

Ф. М. Ли

ХИМИЯ ЦЕМЕНТА И БЕТОНА

Госстройиздат
1961

Ф. М. ЛИ

ХИМИЯ ЦЕМЕНТА И БЕТОНА

Перевод с английского *Б. С. Левмана*
под редакцией доц. канд. техн. наук *С. М. Рояка*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ, АРХИТЕКТУРЕ
И СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Москва—1961

F. M. Lea

THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE

(Revised edition of Lea and Desch)

London, 1956

В книге освещается широкий круг вопросов, связанных с химией цемента и применением его в бетоне.

Подробно рассматриваются процессы, происходящие при обжиге цементных сырьевых смесей, образование различных клинкерных минералов и их влияние на прочность и другие строительно-технические свойства цемента. Описывается применение химического, петрографического, рентгеноструктурного и других методов исследования клинкера.

Серьезное внимание уделено в книге вопросам гидратации цемента и анализу последних научных работ в этой области.

Большое практическое значение имеют разделы книги, посвященные устойчивости цемента и изготовленного на его основе бетона против агрессивного действия природных и искусственных факторов. В книге собран и критически обобщен обширный материал по этому вопросу, опубликованный во многих странах Европы и в США.

В сжатой форме изложены основы технологии цемента. Книга рассчитана на инженеров-строителей, работников промышленности строительных материалов и сотрудников научно-исследовательских институтов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние десятилетия являются периодом усиленного развития химии цемента и бетона.

Достигнуты большие успехи в изучении процессов клинкерообразования, условий формирования, состава и структуры отдельных фаз клинкера, влияния малых составляющих на свойства клинкера и др.

Исследования процессов твердения цемента расширили наши познания в области состава и структуры новообразований, получаемых при гидратации цемента, и в частности гидросиликатов кальция, которые играют большую роль в формировании цементного камня с характерными для него свойствами.

Результаты этих исследований позволили установить связь между важнейшими свойствами цемента и бетона и основные закономерности, определяющие твердение бетона в зависимости от вида и качества исходного цемента.

Достижения химии цемента явились базой для широкого развития цементной промышленности, повышения качества выпускаемого цемента, организации производства специальных видов цемента для различных отраслей строительства и промышленности.

В книге известного английского ученого Ф. Ли, вышедшей в 1956 г. вторым изданием, нашло свое отражение современное состояние химии цемента и бетона.

Как указывает сам автор, за 20 лет, прошедших со дня опубликования первого издания, написанного им в соавторстве с Дешем, наука о цементе и бетоне так далеко шагнула вперед, что многие главы пришлось заново переработать, а другие значительно обновить и расширить.

Используя большой литературный материал, автор сумел достаточно полно обобщить основные результаты научных исследований в различных областях химии и физической химии цемента, а также всесторонне осветить современные проблемы службы бетона в условиях различных видов химической и физической агрессии.

Следует, однако, отметить, что автор недостаточно использовал весьма важные результаты работ советских ученых, которые внесли значительный вклад в науку о цементе и бетоне.

Так, например, в книге не получили соответствующего отражения результаты советских исследований в области теории обжига и конституции цементного клинкера, влияния минерализаторов на процессы формирования клинкера, теории твердения цемента, химии специальных цементов, состава бетона, сборного железобетона, повышения долговечности бетона и др.

В краткой главе, посвященной вопросам технологии и оборудования, автор приводит данные, которые в настоящее время уже не соответствуют современному техническому уровню цементного производства.

Так, например, автор указывает, что при мокром способе производства применяются вращающиеся печи длиной до 150 м с диаметром 3,6 м и больше. Между тем известно, что за последние годы на цементных заводах СССР были установлены мощные вращающиеся печи длиной 170 м с диаметром 4,5 м и в настоящее время устанавливаются вращающиеся печи длиной 185 м при диаметре 5 м.

Указание автора о том, что в цементной промышленности США широко применяются шламфильтры, было правильно лишь для довоенного периода. В настоящее время шламфильтры в США остались лишь на старых заводах, а на новых предприятиях не ставятся.

Спекательную решетку автор характеризует как новое техническое достижение, в то время как опыт эксплуатации установленных единичных агрегатов показал, что они имеют ряд крупных недостатков и не могут найти широкого применения в цементной промышленности.

Однако, несмотря на указанные недостатки, книга Ф. Ли, характеризующаяся широким диапазоном освещаемого материала и систематическим изложением важнейших вопросов химии цемента и бетона, заслуживает внимания широких кругов научных и инженерно-технических работников цементной промышленности и строительства, а также студентов высших учебных заведений.

С. М. РОЯК

ИСТОРИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ЦЕМЕНТОВ

Цемент можно охарактеризовать как вяжущее вещество, обладающее способностью связывать отдельные куски или массу твердых материалов. Это определение охватывает большое количество самых различных веществ, у которых общим является в сущности только одно свойство — вяжущая способность. Ввиду различной технической и научной ценности отдельных представителей этого большого класса материалов, принято относить наименование цемента к более узкой группе вяжущих веществ, а именно к пластичным материалам, применяемым для того, чтобы создать сцепление между камнями, кирпичами и блоками при сооружении зданий и промышленных конструкций. Все эти цементы объединены общностью химического состава, так как главными составляющими их являются соединения извести. Поэтому термин «цементы» в этом ограниченном смысле равнозначен понятию «известковые цементы», хотя они могут включать в себя и некоторые соединения окиси магния.

Применение цемента в строительстве не было известно на ранних стадиях цивилизации. В древние времена постройки возводились из земли, иногда насыпанной чередующимися слоями в форме стен или сводов, а также из каменных глыб, уложенных друг на друга и не скрепленных вяжущим материалом, как, например, доисторические мегалитические постройки и циклопические сооружения в Греции. Устойчивость таких стен зависела исключительно от правильной укладки тяжелых каменных глыб без всякого участия адгезии. Хотя по этому способу были созданы замечательные сооружения, — как, например, сводчатые храмы в Микенах, где между крупными блоками уложены мелкие каменные клинья для уплотнения швов, — в последующие времена циклопические постройки все чаще уступают место каменной или кирпичной кладке на пластичном вяжущем материале.

Простейший пример такой кладки представляют собой кирпичные стены древних египетских сооружений. Кирпичи сушились не в печах, а на солнце, и каждый ряд покрывался слоем

влажного нильского ила. Из этого же ила, иногда с добавкой рубленной соломы, изготавливались и самые кирпичи. После высыхания промежуточных слоев ила стена превращалась в твердую глиняную массу. Такой способ строительства годится лишь для районов, где не бывает дождей, так как необожженный материал обладает очень малой водостойкостью. Тем не менее сооружения из этого материала сохранялись в течение многих веков. Город Кувейт на берегу Персидского залива был целиком построен из ила в самое недавнее время. Обожженные кирпичи и гипсовые плиты применялись вавилонянами и ассирийцами. В качестве вяжущего материала служил битум. Этот довольно эффективный способ не мог найти широкого применения по той причине, что не всюду имелись естественные месторождения необходимых материалов.

В массивных сооружениях египтян мы уже встречаем прообраз современной системы соединения каменных блоков и плит с помощью раствора, состоящего из смеси песка и вяжущего материала. Обычно при описании типичного египетского раствора того времени, даже взятого из таких старинных сооружений, как Большая пирамида, его называют обожженной известью. Однако химический анализ этого раствора показывает, что египтяне не применяли известки, которая появилась уже позднее — в период Рима. У египтян вяжущим материалом служил обожженный гипс. Так как гипс добывался в очень загрязненном виде, он обычно содержал карбонат кальция, который мог частично разложиться в процессе обжига. Но даже обнаруженный в неразложившемся виде в растворе карбонат кальция мог создать впечатление, что для изготовления раствора была применена известь. Гипс неравномерно обжигался, так что раствор обычно представлял собой смесь природного минерала и намертво обожженного гипса. Такой раствор должен был отличаться неравномерным схватыванием и причинять строителям много неприятностей.

По мнению А. Лукаса, автора ценной работы о древних египетских материалах и промышленности, применение гипса вместо известки при наличии больших месторождений доступного для разработки известняка объяснялось нехваткой топлива: для обжига известки требуется более высокая температура, а следовательно, и больше топлива.

Хотя в древнем Египте известь не применялась, она была известна очень давно в Греции и еще раньше на Крите. Римляне, очевидно, заимствовали ее у греков. Раствор изготавливался таким же способом, как и сейчас: известь подвергали гашению и смешивали с песком. Образцы римской кирпичной кладки, сохранившиеся до сих пор, свидетельствуют о высоком уровне, на котором находилось строительное мастерство в древние времена. Замечательная прочность раствора в стенах, возведенных в свое время римлянами, удивляла многих инженеров и даже наводила

на мысль о том, что древние мастера обладали каким-то секретом, ныне утерянным. Но химический анализ этих растворов и сохранившиеся от древних времен описания говорят о беспочвенности таких предположений.

Этот вопрос привлек к себе особое внимание в период строительства больших водопроводных сооружений в Версале. Древние авторы утверждали, что известь после гашения должна храниться до употребления длительное время, исчисляемое годами. Однако французский инженер Лорио, привлеченный в 1765 г. к этой работе, придерживался другой точки зрения. Он предложил вводить в раствор свежегашеную известь, чтобы получить более высокую прочность и непроницаемость. Другой инженер, Деляфе, подхватил эту идею и в свою очередь рекомендовал опускать куски извести величиной с яйцо в воду, а затем по истечении некоторого времени переносить их в бочку, где и будет происходить гашение с выделением пара.

Фойя де Сен-Фон, тщательно изучавший пуццолановые материалы, одобрил этот способ гашения и сообщил о другом способе, применявшемся в Индии, на Малабарском берегу. Этот способ заключался в добавке к известковому раствору мелассы для увеличения его прочности. Наконец, Ронделе после детального изучения римских сооружений и проведения ряда опытов с применением способов, предложенных Лорио и другими, пришел к выводу, что превосходное качество римских растворов объясняется не какими-нибудь секретами гашения извести или ее состава, а лишь тщательным перемешиванием и хорошим уплотнением (трамбованием).

Последующая история строительства изобилует примерами того, к каким результатам приводит пренебрежение этим основным и важнейшим условием хорошей кирпичной и каменной кладки.

Объяснение Ронделе безусловно правильно. Химический анализ римских растворов не обнаруживает в их составе ничего необычного, но они характеризуются очень плотной структурой и часто содержат в себе еще не карбонизировавшуюся известь, что свидетельствует о газонепроницаемости раствора. Польза продолжительного уплотнения подтверждается и индийской практикой. В Бенгалии, где песок (или часть его) в растворе заменяется тонкомолотым кирпичом («суркхи»), применяют такой способ приготовления раствора: жирную известь и «суркхи» смешивают в мокром состоянии на бегунках до образования клейкой массы, которая добавляется к заполнителю, после чего раствор тщательно перемешивают и укладывают. Трамбование (уплотнение) продолжается в течение многих часов и заканчивается тогда, когда вода, налитая на поверхность раствора, перестает впитываться в него.

Как греки, так и римляне знали, что некоторые вулканические породы, будучи тонко измельчены и смешаны с известью и пе-

ском, образуют раствор, который не только обладает высокой прочностью, но и устойчив по отношению к действию пресной и морской воды. Греки применяли для изготовления растворов вулканический туф с острова Тера (Санторин), и этот материал, известный под названием санториновой земли, до сих пор пользуется большой популярностью в Средиземноморье. Раствор, который еще и сейчас применяется санторинскими крестьянами, по составу и способу приготовления аналогичен раствору древних.

Римские строители пользовались для этих целей красным или пурпурным вулканическим туфом из различных пунктов в районе Неаполитанского залива. Наилучшей разновидностью этих материалов считался туф, который добывался поблизости от местечка Поццоли или Поццуоли (по-латински ПUTEОЛИ) и получил впоследствии название пуццоланы. Сейчас этим словом обозначается большая группа минеральных материалов. Римский архитектор и инженер Витрувий описывает пуццоланы следующим образом:

«Это — песчаная порода, которая обладает необыкновенными свойствами. Ее добывают в районе Байи и на территории, прилегающей к горе Везувий. При смешивании с известью и щебнем она твердеет как под водой, так и в обыкновенных постройках».

Там, где не было вулканической земли, римляне применяли измельченные в порошок черепки или гончарные изделия, дававшие такой же эффект, как и пуццоланы. Витрувий пишет по этому поводу:

«Если добавить к речному или морскому песку измельченные и просеянные через сито глиняные черепки в количестве 1 : 3, то качество раствора улучшается».

Интересно, что термин «цемент» в его позднеримском или раннем французском значении вначале применялся для обозначения таких материалов, которые сейчас носят название искусственных пуццолан. В дальнейшем этот термин служил для определения растворов, изготовленных путем смешивания трех компонентов, и лишь в последнее время его стали употреблять в современном смысле этого слова. Имеются данные о том, что толченые глиняные черепки добавлялись к известковому раствору для повышения его гидравлической способности еще в древние времена на Крите. Возможно, что и римляне применяли толченые черепки в качестве добавки к раствору, пока не были найдены природные пуццоланы в районе Рима.

Римляне распространили искусство изготовления прочных растворов на все страны своей империи. Старинная римская кладка, сохранившаяся, например, в Англии, по качеству не уступает лучшим образцам таких построек в самой Италии. Толченые черепки являлись наиболее распространенной добавкой, но в некоторых районах применялись и местные материалы, близкие по свойствам к природным пуццоланам Неаполитанского побережья. Очевидно, в это же время начали применять и рейнский

вулканический туф, так называемый трас (или таррас), который широко используется еще и доныне.

После падения Римской империи качество растворов, употреблявшихся в строительстве, заметно ухудшилось. Это явление наблюдалось в течение всего средневековья. Например, саксонские и норманские постройки возводились на очень плохо перемешанном растворе, часто изготовленном из недостаточно обожженной извести. То же можно сказать и о французских постройках, изучение которых показывает, что в IX, X и XI столетиях искусство обжига извести было почти полностью забыто. Она применялась в виде обожженных кусков без добавки толченых черепков. Начиная с XII в., качество извести постепенно улучшается; ее хорошо обжигают и тщательно просеивают. В XIV в. вновь появляются высококачественные растворы. В этот период уже начинают принимать такие меры предосторожности, как промывка песка от различных загрязнений. Ссылка на «таррас» или «таррис» в документах, относящихся к XVII в., показывают, что в Англии в этот период вновь возвращаются к использованию пуццолановых добавок.

В средние века цементом обычно называли раствор. Например, в таком авторитетном средневековом труде, как книга Бартоломея Англикуса «О свойствах вещей», говорится: «Известь... это обожженный камень; при смешивании ее с песком и водой получается цемент». Однако термин «раствор» также применялся примерно с конца XIII столетия.

Римская смесь извести с природными или искусственными пуццоланами долгое время оставалась единственным подходящим материалом для построек, находящихся под водой или подвергающихся воздействию воды. Так, Белидор, один из виднейших авторитетов XVIII столетия по гидравлическим сооружениям, рекомендовал готовить раствор путем тонкого измельчения черепков, щебня и кузнечной окалины, промывки их от угля и грязи, высушивания, просеивания и тщательного смешивания со свежегашеной известью. Тот же автор рекомендовал применять пуццоланы или трас, если эти материалы имелись под рукой. Исчерпывающим руководством по этому вопросу безусловно являлась большая книга Ронделе о строительном искусстве. Интересно, что в этой книге, вышедшей в 1805 г., в качестве авторитетов названы такие древние авторы, как Плиний, Витрувий и святой Августин.

Крупнейшим вкладом в науку о цементе, несомненно, являлись исследования, проведенные Джоном Смитом и послужившие началом всех современных открытий в этой области. В 1756 г. Смитону было поручено построить новый маяк на Эддистонской скале взамен прежнего, погибшего от пожара. В поисках лучших строительных материалов, которые могли бы служить в очень суровых условиях, Смитон организовал специальные исследования и установил, что обычный раствор, применявшийся в то время

для подводных сооружений, состоял из «двух частей гашеной извести в виде сухого порошка и одной части голландского траса, хорошо перемешанных и затворенных до консистенции теста минимальным количеством воды». Так как применение этого раствора не всегда давало хорошие результаты, Смитон сделал попытку выяснить, какое влияние окажет на качество раствора использование извести различного происхождения. Для этого он испытывал различные смеси, опуская шары из раствора жесткой консистенции в воду немедленно после схватывания. Обнаружив, что лучшие результаты дает известь, полученная при обжиге известняка из Эйбертоу, он исследовал химические свойства различных известняков. Оказалось, что те из них, которые содержат значительное количество глинистых примесей, дают известь более высокого качества. Так были впервые открыты свойства гидравлической извести. Смитон изучил также многочисленные разновидности природных и искусственных пуццолан как добавок, которые могут заменить трас. В числе этих добавок были и такие, как железные огарки и окалина. Для строительства маяка Смитон выбрал раствор, изготовленный на основе гидравлической извести из голубого лейасового известняка и добавки пуццоланы из Чивита-Веккиа. Компоненты смешивались в равных количествах.

Несмотря на успешные результаты опытов Смитона, гидравлическая известь еще долгое время не находила широкого применения. Строители предпочитали старую смесь извести и пуццоланы. В 1796 г. Джеймс Паркер сделал открытие, что можно получить гидравлический цемент путем обжига зерен глинистого известняка, известного под названием «септария» и встречающегося в отложениях третичного периода. Такой продукт был получен около 1800 г. и назван ошибочно роман-цементом, хотя он совершенно не похож на римский раствор. Этот цемент обладал свойством быстрого схватывания и оказался очень полезным в сооружениях, соприкасавшихся с водой. Его победное шествие продолжалось примерно до 1850 г., после чего началось постепенное вытеснение его поргландцементом. Одновременно с роман-цементом во Франции был получен такой же натуральный цемент, изготовленный из аналогичного сырья, которое добывалось в окрестностях Булони. В США, в районах Розендейл и Луисвилл, были найдены залежи «цементного камня» (мергеля), дающего при обжиге гидравлический цемент. В связи с этим в США стало быстро развиваться производство натурального цемента.

Исследования гидравлической извести, проводившиеся Л. Вика, привели к получению искусственной извести посредством обжига смеси известняка (мела) и глины, совместно измельченных в мельнице в присутствии воды. Этот способ может рассматриваться как предшественник современного производства поргландцемента.

Джеймс Фрост также запатентовал аналогичный способ производства цемента в 1811 г. Им был построен первый в районе Лондона завод по выпуску этого цемента. Однако Фрост слабо обжигал свою смесь, и полученный им продукт, очевидно, уступал по качеству роман-цементу, так как продавался по более дешевой цене.

Историю открытия портландцемента обычно связывают с именем Джозефа Аспдина, строителя или каменщика из Лидса, но это не совсем верно. Первый патент Аспдина датирован 21 октября 1824 г. Он применял твердый известняк, идущий на ремонт дорог. Полученная после дробления и обжига известняка известь смешивалась с глиняным шламом. «Затем,— писал Аспдин,— я ломаю эту смесь на куски подходящего размера и обжигаю их в печи, похожей на известеобжигательную, до удаления углекислоты. Обожженную таким образом смесь нужно размолоть в тонкий порошок, после чего из нее можно изготовить цемент или искусственный камень». Так же, как и Фрост, Аспдин вел обжиг при низкой температуре и получал, вероятно, продукт невысокого качества. По-видимому, Аспдин исходил из того, что, подвергая глину искусственному обогреву, можно получить материал, близкий по своим свойствам к природным вулканическим землям. Первый завод Аспдина находился в Уэйкфилде. Его сын, Уильям Аспдин, продолжал начатое отцом дело и построил заводы на Темзе и Тайне.

В тот же период Айсек Чарлз Джонсон (он умер в 1911 г. в возрасте 100 лет) заметил, что пережженные куски извести, находящиеся иногда в печи, дают при помоле цемент более высокого качества, хотя и медленно схватывающийся. Вначале Джонсону было трудно найти правильное соотношение глины и известняка в смеси. Преодолев эту трудность, он построил в 1851 г. завод в Рочестере, а затем приобрел старый завод Аспдина в Гейтсхеде. Можно полагать, что Аспдин еще до этого стал обжигать цемент на своих заводах при более высокой температуре. Об этом свидетельствует тот факт, что Брюнел в 1838 г., когда возобновились работы по постройке тоннеля под Темзой, применил портландцемент Аспдина, хотя он был вдвое дороже роман-цемента. Аспдин долго хранил свой способ производства в секрете. Джонсон, который претендовал на приоритет в применении повышенной температуры при обжиге для оплавления сырья, утверждал, что Аспдин вместе с сырьем вводил в печь некоторое количество сульфата меди, чтобы создать впечатление, будто процесс обжига зависит от добавки солей. Уильям Аспдин провел последние годы своей жизни в Германии, где основал в 1856 г. цементный завод.

Портландцемент получил свое название благодаря внешнему сходству с природным портландским камнем. Первые цементные заводы возникли на Темзе и Мидуэе, где находились месторождения сырья в виде мела и речного ила. В дальнейшем производство цемента распространилось по всему миру.

Применение бетона, т. е. искусственного конгломерата из щебня или дробленого камня, песка и извести или цемента, также было известно еще в глубокой древности. О нем упоминает Витрувий; Плиний так описывает постройку цистерн:

«Для постройки цистерн берут 5 частей чистого гравийного песка, 2 части самой лучшей гашеной извести и обломки силекса¹ весом не больше фунта каждый; после смешивания уплотняют как следует нижнюю и боковые поверхности ударами железной трамбовки».

Бетон с добавкой толченых черепков часто употреблялся для покрытий, а цемент, смешанный с минеральным маслом или другими органическими веществами, — как защитная оболочка для придания бетону водонепроницаемости. Самый лучший бетон получали из смеси кирпичного лома, извести и пуццолановой добавки. Для крупных сооружений кирпичный лом обычно заменялся вулканическим туфом. Большие своды римских бань и базилики Константина были возведены из бетона.

Наиболее известным римским бетонным сооружением является Пантеон, стены которого толщиной до 6 м построены из бетона, содержащего туф и пуццолану, с тонкой кирпичной облицовкой. Свод здания с пролетом длиной около 43 м отлит из массивного бетона, содержащего пемзу и пуццоланы. Бетон заливали в полужидком виде в деревянные формы. Хорошее состояние, в котором находятся еще до сих пор многие римские постройки, является лучшим свидетельством высокого качества использованного материала. Этот способ был хорошо известен и применялся с большим успехом, о чем свидетельствуют многочисленные постройки между Неаполем и Гаэтой, отполированные морем, но сохранившиеся в целости.

Бетон применялся в строительстве стен на всем протяжении средних веков, но менее систематически и с меньшим пониманием свойств этого материала, чем во времена римлян. У первых христианских церквей в Риме были бетонные стены. В Англии примерами раннего бетонного строительства могут служить Кендал Кастл и Корф Кастл, саксонские постройки, которые навели Смитона на мысль применить бетон для инженерных сооружений. В большинстве случаев бетон средневековых построек отличался очень низким качеством. Он снова привлек к себе внимание в конце XVIII столетия, особенно в связи с постройкой Вест-Индских доков в 1800 г. Сильный толчок дальнейшему развитию бетона был дан открытием портландцемента. С этого времени бетон получает все более широкое применение и становится самым универсальным строительным материалом. Открытие железобетона, в котором прочность на сжатие хорошо изготовленного затвердевшего бетона сочетается с прочностью на растяжение стальной арматуры, еще больше расширило область применения бетона и

¹ Речь идет не о настоящем силексе или флинте, а о твердой лаве Албанских гор.

в то же время вызвало необходимость дальнейшего непрерывного повышения качества цемента.

Увеличение потребления и рост требований к качеству портландцемента, как основного компонента бетона, выдвинули необходимость в разработке стандарта, который бы давал возможность устанавливать соответствие цемента предъявляемым требованиям на основе обязательных для всех испытаний. Такие стандарты вскоре появились в большинстве стран. В одних они издавались государственными органами, в других — объединениями инженеров и потребителей цемента или ассоциациями цементных промышленников. Подобная ассоциация была создана в 1877 г. в Германии; вскоре после этого ею были разработаны правила для контроля качества цемента. Ассоциация издала первые германские нормы на цемент. Британский стандарт на цемент был разработан в 1904 г. Комитетом по стандартизации (ныне Британский институт стандартов). Восьмое пересмотренное издание его вышло в 1947 г.* Стандарт на шлакопортландцемент был издан в 1923 г. Четвертое пересмотренное издание его вышло также в 1947 г. Все эти стандарты время от времени пересматриваются главным образом в сторону введения более жестких требований к цементу. В то же время большинство цементов, выпускаемых в продажу, как правило, по качеству значительно превосходит требования официальных стандартов.

Научное исследование цементов началось сравнительно недавно. Многие ученые древних и средних веков занимались теорией схватывания, но их объяснение этого явления, естественно, носило весьма гипотетический характер. Так, Витрувий, который, по-видимому, лишь обобщал распространенные в его эпоху взгляды, но сам не занимался изучением этого вопроса, следующим образом объясняет свойства раствора:

«Известняк, обожженный в печи, теряет под действием сильной жары свою прежнюю прочность; его сцепление ослабевает, поры остаются открытыми и неактивными. Вследствие этого влага и воздух, находившиеся в теле камня, улетучиваются, а тепло частично остается. Погруженное в воду до того, как рассеялось его тепло, это вещество приобретает прочность благодаря проникновению воды во все поры, кипит и выделяет пузырьки газа, пока не потеряет все тепло... Открытые поры известняка легко воспринимают в себя примешиваемый песок и сцепляются с ним; при высыхании образуется плотный камень».

Мнение древних, будто качество извести зависит от структуры известняка, из которого она получена, а твердый известняк дает более долговечный раствор, держалось довольно долго даже после открытия портландцемента.

* В 1958 г. вышло девятое издание этого стандарта — В. S. 12-1958, а также пятое издание стандарта на шлакопортландцемент — В. S. 146-1958. (Прим. ред.)

Замечательные опыты Смитона, в которых он доказал, что гидравлическая известь обязана своими особыми свойствами глинистому компоненту известняка, имели огромное значение для правильного понимания природы цемента. Но эти результаты не привлекли к себе внимания химиков. Зато широкое распространение получила гипотеза Бергмана о том, что гидравлические свойства цемента объясняются присутствием марганцевых солей. Между тем эта гипотеза основывалась лишь на случайных находках примеси марганца в образцах гидравлической извести и была вскоре опровергнута опытами Колле-Декотилья, доказавшего, что обжиг вызывает переход кремнезема в растворимую форму, и, в особенности,— замечательными теоретическими и практическими работами Вика. Большое количество различных материалов, исследованных Вика, придает его работе особую ценность. Его главным теоретическим выводом было то, что основную роль в процессе твердения играет кремнезем глины.

С другой стороны, Фреми, который не сумел изготовить силикат кальция, обладающий гидравлическими свойствами, но зато получил искусственный гидравлический алюминат кальция, приписывал главную роль в твердении глинозему. В работе Фреми содержалась интересная мысль, впоследствии развитая Михаэлисом, а именно, что твердение портландцемента и реакция между известью и пуццоланой представляют собой процессы одного и того же химического порядка. Следующим шагом вперед в этом направлении было открытие, сделанное Фуксом, который доказал, что кварц и другие формы кристаллического кремнезема инертны, в то время как аморфные и гидратные формы ведут себя подобно пуццоланам. Винклер высказал предположение, что в процессе обжига образуются высокоосновные силикаты, которые затем гидролизуются под действием воды, выделяя известь и низкоосновные гидросиликаты. Эта точка зрения в дальнейшем полностью подтвердилась.

В нашем кратком обзоре истории исследований цемента нет нужды останавливаться на различных гипотезах и их вариантах, которые выдвигались в большом количестве со времени опубликования работы Вика. Упомянем лишь о двух ученых, которые во многом способствовали решению проблемы твердения,— В. Михаэлисе и А. Ле Шателье. Работа Михаэлиса по вопросу о цементах была опубликована в 1867 г., а первая публикация Ле Шателье относится к 1883 г. Большой вклад в науку о цементе сделал и Тёрнебом в 1897 г.

Систематическая работа по изучению конституции портландцемента была выполнена в Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне. Эта работа проводилась в развитие исследований изверженных горных пород, составлявших основную тематику института. Применение, начиная с 1906 г., термических и петрографических методов для изучения этой проблемы подняло исследования цемента до уровня современной науки.

Вскоре после этого в лабораториях Бюро стандартов было организовано изучение процессов схватывания цемента, а с 1926 г. исследованиями портландцемента стала заниматься и Портландцементная ассоциация США. В Германии научно-исследовательская работа по цементу проводилась во многих лабораториях. Одновременно исследования в области химии цемента развернулись во Франции, Италии, Швеции и других европейских странах, а затем и в Канаде. Вклад английских ученых в химию цемента в начале XX в. был недостаточен по сравнению с крупными масштабами цементного производства в Англии и прежними достижениями в развитии этой отрасли. Однако с организацией Исследовательской станции по строительству при Отделе научных и промышленных исследований в 1920 г. началась систематическая научная работа по цементу и были достигнуты заметные успехи в этом направлении. После окончания второй мировой войны была создана научно-исследовательская лаборатория при Ассоциации цемента и бетона. Кроме того, исследовательские группы по изучению состава цемента и изделий из него возникли при некоторых университетах. Значительно увеличилось и издание литературы по цементу и бетону.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТОВ

Развитие производства гидравлических цемента прошло несколько стадий, которые были частично описаны в предыдущей главе. В процессе этого развития выделились некоторые виды цемента, в свое время получивших широкое применение, но затем потерявших частично или даже полностью свое значение. Примером этому могут служить натуральные цементы. Однако появление новых разновидностей цемента всегда шло быстрее, чем исчезновение некоторых старых видов, и сейчас число выпускаемых цемента очень велико. Многие из них применяются лишь для узких, специальных целей, и выпуск их составляет незначительную долю в общем производстве портландцемента — этого основного вида продукции мировой цементной промышленности.

Ниже описываются различные виды гидравлических цемента, а также вкратце освещаются некоторые другие вяжущие материалы, которые, собственно говоря, не относятся к тематике настоящей книги.

Известь. Производство извести сводится в основном к обжигу одной из природных форм карбоната кальция при достаточно высокой температуре, необходимой для декарбонизации известняка и удаления двуокси углерода в виде газа. Карбонат кальция встречается в природном состоянии в виде мрамора, мела и известняков различной степени чистоты.

Упругость диссоциации при реакции $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ достигает атмосферного давления при 894° . Декарбонизация известняка осуществляется в шахтных и вращающихся печах, а также и более примитивными способами обжига, в результате чего получают различные сорта извести. Состав и свойства полученного продукта зависят как от состава применяемого мела или известняка, так и от эффективности процесса обжига.

Жирная (высококальциевая) известь получается при обжиге очень чистого известняка и содержит 95% и больше окиси кальция. При добавке воды она быстро гасится с выделением большого количества тепла; куски ее рассыпаются и образуют известковое тесто.