

МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра дорожно-строительных материалов

Т.Н.Акимова

***МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ
ВЕЩЕСТВА***

Учебное пособие

Москва 2007

УДК.691-033.2

Акимова Т.Н. Минеральные вяжущие вещества: Учебное пособие / МАДИ (ГТУ). – М., 2007. - 98 с.

Рецензенты:

канд. техн. наук, профессор *К.Н.Попов*
(Московский государственный строительный университет),
канд. техн. наук *С.В. Эккель* (Союздорнии)

Пособие содержит сведения о получении, составе, строительно-технических свойствах и областях применения минеральных вяжущих веществ, применяемых в строительстве: гипсовых вяжущих, воздушной и гидравлической извести, портландцементе и его разновидностях, глиноземистом цементе и др. Изложены физико-химические основы процессов твердения вяжущих веществ.

Предназначено для студентов направления «Транспортное строительство».

© Московский автомобильно-дорожный институт
(государственный технический университет), 2007

ВВЕДЕНИЕ

«Минеральные вяжущие вещества» - один из главных разделов дисциплины строительных специальностей «Материаловедение. Технология конструкционных материалов».

Минеральные вяжущие вещества, главным образом портландцемент, – основа современного строительства. Они применяются для изготовления бетона и железобетона различного назначения: для несущих и ограждающих конструкций зданий и сооружений, пролетных строений и опор мостов, основания и покрытий автомобильных дорог, гидротехнических сооружений и т.п. Кроме того, портландцемент, гипс, известь применяются для изготовления штукатурных и кладочных растворов, многих других строительных материалов и изделий: асбестоцементных, гипсовых, силикатных.

Одним из первых вяжущих, которым пользовался человек, была необожжённая глина. Вследствие слабых вяжущих свойств, а главное, вследствие малой стойкости во влажных условиях необожжённая глина перестала соответствовать требованиям строительной техники. За 2500...3000 лет до н.э. были найдены способы изготовления вяжущих веществ, в первую очередь гипса и извести, получаемых обжигом соответствующих горных пород. За 2600 лет до н.э. гипс уже использовался при сооружении пирамид в Египте. Большее применение нашла воздушная известь. Со временем научились придавать гидравлические свойства известковым растворам с помощью таких добавок как обожжённая глина и горные породы вулканического происхождения (туфы, пеплы, пемзы) в измельчённом виде. Подобные растворы использовали преимущественно в строительстве гидротехнических сооружений. Уже с III в. до н.э. в целях увеличения прочности и долговечности гидротехнических сооружений римляне применяли вулканическую пыль из местечка Пуццуоли – пуццоланы. Сегодня цементы с активными минеральными добавками мы называем пуццолановыми.

Со временем стали получать более эффективные, чем гипс и известь, вяжущие вещества. Обжигом природных мергелей или искусственных смесей, по составу подобных мергелям (известняков с примесью глины), получали гидравлическую известь, романцемент

(римский цемент). В России в 1807 г. акад. В.М.Севергин даёт полное описание свойств вяжущего вещества, получаемого обжигом мергеля с последующим размолом полученного продукта, который по современной терминологии был типичным романцементом.

В 1825 г. в Москве была опубликована книга Егора Челиева под названием «Полное наставление, как изготовлять дешёвый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений». Егор Челиев считает необходимым обжиг смесей при белом калении до частичного расплавления компонентов, а также последующее измельчение полученного продукта и рекомендует при затворении вяжущего водой вводить небольшое количество гипса. Таким образом, основоположником производства портландцемента в нашей стране является Е.Челиев. Своим названием портландцемент обязан англичанину Джозефу Аспдину, который в 1824 г. получил патент на изготовление вяжущего вещества из смеси известняка с глиной обжигом её до полного удаления углекислоты, и тем самым считается изобретателем современного портландцемента.

Первый завод по производству портландцемента был пущен в России в 1856 г.; ко времени первой мировой войны в России насчитывалось 60 цементных заводов с годовой производительностью около 1,6 млн. т цемента. В 1881 г. были разработаны первые русские нормы на портландцемент с методами определения его свойств.

В настоящее время выпускаются разнообразные цементы, в том числе портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, специальные цементы - быстротвердеющий, сульфатостойкий, дорожный и др. Выпускается большое количество высокопрочного портландцемента марок 500...600 и выше. Разработаны составы и технология особобыстротвердеющих цементов, прочность которых через сутки достигает 75...90% 28-суточной прочности.

Высокого уровня достигла также промышленность известковых и гипсовых вяжущих веществ. Развитие промышленности ми-

неральных вяжущих веществ базируется она всесторонних исследованиях, осуществляемых в научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях.

Учебное пособие «Минеральные вяжущие вещества» написано в соответствии с содержанием Профессиональной образовательной программы подготовки дипломированных специалистов по специальностям «Автомобильные дороги и аэродромы», «Мосты и транспортные тоннели» направления подготовки «Транспортное строительство», может быть использовано при подготовке специалистов, бакалавров и магистров направления «Строительство».

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам: профессору К.Н.Попову, к.т.н. С.В.Эккелю, а также доценту кафедры дорожно-строительных материалов МАДИ (ГТУ) Ю.Э.Васильеву и ведущему сотруднику ОНИЛ «Цемент» МАДИ к.т.н. С.Н.Ефимову за ценные замечания, которые были учтены при написании данного пособия.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Минеральными вяжущими веществами называются тонкоизмельченные материалы, способные при смешивании с водой (иногда с растворами некоторых солей) образовывать пластичное тесто, которое в результате физико-химических процессов постепенно затвердевает и переходит в камневидное состояние.

Благодаря этому свойству вяжущих на их основе приготавливают искусственные каменные материалы - бетоны и растворы, состоящие из затвердевших смесей вяжущего вещества, воды, мелкого и крупного заполнителей.

Минеральные вяжущие вещества в зависимости от того, в каких условиях они способны твердеть и сохранять прочность длительное время, делятся на три группы (табл. 1).

Воздушные вяжущие вещества затвердевают, сохраняют или повышают прочность только на воздухе. В группу воздушных вяжущих входят все гипсовые вяжущие вещества, воздушная известь, магнезиальные вяжущие вещества, растворимое (жидкое) стекло.

Воздушные вяжущие вещества применяются только в сухих условиях – в надземных сооружениях, не подвергающихся действию воды, например, внутри помещения

Гидравлические вяжущие вещества способны затвердевать и повышать прочность не только на воздухе, но и в воде.

Водные или влажные условия твердения являются более благоприятными, а чаще и необходимыми для твердения гидравлических вяжущих

К этой группе относится гидравлическая известь, романцемент, портландцемент и его разновидности, пуццолановые, шлаковые, расширяющиеся цементы, глиноземистый цемент. Гидравлические вяжущие вещества широко используются в надземных, подземных, подводных и гидротехнических сооружениях.

Воздушные вяжущие вещества по своему химическому и минералогическому составу - сравнительно простые вещества: они состоят, как правило, из одного соединения. Основой гипсовых вяжущих является сернокислый кальций $CaSO_4$ или $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$; известковые вяжущие состоят главным образом из оксида кальция CaO и какого-то количества оксида магния MgO ; магнезиальные вяжущие содержат оксид магния MgO ; жидкое стекло - силикат натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ или калия $K_2O \cdot nSiO_2$.

Гидравлические вяжущие по своему составу - более сложные вещества. Они состоят главным образом из нескольких соединений, содержащих оксиды CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Особую группу составляют известкосодержащие вяжущие и **вяжущие автоклавного твердения**. Они содержат в своем составе известь CaO и тонкоизмельченный кремнезем SiO_2 и твердеют или только в условиях автоклава (давление насыщенного водяного пара 0,8...1,5 МПа и температура 175...200 °С), или в таких условиях, когда значительно интенсифицируется процесс их твердения. В эту группу входят: известково-кремнеземистое вяжущее, известково-пуццолановые вяжущие, известково-зольное вяжущее, известково-шлаковое вяжущее и другие вяжущие такого типа.

Таблица 1

<i>Воздушные вяжущие</i>	<i>Гидравлические вяжущие</i>	<i>Вяжущие автоклавного твердения и известесо- держащие вяжущие</i>
Строительный гипс Высокопрочный гипс Формовочный гипс Высокообжиговый гипс Ангидритовое вяжущее Воздушная известь Каустический магнезит Каустический доломит Жидкое (растворимое) стекло	Гидравлическая известь Романцемент Портландцемент и все его разновидности Пуццолановый портландцемент Шлакопортландцемент Глиноземистый цемент Расширяющиеся и напрягающие цементы	Известково-кремнеземистое, Известково-пуццолановые, Известково-золевые, Известково-шлаковые

Находят применение смешанные вяжущие, например, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее. Возрастает применение в строительстве неорганических вяжущих с добавками полимерных модификаторов, так называемых полимерцементов.

Общие свойства вяжущих

1. **Сырьем** для минеральных вяжущих материалов служат природные каменные материалы. Так, гипсовые вяжущие получают из природного гипсового камня; воздушная известь - из известняка, широко распространенного в природе; сырьем для получения портландцемента служат известняк и глина, взятые в определенном соотношении, и т.д.

2. **Основной процесс**, при получении всех вяжущих - это **обжиг** - нагревание до определенной температуры, при которой сырье в виде специально приготовленной шихты разлагается с образованием новых соединений и искусственных минералов, способных после помола химически взаимодействовать с водой. Температура обжига зависит от вида сырья, его качества, а также от требуемых свойств конечного продукта, принятой технологии и др.

Так, строительный гипс получается при нагревании сырья до 150...160 °С, а портландцемент - при обжиге соответствующего сырья при температуре порядка 1450 °С.

3. **Помол** – (измельчение продукта обжига в тонкий порошок) - обязательная технологическая операция для подавляющего числа минеральных вяжущих (исключение составляет воздушная известь, которая переходит в тонкий порошок при гашении, и растворимое стекло). Для каждого вяжущего устанавливается своя оптимальная тонкость помола, при которой наиболее полно используются его свойства. Излишне высокая тонкость помола не всегда желательна, поскольку с увеличением дисперсности порошка требуется больше воды для получения теста, а это, в свою очередь, приводит к повышенной усадке и образованию трещин во время твердения.

4. При **затворении** водой вяжущее образует **пластичное тесто**. Консистенция теста зависит от химико-минералогического состава, тонкости помола вяжущего и количества воды. Для каждого вяжущего установлена своя условная стандартная консистенция, которая называется **нормальной густотой**. Она характеризуется определенным стандартным показателем, который находят с помощью стандартных приборов. Обычно с тестом нормальной густоты удобно работать. На тесте нормальной густоты определяют ряд других свойств вяжущего.

5. Со временем тесто теряет пластичность и постепенно переходит в камневидное состояние. Потеря пластичности (переход из пластичного состояния в твердое) называется **схватыванием**. Сроки схватывания зависят от скорости физико-химических процессов и начала кристаллизации, происходящих при взаимодействии вяжущего с водой. Например, строительный гипс по сравнению с другими вяжущими является быстросхватывающимся материалом (обычно его схватывание заканчивается до 30 мин с момента затворения водой), портландцемент схватывается в течение нескольких часов, а воздушная известь теряет свою пластичность в течение суток и более.

6. Главное свойство вяжущего - это его способность образовывать со временем прочный **искусственный камень**. Процессы

твердения у большинства вяжущих продолжаются длительное время, постепенно затухая. В результате твердения вяжущего приобретает **прочность**, различная для разных вяжущих. Принято определять прочность вяжущих в стандартные сроки в зависимости от скорости твердения вяжущего. Так, прочность обычного портландцемента определяют через 28 *сут* твердения, быстротвердеющих цементов через 3 *сут*; прочность строительного гипса определяют после 2 ч твердения.

7. При химическом взаимодействии вяжущего с водой выделяется тепло - наблюдается явление **экзотермии**, степень которой зависит от физико-химической природы вяжущего и скорости взаимодействия его с водой. Следует отметить, что экзотермический процесс твердения вяжущих обусловлен эндотермическим процессом их получения.

8. В процессе твердения происходят **объемные изменения** твердеющего камня. Большинство вяжущих в конечном итоге уменьшаются в объеме - дают **усадку**. Это свойство вяжущих следует учитывать при производстве строительных работ. Объемные изменения зависят от химического состава вяжущего, количества воды в тесте, условий твердения. Некоторые вяжущие при твердении увеличиваются в объеме: строительный гипс, расширяющиеся цементы,

9. Как уже было сказано выше, минеральные вяжущие могут быть воздушными или гидравлическими в зависимости от того, в каких условиях, сухих или влажных, сохраняется и увеличивается прочность после схватывания. Для твердения, сохранения и увеличения прочности гипсовых вяжущих, воздушной извести необходимы только сухие условия. Для активного нарастания прочности портландцемента, пуццоланового портландцемента и других гидравлических вяжущих необходимо создавать влажные условия твердения. Для приобретения прочности изделий на известково-кремнеземистом вяжущем необходимы условия, создаваемые в автоклаве.

1. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Гипсовые вяжущие вещества

Гипсовые вяжущие вещества изготавливаются из природного гипсового камня - двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрита CaSO_4 . Двухводный гипс является мягким минералом, его твердость по шкале Мооса равна 2. Плотность двухводного гипса 2,2...2,4, а ангидрита - 2,9...3,1 г/см³. Растворимость в воде двухводного гипса (в пересчете на CaSO_4) равна 2,05 г в 1 л воды при 20 °С; растворимость ангидрита - 1 г/л. Природный гипс (гипсовый камень) содержит некоторое количество примесей глины, песка, известняка, органических веществ и др. Цвет гипсового камня, не содержащего существенного количества примесей, приближается к белому. Примеси придают гипсу различные оттенки. Гипсовый камень широко распространен в природе, ангидрит встречается реже.

В зависимости от вида природного гипсового сырья (гипсовый камень или ангидрит) и температуры обжига получают различные гипсовые вяжущие вещества, значительно отличающиеся одно от другого по своим свойствам.

При обжиге природного гипсового камня при сравнительно небольшой температуре (до 160...170 °С) получают так называемые низкообжиговые гипсовые вяжущие: *строительный гипс, высокопрочный гипс, формовочный гипс*.

При обжиге природного гипсового камня и ангидрита при температуре 800...1000 °С получают высокообжиговые гипсовые вяжущие: *высокообжиговый гипс, ангидритовое вяжущее*.

1.1.1. Процессы, происходящие при нагревании двухводного гипса

Гипсовый камень, состоящий из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при нагревании сравнительно легко дегидратируется и в зависимости от степени нагревания даёт ряд продуктов, значительно отличающихся по своим свойствам. Степень обезвоживания гипса зависит от температуры и длительности нагревания, а также от давления водяных паров. Уже при нагревании до 65 °С двухводный гипс начинает мед-

ленно переходить в полуводный. При 107...115 °С двухводный гипс быстро теряет часть воды и превращается в полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, который известен в двух модификациях: α и β .

Полуводный гипс в виде α -модификации образуется в том случае, когда вода выделяется из двуводрата в жидком состоянии, и в виде β -модификации, когда она выделяется в парообразном состоянии. В производственных условиях полуводный гипс, получаемый в герметически закрывающихся аппаратах (автоклавах) при нагревании гипсового камня в атмосфере насыщенных водяных паров, состоит главным образом из кристаллов α -модификации, а получаемый в аппаратах, сообщающихся с атмосферой (варочных котлах), - β -модификации.

Полугидрат α -модификации состоит из крупных кристаллов в виде длинных игл или призм, β -полугидрат представляет собой мелкие кристаллы с нечетко выраженными гранями. При затворении водой α -полугидрат вследствие меньшей водопотребности и пониженной пористости показывает в результате твердения более высокую прочность; α -полугидрат схватывается медленнее, чем β -полугидрат.

Полугидраты полностью обезвоживаются:

- α -модификации при 200...210 °С;
- β -модификации при 170...180 °С;

при этом свойства полученных продуктов не изменяются.

При дальнейшем нагревании образуется растворимый ангидрит:

- α -растворимый ангидрит при температуре 220...250 °С;
- β -растворимый ангидрит при температуре 320...360 °С.

Водопотребность растворимых ангидритов на 25...30% выше водопотребности полугидратов. Они быстрее схватываются, а прочность их ниже. Поэтому при обжиге строительного гипса следует избегать нагрева до температуры, при которой возможно образование растворимого ангидрита.

При дальнейшем повышении температуры растворимый ангидрит переходит в нерастворимый, причем, в большом интервале температур (450...750 °С). Нерастворимый ангидрит трудно рас-

творяется в воде и очень медленно или почти совсем не схватывается.

В температурном интервале 750...1000⁰С продукт обжига вновь приобретает свойства схватываться и твердеть. При этих температурах CaSO_4 частично разлагается ($\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{CaO}$), а в составе продукта обжига появляется некоторое количество свободной извести CaO , которая выполняет роль катализатора. При температуре обжига, превышающей 1000 ⁰С, получается материал, содержащий больше свободной извести; он схватывается несколько быстрее.

Низкообжиговые вяжущие состоят главным образом из полуводного гипса и твердеют быстро, высокообжиговые вяжущие состоят из безводного гипса и твердеют медленно.

1.1.2. Общие свойства гипсовых вяжущих и требования к ним

Все гипсовые вяжущие по степени измельчения делятся на три вида: грубого, среднего и тонкого помола. Степень измельчения (помола) определяется просеиванием навески гипса через сито № 02 (размер ячейки сита в свету 0,2 мм). Остаток на сите для каждого вида должен быть не более величин, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Вида вяжущего	Индекс степени помола	Остаток на сите № 02 не более, % по массе
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

От тонкости помола в значительной степени зависят такие свойства, как количество воды для нормальной густоты теста, сроки схватывания, прочность затвердевшего гипсового камня.

При смешивании вяжущего с водой образуется тесто, пластичность и консистенция которого зависят от тонкости помола гипса и количества добавленной воды. В свою очередь от количества воды зависят начало и конец схватывания, прочность гипсового

камня и ряд других свойств. Поэтому свойства вяжущих изучают на тесте определенной пластичности (консистенции), которую называют **нормальной густотой**.

Нормальная густота гипсового теста определяется на вискозиметре Суттарда и характеризуется расплывом теста в лепёшку определенного диаметра (180 ± 5 мм).

Таблица 3

Вид вяжущего	Индекс сроков схватывания	Сроки схватывания, мин	
		начало <i>не ранее</i>	конец <i>не позднее</i>
Быстротвердеющие	А	2	15
Нормальнотвердеющие	Б	6	30
Медленнотвердеющие	В	20	не нормируется

На тесте нормальной густоты определяется начало и конец схватывания. Все гипсовые вяжущие в зависимости от сроков схватывания подразделяются на три вида:

- быстротвердеющие,
- нормальнотвердеющие.
- медленнотвердеющие

и должны удовлетворять данным табл. 3.

Прочность гипсовых вяжущих определяется при испытании на изгиб образцов-балочек размером 40x40x160 мм и их половинок на сжатие в возрасте 2 ч, приготовленных из теста нормальной густоты. Все гипсовые вяжущие делятся по прочности на 12 марок (табл. 4).

Прочность высокообжиговых вяжущих может быть определена и по другой методике, что оговаривается в технических условиях на данное гипсовое вяжущее.

Таблица 4

Марка вяжущего	Предел прочности образцов-балочек в возрасте 2 ч, МПа, не менее	
	при сжатии	при изгибе
Г-2	2	1,2
Г-3	3	1,8
Г-4	4	2,0
Г-5	5	2,5
Г-6	6	3,0
Г-7	7	3,5
Г-10	10	5,0
Г-13	13	5,5
Г-16	16	6,0
Г-19	19	6,5
Г-22	22	7,0
Г-25	25	8,0

1.1.3. Строительный гипс

Сырьем для получения строительного гипса служит природный гипсовый камень - двухводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании до температуры 140...180 °С в открытых печах или котлах двухводный гипс дегидратируется, переходя в полуводный β -модификации:



Выделяющаяся вода испаряется. При повышении температуры выше 180 °С происходит постепенная полная дегидратация полуводного гипса, что ухудшает его свойства. При низкой температуре обжига (до 100 °С) двухводный гипс дегидратируется очень медленно, в полученном продукте могут остаться не дегидратированные частицы гипсового камня $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, которые не растворяются в воде и не обладают вяжущими свойствами.

Производство строительного гипса, как правило, состоит из следующих процессов:

- 1 - дробление сырья до кусков размером 1...2 см и подсушка;

2 - обжиг при температуре 140...180 °С в течение 2...4 ч;

3 - помол обожженного гипса в порошок.

Получение строительного гипса может происходить и по такой схеме:

1 - дробление сырья до кусков размером 4...5 см и подсушка;

2 - помол гипсового сырья до порошкообразного состояния;

3 - обжиг при температуре 140...180 °С.

Выбор той или иной схемы производства гипса зависит от масштабов производства, свойств сырья, требуемого качества готовой продукции и проч.

По тонкости помола строительный гипс может относиться к I, II или III степени помола (см. табл. 2). Нормальная густота теста, определяемая на вискозиметре Суттарда, характеризуется расплывом теста в лепешку диаметром 180±5 мм; для получения гипсового теста нормальной густоты требуется от 45 до 65% воды.

Сроки схватывания строительного гипса представлены в табл.3. Как правило, он относится к нормальнотвердеющим гипсовым вяжущим (индекс Б). (Следует иметь в виду, что по сравнению с другими минеральными вяжущими строительный гипс схватывается очень быстро.)

Механизм твердения строительного гипса представляется следующим образом. При затворении полугидрата водой он начинает растворяться (растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в воде очень высокая – 8 г/л); В это же время в растворе происходит гидратация полуводного гипса с превращением его в двуводный



Этот процесс происходит очень быстро: скорость гидратации β -полугидрата 2...7 мин. Растворимость образующегося двуводного гипса значительно меньше растворимости полуводного - 2 г/л, и раствор становится по отношению к нему пересыщенным. Поэтому двуводный гипс будет выделяться из раствора, образуя вместе с водой коллоидную гелеобразную массу. Количество образующихся кристаллов двуводного гипса увеличивается, они располагаются в разных направлениях, переплетаются между собой, образуют кристаллический сросток. Кристаллизация обуславливает твердение и нарастание прочности гипсового камня.

Условно твердение гипса можно разделить на три периода:

- 1 - растворение полугидрата и образование двуводного гипса;
- 2 - образование геля, приводящего к схватыванию гипсового теста;
- 3 – кристаллизация и твердение гипсового камня.

Схватывание и твердение строительного гипса происходит быстро. Примерно через 1,5 ч кристаллизация заканчивается. Поэтому прочность гипса по стандарту определяется через 2 ч с момента изготовления образцов. Строительный гипс по прочности относится к маркам Г-2, Г-3, Г-4, Г-5, Г-6, Г-7.

После 2 ч твердения прочность строительного гипса увеличивается, но не за счет химических процессов, а за счет испарения лишней, не вступившей в реакцию воды. Для химических процессов требуется только 18,6% воды от массы гипса, а добавляется в гипс при приготовлении теста 45...65% для обеспечения требуемой консистенции. Затвердевшее изделие на гипсовом (воздушном) вяжущем состоит из обладающего достаточно большой растворимостью $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и поэтому оставшаяся вода (порядка 25...45%) ослабляет гипсовый камень. После высушивания гипсовых образцов и изделий (температура сушки не должна превышать 65°C) их прочность возрастает в 2...2,5 раза.

Насыпная плотность строительного гипса находится в пределах 800...1100 $\text{кг}/\text{м}^3$, уплотненного – 1250...1450 $\text{кг}/\text{м}^3$.

При твердении строительного гипса происходит небольшое увеличение объема (до 1%). Это объясняется тем, что двуводный гипс кристаллизуется с увеличением объёма. Это свойство гипса используется при отливке изделий в формах: гипсовое тесто хорошо заполняет все детали форм. Благодаря этому свойству гипс можно применять без заполнителей; он не дает усадки, хорошо заполняет трещины.

Строительный гипс - воздушное вяжущее вещество. Его нельзя использовать для сооружений, которые могут контактировать с водой. Гипсовые изделия, защищенные от действия атмосферных осадков и сырости, долговечны. Для повышения прочности и водостойкости строительного гипса можно добавлять к нему воздушную известь (около 5%), молотый гранулированный шлак, портландце-

мент, кремнийорганические соединения и др.

Строительный гипс применяют для изготовления панелей и плит перегородок, гипсовых и гипсобетонных блоков, гипсокартонных и гипсоволокнистых листов, стеновых камней, архитектурно-декоративных изделий, вентиляционных коробов, санитарно-технических кабин для жилых помещений. Он широко используется в гипсовых и известково-гипсовых растворах для штукатурки и изготовления шпаклевочных смесей, входит в состав некоторых теплоизоляционных материалов; гипс широко используется при ремонте зданий (внутри помещений); для производства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (см. стр. 20).

1.1.4. *Высокопрочный гипс*

Высокопрочный гипс получается так же, как и строительный гипс, из природного гипсового камня. Но нагревание природного гипса ведется в герметически закрытых аппаратах под давлением водяного пара до 1,5 *атм* при температуре 124 °С. При таких условиях термообработки получают крупные кристаллы полуводного гипса α -модификации. Необходимое давление водяного пара может создаваться двумя способами.

При первом способе гипсовый камень загружается в запарочные аппараты, куда извне подается насыщенный пар. После обработки водяным паром полученный гипс следует высушить.

При втором способе получение высокопрочного гипса происходит по методу самозапаривания. Гипсовый щебень помещают в герметически закрывающийся аппарат и нагревают его до температуры 125 °С. Выделяющаяся при дегидратации двуводного гипса вода в виде пара создает необходимое давление.

Высокопрочный гипс требует меньше воды для получения теста нормальной густоты - 35...45%. В результате при твердении образуется гипсовый камень с меньшей пористостью и, следовательно, большей прочностью. Он относится к нормальноотвердевающим гипсовым вяжущим (индекс Б) (см. табл. 3). Прочность такого гипса соответствует маркам Г-13 ÷ Г-25 (см. табл. 4).

Высокопрочный гипс выпускается в меньшем количестве, чем

строительный гипс. Из него изготавливают элементы стен и перегородок, архитектурные изделия; он используется главным образом для изготовления различных форм и моделей.

1.1.5. Ангидритовое вяжущее

Ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент) получается путем обжига природного двуводного гипса при температуре 600...700 °С, который при этом полностью дегидратируется и переходит в ангидрит CaSO_4 (нерастворимый, который сам по себе при затворении водой не схватывается и не твердеет).

Полученный продукт измельчают в тонкий порошок совместно с различными активизаторами твердения. В качестве активизаторов применяют гашеную или негашеную известь (2...5%), основной гранулированный доменный шлак (10...15%), обожженный при температуре 800...900 °С доломит (3...8%), растворимые сульфаты некоторых металлов: Na_2SO_4 (6%), K_2SO_4 (2%).

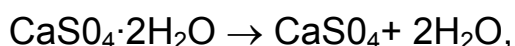
Количество воды, необходимое для теста нормальной густоты, составляет 30...35%. Ангидритовое вяжущее в противоположность строительному гипсу не является быстросхватывающимся вяжущим веществом: по стандарту начало его схватывания должно наступать не ранее 30 мин, а конец - не позднее 24 ч от начала затворения. При твердении объем ангидритового вяжущего практически не увеличивается. Прочность ангидритового вяжущего определяется при сжатии образцов, приготовленных из раствора состава 1:3 с нормальным песком, через 28 сут твердения. Предусмотрено 4 марки ангидритового вяжущего: 50, 100, 150 и 200 (кгс/см^2).

Ангидритовое вяжущее можно изготавливать также из природного ангидрита, который без предварительного обжига размалывается с описанными выше добавками. Свойства этого вяжущего несколько хуже свойств ангидритового вяжущего, приготовленного из искусственно обожженного ангидрита. Ангидритовое вяжущее обладает большей водостойкостью, чем строительный гипс. Его применяют для устройства бесшовных полов и подготовки под линолеум, изготовления штукатурных и кладочных растворов, легких и тяжелых бетонов, а также для получения искусственного мрамора.

1.1.6. Высокообжиговый гипс

Высокообжиговый гипс получается при обжиге природного двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или природного ангидрита CaSO_4 при температуре $800 \dots 1000^\circ\text{C}$ с последующим его помолом.

При обжиге в указанном интервале температур происходит не только полное обезвоживание двуводрата с образованием безводного сернокислого кальция



но и частичное разложение ангидрита с образованием свободной извести:



Присутствие извести оказывает большое влияние на процесс твердения высокообжигового гипса: она выполняет роль катализатора подобно различным добавкам, вводимым в состав ангидритового цемента.

Высокообжиговый гипс более водостоек, чем описанные выше гипсовые вяжущие вещества. Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты, составляет $30 \dots 35\%$. Высокообжиговый гипс - медленносхватывающееся вяжущее вещество. Начало его схватывания должно наступать не ранее 2 ч от начала затворения. Процесс схватывания обычно протекает в течение $12 \dots 36$ ч. По прочности на сжатие высокообжиговый гипс подразделяется на три марки: 100, 150 и 200 ($\text{кгс}/\text{см}^2$). Прочность определяют на образцах-кубах со стороной ребра 7,07 см, изготовленных из теста нормальной густоты, через 28 суток твердения.

Затвердевший высокообжиговый гипс характеризуется высоким сопротивлением истиранию, благодаря чему его применяют для изготовления бесшовных полов. Добавляя к нему различные красители и вводя в раствор куски пород различного цвета, можно готовить мозаичные полы. Из высокообжигового гипса можно готовить штукатурные растворы для внутренних стен зданий, бетонные детали, искусственный мрамор.

Кроме названных гипсовых вяжущих выпускаются и другие вяжущие повышенной водостойкости.

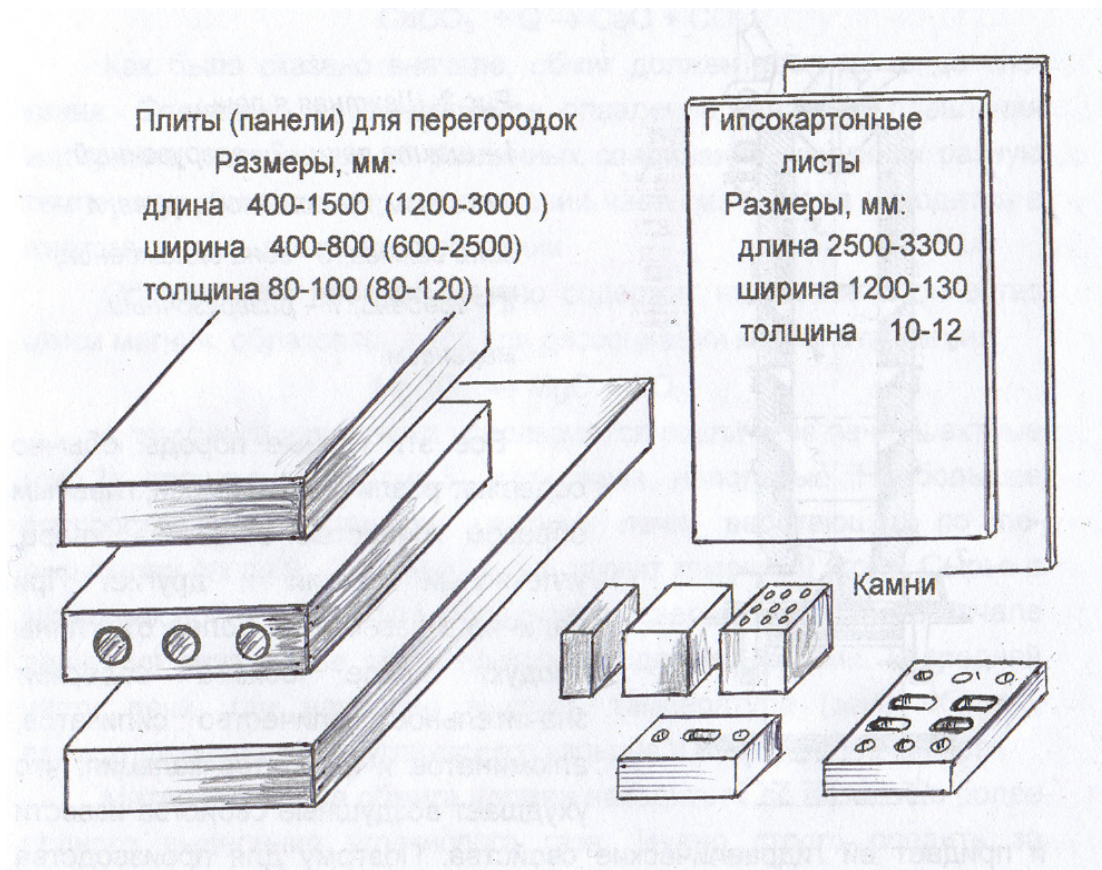


Рис. 1. Строительные изделия на гипсовых вяжущих

В строительной практике используют **гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ)** следующего состава: полуводный гипс 50...75%, портландцемент 15...25%, пуццолановая добавка (диатомит, трепел, опока) 10...25% по массе; марки по прочности при сжатии М100 и М150 (соответственно не менее 10 и 15 МПа). Оно характеризуется большей водостойкостью, чем строительный гипс, и применяется для изготовления стеновых панелей, санитарных кабин и ванных комнат, вентиляционных блоков, устройства оснований под полы в жилищном строительстве.

Гипсошлакоцементно-пуццолановые вяжущие (ПШЦП) и **гипсоизвестково-шлаковые вяжущие (ГИШВ)** по своим свойствам близки к гипсоцементно-пуццолановому вяжущему (с.14) и применяются для изготовления стеновых панелей санитарных кабин и ванных комнат, вентиляционных блоков.

Фосфогипс предназначен для устройства наливных оснований полов, производства стеновых перегородочных блоков и кам-

ней, санитарно-технических кабин, а также как тампонажный и закладочный материал в нефтяной и угольной промышленности. Через 3 ч с момента изготовления фосфогипс показывает прочность при сжатии 6...7 МПа, после высушивания - 25...30 МПа, коэффициент размягчения - не менее 0,6.

Супергипс - высокопрочное гипсовое вяжущее - широко применяется в стоматологии и ювелирном производстве (прочность при сжатии через 2 ч – 22 МПа, после высушивания – 60...70 МПа).

На рис. 1 представлены некоторые изделия, применяемые в строительстве, изготовленные на гипсовых вяжущих.

Контрольные вопросы

1. По какому признаку вяжущие относятся к воздушным или гидравлическим? 2. Что является сырьем для получения гипсовых вяжущих? 3. Назовите основные процессы при получении строительного гипса. 4. Перечислите свойства строительного гипса и их выражение в численных значениях. 5. Для каких работ применяется строительный гипс? 6. Перечислите другие виды гипсовых вяжущих и области их применения.

1.2. Воздушная известь

1.2.1. Получение воздушной извести

Воздушной известью называется продукт, получаемый путем обжига **не до спекания** известняков (или других карбонатных пород), содержащих до 6% глинистых примесей. Сырьем для получения воздушной извести являются известняки, плотные известняки, доломитизированные известняки, известняк-ракушечник, мел, доломиты и другие карбонатные породы, состоящие в основном из CaCO_3 . Все эти горные породы обычно содержат различные примеси, главным образом глинистые вещества, кварц, углекислый магний и другие. При наличии в известняке более 6% глины продукт после обжига содержит значительное количество силикатов, алюминатов и ферритов кальция, что ухудшает воздушные свойства извести и придает ей гидравлические свойства. Поэтому для производства воздушной извести применяют чистые известняки, ограничивают содержание глинистых примесей до 6%.

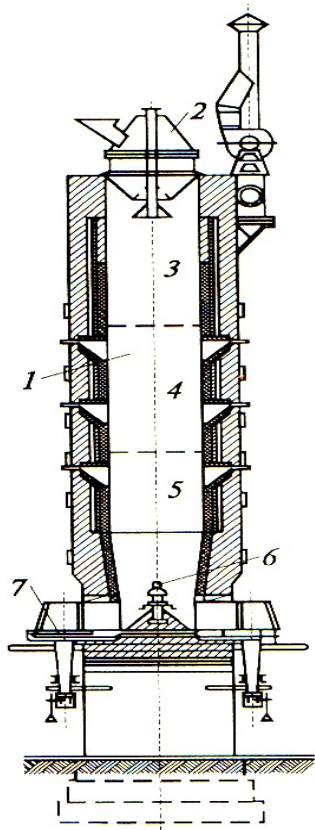


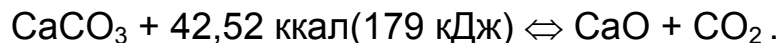
Рис.2. Шахтная печь:

- 1 – шахта печи;
- 2 - загрузочный механизм;
- 3 - зона подогрева;
- 4 – зона обжига;
- 5 – зона охлаждения;
- 6 – гребень;
- 7 – разгрузочный механизм

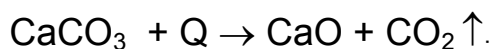
Получение воздушной извести состоит из следующих процессов: добычи известняка; его дробления до кусков размером 60...220 мм; обжига.

Обжиг является основным процессом при производстве извести. При обычном атмосферном давлении уже при температуре 900⁰С происходит разложение углекислого кальция на окись кальция и углекислый газ по реакции

исходит разложение углекислого кальция на окись кальция и углекислый газ по реакции

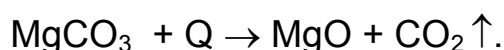


Эта реакция обратима, поэтому в заводских условиях температура обжига обычно составляет 1100...1200⁰С, и углекислый газ удаляется



Как было сказано вначале, обжиг должен вестись не до спекания. **Спекание** - это частичное плавление - начало плавления материала, состоящего из различных соединений, имеющих разную температуру плавления; при спекании часть материала находится в жидком, а часть - в твердом состоянии.

Обожженный продукт обычно содержит некоторое количество оксида магния, образовавшегося при диссоциации карбоната магния:



Для обжига известняка используются различные печи: шахт-

ные (рис.2), вращающиеся (рис.3), кольцевые, напольные. Наибольшее распространение получили шахтные печи, работающие по пересыпному способу. Топливом в них служит каменный уголь. Сырье в кусках послойно с топливом загружается сверху в шахту, и в начале движения вниз сырье обогревается отходящими газами. В средней части печи, где наиболее высокая температура (зона обжига), происходит разложение углекислого кальция и образование извести.

Материал в зоне обжига должен находиться до возможно более полного выделения углекислого газа. Нужно строго следить за температурой обжига. Если температура будет ниже требуемой или время нахождения материала в зоне обжига будет недостаточным, то в получаемом продукте останутся частицы неразложившегося сырья, что снижает активность и качество извести.

Если же температура обжига будет выше требуемой, произойдет спекание полученного оксида кальция, который впоследствии при затворении водой растворяется очень медленно, что отрицательно влияет на качество извести.

Если температура обжига ниже требуемой, говорят о явлении **недожога**, при температуре обжига выше требуемой получается **пережог**.

После прохождения зоны обжига куски извести постепенно опускаются в нижнюю часть печи - зону охлаждения. Здесь они охлаждаются воздухом до температуры $50...100^{\circ}\text{C}$, который в свою очередь нагревается и попадает в зону обжига для поддержания горения. Затем известь выгружается и попадает на склад.

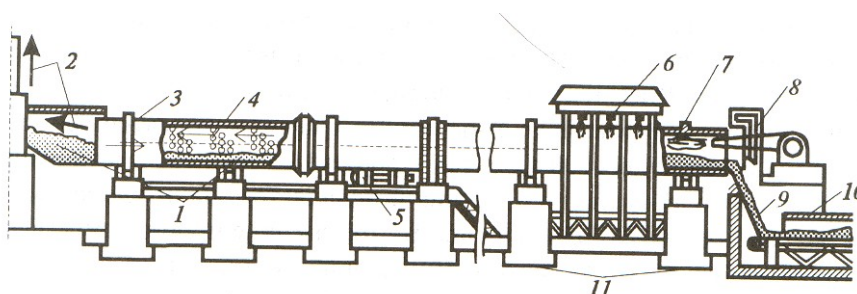
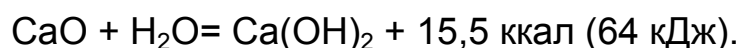


Рис. 3. Вращающаяся печь

Воздушная известь не измельчается, как другие вяжущие, в тонкий порошок, а поступает на строительство в виде кусков, комков. Отсюда и ее название - **комовая известь**. Вышедшие из печи после обжига куски комовой извести значительно легче исходного сырья (молекулярная масса CaCO_3 равна 100, а CaO - 56) и имеют весьма пористую структуру.

1.2.2. Свойства воздушной извести

Воздушная известь - это единственное вяжущее, которое можно перевести в тонкодисперсное состояние химическим путем: при действии на нее воды происходит активная реакция взаимодействия оксида кальция с водой с выделением большого количества тепла, при этом известь распадается на мельчайшие частицы гидроксида кальция



Этот процесс носит название **гашения извести**. Воздушная известь до гашения называется **негашеной** известью (во многих языках она называется "живой" известью), после гашения она носит названия **гашеной** извести ("мертвая" известь). Гашеная известь состоит из тонких частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер их всего несколько микронов. Большая дисперсность гашеной извести, огромная удельная поверхность обуславливают большую водопотребность и пластичность теста.

Теоретически для гашения извести в порошок необходимо 32% воды. Практически для получения порошка гашеной извести (**известь-пушонки**) берется 70...100% воды от массы негашеной извести. Это объясняется тем, что при гашении выделяется значительное количество тепла, добавляемая вода кипит (отсюда другое название негашеной извести - **известь-кипелка**), часть воды испаряется. Гашение извести в известь-пушонку (в гидратный порошок) производится главным образом на заводах в специальных машинах-гидраторах.

При добавлении воды в 3...4 раза больше, чем масса негашеной извести, получается известковое тесто. Объем известкового теста, так же как и объем известь-пушонки, в 2...2,5 раза превышает

ет объем исходной негашеной извести. Гашение извести в тесто производится на строительных площадках. При дальнейшем добавлении воды получается известковое молоко.

Таким образом, воздушная известь может быть в виде:

- 1) негашеной комовой (в кусках) извести-кипелки, состоящей из оксида кальция CaO (и некоторого количества MgO);
- 2) негашеной молотой извести того же состава;
- 3) гашеной извести-пушонки в виде молекулярно тонкого порошка, состоящего в основном из $Ca(OH)_2$;
- 4) известкового теста, состоящего из гашеной извести и воды;
- 5) известкового молока.

В зависимости от содержания в воздушной извести оксида магния она подразделяется на:

- кальциевую ($MgO \leq 5\%$),
- магнезиальную ($MgO = 5...20\%$),
- высокомагнезиальную (доломитовую) ($MgO = 20...40\%$).

Содержание в извести MgO влияет на активность гашения извести и ее качество. Оксид магния, полученный обжигом при температуре $900...1000\text{ }^{\circ}C$, относительно быстро взаимодействует с водой, переходя в $Mg(OH)_2$. Обожженный же при температуре $1100...1200\text{ }^{\circ}C$ он становится пережогом и при обычных условиях гашения не гидратируется и остается в извести в виде нераспавшихся зерен. На свойства воздушной извести влияют глинистые и песчаные примеси, содержащиеся в сырье. При обжиге образуются алюминаты и силикаты кальция, тем самым уменьшая содержание свободной CaO , способной к гашению и образованию пластичного теста.

Как уже говорилось выше, условия обжига имеют существенное значение для качества извести. Нежодог приводит к тому, что в извести появляются инертные частицы, не способные к взаимодействию с водой и, следовательно, образованию теста. Известь при наличии недожога плохо гасится, дает менее пластичное тесто. Образование пережога приводит к ещё более нежелательным последствиям при применении извести. При излишне высокой температуре обжига происходит спекание, т.е. частичное плавление об-

разовавшегося оксида кальция СаО. Впоследствии, при затворении водой, это затрудняет растворение затвердевшей при остывании остеклованной пленки и взаимодействие с водой извести. Частицы извести-пережога гасятся значительно медленнее нормально обожженной извести. Гашение частиц пережога может произойти в уже затвердевшем, т.е. потерявшем пластичность тесте или растворе. Гашение же сопровождается выделением тепла и увеличением в объеме, что может привести к образованию трещин в растворе или изделии на воздушной извести, не обладающем еще достаточной прочностью.

Наличие пережога в извести недопустимо. По крайней мере, известковое тесто должно применяться после полного гашения всех зерен извести

Чем ближе к оптимальной была температура обжига, тем выше содержание в извести СаО, выше качество воздушной извести: выше скорость гашения, больше требуется воды для гашения, больше выход известкового теста.

Качество извести определяется активностью гашения - временем и температурой гашения, содержанием непогасившихся зерен в известковом тесте.

В зависимости от **времени гашения** известь делится на три вида:

- быстрогасящаяся известь - время гашения *менее 8 мин*;
- среднегасящаяся известь - время гашения *8...25 мин*;
- медленногасящаяся известь - время гашения *более 25 мин*.

По **температуре гашения** известь может быть:

- высокоэкзотермической - температура гашения $\geq 70^{\circ}\text{C}$;
- низкоэкзотермической - температура гашения $< 70^{\circ}\text{C}$.

По **содержанию непогасившихся частиц** известь делится на три сорта (требования для кальциевой извести):

- 1-й сорт - содержание непогасившихся частиц *не более 7%*;
- 2-й сорт - содержание непогасившихся частиц *не более 11%*;
- 3-й сорт - содержание непогасившихся частиц *не более 14%*.

Воздушная известь обладает **высокой водопотребно-**

стью: для получения теста требуется 200...300% воды. Это объясняется высокой дисперсностью гашеной извести, состоящей из образовавшихся при гашении частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер которых составляет несколько микронов. Этим же объясняется высокая пластичность известкового теста и его большая водоудерживающая способность: каждая частица гидроксида кальция окружена тонким слоем адсорбционной воды.

Понятие *схватывание* к известковому тесту не применяется. Твердение происходит очень медленно, тесто теряет пластичность в течение суток и более.

Прочность воздушной извести стандартом также не нормируется. Твердеет она очень медленно: в растворе с песком состава 1:3 через 28 суток твердения прочность при сжатии составляет 0,5...1 МПа (5...10 кгс/см²) и только через десятки лет достигает 5...7 МПа (50...70 кгс/см²).

При твердении известковое тесто, прежде всего из-за большого содержания воды в нем, дает большую **усадку** с образованием трещин. Поэтому воздушная известь никогда не применяется без заполнителя - песка, который образует остов, скелет раствора и препятствует усадочным деформациям.

Как видим, качество воздушной извести определяется не прочностью, а содержанием активных CaO и MgO , активностью гашения, пластичностью теста, объемом теста, получаемым из определенного количества негашеной извести.

1.2.3. Твердение воздушной извести

После гашения извести образуется известковое тесто, состоящее из тонких частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и большого количества воды, адсорбционно связанной с частицами гидрата окиси кальция и свободной. Твердение извести в обычных условиях складывается из двух одновременно протекающих процессов:

1 - испарения механически примешанной воды и постепенной кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного водного раствора;

2 - карбонизации - процесса взаимодействия гидроксида кальция в присутствии влаги с углекислым газом воздуха, который все-

гда содержится в воздухе в небольших количествах (около 0,03%).

Процесс кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает очень медленно. Испарение воды вызывает сближение между собой мельчайших частиц гидроксида кальция, которые постепенно образуют кристаллический сросток вокруг частиц песка.

Карбонизация - образование CaCO_3 - протекает достаточно интенсивно только в присутствии влаги

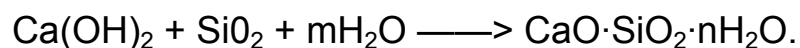


Пленка углекислого кальция, образующаяся в первый период на поверхности раствора, затрудняет попадание углекислоты во внутренние слои, поэтому процесс карбонизации замедляется. В то же время пленка углекислого кальция затрудняет испарение воды из раствора, тем самым замедляя и процесс кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Как видно из приведенной реакции, карбонизация сопровождается выделением воды, что также замедляет высыхание раствора. Поэтому для твердения известкового раствора нужна положительная температура и низкая влажность окружающей среды.

1.2.4. Автоклавное гидросиликатное твердение извести

При смешивании воздушной извести с кварцевым песком и водой получают строительный раствор, который при обычных условиях твердеет очень медленно и имеет в первые месяцы твердения невысокую прочность. Кроме того, известково-песчаные растворы способны твердеть и длительно сохранять прочность только на воздухе. В естественных условиях твердения песок в известково-песчаной смеси химически инертен. Поэтому долгое время известково-песчаные смеси не использовали для получения прочных и водостойких искусственных каменных материалов. В конце XIX века было установлено, что известково-песчаные изделия после обработки их в автоклаве паром при давлении 0,8 атм и более при температуре выше 170⁰С получают прочными, водостойкими и долговечными. В этих условиях кремнезем песка приобретает химическую активность и взаимодействует с известью, образуя гидросиликаты кальция



При этом химические процессы протекают на поверхности зерен заполнителя, что обеспечивает хороший контакт заполнителя с цементирующим веществом и тем самым повышает прочность изделий. Например, прочность силикатного кирпича составляет от 7,5 до 30 МПа (марки от 75 до 300). На этом принципе основано приготовление вяжущих автоклавного твердения: известково-кремнеземистого, известково-шлакового, известково-золяного, известково-пуццоланового; получение силикатных изделий: силикатного кирпича, силикатного бетона, газосиликата, пеносиликата.

Подробнее о получении и свойствах силикатных материалов смотрите в учебниках по строительным материалам в разделах «Искусственные каменные материалы на основе извести», «Известкостержащие вяжущие».

1.2.5. Молотая негашеная известь

В некоторых случаях целесообразно применять молотую негашеную известь: например, для получения известковых растворов повышенной прочности и изготовления искусственных безобжиговых камней. При затворении водой тонкоизмельченной негашеной извести гидроксид кальция образуется непосредственно в приготовленном материале. При правильно подобранном водоизвестковом отношении (0,9...1,5) кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ срастаются между собой и быстро образуют прочный кристаллический сросток. Выделяющееся тепло способствует испарению лишней воды, ускорению химических процессов и росту прочности раствора. Для улучшения условий гидратационного твердения следует отводить излишнее экзотермическое тепло, применять формы, не допускающие увеличения объема твердеющей массы, вводить добавки, замедляющие процесс гидратации извести.

Молотую негашеную известь обычно используют сразу же после помола, так как даже при правильном хранении она постепенно гасится влагой воздуха и теряет активность.

1.2.6. Применение воздушной извести

Негашеную известь нужно транспортировать, защищая от попадания влаги, и использовать как можно скорее. При хранении она гасится влагой воздуха, длительному хранению не подлежит. Гидратная известь-пушонка может храниться непродолжительное время в мешках и сухих складах.

Воздушная известь широко применяется для приготовления строительных растворов - кладочных и штукатурных. При использовании в растворе других вяжущих (цемента, гипса) она является пластификатором, придавая растворным смесям **пластичность, удобоукладываемость и водоудерживающую способность.**

Известь в чистом виде или в смеси с мелом и другими красителями применяют для побелки и других отделочных работ.

Таблица 5

Отрасль	Область применения	Применение, % от общего выпуска	
		Россия	США
Строительство	Кладочные растворы, отделочные работы	25	3
Промышленность строительных материалов	Производство силикатного кирпича и стеновых силикатобетонных изделий	24	1
Металлургия	Выплавка стали, агломерация железных руд и флюсование руд цветных металлов	24	53
Химия	Производство соды, карбида, гипохлорида, кальция, магния и щелочей	12	12
Пищевая промышленность	Производство сахара	10	3,5
Целлюлозно-бумажная промышленность	Регенерация каустизированного шлама	0.5	5,5
Энергетика, сантехника, сельское и коммунальное хозяйство	Химводоочистка, дезинфекция, обработка почвы, сточных вод и прочие нужды	4,5	5,5

В табл.5. приведены примерные данные областей примене-

ния извести в нашей стране и США.

Широкое применение получила воздушная известь для приготовления вяжущих автоклавного твердения: известково-кремнеземистого, известково-шлакового, известково-золяного, известково-пуццоланового. На основе этих вяжущих изготавливают различные строительные материалы и изделия автоклавного твердения: силикатный кирпич марок 75...300; изделия из силикатного бетона марок 150...500 и более; несущие конструкции: панели внутренних стен и перекрытий, лестничные марши и площадки, балки, прогоны и колонны и др.; пеносиликатные и газосиликатные изделия: блоки для внутренних и наружных стен и перегородок, плиты для теплоизоляции стен и покрытий, скорлупы для теплоизоляции труб; известково-шлаковые и известково-золяные кирпичи, подвергнутые автоклавной обработке и применяемые при малоэтажном строительстве для несущих стен.

Контрольные вопросы

1. Что является сырьем и каковы должны быть условия обжига при получении воздушной извести? 2. Что такое «недожог» и «пережог» и как они влияют на качество извести? 3. Что такое «гашение»? 4. В каком виде может быть воздушная известь? 5. Каковы основные свойства воздушной извести и чем они отличаются от свойств строительного гипса? 6. Для чего применяется воздушная известь?

1.3. Магнезиальные вяжущие вещества

Применяются два магнезиальных вяжущих вещества: каустический магнезит и каустический доломит.

1.3.1. Каустический магнезит

Каустический магнезит получают обжигом горной породы магнезита $MgCO_3$ при температуре 700...800 °С. В результате магнезит разлагается, образуя оксид магния - каустический магнезит



Обжиг ведется в шахтных или вращающихся печах. Реакция разложения магнезита обратима, поэтому при обжиге необходимо

удалять углекислый газ CO_2 с помощью естественной или искусственной тяги. Обожженный материал, состоящий в основном из MgO , измельчают в тонкий порошок в шаровых мельницах.

Если затворить каустический магнезит водой, то затвердевший материал будет обладать невысокой прочностью, тогда как при затворении раствором хлористого магния или сернокислого магния получится высокопрочное вяжущее вещество. На 62...67% каустического магнезита берут 33...38% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на активный оксид магния и на твердый шестиводный хлористый магний). При применении сернокислого магния дозировка такова: 80...84% оксида магния и 16...20% MgSO_4 , считая на обезвоженный сернокислый магний.

Растворимость оксида магния в воде весьма мала. Этим и объясняется сравнительно невысокая прочность магнезиальных вяжущих, затворенных водой. При твердении каустического магнезита, затворенного растворами MgCl_2 и MgSO_4 , образуется не только гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но и хлористые и сернокислые соли магния, например, при затворении хлористыми солями - оксихлорид магния $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Начало схватывания для каустического магнезита должно наступать не ранее 20 мин, а конец - не позднее 6 ч от начала затворения. Каустический магнезит, затворенный хлористым магнием, должен выдерживать испытание на равномерность изменения объема, т.е. при твердении образцов не должно образовываться трещин. Марки каустического магнезита - 400, 500 и 600. Они определяются по пределу прочности при сжатии образцов из раствора состава 1:3 через 28 сут твердения.

1.3.2. Каустический доломит

Каустический доломит получают путем обжига природного доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ при температуре 650...750⁰С (полуобжиг). При этом происходит декарбонизация MgCO_3 , а CaCO_3 остается неразложившимся



Следовательно, состав каустического доломита отличается

от состава каустического магнезита тем, что наряду с оксидом магния содержится и известняк, инертный материал, не способный взаимодействовать с водой, и небольшое количество извести. Поэтому вяжущие свойства каустического доломита выражены в меньшей степени, чем у каустического магнезита. Образцы, приготовленные из раствора состава 1:3, через 28 сут твердения имеют предел прочности при сжатии 10...30 МПа (марки 100, 200 и 300). Каустический доломит затворяют растворами солей хлористого и сернокислого магния обычно той же концентрации, что и каустический магнезит. Начало схватывания наступает через 3...10 ч, а конец - через 8...20 ч после затворения.

1.3.3. Применение магнезиальных вяжущих

Магнезиальные вяжущие хорошо сцепляются с органическими заполнителями: древесными волокнами, опилками, древесной шерстью и другими материалами. Это свойство используется для получения фибролита и ксилолита - материалов, изготавливаемых из древесных заполнителей и минеральных вяжущих.

Фибролит представляет собой пористый материал, полученный из смеси древесной шерсти или других органических волокнистых материалов с минеральным вяжущим (в частности, с магнезиальным) после формования и твердения. Фибролит выпускается в виде плит размером 50х200 см, толщиной 25...200 мм и применяется для теплоизоляции стен зданий и покрытий. Широко известен и цементный фибролит.

Ксилолит представляет собой затвердевшую смесь мелких органических заполнителей (опилок хвойных пород) и магнезиального вяжущего. Кроме основных компонентов, в смесь добавляют тальк, трепел, кварцевый песок, красители, другие волокнистые материалы. Ксилолит применяют главным образом для бесшовных (сплошных) полов и в виде прессованных плит и плиток для полов и облицовки стен.

Из магнезиальных вяжущих изготавливают также пено- и газомagneзит. Известны также теплоизоляционные материалы, изготовленные из каустического магнезита и асбеста (асбестомagneзи-

альные плиты - ньювель) или из каустического доломита и асбеста (совелит). Изделия на магнезиальных вяжущих обладают хорошей стойкостью на истирание, поэтому из них изготавливают лестничные ступени, как уже было сказано, - полы, подоконные доски, искусственный мрамор. Штукатурные растворы на основе магнезиальных вяжущих используются для внутренней отделки зданий.

Магнезиальные вяжущие слабо сопротивляются действию воды. Их можно использовать только при твердении на воздухе с относительной влажностью до 60%.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются по сырью, составу и свойствам каустический магнезит и каустический доломит? Для чего применяются каустический магнезит и каустический доломит?

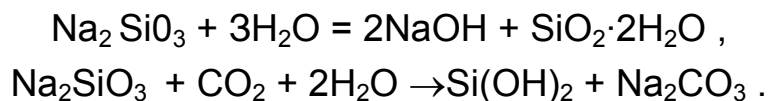
1.4. Растворимое стекло и кислотоупорный кварцевый цемент

Растворимое стекло представляет собой силикат натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ или силикат калия $K_2O \cdot nSiO_2$. Водный раствор этого материала называется жидким стеклом. От обычного стекла он отличается тем, что растворяется в воде.

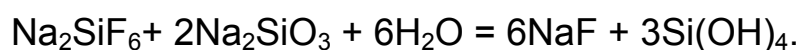
Растворимое стекло получают в стекловаренных печах так же, как обычное стекло, но производство его отличается рядом особенностей. Сырьем служат кварцевый песок SiO_2 , сода Na_2CO_3 или сульфат натрия Na_2SO_4 . Варка ведется при температуре 1300...1400°C. Выпускаемое из печи жидкое стекло быстро охлаждается, затвердевает и представляет собой хрупкую массу от слабо-зелёного до темно-зелёного цвета, называемую силикат-глыбой.

При обычных температурах силикат-глыба чрезвычайно медленно растворяется. Поэтому этот процесс проводится в автоклавах под действием водяного пара при давлении 0,6...0,7 МПа и температуре порядка 150°C. В результате образуется коллоидный водный раствор силиката натрия (или силиката калия). Твердеет жидкое стекло на воздухе в результате высыхания, а также за счет

гидролиза силикатов натрия или калия и под действием углекислоты воздуха



Этот процесс протекает на воздухе очень медленно. Для ускорения твердения применяют различные катализаторы, главным образом кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 . Последний вступает во взаимодействие с растворимым стеклом, образуя нерастворимый гель кремнекислоты, который затвердевает и связывает зерна заполнителя



Добавка кремнефтористого натрия не только ускоряет процесс твердения, но и повышает водостойкость и кислотостойкость. Жидкое стекло применяется для затворения кислотоупорного кварцевого цемента.

Кислотоупорный кварцевый цемент представляет собой порошкообразный материал, изготовленный путем совместного помола кварцевого песка и кремнефтористого натрия (возможно тщательное смешивание отдельно измельченных компонентов). Этот порошок вяжущими свойствами не обладает. Его затворяют водным раствором жидкого стекла, после чего он превращается на воздухе в прочное тело, стойкое против действия большинства минеральных и некоторых органических кислот.

Кислотоупорный кварцевый цемент:

тонкоизмельченный кварцевый песок,
тонкоизмельченный фтористый натрий (4...8%),
водный раствор жидкого стекла

Схватывание кислотоупорного кварцевого цемента наступает между 30 мин и 8 ч (начало и конец схватывания). Предел прочности при растяжении через 28 сут воздушного твердения должен быть не менее 2 МПа. При изготовлении бетонов на кислотоупор-

ном кварцевом цементе их прочность при сжатии составляет 30...40 МПа.

Кислотоупорный цемент применяют для изготовления башен, резервуаров и других химических аппаратов. Его можно использовать для химической защиты аппаратуры от воздействия минеральных и некоторых органических кислот. Этот цемент применяется также для изготовления растворов и бетонов, подвергающихся воздействию минеральных кислот. Кислотоупорный цемент нельзя применять в конструкциях, подвергающихся постоянному воздействию воды, а также в условиях воздействия фосфорной, фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот и при наличии щелочной среды.

Жидкое стекло используют не только для получения кислотоупорных цементов, растворов и бетонов. Натриевое стекло употребляют в строительстве для приготовления жаростойких бетонов, для получения огнезащитных обмазок, кладки обжигательных печей и для уплотнения (силикатизации) грунтов, бетонной и каменной кладки; калиевое жидкое стекло применяют для силикатных красок, предназначенных для окраски фасадов и внутренних поверхностей стен зданий.

Контрольные вопросы

1. Каков состав и в каком виде применяется растворимое стекло? 2. Каков процесс твердения растворимого стекла? Каков состав кислотоупорного цемента? 3. Для каких работ применяются растворимое стекло и кислотоупорный цемент?

2. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Общие сведения

Гидравлические вяжущие после затворения водой способны твердеть как на воздухе, так и в воде. После предварительного затвердевания на воздухе они продолжают твердеть в воде, длительно сохраняя и наращивая свою прочность. Способность к длительному гидравлическому твердению вяжущим придают силикаты, алюминаты и ферриты кальция, образующиеся при производстве

вяжущих, что можно выразить гидравлическим модулем. Гидравлический модуль m - это отношение содержания основного оксида CaO к суммарному содержанию кислотных оксидов в составе вяжущего

$$m = \frac{\% \text{CaO}}{\% (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Для каждого вяжущего характерен свой гидравлический модуль. Воздушная известь, которая изготавливается практически из чистых известняков (лишь с небольшой примесью глины) имеет самый большой гидравлический модуль – более 9; у гидравлической извести $m=1,7...9$. Прочностные характеристики гидравлических вяжущих (при одинаковой тонкости помола и прочих равных условиях) определяются минералогическим составом вяжущего, который зависит от гидравлического модуля и условий обжига.

2.2. Гидравлическая известь

Гидравлическая известь - это продукт, получаемый обжигом не до спекания известняков, содержащих от 6 до 20% глинистых примесей. Такие известняки, называемые обычно мергелистыми, могут содержать примеси песка, углекислого магния и другие примеси.

Производство гидравлической извести заключается в дроблении сырья на куски размером 6...15 см, обжиге и помоле обожженного продукта в порошок. На заводах обжиг ведется, главным образом, в шахтных печах (см. рис.2) при температуре 900...1100°C. При увеличении содержания глинистых примесей температура обжига понижается. При производстве гидравлической извести необходимо установить правильный режим обжига, так как это имеет большое значение для качества продукции.

При обжиге сырья происходят следующие процессы:

- декарбонизация CaCO_3 с образованием CaO и углекислого газа CO_2 , (последний удаляется);

- часть оксида кальция связывается с составными частями глины - окислами SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , образуя новые соединения:

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - двухкальциевый силикат,

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - однокальциевый алюминат,

$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - двухкальциевый феррит.

Часть же оксида кальция CaO остается в свободном состоянии; в состав гидравлической извести могут входить также MgO и не вступившие в реакцию зерна кварца.

Способностью к гашению и воздушному твердению обладают только свободные оксид кальция и оксид магния. Силикаты, алюминаты и ферриты кальция - это вещества, которые твердеют во влажных условиях, т.е. они придают извести способность к гидравлическому твердению. Таким образом, гидравлическая известь состоит из двух типов соединений:

- твердеющих в воздушных условиях (CaO),
- твердеющих в гидравлических условиях ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

С увеличением содержания в сырье глинистых и кремнистых примесей будет образовываться больше алюминатов, силикатов и ферритов кальция, уменьшаться содержание свободного оксида кальция. При этом будет уменьшаться способность извести к гашению и увеличиваться ее способность к гидравлическому твердению. Таким образом, может наступить такой предел, при котором гидравлическая известь не будет содержать свободного оксида кальция и совершенно потеряет способность гаситься. Гидравлическая известь, имеющая такой состав, называется предельной известью.

В зависимости от содержания в сырье глинистых веществ различают:

- сильногидравлическую известь с гидравлическим модулем 1,7...4,5,
- слабогидравлическую известь с гидравлическим модулем 4,5...9,0.

При величине гидравлического модуля больше 9 продукт обжига представляет собой воздушную известь, а при меньшем, чем 1,7 - романцемент.

При твердении гидравлической извести происходят процессы, характерные как для воздушного твердения, так и для гидравличе-

ского. Для твердения гидравлической извести необходимо вначале обеспечить воздушные условия твердения для начальной кристаллизации свободной гидратной извести, а затем влажные - для гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция. При этом, чем больше в извести свободного оксида кальция, тем более продолжительным должно быть начальное твердение в воздушно-сухой среде.

Сильногидравлическая известь имеет более ярко выраженные гидравлические свойства. Гашение такой извести протекает вяло, менее активно, чем слабогидравлической, она быстрее затвердевает, достигает большей прочности, требует значительно меньшей выдержки на воздухе перед влажным твердением.

Гидравлическая известь прочнее воздушной, но отстает в этом отношении от многих других вяжущих. Предел прочности при сжатии гидравлической извести определяется через 28 сут комбинированного твердения: 7 сут во влажном воздухе и затем 21 сут в воде; прочность определяется в растворе состава И:П=1:3 (отношение содержания извести к содержанию песка по массе).

Требования к составу и свойствам гидравлической извести представлены в табл. 6.

Таблица 6

Показатели	Слабо-гидравлическая известь	Сильно-гидравлическая известь
Содержание активных СаО+MgO, % не менее не более	40 65	5 40
Содержание активной MgO, %, не более	6	6
Предел прочности при сжатии через 28 сут твердения, МПа, не менее	1,7	5,0

В зависимости от содержания в гидравлической извести свободного оксида кальция сроки схватывания колеблются до начала схватывания в пределах 0,5...2 ч и до конца – 2...16 ч.

Гидравлическая известь проверяется на равномерность изме-

нения объема при твердении: после 28 сут комбинированного твердения не должно быть трещин и искривлений лепешек, приготовленных из теста.

Гидравлическую известь, наряду с воздушной известью, используют для изготовления кладочных и штукатурных растворов. Растворы и бетоны на гидравлической извести можно применять в конструкциях, находящихся в воздушной среде и во влажных условиях. Употреблять гидравлическую известь можно для приготовления легких и тяжелых бетонов низких классов, применяемых в различных частях зданий. Допускается применять ее и для кладки фундаментов ниже уровня грунтовых вод при условии предохранения конструкции в течение первых 7...14 дней твердения от непосредственного воздействия воды.

На основе гидравлической извести можно изготавливать смешанные цементы: известково-шлаковые, известково-пуццолановые, известково-золевые. Гидравлическую известь выпускают в настоящее время в небольших количествах.

2.3. Романцемент

Романцементом называется продукт тонкого помола обожженных не до спекания известковых или магнезиальных мергелей, содержащих не менее 23% глинистых примесей. Романцемент лучшего качества получают из мергелей, не содержащих значительно количества магнезиальных примесей.

Гидравлический модуль романцемента колеблется в пределах 1,1...1,7. Этот цемент содержит больше глинистых веществ, чем гидравлическая известь и портландцемент. Поэтому в романцементе вся или преобладающая часть извести связана в силикаты, алюминаты и ферриты кальция. Такой состав обуславливает гидравлический характер твердения романцемента.

Производство романцемента заключается в основном в дроблении сырья, обжиге и помоле обожженного продукта. Температура обжига зависит от состава сырья и его структуры. При малых количествах магнезиальных примесей она составляет 1000...1100°C.

При магнезиальных мергелях обжиг ведется при 900°C.

Обожженный продукт состоит главным образом из следующих соединений: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, MgO .

Для замедления схватывания и улучшения свойств романце-мента можно вводить в его состав до 5% двуводного гипса и до 15% активных минеральных добавок.

Начало схватывания романце-мента должно наступать не ранее 20 мин, а конец не позднее 24 ч от начала затворения. Романце-мент проверяется на равномерность изменения объема: лепешки, приготовленные из теста, после предварительного выдерживания в воздушно-влажных условиях и последующего кипячения в воде не должны иметь трещин.

По прочности через 28 сут твердения романцемент делится на марки М25, М50, М100 (кгс/см^2), которые определяют по пределу прочности при сжатии образцов - кубов, изготовленных из раствора жесткой консистенции состава 1:3. Условия хранения до испытания комбинированные: 7 сут во влажном воздухе и 21 сут в воде.

Романцемент выпускают в небольшом количестве. Его можно применять в растворах для каменной кладки в надземных и под-земных сооружениях, а также для изготовления бетонов низких классов.

При изучении минеральных вяжущих материалов гидравли-ческая известь и романцемент представляют интерес в тео-ретическом плане как вяжущие, предшествовавшие появлению портландце-мента

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлено гидравлическое твердение минеральных вяжущих?
2. Напишите минералогический состав гидравлической извести.
3. Что такое гидравлический модуль и как он определяет свойства вяжущего?
4. Способны ли к гашению гидравлическая известь, романцемент?
5. Сравните по свойствам воздушную известь, гидравлическую известь и романцемент.
6. Для каких работ применяется гидравлическая известь?

2.4. Портландцемент

2.4.1. Общие сведения

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество - продукт тонкого измельчения цементного клинкера, получаемого путем обжига **до спекания** природного сырья или искусственной сырьевой смеси определенного минералогического состава.

Изобретение портландцемента (1824 г.) связано с именами английского каменщика *Джозефа Аспдина* и русского строителя *Егора Челиева*, получивших новое высокопрочное вяжущее независимо друг от друга. Получение портландцемента стало возможным только с совершенствованием технического уровня: повышения и контроля температуры обжига, строгого контроля состава сырья и получаемого продукта, тонкого измельчения продуктов обжига. Свое название портландцемент получил по имени города Portland на юге Великобритании, где началось промышленное производство цемента и где добывался камень, похожий по цвету на полученный клинкер.

Клинкер является полуфабрикатом при получении цемента. Он представляет собой спекшиеся гранулы темно-серого или темно-зеленого цвета размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Чтобы из клинкера получить портландцемент, его следует измельчить совместно с добавками - двуводным гипсом, а также, в зависимости от вида цемента, с активными минеральными добавками.

По составу и назначению выпускают различные виды портландцемента:

- портландцемент без минеральных добавок,
- портландцемент с минеральными добавками,
- шлакопортландцемент,
- быстротвердеющий портландцемент,
- быстротвердеющий шлакопортландцемент,
- сульфатостойкий портландцемент без минеральных добавок,
- сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками,
- сульфатостойкий шлакопортландцемент,

- пуццолановый портландцемент,
- тампонажный портландцемент,
- белые и цветные портландцементы,
- расширяющийся портландцемент и др.

Названные виды портландцемента могут выпускаться пластифицированными или гидрофобизированными.

В настоящее время портландцемент является основным вяжущим материалом. Его производят на автоматизированных цементных заводах с производительностью до нескольких тысяч тонн в сутки. Ежегодный выпуск портландцемента в нашей стране составляет около 50 млн. т.

2.4.2. Производство портландцемента

Сырьем для производства портландцемента служат известняки (75...78%) и глины (22...25%). Для производства портландцемента можно применять различные виды карбонатных пород с высоким содержанием углекислого кальция: плотный известняк, мел, известняк-ракушечник, известковый туф и т.п., т.е. породы, содержащие в основном CaCO_3 . Глины состоят главным образом из гидроалюмосиликатов состава $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ и примесей в виде железистых соединений Fe_2O_3 , кварца SiO_2 и ряда других соединений. Хорошим сырьем для портландцемента являются мергели - природная смесь известняка и глины. Используются также побочные продукты промышленности, содержащие необходимые для получения клинкера составные части (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3): доменные шлаки, нефелиновый шлак.

При производстве портландцемента используют также различные корректирующие (технологические) добавки, которые обеспечивают строго определенный химический состав сырьевой смеси (шихты) и клинкера. Производство портландцемента складывается в основном из следующих операций:

- добычи и подготовки сырья;
- приготовления и корректировки сырьевой смеси (шихты);
- обжига и получения клинкера;
- помола клинкера, в том числе, совместно с добавками.

Сырье, необходимое для приготовления сырьевой смеси, добывают, как правило, в карьерах, расположенных вблизи заводов. Целесообразно привозить только те материалы, которые употребляют в небольших количествах, например, корректирующие добавки. Существуют три способа производства портландцемента: *мокрый, сухой и комбинированный* - в зависимости от способа подготовки сырьевой смеси, который обеспечивает тонкое измельчение и равномерное перемешивание компонентов шихты с минимальными энергетическими затратами. Выбор конкретной технологической схемы определяется свойствами перерабатываемого сырья (твердостью, однородностью, влажностью).

Мокрый способ производства. Этот способ используется, когда сырьевые материалы имеют высокую влажность, мягкую структуру и легко диспергируются водой. Размол твердого сырья – известняка - в присутствии воды облегчается, и на измельчение расходуется меньше энергии. При мокром способе легче получить однородную сырьевую смесь, обуславливающую высокие качества клинкера.

Принципиальная технологическая схема получения портландцемента по мокрому способу представлена на рис. 4.

Подготовка сырья. Сырьевые материалы, доставляемые из карьера на завод, предварительно измельчаются до крупности не более 5 мм. Известняки проходят через дробилку 1, а более мягкая глина измельчается водой в глиноболтушках 9. Затем известняк и глина попадают в трубную мельницу 2, где они совместно измельчаются и тщательно перемешиваются с водой, образуя **шлам** - шихту в виде суспензии, содержащей 30...50% воды. При обжиге на испарение такого количества воды затрачивается значительное количество тепла.

Корректировка сырьевой смеси. Полученный шлам подается насосом в шламбассейны 3, в которых он постоянно перемешивается. Для определения химического состава смеси и степени гомогенизации (равномерного смешивания материалов) проводят лабораторные анализы. При отклонении от расчетного состава в смесь вводят соответствующие поправки. Чтобы увеличить содержание в сырьевой смеси Fe_2O_3 , используют пиритные, колчеданные огарки,

колошниковую пыль, железную руду; для повышения содержания Al_2O_3 добавляют бокситы и богатые глиноземом глины; для повышения содержания SiO_2 употребляют трепел, диатомит, опоку, молотый кварцевый песок; недостаток CaO легко восполняется добавлением известняка. Контроль состава сырьевой смеси осуществляется с помощью автоматического рентгеноспектрометра с ежечасным определением содержания CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO .

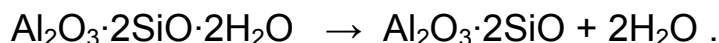
Обжиг. Скорректированная сырьевая смесь поступает в печь для обжига. Обжиг ведется во вращающихся печах (рис. 3 и 5). Вращающаяся печь 5 (см. рис. 4) представляет собой длинный цилиндр, образованный из листовой стали и облицованный внутри огнеупорным материалом. Длина печи составляет 95...185...230 м, диаметр – 5...7 м. Производительность таких печей длиной 230 м - 3000 *т/сут*. Печь устанавливается с наклоном 3...4°, что при ее вращении обеспечивает продвижение материала от верхнего входного конца к нижнему выходному. Вращение происходит со скоростью 1...2 об/мин. Топливо (природный газ – основное и наиболее эффективное топливо, мазут, угольная пыль) вдувается вместе с воздухом с нижнего конца печи; сгорая, оно образует факел длиной 20...50 м: горячие газы поступают навстречу сырьевой смеси.

Перемещаясь вдоль барабана, шлам встречается с горячими газами, нагревается, и в нём начинаются физико-химические процессы превращения сырьевой смеси в клинкер.

Условно печь можно разделить на 6 температурных зон в зависимости от характера протекающих процессов.

Зона 1 - зона сушки: температура порядка 100°C. Здесь испаряется свободная вода, масса высыхает, образуются гранулы.

Зона 2 - зона подогрева: температура от 200 до 700°C. При такой температуре выгорают органические вещества, происходит дегидратация глинистых минералов - удаление химически связанной воды (температура порядка 500°C)



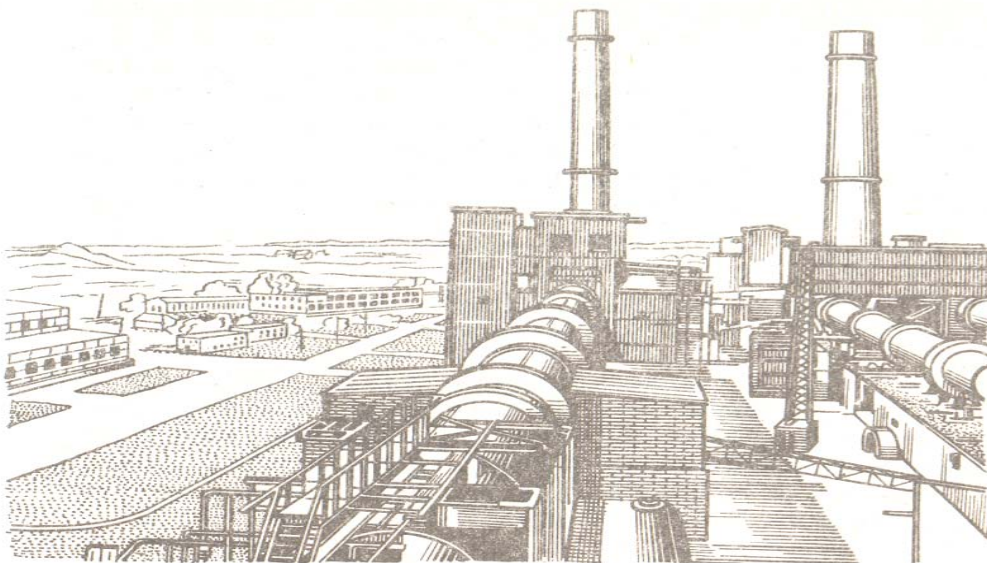


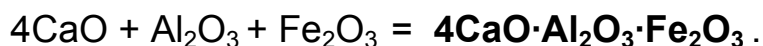
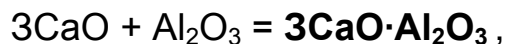
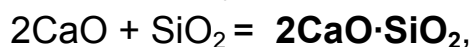
Рис. 5. Общий вид вращающейся печи

Зона 3 - зона кальцинирования: температура порядка 800...1100°C. В этой зоне происходит распад дегидратированных глинистых минералов на окислы CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 . Декарбонизация известняка происходит по реакции



Образовавшийся углекислый газ удаляется вместе с продуктами горения.

Зона 4 - зона экзотермических реакций: температура порядка 1200°C. В этой зоне CaO вступает в химические реакции с оксидами глины, образуя новые соединения



Эти реакции сопровождаются выделением большого количества тепла, с чем связано название зоны. В этой зоне остается еще большое количество несвязанного свободного оксида кальция CaO .

Зона 5 - зона спекания: температура 1300→1450°C. При температуре 1300°C расплавляются и переходят в жидкое состояние относительно легкоплавкие трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. При повышении температуры до 1450°C в этом расплаве растворяются CaO

и двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и взаимодействуют между собой, образуя трехкальциевый силикат - важнейший минерал портландцемента



В зоне спекания материал должен быть столько времени, чтобы практически не осталось свободного оксида кальция, поскольку, пройдя зону спекания, CaO превратится в пережог, что впоследствии может отрицательно отразиться на качестве цемента.

Зона 6 - зона охлаждения: температура клинкера здесь понижается до 1000°C . В этой зоне полностью формируется структура образовавшихся минералов, составляющих клинкер.

Клинкер в виде мелких гранул поступает из печи в холодильник 11, где охлаждается до $100\dots150^\circ\text{C}$ потоком воздуха. Из холодильника клинкер направляется на склад 19 для окончательного охлаждения и вылеживания (магазинирования) в течение 1...2 недель. Это необходимо для того, чтобы погасить за счет влаги воздуха или специального обрызгивания водой свободный оксид кальция, который в небольшом количестве может содержаться в клинкере.

Помол клинкера. Помол клинкера в тонкий порошок производится в шаровых мельницах 22 (рис. 4 и 6), которые представляют собой стальной барабан, загруженный стальными шарами и цилиндрами. При вращении мельницы измельчение происходит под действием падающих шаров.

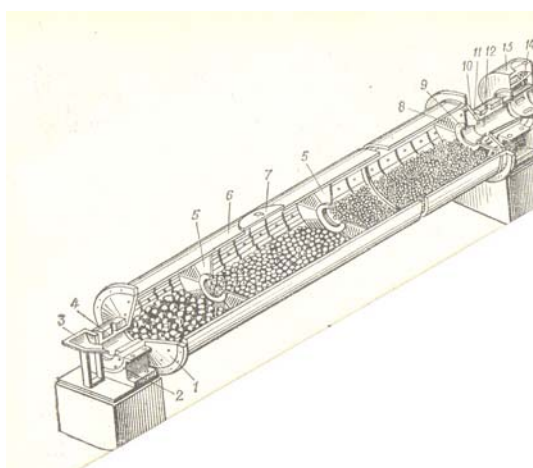


Рис. 6. Шаровая многокамерная мельница

Самые крупные мельницы в настоящее время имеют диаметр $4\dots4,5$ м и длину $11\dots16$ м; их производительность составляет $100\dots135$ т/ч. При помолу к клинкеру добавляют двухводный гипс (до 5%), который служит для замедления схватывания портландцемента, и минеральные добавки. Степень измельчения контролируется.

Готовый портландцемент направляют в цементные силосы 20 (металлические или железобетонные банки диаметром 8...15 м и высотой 25...50 м), где он хранится защищенный от влаги воздуха до упаковки (20) и отправки его к месту потребления. Большие силосы вмещают 4000...10000 т цемента. Цемент хранится на складе не более 1...2 недель. За это время цемент охлаждается, и происходит гашение остатков свободного оксида кальция, если таковой имеется. Из силосов цемент погружают в цементовозы или крытые железнодорожные вагоны; часть цемента упаковывается в мешки по 50 кг. Хранить портландцемент нужно в сухих местах, защищая от попадания влаги. Со временем портландцемент снижает свою активность из-за взаимодействия с влагой воздуха, комкования, слеживания и т.п.

Сухой способ производства. Последовательность технологических операций производства портландцемента сухим способом такая же, как и при мокром способе, однако при подготовке сырьевых смесей имеются существенные отличия, зависящие от влажности и твердости сырья. Принципиальная схема производства портландцемента по сухому способу представлена на рис.7.

Высокая твердость измельчаемых материалов требует предварительного их дробления, тонкое измельчение материалов может производиться при влажности не более 1%. В природе такое сырье практически не встречается, поэтому обязательная операция сухого способа производства - сушка. Желательно совмещать ее с размолотом сырьевых компонентов. На большинстве новых предприятий, работающих по сухому способу производства, в шаровой трубной мельнице совмещаются процессы сушки, тонкого измельчения и перемешивания всех компонентов сырьевой смеси. Из мельницы сырьевая смесь выходит в виде тонкодисперсного порошка – сырьевой муки. В железобетонных силосах производятся корректировка её состава до заданных параметров и гомогенизация перемешиванием сжатым воздухом. Готовая сырьевая смесь поступает на обжиг. Обжиг ведется как во вращающихся, так и в шахтных печах. Вращающиеся печи, работающие по сухому способу, при равной производительности примерно вдвое короче печей для обжига шлама. Это объясняется тем, что часть процессов из

печи переносится в запечные теплообменные устройства - циклонные теплообменники. Откорректированная сырьевая мука поступает в систему циклонных теплообменников, время пребывания в которых не превышает 25...30 с. За короткое время сырьевая мука нагревается до 700...800°C, полностью дегидратируется и на 25...30% декарбонизируется. Поэтому в короткой вращающейся печи с циклонными теплообменниками отсутствуют зоны испарения, подогрева и сокращена зона декарбонизации. В дальнейшем физико-химические процессы по вращающейся печи протекают так же, как и в соответствующих зонах печи мокрого способа.

Длительность обжига может быть сокращена, если между теплообменником и печью установить реактор – декарбонизатор. Материал в системе циклонный теплообменник – декарбонизатор находится лишь 70...75с и за это время декарбонизируется на 85...95%.

Важнейшее преимущество сухого способа – более высокий съём клинкера с 1 м³ печного агрегата. Это позволяет проектировать и строить печи по сухому способу производства в 2...3 раза более мощные, чем по мокрому способу. При использовании мощных печей он обеспечивает снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера примерно вдвое, уменьшение себестоимости продукции на 10%. Это обусловило интенсивное его распространение в мировой цементной промышленности. Широкое внедрение сухого способа производства – важнейшая задача, стоящая перед цементной промышленностью нашей страны. Однако надо учитывать, что возможность применения сухого способа ограничены влажностью перерабатываемого сырья. Если влажность сырья составляет более 20...25%, этот способ становится неэкономичным.

Комбинированный способ производства позволяет использовать преимущества подготовки сырья по мокрому способу и обжига по сухому способу. При этом появляется дополнительная технологическая операция – фильтрация шлама и грануляция сырьевой смеси. Гранулированную смесь обжигают в шахтных печах или во вращающихся печах с конвейерными декарбонизаторами.

2.4.3. Химический и минералогический состав клинкера и портландцемента

Качество клинкера зависит от его химического и минералогического состава. Химический состав сырья и клинкера портландцемента характеризуется следующим процентным содержанием основных оксидов, %:

кальция CaO 60...70,
кремнезём SiO_2 ... 20...24,
глинозём Al_2O_3 4...8,
железа Fe_2O_3 2...4.

В небольших количествах в виде различных соединений могут входить MgO , SiO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Cr_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 , Cl .

Цементный клинкер представляет собой систему из нескольких искусственных минералов, образовавшихся в результате обжига сырьевой смеси. Рассмотрение шлифов цементного клинкера под микроскопом (рис. 8) показывает, что он состоит преимущественно из кристаллов минералов-силикатов, между которыми размещается так называемое промежуточное вещество. Последнее, в свою очередь, включает в себя алюминаты и алюмоферриты кальция в кристаллическом виде, а также стекловидную фазу. В табл. 7 дан примерный минералогический состав портландцементного клинкера.

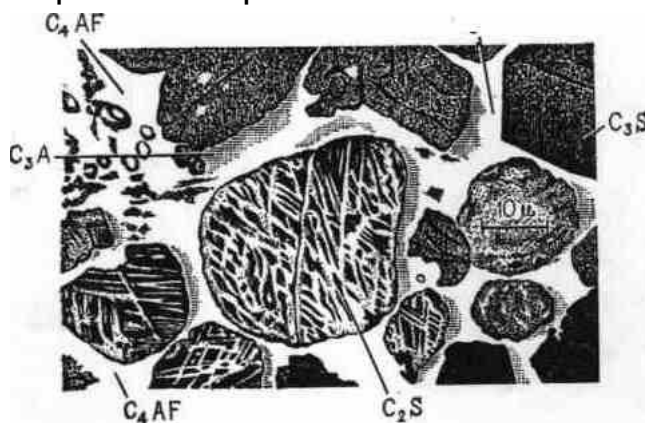


Рис. 8. Структура цементного клинкера

В клинкере, как уже отмечалось, не должно быть свободного оксида кальция, но иногда он встречается, что указывает на неполный обжиг клинкера (допускается не более 1% $CaO_{св}$ – свободного оксида кальция).

Таблица 7

Название минерала	Формула	Сокращенное обозначение	Примерное содержание в клинкере, %
Трехкальциевый силикат (алит)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	40...65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15...40
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5...15
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10...20

В клинкере может присутствовать в небольших количествах, (но не более 5%) оксид магния MgO . Это нежелательная, но почти всегда неизбежная примесь, так как обычно известняк, применяемый при изготовлении портландцемента, наряду с карбонатом кальция содержит и некоторое количество углекислого магния.

Минералогический состав портландцемента отличается от минералогического состава исходного клинкера тем, что портландцемент содержит еще и добавки, вводимые при помолу: двухводный гипс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 5%, а также при необходимости активные минеральные добавки - диатомит, трепел, опоку, доменные гранулированные шлаки до 20%.

Основной минералогический состав, количественное содержание основных минералов существенно влияют на свойства цемента. В зависимости от содержания основных минералов клинкера и, соответственно, портландцемент получают особые названия (табл.8). Как же влияет состав портландцемента на его свойства? Для ответа на этот вопрос следует изучить свойства каждого минерала портландцементного клинкера.

Таблица 8

Клинкер (цемента)	Содержание минералов, %			
	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}$ 3
Алитовый	> 60	< 15		
Нормальный алитовый	60 ...37,5	15 ...37,5		
Белитовый	< 37,5	> 37,5		
Алюминатный			> 15	< 10
Нормальный алюминатный			15...7	10...18
Алюмоферритный (целитовый)			< 7	> 18

2.4.4. Свойства минералов портландцементного клинкера

Важнейший минерал портландцементного клинкера **трехкальциевый силикат** - алит - $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (условное обозначение C_3S) быстро твердеет и показывает высокую прочность. При твердении он выделяет достаточно много тепла. В табл. 9, 10 и 11 представлены: глубина гидратации клинкерных минералов во времени, прочность и выделение тепла при твердении в зависимости от времени твердения минералов. Сравнение этих данных позволяет наглядно представить свойства каждого минерала и их влияние на свойства портландцемента.

Двухкальциевый силикат - белит - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) медленно схватывается и твердеет, но с течением времени прочность его неизменно возрастает и оказывается весьма высокой через 1-2 года твердения. При гидратации выделяет мало тепла.

Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) является наиболее быстро гидратирующимся минералом: он быстро схватыва-

ется и твердеет. Но достигнутая в первые сроки твердения прочность в дальнейшем мало или почти не возрастает. Трехкальциевый алюминат при твердении выделяет много тепла: больше, чем какой-либо другой минерал.

Четырехкальциевый алюмоферрит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF) твердеет достаточно быстро, дает невысокую прочность и выделяет умеренное количество тепла (занимает положение примерно между трехкальциевым и двухкальциевым силикатами). C_4AF не обладает ярко выраженными свойствами, как предыдущие минералы, и не оказывает определяющего влияния на свойства портландцемента.

Таблица 9

Клинкерный минерал	Глубина гидратации клинкерных минералов, мкм, после твердения в течение			
	3 сут	7 сут	28 сут	6 мес
C_3S	3.5	4,7	7.9	15,0
C_2S	0,6	0,9	1,0	2.7
C_3A	10,7	10,7	11,2	14.5
C_4AF	7.7	8,0	8,4	15,2

Таблица 10

Клинкерный минерал	Предел прочности при сжатии, МПа, клинкерных минералов после твердения в течение					
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	1 г	2 г
C_3S	10,2	19,7	42,0	49,8	72,4	79,4
C_2S	0	0,42	1,0	6,4	71,8	101,0
C_3A с гипсом	4,2	6,5	7,0	11,1	9,5	9,5
C_4AF с гипсом	0,1	2,7	3,1	5,1	10,0	10,5

Как видим, минералы клинкера отличаются между собой по скорости гидратации, длительности твердения, прочности во времени, выделению тепла при твердении. При взаимодействии клинкерных минералов с водой образуются новые соединения, которые обладают не только различной прочностью, о чем сказано выше, но и

разной растворимостью в воде, что обуславливает их различную стойкость (а, следовательно, и цементного камня, содержащего заметное количество этих новообразований) в мягких и минерализованных водах.

Таблица 11

Клинкерный минерал	Выделение тепла при твердении, кал/г, в результате твердения в течение			
	3 сут	7 сут	28 сут	6 мес
C_3S	97	110	116	155
C_2S	15	25	40	55
C_3A	141	157	209	245
C_4AF	42	60	90	—

Присутствие в цементе свободных CaO и MgO может привести к образованию трещин в твердеющем бетоне. Оксид кальция, прошедший зону спекания, является известью-пережогом. Ее взаимодействие с водой происходит позже схватывания цемента, когда пластичность теста уже потеряна, а прочность еще не достаточна, чтобы выдержать напряжения, возникающие в результате гашения оксида кальция, сопровождающегося выделением тепла и увеличением в объеме. Поэтому практически свободного оксида кальция в клинкере не должно быть.

Свободный оксид магния MgO проявляет себя в цементе так же, как и свободный оксид кальция с тем отличием, что гидратируется долго и выделение тепла при этом происходит менее активно, При содержании оксида магния более 5% в твердеющем цементном камне могут образовываться трещины. При испытании портландцемента обязательным опытом является проверка на равномерность изменения объема при твердении, т.е. влияния свободных оксидов кальция и магния на твердеющий цемент.

2.4.5. Твердение портландцемента

Твердение портландцемента – это процесс превращения це-

ментного теста в камневидное тело, цементный камень. При твердении портландцемента происходит ряд сложных физико-химических процессов. При затворении водой каждый из клинкерных минералов реагирует с ней и дает новые соединения, которых не было в цементе. Все процессы взаимодействия отдельных минералов с водой протекают одновременно, но с разной скоростью, налагаются один на другой и влияют друг на друга.

Процесс твердения портландцемента можно разделить на три периода.

Первый период – период растворения, когда минералы цемента растворяются в воде, и происходит их химическое взаимодействие с образованием гидратированных соединений, которые образуются в растворе вплоть до образования насыщенного раствора. Образование гидратов может идти и топохимически, т.е. с прямым присоединением молекул воды.

Второй период – период коллоидации или схватывания, когда возникающие вследствие продолжающегося взаимодействия с водой новообразования не могут растворяться в уже насыщенном растворе, а выделяются в виде геля.

Третий период – период кристаллизации, или твердения, когда гелеобразные новообразования сближаются между собой, образуют кристаллы и превращаются в кристаллический сросток, что сопровождается увеличением его прочности (рис. 9 и 10).

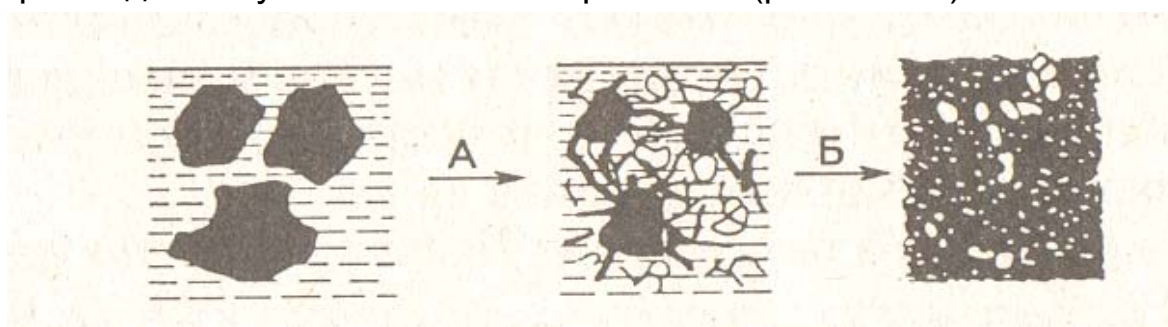


Рис. 9. Образование гидратных фаз и формирование структуры цементного камня:

А – формирование структуры (схватывание); Б – уплотнение (твердение)

Типичными реакциями, характерными для твердения портландцемента и других вяжущих веществ, являются реакции гидра-

тации, протекающие с присоединением воды. Они могут происходить без распада основного вещества или сопровождаться его распадом на два или несколько соединений - реакция гидролиза.

Сразу после затворения цемента водой начинаются химические реакции. Силикаты кальция при взаимодействии с водой образуют два новых соединения - двухкальциевый гидросиликат и гидроксид кальция по реакции



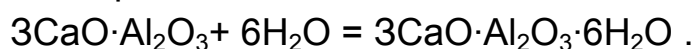
Следует подчеркнуть:

- взаимодействие с водой C_3S и C_2S протекает с различной скоростью (табл. 9): C_3S значительно активнее, чем C_2S , что определяет нарастание прочности цемента в первые сроки его твердения (табл.10);

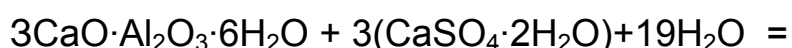
- при взаимодействии силикатов кальция с водой выделяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – воздушная известь, создающая щелочную среду в твердеющем цементе, что является условием для возникновения коррозии цементного камня;

- C_3S выделяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в три раза больше, чем C_2S ; общее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигает 15% от массы цементного камня.

Трехкальциевый алюминат при взаимодействии с водой очень быстро образует гидроалюминат кальция:



Образовавшийся трехкальциевый гидроалюминат очень быстро кристаллизуется, что приводит к быстрому схватыванию цементного теста (1...2 мин). С таким тестом работать нельзя: должно быть определенное время для перемешивания смеси, ее транспортирования, укладки и уплотнения в форме. Для замедления схватывания цемента в него добавляют двуводный гипс, который, взаимодействуя с гидроалюминатом кальция, переводит его в гидросульфат алюминат кальция (этtringит) - труднорастворимую соль, - чем замедляет схватывание





Пока идет эта реакция, схватывания не наступает, поэтому гипс добавляют в цемент в зависимости от содержания трехкальцевого алюмината и требуемых сроков схватывания (обычно от 3,5 до 5% от массы цемента).

Образующаяся молекула гидросульфоалюмината кальция в 2,5 раза больше по объему исходной молекулы трехкальцевого гидроалюмината и гипса. В данном случае образование большой молекулы в пластичном, не затвердевшем ещё тесте можно считать явлением положительным: она уплотняет цементный камень. Впоследствии, при росте кристаллов минералов твердеющего цемента гидросульфоалюминат разрушается.

Взаимодействие четырехкальцевого алюмоферрита с водой может быть представлено в виде следующей реакции:

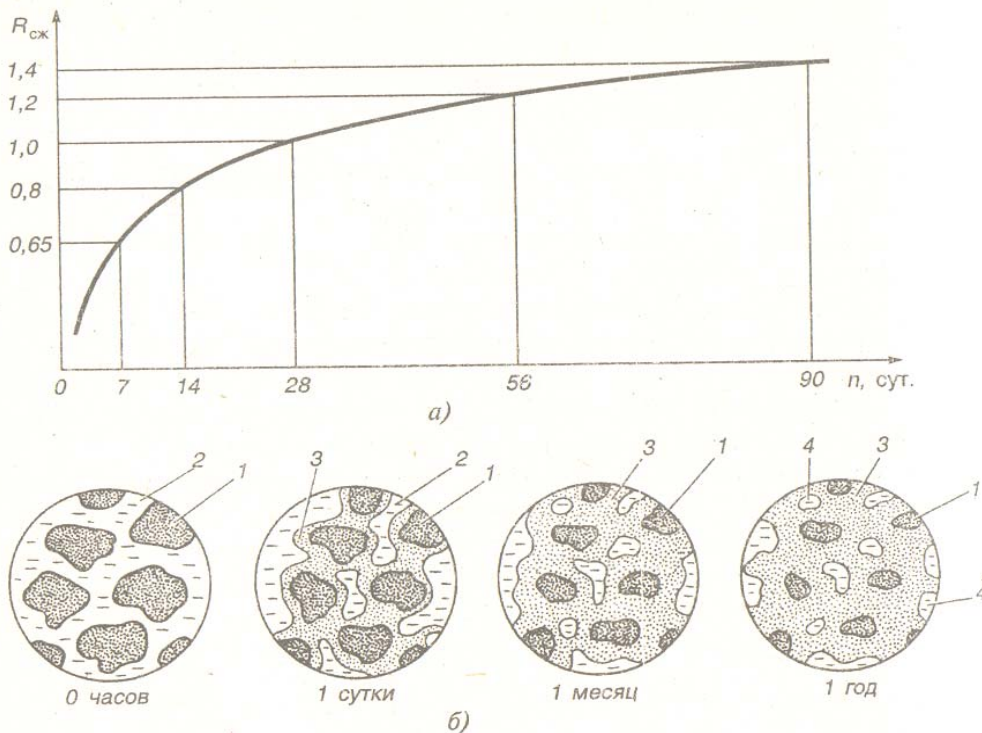


Рис. 10. Твердение цемента:

а – рост прочности цемента во времени ($R_{сж}$); б – схема взаимодействия зерен цемента с водой в различные сроки; 1 – зерно цемента, 2 – вода; 3 – гидратные новообразования; 4 – воздушные поры

Твердение образовавшихся соединений происходит с неодина-

ковой скоростью. Наиболее быстротвердеющими минералами являются: трехкальцевый алюминат C_3A и трехкальцевый силикат C_3S . Возникающие в процессе твердения гели трехкальцевого гидроалюмината и гидрата оксида кальция начинают кристаллизоваться и пронизывать кристаллами аморфную массу гидросиликата кальция, который длительное время остается в коллоидном состоянии. Гидросиликат кальция постепенно придает прочность твердеющему цементу, медленно уплотняясь и затвердевая.

2.4.6. Влияние температуры на твердеющий цементный камень

Изменение температуры существенно влияет на процесс твердения цемента. Нормальными условиями для твердения портландцемента считаются влажная среда и температура $20 \pm 2^\circ C$. Понижение температуры замедляет химические реакции, процессы твердения и, следовательно, снижает прочность цементного камня. Схватывание и твердение практически прекращаются при превращении воды в лед. После оттаивания эти процессы возобновляются, конечная прочность цементного бетона при этом уменьшается по сравнению с прочностью нормально твердеющего цемента. Быстротвердеющие цементы менее чувствительны к понижению температуры, так как характеризуются повышенным тепловыделением и быстрее наращивают прочность.

При зимних работах применяются добавки, понижающие температуру замерзания воды и ускоряющие твердение. Такими добавками являются хлористый натрий $NaCl$ и хлористый кальций $CaCl_2$. Хлористый кальций, быстро взаимодействуя с трехкальцевым алюминатом, образует хлористый гидроалюминат $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$, что повышает в первые сроки твердения прочность твердеющего цемента. Хлористые соли могут вызвать коррозию арматуры в бетоне, поэтому не следует их применять для железобетонных конструкций или ограничить их применение до 2%.

Повышение температуры значительно ускоряет все химические реакции и процесс твердения портландцемента. При изготовлении конструкций и изделий на портландцементе обязательным условием при этом является наличие влажной среды. В противном

случае повышение температуры может привести к высыханию твердеющего бетона и значительно понизить его прочность.

На заводах по изготовлению сборных железобетонных конструкций используется это свойство портландцемента ускоренно набирать прочность в условиях повышенных температур и влажности. Наиболее распространенный прием, ускоряющий процесс твердения, - это **пропаривание**. Он заключается в следующем. В камеру, которую называют пропарочной, помещают отформованное изделие после 1...2 ч после формовки и подают водяной пар при нормальном давлении; температура насыщенного водяного пара составляет 80...90°C. В этих условиях за 8...10 ч бетон приобретает прочность порядка 70% от 28-дневной прочности нормального твердения. Отношение цементов к пропариванию различно, в зависимости от минералогического состава. Наиболее целесообразна тепловлажностная обработка для цементов, которые в обычных условиях твердеют медленно: белитовые портландцементы, портландцементы с активными минеральными добавками, шлакопортландцементы, пуццолановые портландцементы.

Значительно реже для ускорения твердения портландцемента используется метод **автоклавной обработки**: в автоклаве (герметически закрываемом аппарате) создается давление насыщенного водяного пара 9...16 МПа и температура 175...200°C; за 4...6ч бетон достигает прочности, соответствующей 28-дневному твердению в нормальных условиях.

2.4.7. Коррозия цементного камня и борьба с ней

Было замечено, что сооружения, возведенные на портландцементе, в некоторых водах (мягких, минерализованных, кислых) постепенно разрушались, подвергались коррозии. Были изучены причины коррозии и предложены эффективные мероприятия по борьбе с различными видами коррозии.

Коррозия цементного камня возникает под действием каких-либо агрессивных сред, например:

- коррозии мягкими водами (щелочной средой); мягкими называют воды с жесткостью менее 4 мг экв/л, способные растворять

$\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- коррозии водами, содержащими свободные кислоты (кислой средой);
- коррозии магниальными водами, т.е. водами с содержанием катионов Mg^{2+} свыше 5000 мг/л;
- коррозии водами, содержащими сульфаты, ион SO_4^{2-} ;
- коррозии водами, содержащими свободную углекислоту CO_2 .

По характеру процессов, протекающих в цементном камне, находящемся в агрессивной среде, различают три основных вида коррозии.

Коррозия первого вида (выщелачивание) - коррозия в пресных (мягких) водах - характеризуется растворением составных частей цементного камня и в первую очередь - гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При напоре и фильтрации воды через бетон происходит растворение гидроксида кальция. Растворимость его сравнительно невелика - 1,3 г/л, но при постоянной фильтрации воды через бетон все новые и новые порции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будут растворяться и вымываться из бетона, увеличивая пористость цементного камня. Таким образом, создаются условия для всё большей фильтрации воды сквозь толщу бетона и сопутствующего ей выщелачивания - вымывания гидроксида кальция. Скорость выщелачивания зависит от быстроты просачивания и количества фильтрующейся через бетон воды, а также от ее мягкости. Чем мягче вода, тем больше она растворяет извести. Наиболее сильное растворяющее действие оказывает дистиллированная и близкая к ней по составу вода.

Все другие гидросиликаты и гидроалюминаты кальция могут существовать стабильно в цементном камне только при определенной концентрации гидроксида кальция в окружающей среде. Так, для трехкальциевого силиката она равна 1,22 г/л, для трехкальциевого алюмината - 1,08 г/л, для $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 0,07 г/л. Это значит, что низкоосновный гидросиликат кальция не разлагается в воде, содержащей 0,07 г/л CaO . При понижении этой предельной концентрации он будет разлагаться и отдавать в раствор CaO . При выщелачивании гидроксида кальция из бетона может наступить такой момент, когда начнут разлагаться гидросиликаты и гид-

роалюминаты кальция.

Самая низкая растворимость, как мы видели, у низкоосновного гидросиликата кальция (0,07 г/л), в несколько раз меньше, чем у гидроксида кальция (1,3 г/л). Поэтому выщелачивание можно устранить, вводя в цемент активные минеральные добавки, содержащие активный кремнезем (например, опал $SiO_2 \cdot nH_2O$), который, вступая во взаимодействие с $Ca(OH)_2$, переводит его в малорастворимый в воде гидросиликат кальция



В качестве добавок используются осадочные горные породы диатомит, трепел, опока, содержащие достаточно активный минерал опал; вулканические породы пеплы, трасы, туфы; искусственные материалы; гранулированные доменные шлаки, содержащие некристаллический кремнезем SiO_2 . Весьма эффективно применение модификатора МБ, микрокремнезёма аморфной модификации, получаемого при производстве сплавов ферросилиция, и его производных.

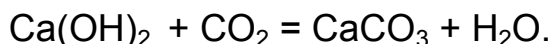
Для защиты бетона от коррозии первого вида следует применять портландцемент с активными минеральными добавками, пуццолановый портландцемент (см. стр. 70), а также портландцементы, которые при твердении выделяют минимальное количество $Ca(OH)_2$ - белитовые цементы, содержащие пониженное количество трехкальциевого силиката.

В условиях фильтрации большое значение приобретает плотность бетона, его водонепроницаемость и мероприятия по внешней защите бетона от проникания в него фильтрующейся воды: облицовка, нанесение водостойких и водонепроницаемых покрытий.

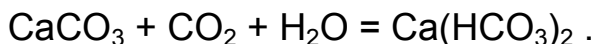
Для **коррозии второго вида типичны** процессы взаимодействия между составляющими цементного камня и веществами, находящимися в агрессивном растворе-среде, с образованием либо легко растворимых солей, вымываемых движущимся раствором-средой, либо аморфных продуктов, не обладающих вяжущими свойствами.

Наиболее часто наблюдается коррозия бетона под действием углекислых вод. Она происходит следующим образом. Сначала гидроксид кальция, находящийся в цементном камне, при взаимо-

действии с углекислотой, растворенной в окружающей бетон воде, переходит в углекислый кальций

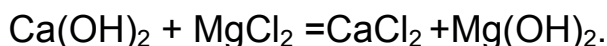


Затем, присоединяя еще одну молекулу углекислоты, карбонат кальция CaCO_3 образует бикарбонат кальция $\text{Ca(HCO}_3)_2$, легко растворимый в воде, содержащей углекислоту



Растворимость бикарбоната кальция 3 г/л, что в 100 раз больше растворимости карбоната кальция (0,03 г/л).

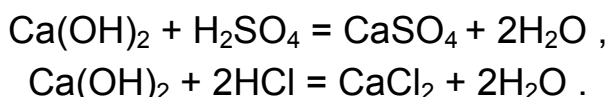
Разрушающе действуют на цементный камень также хлористые и сернокислые соли



Образовавшийся хлористый кальций легко растворяется в воде, гидроксид магния - нерастворимое аморфное вещество, не обладающее вяжущими свойствами.

Сернокислый магний, взаимодействуя с гидроксидом кальция цементного камня, образует гипс, который обладает сравнительно высокой растворимостью (2 г/л) и вымывается водой при небольшой концентрации сульфатов в окружающей среде.

Серная и соляная кислоты вступают в реакцию с Ca(OH)_2 и образуют легкорастворимые продукты в виде сернокислого и хлористого кальция



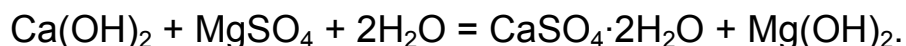
Во всех этих случаях причиной коррозии является взаимодействие солей или кислот с Ca(OH)_2 , выделяющимся при твердении портландцемента (в результате гидратации трехкальциевого силиката). Чтобы избежать коррозии второго вида, следует применять активные минеральные добавки, способные связывать гидроксид кальция в труднорастворимые соединения, использовать белитовые цементы, повышать плотность бетона.

Коррозия третьего вида характеризуется тем, что продукты химических реакций между цементным камнем и агрессивным раствором накапливаются в порах и трещинах бетона и кристаллизуются в них, разрушая цементный камень.

Примером такого вида коррозии является разрушение цемент-

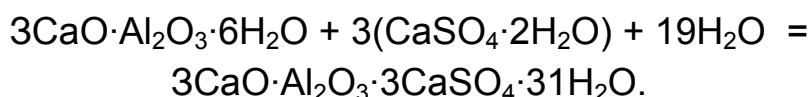
ного камня под влиянием сульфатов, которые встречаются в большинстве природных вод, в частности, морских.

Сернокислые соли, взаимодействуя с гидроксидом кальция, насыщают гипсом соприкасающуюся с цементным камнем воду, поры и трещины бетона:



При больших концентрациях сульфатов в растворе гипс накапливается в порах цементного камня и бетона, кристаллизуется в виде двуводного гипса с увеличением в объеме и вызывает появление вредных внутренних напряжений, которые могут привести к образованию трещин и разрушению (гипсовая коррозия).

При малых концентрациях сульфатов образовавшийся гипс вступает во взаимодействие с трехкальциевым гидроалюминатом, присоединяя большое количество воды:



Образовавшийся гидросульфатоалюминат кальция, значительно увеличиваясь в объеме по сравнению с исходными материалами (примерно в 2,5 раза), накапливается в порах бетона, образуя кристаллы в виде тонких длинных игл, и разрушает бетон. Гидросульфатоалюминат кальция, образующийся в затвердевшем цементном камне, называют "*цементной бациллой*" из-за его сильного разрушающего действия.

В случае возможной сульфатной агрессии следует применять цементы определенного минералогического состава со значительно пониженным содержанием трехкальциевого алюмината и несколько уменьшенным содержанием трехкальциевого силиката, чтобы исключить вышеобозначенные реакции между составляющими цементного камня и сульфатами агрессивного раствора - сульфатостойкие цементы (см. стр. 73).

Повышает стойкость бетона карбонизация, имеющая место при длительном выдерживании бетона на воздухе. Атмосферная углекислота вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция, образуя на поверхности плотную пленку из углекислого кальция, кото-

рая не растворяется в пресных водах, не взаимодействует с сульфатами и препятствует прониканию внутрь бетона агрессивных солей и кислот.

Необходимо также стремиться к получению возможно более плотного бетона. Кроме того, изолируют наружные поверхности бетона малопроницаемыми для воды покрытиями - гидроизоляциями, наносят цементные штукатурки, облицовывают естественным камнем и другими материалами. Мероприятия по получению более плотного бетона и изоляции его поверхности не устраняют полностью коррозии бетона, а лишь замедляют ее и повышают стойкость бетона в условиях действия агрессивных вод. Защитное действие химических факторов - подбор минералогического состава цемента, введение добавок - более сильное, однако и они в ряде случаев не могут полностью устранить коррозию. Тем не менее, при умелом применении тех или иных мероприятий удается значительно повысить долговечность цементных бетонов.

2.4.8. Технические характеристики портландцемента

Плотность в насыпном, рыхлом состоянии составляет 1000...1100 кг/м³, а в уплотненном состоянии 1600...1700 кг/м³.

Истинная плотность (плотность вещества, из которого состоит портландцемент) в зависимости от вида и количества добавок колеблется в пределах 2,9...3,2 г/см³.

Тонкость помола портландцемента должна быть такой, чтобы при просеивании через сито № 008 (размер отверстий 0,08 мм) остаток на сите составлял не более 15% от взятой навески. Характеристикой тонкости помола цемента является и удельная поверхность - общая площадь поверхности всех частиц 1 г цемента, которая для обычных портландцементов составляет 2500...3000 см²/г. С увеличением тонкости помола цемента увеличивается площадь соприкосновения цемента с водой, одновременно большее количество новообразований переходит в раствор, ускоряется схватывание и твердение цемента, особенно в начальный период. Однако увеличение дисперсности выше оптимальной приводит к увеличению водопотребности, а это влечет за собой снижение прочности,

повышенную усадку, склонность к трещинообразованию. Тонкомолотые цементы быстрее теряют активность.

Водопотребность - это количество воды, необходимое не только для гидратации цемента, но и для придания цементному тесту определенной подвижности. Водопотребность цементного теста – это количество воды для достижения условной стандартной консистенции, **нормальной густоты**, составляет 22...30% от массы цемента. Водопотребность цементов зависит от их минералогического состава, тонкости помола, наличия активных минеральных добавок, наличия пластифицирующих добавок в цементе и ряда других факторов.

Из составляющих портландцемента наибольшей водопотребностью обладает трехкальциевый алюминат, а наименьшей - двухкальциевый силикат. Как уже указывалось выше, увеличение тонкости помола повышает водопотребность цементов. При введении активных минеральных добавок осадочного происхождения (диатомита, трепела, опоки) водопотребность цемента повышается и может достигнуть 32...37%. Резко снижают водопотребность пластифицирующие добавки.

Сроки схватывания для портландцемента установлены следующие: начало схватывания не ранее 45 *мин* и конец - не позднее 10 ч от начала затворения водой. Сроки схватывания цемента зависят от минералогического состава цемента и прежде всего от содержания трехкальциевого алюмината и двуводного гипса, который вводится при помоле клинкера для замедления схватывания, от тонкости помола цемента, его водопотребности, температуры.

Равномерность изменения объема при твердении определяется на образцах в виде лепешек, приготовленных из теста нормальной густоты. Равномерность изменения объема - это отсутствие трещин при твердении цемента. Причиной неравномерности изменения объема может явиться присутствие в цементе свободного оксида кальция и свободного оксида магния (см. стр. 47). После предварительного выдерживания в течение 24 ч в воздушно-влажных условиях и последующего твердения в кипящей воде в течение трех часов лепешки не должны иметь радиальных трещин, сетки мелких трещин и искривлений. При проведении опыта на

равномерность изменения объема следует помнить, что при твердении образцов в сухих условиях (особенно в начальный период твердения) могут появиться усадочные трещины. Их появление должно быть абсолютно исключено обеспечением влажного начального твердения.

Усадка цемента (цементного теста, цементного камня) - это уменьшение линейных размеров и объема при твердении. Усадочные деформации всегда обнаруживаются при твердении цемента, особенно при твердении на воздухе. Причиной усадки является испарение лишней воды, сближение частиц геля. Количество воды, необходимое для получения теста достаточной пластичности, значительно превосходит количество воды, нужное для реакций гидратации цемента: для химических реакций требуется около 15% воды. Кроме сближения частиц цементного камня из-за испарения свободной воды в цементном тесте-камне происходит уплотнение новообразований - контракция, что также влечет за собой усадку. Величина усадки зависит от минералогического состава цемента, тонкости помола, начального водоцементного отношения, длительности твердения цемента. В начальные сроки твердения на усадку, прежде всего, влияет трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Конечная усадка будет тем больше, чем выше содержание в цементе двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, поскольку при твердении C_2S образуются наиболее мелкие, гелевидные частицы, уплотняющиеся и кристаллизующиеся весьма длительное время.

Увеличение тонкости помола цемента, так же как и увеличение водоцементного отношения, приводит к росту усадочных деформаций. Более длительное водное твердение также приводит к увеличению усадки в поздние сроки твердения: это объясняется тем, что создаются условия для длительного твердения гидратированного двухкальциевого силиката.

Если при твердении бетона не обеспечены условия влажного твердения, вследствие быстрого испарения воды в начальный период твердения, когда цементный камень не обладает еще достаточной прочностью для сопротивления усадочным напряжениям, могут образоваться трещины, что недопустимо в бетонных конструкциях. Поэтому твердеющий портландцемент (цементный бетон)

должен находиться во влажных условиях, особенно в первые сроки твердения, для предотвращения преждевременного испарения воды и образования усадочных трещин. Уменьшают усадку заполнители - песок, щебень, гравий, как бы создавая остов, скелет раствора или бетона.

При твердении бетона в воде вначале наблюдается некоторое увеличение в объеме - набухание; при последующем водном твердении, особенно длительном, происходят усадочные деформации.

Твердение портландцемента сопровождается **выделением тепла**, которое зависит от минералогического состава цемента (табл. 11), от скорости гидратации, наличия в цементе активных минеральных добавок, которые понижают экзотермию цементов. Наибольшее количество тепла выделяет трехкальциевый алюминат C_3A , затем - трехкальциевый силикат C_3S . Наименее экзотермичный минерал - двухкальциевый силикат C_2S . Выделение тепла связано со скоростью гидратации: быстротвердеющие минералы более экзотермичны.

Когда возводятся сооружения с небольшим поперечным сечением, то выделяющееся при твердении тепло сравнительно быстро отдается в окружающее пространство и не вызывает значительного повышения температуры конструкции. Выделение тепла при зимнем бетонировании даже желательно, так как это препятствует замораживанию бетона. При возведении же массивных сооружений внутри них могут развиваться значительные температуры (до $80...90^{\circ}C$). В результате между внутренними и наружными частями сооружения создается разность температур, и возникают внутренние напряжения, которые могут вызвать образование трещин. Поэтому для строительства массивных сооружений нельзя применять высокоэкзотермичные цементы.

Активность и марка портландцемента. Активность и марку портландцемента определяют испытанием образцов-балочек размером $4x4x16$ см, приготовленных строго по стандарту из раствора пластичной консистенции состава 1:3 со стандартным песком, через 28 сут нормального водного хранения. Образцы-балочки вначале испытываются на изгиб, а затем половинки балочек - на сжатие. Результат испытания на сжатие является показателем актив-

ности цемента.

По прочности на изгиб и сжатие определяется марка цемента. Портландцемент подразделяется на марки 400, 500, 550 и 600. Допускается по договоренности с заказчиком выпускать портландцемент с минеральными добавками марки 300. Предел прочности портландцемента при изгибе и сжатии для различных марок цемента и его разновидностей должен быть не менее значений, указанных в табл. 12.

Таблица 12

Обозначение цемента	Гарантированная марка	Предел прочности, МПа (<i>кгс/см²</i>)			
		при изгибе в возрасте		при сжатии, в возрасте	
		3 сут	28 сут	3 сут	28 сут
ПЦ-ДО	400	—	5,4 (55)	—	39,2 (400)
	500		5,9 (60)		49,0 (500)
	550		6,1 (62)		55,9 (550)
	600		6,4 (65)		58,8 (600)
ПЦ-Д5 ПЦ-Д20	300		4,4 (45)		29,4 (300)
	400	—	5,4 (55)	—	39,2 (400)
	500		5,9 (60)		49,0 (500)
	550		6,1 (62)		53,9 (550)
ПЦ-Д20-Б	400	5,9 (40)	5,4 (55)	24,5 (250)	59,2 (400)
	500	4,4 (45)	5,9 (60)	27,5 (280)	49,0 (500)
ССПЦ -Д0	400	—	5,4 (55)	-	39,2 (400)
ССПЦ-Д20	400	-	5,4 (55)	-	39,2 (400)
	500		5,9 (60)		49,0 (500)
ШПЦ	300	—	4,4 (45)	—	29,4 (300)
	400		5,4 (55)		39,2 (400)
	500		5,9 (60)		49,0 (500)
ШПЦ-Б	400	5,4 (55)	5,4 (55)	21,5 (220)	39,2 (400)
ССШПЦ	300	—	4,4 (45)		29,4 (300)
	400		5,4 (55)		39,2 (400)
ППЦ	300	-	4,4 (45)	—	29,4 (300)
	400		5,4 (55)		39,2 (400)

Условное обозначение цемента должно состоять из:

- наименования вида цемента - портландцемент, шлакопорт-

ландцемент, сульфатостойкий портландцемент, пуццолановый портландцемент. Применяют сокращенное обозначение наименования - соответственно ПЦ, ШПЦ, ССПЦ и ППЦ;

- марки цемента - 300, 400, 500, 550, 600;
- обозначения максимального содержания добавок в портландцементе - ДО, Д5, Д20 (соответственно 0, 5, 20%);
- обозначения быстротвердеющего цемента - Б;
- обозначения пластификации или гидрофобизации цемента – соответственно ПЛ, ГФ;
- обозначения цемента, полученного на основе клинкера нормированного состава, - Н.

Например, портландцемент марки 400 с добавками до 20%, быстротвердеющий, пластифицированный обозначается следующим образом:

портландцемент 400-Д20-Б-ПЛ или ПЦ 400-Д20-Б-ПЛ.

В соответствии с ГОСТ 30515-97 предусматривается введение классов цементов (*МПа*) 22,5; 32,5; 42,5; 52,5.

Обычный портландцемент выпускается двух видов:

- портландцемент без минеральных добавок,
- портландцемент с добавками (с активными минеральными добавками не более 20%).

В качестве добавок используются доменные гранулированные и электротермофосфорные шлаки, горные породы осадочного происхождения (диатомиты, трепелы, опоки), глиежи (естественно обожженные глины) и др. Добавки вводятся для повышения водостойкости цемента (для связывания выделяющегося гидроксида в малорастворимые гидросиликаты кальция); их применение приводит к экономии дорогостоящего клинкера. Применяя минеральные добавки, можно регулировать ряд других свойств портландцемента: выделение тепла при твердении, плотность цементного камня и др. Виды и содержание добавок в портландцементах представлены в табл. 13.

Транспортирование и хранение портландцемента могут осуществляться в какой-либо таре (в мешках по 50 кг, банках) или навалом, но в любом случае цемент должен быть защищен от влаги

воздуха.

Завод-изготовитель гарантирует соответствие цемента всем требованиям стандарта при соблюдении правил его транспортирования и хранения в течение 45 *сут* после отгрузки для быстротвердеющих и 60 *сут* для остальных цементов. При длительном хранении цемента он снижает свою активность: так, прочность портландцемента после трех месяцев хранения понижается на 10...20%, а через год - на 25...40%.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о производстве портландцемента: сырьё, основные процессы производства, условия обжига, способы производства. 2. Назовите минералогический состав портландцемента и расскажите о свойствах каждого минерала. 3. Расскажите о процессах, происходящих при твердении портландцемента. Запишите химические реакции. 4. Для чего добавляют двуводный гипс в портландцемент? 5. Какие причины вызывают коррозию цементного камня? Какие знаете меры защиты от коррозии? 6. Перечислите свойства портландцемента и их выражение в численных значениях? 7. Как определяется марка портландцемента?

2.5. Специальные виды портландцемента

2.5.1. Быстротвердеющий и особобыстротвердеющий портландцементы

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) характеризуется более интенсивным нарастанием прочности в начальный период твердения, чем обычный портландцемент. В более поздние сроки нарастание прочности замедляется, и к 28 *сут* твердения прочность быстротвердеющего цемента и прочность обычного цемента одной и той же марки становятся одинаковыми (рис. 11). Следовательно, не всякий быстротвердеющий цемент будет обязательно высокопрочным в стандартные сроки - через 28 *сут* твердения или через более длительный период твердения.

Быстротвердеющий портландцемент отличается повышенным содержанием быстротвердеющих минералов - трехкальциевого силиката C_3S - 50...55% и трехкальциевого алюмината C_3A до 15%, количество минеральных добавок обычно не превышает 10%.

Важным условием получения этого цемента является сильный

и равномерный обжиг клинкера с быстрым его охлаждением. Тонкость помола быстротвердеющего цемента значительно выше тонкости помола обычного портландцемента – $3500...5000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Быстротвердеющий портландцемент выпускается марок 400 и 500 (по прочности через 28 сут твердения), но через 3 сут предел прочности при сжатии должен быть не менее 250 и 280 $\text{кгс}/\text{см}^2$, а при изгибе - не менее 40 и 45 $\text{кгс}/\text{см}^2$ соответственно для марок 400 и 500.

Особобыстротвердеющий высокопрочный портландцемент (ОБТЦ) марки 600 в возрасте 1 сут имеет предел прочности 20...25 МПа, а через 3 сут – 40 МПа. Такой быстрый рост прочности обуславливается содержанием C_3S до 65...68%, C_3A до 18%, тонкость помола не ниже $4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Применение ОБТЦ позволяет снижать расход цемента на 15...20%.

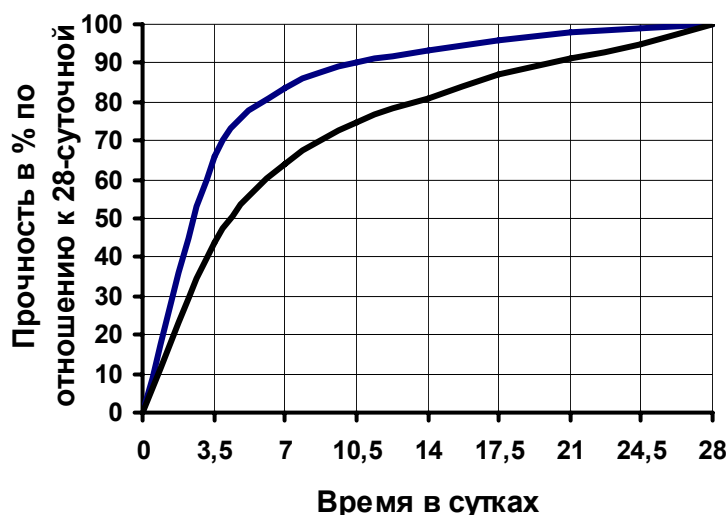


Рис. 11. Нарастание прочности цемента:
1 - быстротвердеющего;
2 - обычного

Быстротвердеющие портландцементы применяются для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, не подвергающихся действию агрессивных вод, а также при зимних бетонных работах. Особенно широко они применяются в производстве сборных железобетонных изделий, изготавливаемых без тепловлажностной обработки. При пропаривании железобетонных изделий, приготовленных с применением быстротвердеющих цементов, значительно сокращается продолжительность тепловлажностной обработки и уменьшается расход цемента. Быстротвердеющие портландцементы вследствие повышенного тепловыделения не при-

меняют для массивных сооружений и, как было сказано выше, в условиях агрессии любого вида. Быстротвердеющий портландцемент вследствие высокой дисперсности быстро снижает свою активность, поэтому его не следует долго хранить на складах.

2.5.2. Сульфатостойкий портландцемент

Сульфатостойкий портландцемент характеризуется повышенной стойкостью в условиях сульфатной агрессии. Его изготавливают из клинкера определенного минералогического состава: трехкальциевого силиката C_3S не более 50% и трехкальциевого алюмината C_3A не более 5%; сумма C_3A и C_4AF не должна превышать 22%. При таком минералогическом составе уменьшается возможность образования в цементном камне гидросульфоалюмината кальция ("цементной бациллы") под действием воды, содержащей сульфат-ион (см. стр. 64, Третий вид коррозии). Таким образом, повышается стойкость бетона к сульфатной агрессии.

Сульфатостойкий портландцемент выпускается без минеральных добавок (ССПЦ 400-ДО) и с минеральными добавками (ССПЦ 400-Д20 и ССПЦ 500-Д20).

Сульфатостойкий портландцемент обладает пониженным тепловыделением, что обусловлено его минералогическим составом, и несколько замедленным твердением в начальный период. Начало и конец схватывания у него такие же, как у обычного портландцемента,

Сульфатостойкие портландцементы могут выпускаться пластифицированными и гидрофобными (см. далее с. 83). Сульфатостойкими являются шлакопортландцемент и пуццолановый портландцемент, если в клинкерной части этих цементов содержится не более 8% C_3A , а в шлаках, применяемых для выпуска сульфатостойкого шлакопортландцемента, – не более 8% Al_2O_3 .

Сульфатостойкий портландцемент применяют для бетонов, работающих в агрессивных по содержанию сульфатов водах. Особенно эффективно его применение для частей сооружения, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, например, морских гидротехнических со-

оружений. Для подводных частей морских сооружений целесообразно применять сульфатостойкий шлакопортландцемент или пуццолановый портландцемент.

Контрольные вопросы

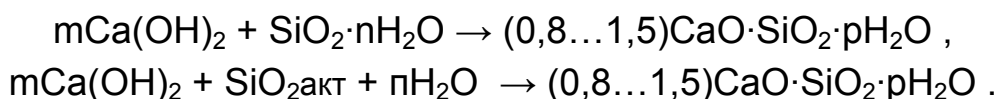
1. Какие знаете специальные виды портландцемента и каков способ их получения? 2. Расскажите о составе, свойствах и применении быстротвердеющего цемента. 3. Расскажите о составе, свойствах и применении сульфатостойкого цемента.

2.6. Портландцементы с активными минеральными добавками

2.6.1. Активные минеральные гидравлические добавки

Активными минеральными гидравлическими добавками называются природные и искусственные материалы, которые при смешивании их в тонкоизмельченном состоянии с воздушной известью вступают с ней в химическое взаимодействие (в присутствии воды), придавая тем самым ей свойства гидравлического вяжущего вещества, а в смеси с портландцементом повышают его водостойкость.

В большинстве случаев взаимодействие извести с активными минеральными добавками основано на том, что содержащийся в добавках активный кремнезем (минерал опал $SiO_2 \cdot nH_2O$, некристаллический кремнезем $SiO_{2акт}$) связывает известь в присутствии воды (поэтому они называются еще и гидравлическими) в гидросиликат кальция



Активные минеральные добавки бывают природными и искусственными (табл. 12). К первым относятся осадочные горные породы диатомиты, трепелы, опоки, глиежи (естественно обожженные глины), а также вулканические (излившиеся обломочные) горные породы вулканические пеплы, туфы, пемзы, трасы. Ко вторым относятся топливные золы и шлаки, искусственно обожженные гли-

нистые материалы и кремнеземистые отходы каких-либо производств. Гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки выделяются в отдельную группу активных минеральных добавок и применяются для производства шлакопортландцемента. Все эти добавки при затворении их водой самостоятельно не затвердевают (за исключением доменных гранулированных шлаков). О доменных шлаках, применяемых в качестве активной минеральной добавки, см. стр. 79.

Таблица 13

Обозначение цемента	Активные минеральные добавки, % по массе			
	всего	В том числе		
		доменные гранулированные шлаки	осадочного происхождения кроме глиежа	прочие активные, включая глиеж
ПЦ-ДО	не допускаются			
ПЦ-Д5	до 5	до 5	до 5	до 5
ПЦ-Д20, ПЦ-Д20-Б	>5 до 20	до 20	до 10	до 20
ШПЦ, ШПЦ-Б	>20 до 80	>20 до 80	до 10	до 10
ССПЦ-ДО	не допускаются			
ССПЦ-Д20	>10 до 20	>10 до 20	>5 до 10	-
ССШПЦ	>20 до 80	>20 до 80	-	-
ПуццПЦ	>20 до 40	-	>20 до 30	>25 до 40

Активность минеральных добавок определяется по количеству поглощенной извести из известкового раствора ($mg CaO$ на 1 г добавки) и составляет:

- у диатомитов, трепелов и опок – 150...400,
 - вулканических пеплов, пемзы и туфа - 50...150,
 - трасов - 60...150,
 - обожженных глин, топливных шлаков и зол – 50...100.
- Добавки с меньшей активностью относятся к инертным.

2.6.2. Пуццолановый портландцемент

Пуццолановым портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, состоящее из тонкоизмельченных портландцементного клинкера и активных минеральных добавок в количестве от 20 до 40%.

В качестве добавок используются все перечисленные выше добавки, кроме гранулированных доменных шлаков и электротермофосфорных шлаков (см. табл. 13). Получить пуццолановый портландцемент можно при совместном измельчении клинкера и добавки или смешением отдельно измельченных тех же составляющих. Количество вводимой добавки зависит от ее активности: чем активнее добавка, тем меньше ее вводят в цемент.

При твердении пуццоланового портландцемента вначале взаимодействуют с водой частицы портландцементного клинкера, образуя известные нам гидратные соединения. Затем активная составляющая добавок вступает во взаимодействие с продуктами гидратации портландцемента и, в первую очередь, с гидроксидом кальция. В результате легкорастворимый гидроксид кальция переходит в трудно растворимый в воде гидросиликат кальция; поэтому бетоны на пуццолановом портландцементе более стойки в пресных и минерализованных водах, чем бетоны на обычном портландцементе без добавок. Кроме того, пуццолановый портландцемент является и сульфатостойким, поскольку содержание трехкальциевого алюмината C_3A в клинкере, используемом для получения пуццоланового портландцемента, ограничено до 8%.

Водопотребность пуццоланового портландцемента зависит от вида добавки. При использовании мягких пористых диатомитов и трепелов количество воды для получения теста нормальной густоты составляет 30...40% (у обычного портландцемента – 22...30%). Повышенный расход воды вызывает необходимость увеличивать расход пуццоланового портландцемента на 15...20% по сравнению с портландцементом той же марки для сохранения требуемой прочности бетона.

Кроме того, большая водопотребность влечет за собой понижение морозостойкости. Однако плотность и водонепроницаемость бетонов на пуццолановом портландцементе выше плотности и во-

донепроницаемости бетонов на портландцементе. Это объясняется набуханием минеральной добавки при твердении бетона в воде, что уплотняет бетон. Отсюда следует, что для твердения пуццоланового портландцемента нужно создавать влажные условия твердения.

При твердении на воздухе пуццолановый портландцемент дает большие усадочные деформации, наблюдается снижение прочности.

Пуццолановый портландцемент твердеет медленнее, чем портландцемент: в начальные сроки он обладает меньшей прочностью, чем портландцемент той же марки. Однако в дальнейшем прочность пуццоланового портландцемента становится равной и даже превышает его прочность, причем, чем активнее добавка, тем в более короткий срок это происходит. По интенсивности нарастания прочности во времени можно провести определенную аналогию с белитовым портландцементом. При понижении температуры твердение пуццоланового портландцемента замедляется сильнее, чем твердение портландцемента. Повышение же температуры при достаточной влажности приводит к более интенсивному твердению по сравнению с портландцементом.

При твердении пуццоланового портландцемента выделяется меньше тепла, что позволяет использовать его для сооружений массивных бетонных конструкций.

При длительном хранении активность пуццоланового портландцемента снижается быстрее, чем обычного портландцемента вследствие большей гигроскопичности активных минеральных добавок.

Сроки схватывания пуццоланового портландцемента такие же, как и сроки схватывания портландцемента.

Портландцемент выпускается двух марок ПуццПЦ 300 и ПуццПЦ 400. Его применяют для подводных и подземных бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся действию пресных и сульфатных вод. Его применяют также для внутримассивного бетона гидротехнических сооружений. Его можно использовать для конструкций и растворов, находящихся в условиях повышенной влажности.

Вследствие пониженной морозостойкости и воздухоустойкости пуццолановый портландцемент не рекомендуется применять в наземных бетонных и железобетонных конструкциях в условиях воздушного твердения. Не рекомендуется также применять этот цемент для тех частей сооружения, которые находятся на переменном уровне воды: в условиях попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания.

2.6.3. Доменные шлаки. Шлакопортландцемент

Доменные шлаки являются составной частью при производстве шлаковых цементов. Они играют роль активной минеральной добавки, но по сравнению с минеральными добавками осадочного или вулканического происхождения обладают большей активностью: доменные гранулированные шлаки способны к самостоятельному твердению, правда, чрезвычайно медленному.

Доменные шлаки получают как вторичный продукт при выплавке чугуна из железной руды в доменной печи. Они, так же как и чугун, выпускаются из печи в расплавленном состоянии. Суть процесса получения чугуна из железной руды заключается в нагревании до полного расплавления железной руды, содержащей как окислы металла, так и минеральную часть (их соотношение в руде может быть 50:50). При расплаве эти две составляющие железной руды разделяются на два слоя: внизу находится расплавленный чугун (плотность около 8 г/см^3), а сверху – минеральный расплав, называемый после остывания шлаком (плотность $2,5...2,7 \text{ г/см}^3$). Вначале из печи выпускается чугун, а затем шлак. Режим охлаждения шлака играет решающую роль (наряду с химическим составом) в сохранении его гидравлической активности. Шлаки представляют собой силикатные и алюмосиликатные соединения, среди которых имеется и двухкальциевый силикат C_2S , который содержится и в портландцементе, - медленно твердеющий минерал.

Основными оксидами, образующими минералы шлака, являются CaO ($30...50\%$), SiO_2 ($28...30\%$), Al_2O_3 ($8...24\%$), MgO ($1...19\%$), суммарное содержание которых обычно больше 90%. В зависимости от соотношения между основными и кислотными оксидами до-

менные шлаки делятся на основные и кислые. При этом определяется модуль основности

$$M_o = \frac{\%(CaO + MgO)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3)}$$

Если модуль основности больше 1, шлаки относятся к основным, если меньше 1 – к кислым.

Главная оценка качества шлаков - коэффициент качества K . Для шлаков с содержанием MgO до 10% он определяется формулой

$$K = \frac{\%(CaO + Al_2O_3 + MgO)}{\%(SiO_2 + TiO_2)}$$

при содержании оксида магния более 10% применяется формула

$$K = \frac{\%(CaO + Al_2O_3 + 10)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10))}$$

Гидравлическая активность возрастает с увеличением значений этих коэффициентов.

Оксид кальция в свободном состоянии отсутствует, он связан в соединения $2CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и др.

По скорости охлаждения доменные шлаки разделяют на медленно охлажденные в обычных естественных условиях и получаемые путем искусственного быстрого охлаждения струей воды или холодным воздухом. В результате быстрого охлаждения шлак образуется в виде зерен, гранул, поэтому называется гранулированным. Но главное, что отличает гранулированные шлаки от обычно охлажденных (отвальных), - это их химическая активность.

При медленном охлаждении расплава он застывает в сплошные каменные глыбы, причем успевает в значительной своей части закристаллизоваться, что приводит к потере химической активности. Такие шлаки не имеют заметных вяжущих свойств.

При быстром охлаждении доменных шлаков кристаллизация не успевает произойти, и шлаки застывают, образуя стекловидную аморфную структуру. Такие шлаки обладают запасом внутренней химической энергии, что обуславливает способность основных доменных гранулированных шлаков взаимодействовать с водой и

медленно затвердевать.

Вяжущие свойства измельченных гранулированных шлаков проявляются обычно в недостаточной степени, если нет возбудителей твердения – гидроксида кальция или других соединений, ускоряющих твердение. Поэтому доменный гранулированный шлак применяется как составная часть цементов, в которых имеется активизирующий материал: например, клинкерная составляющая (шлакопортландцемент), известь (известково-шлаковый цемент) или сульфаты (сульфатно-шлаковый цемент).

Производство шлакопортландцемента в нашей стране занимает второе место после портландцемента.

Шлакопортландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе, получаемое путем совместного помола портландцементного клинкера и доменного гранулированного шлака или тщательным смешением в сухом виде тех же отдельно измельченных компонентов,

Содержание шлака в шлакопортландцементе составляет 21...80%. При помоле цемента добавляется двуводный гипс в количестве, необходимом для нормального схватывания теста.

При твердении шлакопортландцемента, в первую очередь, реагирует с водой клинкерная часть. Выделяющийся при этом гидроксид кальция образует насыщенный раствор и действует как щелочной возбудитель алюминатной и силикатной части шлака, в результате чего происходит их гидратация, и образуются вначале гидроалюминаты, а затем – гидросиликаты кальция. Добавляемый к шлакопортландцементу гипс действует и как возбудитель твердения шлака, и как регулятор схватывания портландцементной части.

Начало и конец схватывания шлакопортландцемента такие же, как и начало и конец схватывания портландцемента: начало не менее 45 *мин*, конец - не позднее 10 ч. Обычный шлакопортландцемент характеризуется несколько замедленным нарастанием прочности в первый период твердения. Понижение температуры еще больше замедляет его твердение. Чтобы ускорить его, рекомендуется применять клинкер с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината и трехкальциевого силиката и шлаки с более высоким содержанием глинозема, а также быстротвердеющий шлако-

портландцемент. Повышение температуры при условии достаточной влажности также ускоряет твердение, что делает весьма эффективной тепловлажностную обработку твердеющего шлакопортландцемента: пропаривание и запаривание.

Преждевременное высыхание вредно влияет на твердение шлакопортландцемента. Поэтому рекомендуется выдерживать его, как и пуццолановый портландцемент, длительное время во влажной среде. Шлакопортландцемент более устойчив к действию минерализованных вод, чем портландцемент.

Количество тепла, выделяющегося при твердении шлакопортландцемента, меньше, чем при твердении портландцемента. Это позволяет эффективно применять его в массивных сооружениях.

Морозостойкость шлакопортландцемента удовлетворительная. Однако в зоне попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания он уступает в этом отношении портландцементу. Жаростойкость шлакопортландцемента значительно выше, чем жаростойкость портландцемента, поэтому его, шлакопортландцемент, часто применяют для производства жаростойких бетонов.

Шлакопортландцемент выпускается трех марок: ШПЦ 300, ШПЦ 400 и ШПЦ 500. Шлакопортландцемент дешевле, чем обычный портландцемент примерно на 20%, в то время как свойства их достаточно близки.

Шлакопортландцемент применяют для бетонных и железобетонных подземных, надземных и подводных сооружений, подвергающихся действию пресных и минерализованных вод, а также для внутримассивного бетона гидротехнических сооружений. Шлакопортландцемент более низких марок может быть использован для строительных растворов, а более высоких марок – для производства бетонных и железобетонных сборных конструкций с увлажнением тепловлажностной обработки. Не рекомендуется использовать шлакопортландцемент для конструкций, подвергающихся попеременному увлажнению и высыханию, замораживанию и оттаиванию: так, шлакопортландцемент не рекомендуется для бетонов дорожных и аэродромных покрытий. Также шлакопортландцемент не рекомендуется для производства строительных работ при пониженных температурах (ниже +10°C) без искусственного обогрева, за

исключением массивных сооружений.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент выпускается марки ШПЦ 400-Б. Его прочностные характеристики приведены в табл. 12. Он применяется в тех же случаях, что и быстротвердеющий портландцемент с учетом особенностей шлакопортландцемента.

Сульфатостойкий шлакопортландцемент получают при содержании в клинкере C_3A не более 8%, а в шлаках, применяемых для выпуска сульфатостойкого шлакопортландцемента, – не более 8% Al_2O_3 . Его выпускают двух марок: ССШПЦ 500 и ССШПЦ 400.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы используются в качестве активных минеральных гидравлических добавок? 2. Какова основная цель введения в портландцемент активных минеральных гидравлических добавок? 3. Каков состав и свойства пуццоланового портландцемента? Область его применения. 4. Расскажите о получении и свойствах доменных гранулированных шлаков. 5. Сравните по свойствам шлакопортландцемент и обычный портландцемент.

2.7. Цемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий

Цемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий, железобетонных напорных и безнапорных труб, железобетонных шпал, мостовых конструкций, стоек опор высоковольтных линий электропередач должен изготавливаться на основе клинкера нормированного состава с содержанием трехкальциевого алюмината C_3A в количестве не более 8% по массе.

Для всех вышеперечисленных изделий можно применять портландцементы 400-Д0-Н и 500-Д0-Н. Для труб, шпал, опор, мостовых конструкций независимо от вида добавки применяется ПЦ 500-Д5-Н.

Для бетона дорожных и аэродромных покрытий можно использовать цементы ПЦ 400-Д20-Н и ПЦ 500-Д20-Н при применении в качестве добавки доменного гранулированного шлака не более 15%. Начало схватывания портландцемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий должно наступать не ранее 2 ч, портландцемента для труб - не ранее 2 ч 15 мин от начала затворения цемента. Не допускается наличие ложного схватывания.

Контрольные вопросы

1. Как нормируется минералогический состав цемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий? 2. Какие марки портландцемента применяются для бетона дорожных и аэродромных покрытий? 3. Какой материал и в каком количестве используется в качестве активных минеральных добавок в цементе для бетона дорожных и аэродромных покрытий?

2.8. Портландцементы с химическими поверхностно-активными добавками

2.8.1. Поверхностно-активные добавки

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называются органические соединения, которые, адсорбируясь на поверхности зерен цемента, придают новые или улучшают некоторые свойства цемента. Поверхностно-активные вещества вводят в малых дозах (0,05...0,5% от массы цемента). Поверхностно-активные добавки, вводимые в цемент, можно разделить на две группы:

- **гидрофильные добавки**, повышающие смачиваемость цементного порошка водой и тем самым увеличивающие пластичность цементного теста; к гидрофилизующим добавкам относят лигносульфонаты кальция (ЛСТ – лигносульфонат технический);
- **гидрофобные добавки**, понижающие смачиваемость цементных зерен и тем самым снижающие его гигроскопичность; к гидрофобизирующим добавкам относят мылонафт, асидол, асидол-мылонафт, синтетические жирные кислоты и их соли.

В настоящее время находят широкое применение комплексные добавки, которые состоят из пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок.

2.8.2. Пластифицированный портландцемент

Пластифицированным портландцементом называется портландцемент, содержащий поверхностно-активные пластифицирующие добавки (гидрофильные) и обладающий поэтому повышенной подвижностью и удобоукладываемостью.

В качестве поверхностно-активной пластифицирующей добавки чаще всего применяется ЛСТ в количестве около 0,25%. Добавку вводят при помоле клинкера.

Пластифицирующее действие объясняется тем, что частицы добавки, адсорбируясь на поверхности цементных зерен, образуют адсорбционные пленки гидрофильного характера: увеличивается смачиваемость цементных зерен (к ним притягивается вода), их сцепление уменьшается. При этом уменьшается сопротивление цементного теста сдвигу и повышается его пластичность и, соответственно, пластичность растворных и бетонных смесей, приготовленных на пластифицированном цементе.

Эффект пластификации можно проиллюстрировать на примере подвижности растворной смеси при определении марки цемента: подвижность цементно-песчаного раствора состава Ц:П=1:3с пластифицированным цементом любого вида должна быть такой, чтобы при водоцементном отношении, равном 0,4, расплыв стандартного конуса на встряхивающем столике был не менее 135 мм. (На обычном портландцементе - 106...115 мм).

Используя пластифицированные цементы, можно для получения определенной подвижности смеси добавлять меньше воды, чем при применении обычного портландцемента. Это приведет к повышению прочности, плотности, морозостойкости бетонов. Применение пластифицированного цемента позволяет уменьшить количество теста в бетонной смеси при сохранении прежнего водоцементного отношения и подвижности. Это приведет к заметной экономии цемента при сохранении требуемой прочности. Приведем примеры для иллюстрации этих положений.

1. Растворная смесь состава Ц:П=1:3; количество цемента - 500 г, количество воды - 200 г; водоцементное отношение $V/C = 0,4$. При использовании обычного портландцемента подвижность составит, допустим, 110 мм. При использовании пластифицированного портландцемента при таком же водоцементном отношении подвижность составит не менее 135 мм. Чтобы на пластифицированном портландцементе получить требуемую подвижность 110 мм, можно уменьшить расход воды, не изменяя расхода цемента: например, 180 г воды и 500 г цемента; водоцементное отношение

при этом составит $V/C=0,36$. С уменьшением V/C увеличится прочность затвердевшего раствора.

2. Можно, используя пластифицированный портландцемент, получить требуемую подвижность 110 мм и другим путем: не изменяя водоцементное отношение, уменьшить количество теста в смеси, снизив пропорционально и количество воды, и количество цемента: например, воды 180 г, цемента 450 г, $V/C=0,4$. Прочность при этом не изменится, но экономится портландцемент.

Пластифицированные цементы широко применяются в строительстве, обеспечивая получение более удобоукладываемых, пластичных бетонных смесей и плотных, водонепроницаемых и морозостойких бетонов.

Пластифицированный портландцемент не должен поставляться потребителям, использующим суперпластификаторы для приготовления бетонных смесей.

2.8.3. Гидрофобный портландцемент

Гидрофобным портландцементом называется портландцемент, содержащий поверхностно-активные гидрофобизирующие добавки.

В качестве гидрофобизирующей добавки вводят мылонафт, асидол, синтетические жирные кислоты, кремнийорганические жидкости в количестве 0,06...0,5% от массы цемента. Добавки вводятся при помоле клинкера.

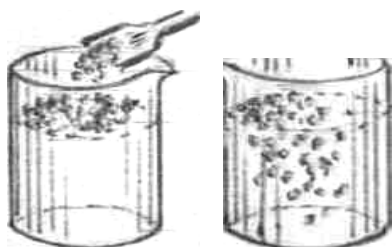


Рис.12. Проба на гидрофобность:
слева - цемент гидрофобный,
справа - обычный для сравнения

Гидрофобизирующие добавки образуют на поверхности зерен цемента тончайшие мономолекулярные пленки, как бы "намазывают" поверхность каждого зерна, благодаря чему зерна цемента не смачиваются водой (рис.12). В результате гидрофобный цемент менее гигроскопичен, чем обычный цемент, не впитывает вла-

гу из воздуха, не комкуется, сохраняет свою активность при длительном транспортировании и хранении. По стандарту гидрофобный портландцемент не должен впитывать воду в течение 5 мин.

В процессе приготовления бетонной смеси во время перемешивания цемента с водой в присутствии песка и щебня адсорбционная пленка, обволакивающая цементные частицы, как бы сдвигается, и гидрофобный цемент образует однородную растворную или бетонную смесь. Следует отметить, что в начальный период твердения наблюдается несколько замедленный рост прочности, так как гидрофобные пленки частично могут мешать полному доступу воды к цементным зернам. Однако через некоторое время гидратация происходит со всей поверхности цементных зерен.

Гидрофобизирующие добавки при перемешивании бетонных смесей оказывают пластифицирующее действие: гидрофобные цементы образуют более пластичные смеси, чем обычные цементы, что позволяет при сохранении требуемой удобоукладываемости снизить водоцементное отношение или расход цемента. Замедление роста прочности в начальный период компенсируется пониженной водопотребностью, и поэтому прочность гидрофобных цементов почти не уступает прочности обычных цементов.

При приготовлении бетонных смесей гидрофобизирующие добавки вовлекают большое количество мельчайших пузырьков воздуха (на 3...5% больше, чем при использовании обычного портландцемента). В результате затвердевшие бетоны, приготовленные на гидрофобном цементе, характеризуются несколько меньшим капиллярным подсосом, пониженным водопоглощением, повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью.

Гидрофобный цемент рекомендуется применять в тех случаях, когда необходимы длительное хранение или перевозка цемента на дальние расстояния. Он может также с успехом заменить пластифицированный портландцемент.

2.8.4. Вяжущее низкой водопотребности

Вяжущее низкой водопотребности (ВНВ) получают совместным помолом портландцемента и суперпластификатора (С-3, 10-03, 30-03 и др.). Цемент измельчают до тонкости помола $4500...5500 \text{ см}^2/\text{г}$ в присутствии пластификатора, находящегося в порошкообразном состоянии. При этом зерна цемента покрываются тончайшими оболочками из суперпластификатора, как бы превращаясь в капсулы.

Вяжущее низкой водопотребности характеризуется следующими свойствами:

- высокой тонкостью помола, что создаёт повышенную реакционную способность;
- водопотребностью 15...18% (против 22...30% у обычного портландцемента);
- быстрым набором прочности в короткие сроки: через сутки предел прочности при сжатии составляет 25...30 МПа.

ВНВ является высокомарочным вяжущим. Его марки находятся в пределах 700...1000. Однако применение цементов таких высоких марок целесообразно лишь для получения высокопрочных бетонов. Для получения марок 500...600, применяемых в тяжелых бетонах, при помоле применяют минеральные добавки - тонкомолотый кварцевый песок, золу-унос и др. – в количестве 30...50% от массы цемента.

Контрольные вопросы

1. Какие виды поверхностно-активных химических добавок вы знаете и в каком количестве они вводятся в портландцемент? 2. Как может быть использован эффект от применения пластифицированного цемента при приготовлении бетонных смесей? 3. Сравните по свойствам гидрофобный и обычный портландцементы. 4. Какова основная цель изготовления гидрофобного портландцемента?

2.9. Другие виды портландцемента

Белый и цветные портландцементы используют для декоративной отделки и изготовления плит, имитирующих естественные камни. Клинкер белого цемента изготавливается из чистых известняков и белых каолиновых глин, почти не содержащих оксидов железа, марганца и хрома Fe_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 и др., которые придают обычному цементу зеленовато-серый цвет.

Важным показателем качества белого цемента является сте-

пень его белизны. В качестве эталона применяют молочное матовое стекло типа МС-14 с коэффициентом отражения не менее 95%. Степень белизны, определяемая коэффициентом отражения (в % абсолютной шкалы), должна быть для белого цемента 1-го сорта не ниже 80%, второго сорта – 75%, третьего сорта – 68%.

Цветные портландцементы (желтый, розовый, красный и др.) получают совместным помолом белого клинкера с соответствующими щелочестойкими минеральными пигментами (охрой, железным суриком и др.). Белый портландцемент выпускают марок 400 и 500, цветные - марок 300, 400 и 500.

Цементы для строительных растворов (кладочные цементы) чаще всего изготавливают совместным помолом клинкера и известняка, взятых примерно в равных количествах или при соотношениях до 30% клинкера и 70% известняка. При помоле могут вводиться другие минеральные и химические поверхностно-активные добавки. Так получают низкомарочные цементы (их активность в среднем в 2...3 раза меньше, чем у портландцемента), но при этом расход наиболее дорогой клинкерной части сравнительно невелик.

Марка кладочных цементов 200. Кладочные цементы применяют при изготовлении строительных растворов для кладки и штукатурки, а также используют в низкомарочных бетонах классов не выше В12,5 (марки 150).

Тампонажный портландцемент предназначен для цементирования нефтяных и газовых скважин. Он выпускается следующих видов:

- тампонажный;
- утяжеленный, обеспечивающий повышение плотности цементного камня;
- песчанистый, обладающий повышенной коррозионной и термостойкостью;
- солестойкий, отличающийся повышенной коррозионной стойкостью в соленосных пластах;
- низкогигроскопичный, характеризующийся повышенной сохранностью при длительном хранении, белитокремнеземистый.

В зависимости от условий эксплуатации нефтяных скважин

все эти виды подразделяют на цементы для холодных скважин, испытываемые при температуре $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, и для горячих скважин, испытываемые при $75\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Тампонажные цементы изготавливают измельчением клинкера, гипса и добавок, вид и содержание которых зависят от вида цемента. Основная прочностная характеристика тампонажного цемента – предел прочности при изгибе образцов-балочек размером $4\times 4\times 16$ см, изготовленных из цементного теста с В/Ц=0,5 и испытанных в возрасте 2 сут для холодных скважин и 1 или 2 сут для горячих скважин (в зависимости от вида цемента).

2.10. Глиноземистый и расширяющиеся цементы

2.10.1. Глиноземистый цемент

Глиноземистый цемент - это особый вид цемента, не относящийся к группе портландцементов

Глиноземистый цемент - быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество - продукт тонкого помола клинкера, содержащего преимущественно низкоосновные алюминаты кальция, обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси, состоящей из бокситов и известняка.

Сырьем для производства глиноземистого цемента являются в основном известняки CaCO_3 и породы, содержащие глинозём $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, например, бокситы. Бокситы представляют собой смесь какого-либо гидроксида алюминия с глинистым веществом, кварцем, окислами железа. Главной составной частью бокситов является глинозем Al_2O_3 . Содержание его может достигать 75%.

Соотношение бокситов и известняка в сырье подбирается таким образом, чтобы химический состав глиноземистого цемента был следующим:

Al_2O_3 - 30-50%, CaO - 35-45%, SiO_2 - 5-15%, Fe_2O_3 - 5-15%.

Существует два способа производства глиноземистого цемента

та. Первый из них основан на спекании сырьевой смеси, а второй - на ее плавлении.

По первому способу тонкоизмельченная и тщательно перемешанная смесь боксита и известняка обжигается до спекания при температуре 1150...1250°C во вращающихся, шахтных, кольцевых или туннельных печах. Полученный продукт обжига размалывается в тонкий порошок. При обжиге методом спекания требуются более чистые бокситы, содержащие небольшое количество кремнезема (до 8%) и оксида железа (до 10%). Это требование объясняется тем, что повышенное количество окислов железа дает близкие значения температуры спекания и температуры плавления (интервал между ними не более 30...50°C), и поэтому такая смесь не пригодна для применения метода спекания. Преимуществом этого метода является то, что он требует меньше топлива при обжиге; получается клинкер, который при помоле легче размалывается.

Второй способ основан на том, что глиноземистый цемент получается одновременно с выплавкой металлов. Его можно получать плавлением руды в вагранках, электрических и доменных печах, а также конверторах (в этих печах выплавляют металлы). Например, при доменной плавке шихта, состоящая из железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса, при плавлении разделяется на две части: в горне печи в верхней части образуется высокоглиноземистый шлак, а в нижней - чугун. Оба материала находятся в расплавленном состоянии и периодически выпускаются из домны. Температура шлака составляет 1600...1700°C, а чугуна - 1450...1550°C. Шлак охлаждают, и после дробления и помола он представляет собой глиноземистый цемент.

Минералогический состав глиноземистого цемента может существенно меняться в зависимости от химического состава сырья и способа производства. Основным составляющим глиноземистого цемента является однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA). Из других соединений наиболее важными являются: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, (C_5A_3) и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2). Содержатся также $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_2SA).

При твердении глиноземистого цемента основное соединение - однокальциевый алюминат - гидратируется по реакции



Свойства глиноземистого цемента. Начало схватывания должно наступать не ранее 30 мин, а конец - не позднее 12 ч от момента затворения водой.

Глиноземистый цемент - быстротвердеющее вяжущее (рис.13). Марка его определяется на 3-й день и составляет 400, 500 и 600. Предел прочности цемента при сжатии должен быть не менее величин, указанных в табл. 14. Обычно через 12...15 ч прочность глиноземистого цемента составляет 15...20 МПа; через 15...18 ч сооружение можно вводить в эксплуатацию.

Таблица 14

При твердении глиноземистого цемента в короткий промежуток времени выделяется большое количество тепла: за первые сутки

Марка цемента	Предел прочности при сжатии, МПа	
	через 1 сут	через 3 сут
400	25	40
500	28	50
600	55	60

70...80% всего тепла - примерно 100 кал/г, тогда как при твердении портландцемента такое количество тепла выделяется за 7 сут.

Глиноземистый цемент обладает высокой прочностью только в том случае, если он твердеет при умеренных температурах, не выше 25°C. Повышение температуры выше 25...30°C отрицательно сказывается на твердении и прочности глиноземистого цемента из-за перекристаллизации двухкальциевого гидроалюмината в трехкальциевый гидроалюминат. Лучше всего глиноземистый цемент твердеет при температуре 15...18°C во влажной среде. Тепловлажностная обработка, пропаривание и запаривание в автоклаве не применяются, так как при этом снижается прочность изделий.

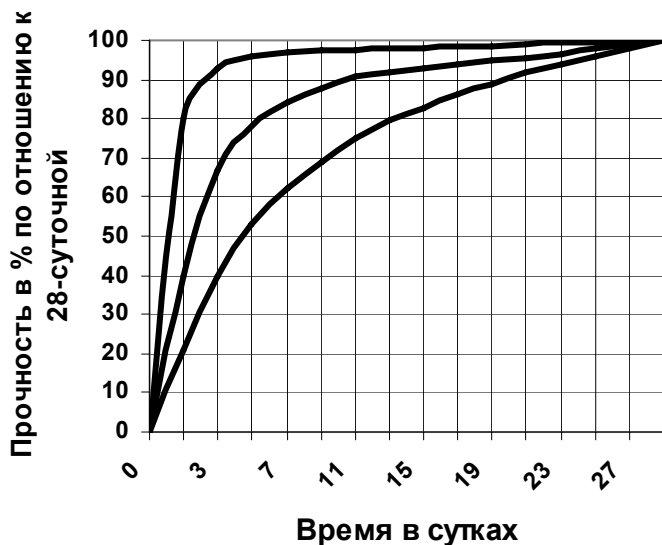


Рис. 13. Кривые роста прочности цемента:
 1 - глиноземистый цемент;
 2 - быстротвердеющий портландцемент;
 3 - обычный портландцемент

Глиноземистый цемент отличается большой стойкостью в сульфатных и других минерализованных водах, поскольку в его составе отсутствуют трехкальциевый алюминат и трехкальциевый силикат, дающие при твердении не стойкие в агрессивных условиях трехкальциевый гидроалюминат и гидроксид кальция.

Бетон на глиноземистом цементе более плотный и водонепроницаемый, чем на портландцементе. Это объясняется уплотняющим действием геля гидроксида алюминия, а также тем, что при твердении глиноземистый цемент связывает сравнительно большое количество воды, обеспечивая тем самым меньшую пористость, которая образуется в результате испарения свободной воды. Бетон на глиноземистом цементе морозостоек, так же как и на портландцементе.

На основе глиноземистого цемента можно получить жаростойкие бетоны, выдерживающие температуру 1300...1400°С.

Применение. Несмотря на высокое качество, глиноземистый цемент не нашел такого широкого применения, как портландцемент. Это объясняется тем, что его стоимость в несколько раз выше, а сырья для производства требуется значительно меньше. Глиноземистый цемент целесообразно применять в тех случаях, когда можно эффективно использовать его положительные свойства - быстрое твердение, высокую сульфатостойкость. Его используют при скоростном строительстве, аварийных работах, зимнем бето-

нировании, строительстве сооружений, подвергающихся действию минерализованных вод и сернистых газов (но не массивных!), а также попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, при тампонировании нефтяных и газовых скважин, для приготовления жаростойких бетонов и расширяющихся цементов различных видов.

Нельзя использовать глиноземистый цемент для конструкций, в которых температура бетона в результате тепловыделения или внешнего воздействия может подняться выше 25...30°C. Работа с глиноземистым цементом требует большего внимания, квалификации и опыта.

2.10.2. *Расширяющиеся и безусадочные цементы*

Получение расширяющихся или безусадочных цементов основано на принципе связывания во время гидратации большого количества воды и образования больших по объему новых соединений, уплотняющих цементный камень. Таким свойством обладает гидросульфат алюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, образующийся при взаимодействии высокоосновного алюмината кальция с двуводным гипсом, и гидроалюминаты кальция, образующиеся при твердении глиноземистого цемента. Поэтому расширяющиеся и безусадочные цементы в своем составе содержат глиноземистый цемент или тонкомолотый высокоглиноземистый клинкер, двуводный природный гипс и иногда и другие компоненты - портландцементный клинкер, доменный гранулированный шлак или другую активную минеральную добавку. Название расширяющегося цемента зависит от его состава (табл. 15):

- гипсоглиноземистый цемент,
- быстросхватывающийся расширяющийся портландцемент,
- водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ),
- напрягающий цемент.

Расширяющиеся цементы используют для заделки трещин в бетонных и железобетонных конструкциях, зачеканки стыков водопроводных труб, для создания гидроизоляционных покрытий на

железобетонных трубах. Напрягающий цемент обладает способностью расширяться при значительной прочности цементного камня и вследствие этого применяется не только как собственно расширяющийся, но также и для изготовления железобетонных конструкций, в которых арматура препятствует свободному расширению бетона и поэтому последний оказывается в напряженно-сжатом состоянии. В железобетоне, где действуют ограничения, вызванные сопротивлением стальной арматуры, расширение составляет 0,25...0,75%. Линейное расширение бетона в условиях свободного расширения достигает 4%.

Напрягающий цемент предназначен для изготовления специальных железобетонных изделий, арматура которых напряжена в нескольких направлениях, например, железобетонных напорных труб.

Таблица 15

Цемент	Состав		Линейное расширение	Прочность, МПа
	основные компоненты	специальные компоненты		
Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент	Глиноземистый цемент 70%, двуводный гипс 30%	-	1 сут - 0,15%; 28 сут - 0,3...1%	R _{3 сут} 40 50
Быстротвердеющий расширяющийся портландцемент	Портландцементный клинкер 69...75%, полуводный гипс 9...11%	Сульфоалюминатный продукт (C ₄ A H ₁₂) 16...20%		
Водонепроницаемый расширяющийся цемент	Цементный клинкер 60...65%, двуводный гипс 7...10%, активная минеральная добавка 20...25%	Высокоглиноземистые доменные шлаки 5...7%,	1 сут - 0,15%; 28 сут - 0,3-1%	R ₂₈ 40, 50, 60
Напрягающий цемент	Портландцемент 65...75%, двуводный гипс 10...16%	Глиноземистый цемент 13...20%	до 4 %	R ₂₈ 40, 50

Контрольные вопросы

1. Каков минералогический состав глиноземистого цемента и как он отличается от минералогического состава портландцемента? 2. Каковы специфические свойства глиноземистого цемента? 3. На каком принципе основано получение расширяющихся и безусадочных цементов? цементов?

2.11. Новые виды цементов

Алинитовый цемент - гидравлическое вяжущее, получаемое помолом алинитового клинкера с добавкой гипса. Основой минералогического состава является алинит - высокоосновный хлорсиликат кальция примерного состава $Ca_{11}(Si_{0,75}Al_{0,25})O_{18}Cl$, образующийся в процессе обжига до спекания сырьевой смеси, включающей в себя хлорид кальция. Реакции клинкерообразования протекают в солевом расплаве при 1100...1200°C, что позволяет повышать производительность печей на 20% и на такую же величину снижать расход топлива.

Сроки схватывания у алинитового цемента такие же, как и сроки схватывания портландцемента, марки - 300, 400 и 500, определяемые по пределу прочности при сжатии через 28 сут твердения. Нужно отметить, что широкого применения не нашел из-за опасности коррозии стальной арматуры в бетоне.

Бесалит – особо быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким помолом сульфоалюминатно-белитового клинкера и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В зависимости от прочности при сжатии бесалит разделяют на три марки: 300, 400 и 500, причем через 6 ч твердения в воздушно-влажных условиях эти цементы должны иметь прочность: 70, 100 и 150 кгс/см² соответственно. Начало схватывания бесалита должно наступать не ранее 5 мин, конец не позднее 2 ч с момента затворения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение минеральных вяжущих материалов – это лишь первый шаг в познании такой значительной области строительного материаловедения, индустрии строительных материалов как цементные бетоны, штукатурные и кладочные растворы, силикатные кир-

пич и бетон, асбестоцементные материалы, гипсовые бетоны, в которых минеральные вяжущие являются обязательной (и незаменимой) составной частью. Именно минеральные вяжущие в результате твердения придают вышеназванным строительным материалам и изделиям их главное свойство – прочность и обеспечивают их долговечность.

Следующим этапом при изучении строительных материалов (строительного материаловедения, дорожно-строительных материалов) должны стать разделы: «Цементные бетоны», «Строительные растворы», «Автоклавные силикатные материалы на основе известково-кремнеземистых цементов», «Асбестоцементные материалы и изделия», «Гипсовые и гипсобетонные изделия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Строительные материалы: Справочник / А.С.Болдырев, П.П.Золотов, А.Н.Люсов и др.; Под ред. С.Болдырева, П.П.Золотова. – М.: Стройиздат, 1989. - 567 с.
2. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства): Учеб. для вузов. - М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
3. Волков М.И. и др. Дорожно-строительные материалы: Учебник / М.И. Волков, И.М. Борщ, И.В. Королёв, – М.: Транспорт, 1965. - 520 с.
4. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы): Учеб. издание. –М.: АСВ, 2004. – 536 с.
5. Попов К.Н., Каддо М.Б. Строительные материалы и изделия: Учеб. - М.: Высш.шк., 2006. – 367 с.
6. Попов К.Н. и др. Оценка качества строительных материалов. Уч. пособие. – М.: Высш. шк., 2004. -287 с.
7. Шейкин А.Е. Строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1978.
8. Комар А.Г. Строительные материалы. – М.: Высш. шк., 1988.
9. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы: Учеб. пособие. –М.: Стройиздат, 1969. – 270 с.
10. Колбасов В.М. и др. Технология вяжущих материалов: Учебник

для техникумов / В.М.Колбасов, И.И.Леонов, Л.М.Сулименко, - М.:Стройиздат, 1987, - 432 с.

11. ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия.
12. ГОСТ 9179-77. Известь строительная. Технические условия.
13. ГОСТ 30515-97. Цементы. Общие технические условия.
14. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия.
15. ГОСТ 969-91. Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые. Технические условия.
16. ГОСТ 22266-94. Цементы сульфатостойкие. Технические условия.
17. ГОСТ 25328-82. Цемент для строительных растворов. Технические условия.
18. ГОСТ 965-89. Портландцементы белые. Технические условия.
19. ГОСТ 24640-91. Добавки для цементов. Классификация.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	5
<i>Общие свойства вяжущих</i>	7
1. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	10
1.1. Гипсовые вяжущие вещества	10
1.1.1. Процессы, происходящие при нагревании дву- водного гипса	10
1.1.2. Общие свойства гипсовых вяжущих и требования к ним	12
1.1.3. Строительный гипс	14
1.1.4. Высокопрочный гипс	17
1.1.5. Ангидритовое вяжущее	18
1.1.6. Высокообжиговый гипс	19
1.2. Воздушная известь	21
1.2.1. Получение воздушной извести	21
1.2.2. Свойства воздушной извести.....	24
1.2.3. Твердение воздушной извести	27

1.2.4. Автоклавное силикатное твердение извести.....	28
1.2.5. Молотая негашеная известь	29
1.2.6. Применение воздушной извести	30
1.3. Магнезиальные вяжущие вещества	31
1.3.1. Каустический магнезит	31
1.3.2. Каустический доломит	32
1.3.3. Применение магнезиальных вяжущих	33
1.4. Растворимое стекло и кислотоупорный кварцевый цемент	34
2. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	36
2.1. Общие сведения	36
2.2. Гидравлическая известь	37
2.3. Романцемент	40
2.4. Портландцемент	42
2.4.1. Общие сведения	42
2.4.2. Производство портландцемента	43
2.4.3. Химический и минералогический состав клинкера портландцемента	52
2.4.4. Свойства минералов портландцементного клинкера	54
2.4.5. Твердение портландцемента	56
2.4.6. Влияние температуры на твердеющий цемент	60
2.4.7. Коррозия цементного камня и борьба с ней	61
2.4.8. Технические характеристики портландцемента	66
2.5. Специальные виды портландцемента	72
2.5.1. Быстротвердеющий и особобыстротвердеющий портландцементы	72
2.5.2. Сульфатостойкий портландцемент	73
2.6. Портландцементы с активными минеральными добавками	75
2.6.1. Активные минеральные гидравлические добавки	75
2.6.2. Пуццолановый портландцемент	76
2.6.3. Доменные шлаки. Шлакопортландцемент	79
2.7. Цемент для бетона дорожных и аэродромных	

покрытий	83
2.8. Портландцементы с химическими поверхностно-активными добавками	84
2.8.1. Поверхностно-активные добавки	84
2.8.2. Пластифицированный портландцемент	84
2.8.3. Гидрофобный портландцемент	86
2.8.4. Вяжущее низкой водопотребности	87
2.9. Другие виды портландцемента	88
2.10. Глиноземистый и расширяющиеся цементы ...	90
2.10.1. Глиноземистый цемент,.....	90
2.10.2. Расширяющиеся цементы	94
2.11. Новые виды цементов	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
ЛИТЕРАТУРА	97

Тамара Николаевна Акимова

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

Редактор Н.П.Лапина

Технический редактор Е.К.Евстратова

Тем. план 2006 г., п.50

Подписано в печать

Формат 60x84/16

Печать офсетная

Усл. печ. л. 6,2

Уч.-изд. л. 4,95

Тираж 400 экз.

Заказ

Цена 37 руб_

Ротапринт МАДИ (ГТУ). 125319, Москва, Ленинградский просп., 64