эксплуатации.

В связи с этим белые цементы, поступившие в Казахстан, рекомендуется испытывать (проверять) на долговечность, включая морозо- и коррозионную стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Корнеев В.И., Зозуля П.В. Сухие строительные смеси (состав, свойства). – М.: ООО «РИФ «Стройматериалы», 2010. – 320 с.
- 2 ГОСТ 965-89. Портландцементы белые. Технические условия.
- 3 ГОСТ 125-2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия.
- 4 Шаяхметов Г.З., Солтамбеков К.Т., Естемесов З.А. Современные сухие строительные смеси. – Алматы, ЦелСИМ, 2001. – 325 с.
- 5 Дуда В. Цемент / Под ред. Б.Э. Юдовича. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
- 6 Череповский С.С., Алешина О.К. Производство белого и цветного портландцемента. – М., 1964. – 127 с.
- 7 Изобретение к патенту RU 2752767 C1. МПК C04B 7/42 (2006.01) и C04B 7/44 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента. Д.А. Мишин, С.В. Ковалев.
- 8 Санина К.Е. Перспективы использования отходов при производстве белого цемента : Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых ВГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: ВГТУ, 2017. – С. 40–45.
- 9 Посохова М.В. Изучение влияния вида и состава добавок на формирование фаз при обжиге клинкера белого цемента : Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых ВГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: ВГТУ, 2015. С. 30–37.

- 10 Набиуллина Л.К., Потапова Е.Н. Влияние различных добавок на прочность белого цемента // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 7/100. – С. 30–34.
- 11 Потапова Е.Н., Голубева О.А. Долговечность изделий из белого цемента // Сухие строительные смеси. Россия. – 2014. – №4. – С. 18–22.
- 12 Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П. Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента. – М.: «ООО РИФ «Стройматериалы», 2014. – 152 с.
- 13 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

REFERENCES

- 1 Korneev V.I., Zozulya P.V. (2010) Sukhie stroitel'nye smesi (sostav, svoistva), Moscow, ООО “RIF “Stroimaterialy”, 320 p.
- 2 GOST 965-89. Portlandtsementy belye. Tekhnicheskie usloviya.
- 3 GOST 125-2018. Vyazhushchie gipsovye. Tekhnicheskie usloviya.
- 4 Shayakhmetov G.Z., Soltambekov K.T., Estemesov Z.A. (2001) Sovremennyye sukhie stroitel'nye smesi. Almaty, Tselsim, 325 p.
- 5 Duda V. Tsement (1981). Moscow, Stroizdat, 464 p.
- 6 Cherepovskii S.S., Aleshina O.K. (1964) Proizvodstvo belogo i tsvetnogo portlandtsementa. Moscow, 127 p.
- 7 Izobretenie k patentu RU 2752767 S1. MPK S04V 7/42 (2006.01) i S04V 7/44 (2006.01). Sposob polucheniya klinkera belogo tsementa. D.A. Mishin, S.V. Kovalev.
- 8 Sanina K.E. (2017) Perspektivy ispol'zovaniya otkhodov pri proizvodstve belogo tsementa. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchenykh VGTU im. V.G. Shukhova. Belgorod, VGTU, pp. 40–45.
- 9 Posokhova M.V. (2015) Izuchenie vliyaniya vida i sostava dobavok na formirovanie faz pri obzhige klinkera belogo tsementa. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchenykh VGTU im. V.G. Shukhova. Belgorod, VGTU, pp. 30–37.
- 10 Nabiullina L.K., Potapova E.N. (2009) Vliyanie razlichnykh dobavok na prochnost' belogo tsementa // Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii, vol. 23, no 7/100, pp. 30–34.
- 11 Potapova E.N., Golubeva O.A. (2014) Dolgovechnost' izdelii iz belogo tsementa // Sukhie stroitel'nye smesi. Rossiya, no 4, pp. 18–22.
- 12 Zubekhin A.P., Yatsenko N.D., Golovanova S.P. (2014) Teoreticheskie osnovy belizny i okrashivaniya keramiki i portlandtsementa. Moscow, ООО “RIF “Stroimaterialy”, 152 p.
- 13 Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. (1981) Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv. Moscow, Vysshaya shkola, 335 p.

Сведения об авторах

Естемесов Заткали Айранбаевич

Доктор технических наук, профессор, директор ТОО «ЦелСим» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-8725-3735

E-mail: tselsim@mail.ru

Одинцов Даниил Сергеевич (автор для корреспонденции)

Инженер физико-механических испытаний, ТОО «ЦелСим» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-9458-5000

E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

Барвинов Андрей Владимирович

Кандидат технических наук, начальник отдела сертификации ТОО «ЦЕЛСИМ» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-5290-4296

E-mail: tselsim@mail.ru

Суворов Александр Сергеевич

Инженер РФА спектроскопии ТОО «ЦЕЛСИМ» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-7259-3835

E-mail: alekssuvorov00@mail.ru,

Авторлар туралы мәліметтер

Естемесов Заткали Айранбаевич

Техника ғылымдарының докторы, профессор, «ЦЕЛСИМ» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынау орталық зертханасының директоры, Рысқұлов 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0001-8725-3735

E-mail: tselsim@mail.ru

Одинцов Даниил Сергеевич (корреспонденция авторы)

«ЦЕЛСИМ» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынақтардың орталық зертханасының физика-механикалық сынау инженері, Рысқұлов 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0001-9458-5000

E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

Барвинов Андрей Владимирович

Техника ғылымдарының кандидаты, «ЦЕЛСИМ» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынақтардың Орталық зертханасының сертификаттау бөлімінің бастығы, Рысқұлов 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0001-5290-4296

E-mail: tselsim@mail.ru

Суворов Александр Сергеевич

«ЦЕЛСИМ» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынау орталық зертханасы РФА-спектроскопия инженері, Рысқұлов көшесі, 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0001-7259-3835

E-mail: alekssuvorov00@mail.ru

Information about authors

Estemesov Zatkali Airanbaevich

Doctor of Technical Sciences, Professor, Headmaster of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-8725-3735

E-mail: tselsim@mail.ru

Odintsov Daniil Sergeevich (corresponding author)

Laboratory-engineer, engineer of mechanical-test department of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-9458-5000

E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

Barvinov Andrei Vladimirovich

Candidate of Technical Sciences, Headmaster in Certification Department of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-5290-4296

E-mail: tselsim@mail.ru

Suvorov Aleksandr Sergeevich

Laboratory-engineer, engineer of X-Ray spectroscopy department of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-7259-3835

E-mail: alekssuvorov00@mail.ru