

Лекция 6. Неорганические (минеральные) вяжущие вещества.

План лекции:

1. Общие сведения.
2. Гипс.
3. Известь.
4. Цемент.

1. Общие сведения.

Минеральными вяжущими веществами называют неорганические порошкообразные материалы, способные при смешивании с водой образовывать пластичное тесто, которое под влиянием физико-химических процессов, постоянно затвердевая, приобретает камневидное состояние

Строительные неорганические вяжущие вещества в зависимости от состава, основных свойств и области применения делят на воздушные, гидравлические, автоклавного твердения и кислотостойкие.

Воздушные вяжущие вещества характеризуются тем, что, будучи смешанными с водой, они способны твердеть, т. е. переходить из жидкого и тестообразного в камневидное состояние, долго сохранять свою прочность только на воздухе. Такими веществами являются гипсовые и магнезиальные вяжущие, а также воздушная известь

Гидравлические вяжущие вещества после затворения их водой и предварительного твердения на воздухе продолжают наращивать свою прочность в воде. В эту группу входят портландцемент и его разновидности, пуццолановые и шлаковые вяжущие, глиноземистый и расширяющиеся цементы, гидравлическая известь и романцемент. Эти вяжущие используют как в надземных, так и в подземных и подводных частях зданий и сооружений.

Вещества автоклавного твердения эффективно твердеют только под давлением насыщенного пара 0,8–1,6 МПа и более при температуре >470– 200 °С и выше. В эту группу вяжущих веществ входят известково-кремнеземистые, состоящие из извести и кварцевого песка и других кремнеземистых материалов и др.

Кислотостойкие вяжущие вещества после затворения их водным раствором силиката натрия (жидкого стекла) затвердевают на воздухе, после чего длительно сохраняют прочность при воздействии некоторых кислот. Это особая разновидность воздушных вяжущих веществ, основным представителем которых является кварцевый цемент, применяемый для изготовления кислотостойких бетонов, растворов, замазок. Эти материалы теряют прочность в воде, а в среде едкой щелочи разрушаются.

2. Гипс.

Строительный гипс получают термической обработкой природного гипса по реакции $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$. Эта реакция протекает сравнительно быстро при температуре 140... 190°С,

Гипсовые вяжущие вещества представляют собой порошок белого цвета, средняя плотность его в рыхлом состоянии колеблется в пределах 800 – 1100 кг/м³, а в уплотненном – 1250 – 1450 кг/м³, истинная плотность 2,6 – 2,75 г/см³.

Марки гипсовых вяжущих в зависимости от прочности на сжатие варьируются в диапазоне от Г2 до Г 25.

Высокопрочным называют гипс полученный при термической обработке двуводного гипса, насыщенного паром под давлением не более 0,13 МПа, что соответствует температуре пара 124°С с последующей сушкой.

Марку высокопрочного гипса определяют на образцах из гипсового теста нормальной густоты, испытанных в возрасте 7 сут в сухом состоянии. По пределу

прочности при сжатии высокопрочный гипс имеет марки: 200, 250, 300, 350, 400, 450 и 500

Ангидритовое вяжущее получают обжигом природного двухводного гипса при температуре 500–700 °С с последующим измельчением с добавками – катализаторами твердения (известью, смесью сульфата натрия с медным или железным купоросом, обожженным доломитом, основным доменным гранулированным шлаком и др.).

Ангидритовый цемент – это медленно схватывающее вяжущее вещество с началом схватывания не ранее 30 мин, концом – не позднее 24 ч. Марки ангидритового цемента по прочности при сжатии М50, 100, 150 и 200. Применяют ангидритовые цементы для приготовления кладочных и отделочных растворов, бетонов, производства теплоизоляционных материалов, искусственного мрамора и других декоративных изделий.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) является разновидностью ангидритовых цементов. Его получают обжигом природного гипса или ангидрита при температуре 800...1000 °С с последующим тонким измельчением. При этом происходит не только полное обезвоживание, но и частичная диссоциация (разложение) ангидрита с образованием СаО (в количестве 3...5%) по реакции $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_3$. При затворении водой СаО действует как катализатор по схеме твердения ангидритового цемента, рассмотренной выше. Высокообжиговый гипс медленно схватывается и твердеет, но водостойкость и прочность при сжатии (10...20 МПа) позволяют успешно использовать его при устройстве мозаичных полов, изготовлении искусственного мрамора и др. Изделия из высокообжигового гипса мало-, тепло- и звукопроводны, они обладают по сравнению с изделиями из гипсового вяжущего более высокой морозостойкостью, повышенной водостойкостью и меньшей склонностью к пластическим деформациям.

Применение гипсовых вяжущих. Гипсовые вяжущие применяют для производства перегородочных плит и панелей, гипсокартонных листов, вентиляционных коробов и других изделий и деталей, используемых в конструкциях зданий и сооружений при относительной влажности воздуха не более 60%. С их применением изготавливают гипсовые и известково-гипсовые штукатурные растворы, декоративные теплоизоляционные и отделочные материалы, а также различные архитектурные детали методом отливки.

3. Известь.

Строительную известь получают путем обжига (до удаления углекислоты) кальциево-магниевого горных пород – мела, известняка, доломитизированных и мергелистых известняков, доломитов.

В зависимости от характера и последующей обработки обожженного продукта воздушная известь делится на негашеную (комовую и молотую) и гидратную (пушонку и тесто). Негашеная известь, иногда называемая кипелкой, состоит из СаО, а гидратная – из Са(ОН)₂, причем известковое тесто наряду с Са(ОН)₂ содержит значительный избыток несвязанной воды, придающей ему пластичность.

В зависимости от пластичности получаемого продукта, связанной с содержанием примесей, различают жирную и тощую извести. Жирная известь быстро гасится, выделяя при этом много теплоты, и дает после гашения пластичное, жирное на ощупь тесто. Тощая известь гасится медленно и дает менее пластичное тесто, в нем прощупываются мелкие зерна. Чем больше глинистых и песчаных примесей содержит известняк, тем более тощей получается изготовленная из него известь.

По скорости гашения различают быстрогасящуюся (скорость гашения не более 8 мин), среднегасящуюся (не более 25 мин) и медленногасящуюся (не менее 25 мин).

Гидравлическая известь – продукт умеренного обжига при температуре 900 – 1100°С мергелистых известняков, содержащих 6 – 20% глинистых примесей. При обжиге мергелистых

известняков после разложения углекислого кальция часть образующейся CaO соединяется в твердом состоянии с оксидами SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃, содержащимися в минералах глины, образуя силикаты 2CaO·SiO₂, алюминаты CaO·Al₂O₃ и ферриты кальция 2CaO·Fe₂O₃, обладающие способностью твердеть не только на воздухе, но и в воде.

Гидравлическая известь, затворенная водой, после предварительного твердения на воздухе продолжает твердеть и в воде, при этом физико-химические процессы воздушного твердения сочетаются с гидравлическими. Гидрооксид кальция при испарении влаги постепенно кристаллизуется, под действием углекислого газа подвергается карбонизации.

4. Цемент

Портландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе. Его получают тонким помолом клинкера с соответствующими добавками.

Клинкер – спекшаяся сырьевая смесь известняка глины в виде зерен размером до 40 мм. От его качества зависят важнейшие свойства цемента: прочность, скорость ее нарастания при твердении, долговечность, стойкость в различных эксплуатационных условиях. Для регулирования сроков схватывания при помолу к клинкеру добавляют 1,5...3,5% гипса от массы цемента в пересчете на ангидрид серной кислоты SO₃. Портландцемент выпускают без добавок или с активными минеральными добавками в количестве до 1,5% от массы цемента.

Технология получения портландцемента в основном сводится к следующим операциям: изготовлению сырьевой смеси надлежащего состава, ее обжига до спекания и помола. Максимальная температура обжига 1450°C.

Для получения доброкачественного портландцемента содержание важнейших оксидов в клинкере должно быть в следующих пределах: 62...68% CaO; 18...26% SiO₂; 4...9% Al₂O₃; 0,3...6% Fe₂O₃.

Минеральный состав портландцемента представлен в таблице 1

Таблица 1.

Минерал	Формула	Количество, %
Трехкальциевый силикат (алит)	3CaO·SiO ₂ (C ₃ S)	42...65
Двухкальциевый силикат (белит)	2CaO·SiO ₂ (C ₂ S)	12...35
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	4...14
Четырехкальциевый алюмоферрит	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	10...18

Клинкер размалывают в тонкий порошок в мельницах, при этом для регулирования сроков схватывания цемента добавляют небольшое количество двуводного гипса.

С увеличением тонкости помола активность цемента возрастает. Цементы должны иметь тонкость помола, характеризуемую остатком на сите № 008 не более 15%. Обычно она равна 8...12%.

Тонкость помола цемента характеризуется также величиной удельной поверхности (см²/г) – суммарной поверхностью зерен в 1 г цемента. Удельная поверхность цементов составляет 2500...3000 см²/г. В ряде случаев с целью повышения активности цемента и для получения быстротвердеющего цемента тонкость помола повышают. Условно считают, что прирост удельной поверхности цемента на каждые 1000 см²/г повышает его активность на 20...65%.

К основным свойствам портландцемента относят: истинную и среднюю плотность, тонкость помола, в од о потреби осьть, сроки схватывания, равномерность изменения объема, активность и др.

Истинная плотность портландцемента зависит от минералогического состава клинкера, вида и количества введенной при помоле добавки. Она составляет 3,0...3,2 г/см³.

Насыпная плотность порошка портландцемента в рыхлом состоянии 900...1300 кг/м³, и уплотненном – 1600...1700 кг/м³. Эта величина зависит, главным образом, от тонкости помола портландцемента: чем выше тонкость помола, тем меньше насыпная плотность.

Под **водопотребностью** цемента понимают то количество воды (в %), которое необходимо ввести в него для получения теста с так называемой нормальной густотой, т.е. заданной стандартной пластичностью. Нормальной густотой цементного теста считается его консистенция, при которой пестик прибора Вика, погружаясь, не доходит до дна (стекла) кольца на 5...7 мм. Водопотребность портландцемента обычно колеблется в пределах 22...26% и зависит от минералогического состава и тонкости помола.

Сроки схватывания цементного теста нормальной густоты определяют на приборе Вика по глубине проникания иглы. Начало схватывания должно наступить не ранее чем через 45 мин, а конец схватывания – не позднее 10 ч от начала затворения. У портландцемента обычно начало схватывания наступает через 1...2 часа, а конец – через 4...6 ч.

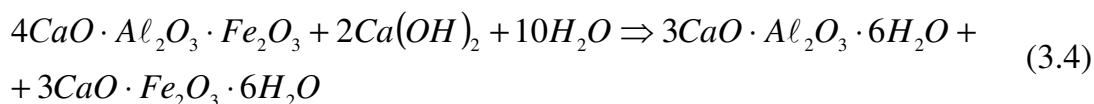
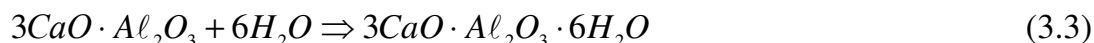
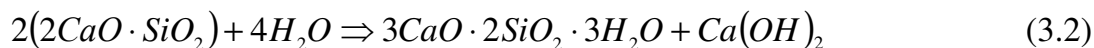
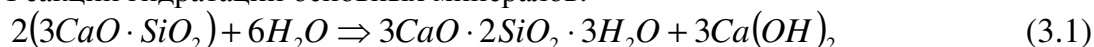
Равномерность изменения объема характерна для цементного камня в процессе твердения, включая его усадку и набухание. Равномерность изменения объема цемента устанавливают на образцах-лепешках, изготовленных из цементного теста нормальной густоты, при кипячении их в воде в течение 3 ч. Цемент считают доброкачественным, если на лицевой стороне лепешек, подвергнутых испытаниям, нет радиальных, доходящих до краев трещин или сетки мелких трещин, видимых в лупу или невооруженным глазом, а также каких-либо искривлений.

Прочность портландцемента характеризуется его маркой. Марку цемента устанавливают по пределу прочности при изгибе образцов призм размером 40x40x160 мм и при сжатии их половинок, изготовленных из цементно-песчаного раствора состава 1 : 3 (по массе) на полифракционном песке при водоцементном отношении В/Ц=0,5 после 28 суток нормального твердения.

Твердение портландцемента.

При смешивании с водой частицы портландцемента начинают растворяться, причем одновременно может происходить гидролиз (разложение водой) и гидратация (присоединение воды) продуктов растворения с образованием гидратных соединений.

Реакции гидратации основных минералов:



Клинкерные минералы обладают большим запасом внутренней энергии, которая проявляется при взаимодействии их с водой. Процесс гидратации портландцемента является экзотермическим и сопровождается выделением теплоты, может привести к значительному повышению температуры бетона (на 20...40°C) при его твердении.

Наибольшее повышение температуры наблюдается в первые сутки твердения. В дальнейшем «наружные поверхности бетона остывают быстрее внутренних, в результате возникает Тепловое напряжение по поперечному сечению бетона, способное вызвать

появление в нем трещин, что впоследствии может привести к снижению водонепроницаемости и морозостойкости, а также к ухудшению коррозионной устойчивости бетона и железобетонных конструкций.

При возведении крупных монолитных железобетонных сооружений не допускается возникновения повышенных перепадов температур по глубине конструкции. Для сооружения подобных объектов применяют специальный «низкотермичный» цемент, изготавливаемый из клинкера с пониженным содержанием минералов C_3S и C_3A , обладающих повышенной гидратационной активностью и высоким тепловыделением в начальные сроки твердения. Для снижения тепловыделения портландцемента на обычном клинкере в него добавляют активные и инертные добавки.

Виды портландцемента.

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) – портландцемент с минеральными добавками, отличается от обычного более интенсивным нарастанием прочности в начальный период твердения. Это достигается путем более тонкого помола цемента (до удельной поверхности $3500...4000\text{см}^2/\text{г}$), а также повышенным содержанием трех кальциевого алюмината (60...65%). БТЦ выпускают М400 и 500 и применяют в производстве железобетонных конструкций, а также при зимних бетонных работах. Ввиду повышенного тепловыделения его не используют в массивных конструкциях.

Пластифицированный портландцемент получают, добавляя к клинкеру при помоле гидрофильные поверхностно-активные вещества в количестве 0,15...0,25 %. Такой цемент повышает пластичность бетонных и растворных смесей по сравнению с обычным портландцементом при одинаковом расходе воды. Это позволяет уменьшить расход портландцемента, повысить прочность и морозостойкость бетонов и растворов.

Гидрофобный портландцемент получают, добавляя к клинкеру при помоле гидрофобные поверхностно-активные вещества ПАВ (0,05...0,5 % от массы цемента), образующие на зернах цемента водоотталкивающие пленки. В качестве таких добавок используют главным образом отходы переработки нефти (мылонафт, асидол).

Гидрофобный портландцемент благодаря наличию защитных пленок при хранении и транспортировании даже во влажных условиях не намокает, не комкуется и почти не теряет своей активности.

При перемешивании гидрофобного цемента с водой и заполнителями ПАВ сдвигается с цементных зерен и переходит в состав бетона или раствора. Поэтому бетонные и растворные смеси на гидрофобном цементе отличаются повышенной пластичностью, а после затвердевания – повышенной морозостойкостью и водонепроницаемостью.

Применяется гидрофобный цемент в тех случаях, когда трудно обеспечить необходимые условия хранения обычного цемента.

Сульфатостойкий портландцемент изготавливают из клинкера с пониженным содержанием трехкальциевого силиката C_3S (не более 50 %) и трехкальциевого алюмината C_3A (не более 5 %). При таком составе цемента уменьшается возможность образования в цементном камне гидросульфоалюмината кальция («цементной бациллы») и тем самым повышается стойкость бетона к сульфатной коррозии. Кроме того, сульфатостойкий цемент характеризуется пониженным тепловыделением при твердении. Сульфатостойкий цемент выпускают марок 300, 400, 500.

Белый портландцемент получают из белых каолиновых глин и чистых известняков или мела с минимальным содержанием окислов железа, марганца и хрома. В таком цементе практически нет алюмоферрита кальция C_4AF , имеющего серо-зеленый цвет. На основе белого цемента и щелочестойких пигментов (сурика, ультрамарина и др.) получают цветные цементы. Марки таких: цементов 300, 400 и 500. Применяют белый и цветные цементы для отделочных работ.

Шлакопортландцемент получают путем совместного помола доменного гранулированного шлака (21...80 %), портландцементного клинкера (79...20 %) и гипса (не более 5 %).

Доменный шлак – отход производства чугуна (на 1 т чугуна приходится около 0,6 т шлака), поэтому шлакопортландцемент экономически выгоднее, чем портландцемент. Выпуск шлакопортландцемента в России составляет около 1/3 от общего выпуска цемента. Химический состав доменного гранулированного шлака близок к составу клинкера. К самостоятельному твердению шлак не способен, но в присутствии портландцемента и гипса он проявляет вяжущие свойства.

Шлакопортландцемент выпускают трех марок: 300, 400 и 500. По коррозионной стойкости и водостойкости он превосходит обычный портландцемент, но твердеет несколько медленнее и при этом выделяет меньше теплоты. Недостаток шлакопортландцемента – пониженная по сравнению с обычным портландцементом морозостойкость.

Пуццолановый портландцемент получают либо путем совместного помола портландцементного клинкера (79...60 %), активной минеральной добавки (21...40 %) и небольшого количества гипса, либо тщательным смешиванием этих же компонентов, но предварительно каждый из них измельчают.

К активным минеральным добавкам относятся: вулканические туфы, пеплы и пемзы, диатомит, трепел, опока, золы ТЭС и другие вещества. Активные добавки связывают выделяющийся при твердении цемента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нерастворимые гидросиликаты, благодаря чему повышаются водостойкость и коррозионная стойкость цементного камня. Пуццолановые цементы отличаются низким тепловыделением при твердении и пониженной скоростью твердения. Морозо- и воздухоустойчивость пуццолановых цементов ниже, чем портландцемента. Пуццолановый портландцемент выпускают марок: 300 и 400.

Пуццолановый портландцемент применяют для гидротехнического строительства, а также для подземных и подводных сооружений.

Пуццолановый портландцемент еще в большей степени, чем шлакопортландцемент, требует увлажнения во время твердения.

Цементы для строительных растворов (кладочные цементы) – это как бы разбавленный портландцемент. Содержание клинкера в таких цементах 20...30 %, а остальная часть цемента состоит из молотых активных и инертных (известняк, песок) добавок. Марка кладочных цементов 200. Такие цементы применяют для кладочных и штукатурных растворов и неармированных бетонов классов В 12,5 и ниже. Использование кладочных цементов дает экономию цементного клинкера – наиболее дорогой части цементов.

Глиноземистый цемент – быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, состоящее преимущественно из моноалюмината кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Свое название этот цемент получил от технического названия оксида алюминия Al_2O_3 – «глинозем».

Получение. Сырьем для глиноземистого цемента служат, как уже было сказано, бокситы и чистые известняки. Бокситы – горная порода, состоящая из гидратов глинозема ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и примесей (в основном Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO и др.). Бокситы широко используются в различных отраслях промышленности: для получения алюминия, абразивов, огнеупоров, адсорбентов и т.п., а месторождений с высоким содержанием Al_2O_3 очень немного.

Производство глиноземистого цемента более энергоемко, чем производство портландцемента. Клинкер глиноземистого цемента получают либо плавлением в электрических или доменных печах (при 1500...1600° С), либо спеканием (при 1200...1300° С). Размол клинкера затруднен из-за его высокой твердости. В целом из-за того, что производство глиноземистого цемента очень энергоемко, а сырье (бокситы) – дефицитно, его стоимость в несколько раз выше, чем стоимость портландцемента.

Состав. Химический состав глиноземистого цемента, получаемого разными методами, находится в следующих пределах: CaO – 35...45 %; Al_2O_3 – 30...50 %; Fe_2O_3 – 0...15 %; SiO_2 – 5...15 %, В минеральном составе клинкера глиноземистых цементов преобладает однокальциевый алюминат $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (СА), определяющий основные свойства этого вяжущего. Кроме того, в нем присутствуют алюминаты – CA_2 , C_{12}A_7 ; двухкальциевый силикат C_2S , отличающийся, как известно, медленным твердением, и в качестве неизбежной балластной примеси – геленит – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Свойства. У глиноземистого цемента удивительное сочетание свойств.

Сроки схватывания почти такие же, как у портландцемента: начало – не ранее 30 мин, конец – не позднее 12 ч (реально 4...5 ч).

После окончания схватывания прочность нарастает очень быстро (лавинообразно). Уже через сутки глиноземистый цемент набирает до 90 % от марочной прочности, которая у него определяется в 3-суточном возрасте. Марки у глиноземистого цемента такие же, как у портландцемента: 400; 500 и 600.

Расширяющиеся цементы даже при твердении на воздухе имеют небольшое увеличение в объеме при твердении. Безусадочные цементы – это расширяющиеся цементы, у которых расширение только компенсирует усадку. Поэтому такие цементы как бы сами уплотняют себя, делая бетон водонепроницаемым. А в случае, если расширяющиеся цементы используются в железобетонных конструкциях, эффект расширения вяжущего может вызывать натяжение арматуры и сжатие самого бетона, что дополнительно защитит бетон от образования трещин. Такие цементы называют напрягающими.

На основе портландцемента получают:

расширяющийся портландцемент (РПЦ), получаемый совместным помолом клинкера портландцемента (60...65 %), высокоглиноземистых доменных шлаков (5...7 %), двуводного гипса (7...10%) и активных минеральных добавок. Сроки схватывания и прочностные характеристики соответствуют портландцементу (марки 400,500 и 600). Линейное расширение на воздухе через 28 сут – не менее 0,1 %;

напрягающий цемент (НЦ), разработанный В.В. Михайловым, получают совместным помолом клинкера портландцемента (65...75 %), двуводного гипса (6...10%) и высокоглиноземистого компонента (13...20 %). Сроки схватывания: начало – не ранее 30 мин, конец – не позднее 4 ч. Прочность через 1 сут – не менее 15 МПа; через 28 сут – не менее 50 МПа.

На основе алюминатных вяжущих производят:

водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ), получаемый совместным помолом глиноземистого цемента (70%), гипса (20%) и высокоосновного гидроалюмината кальция (10%). РЦ – быстросхватывающееся (минуты) и быстротвердеющее вяжущее ($R_{сж}$ через 6 ч – не менее 7,5 МПа; через 3 сут – не ниже 30 МПа). Расширение на воздухе через 1 сут – не менее 0,05 %, через 28 сут – не менее 0,02 %.

гипсоглиноземистый цемент (разработан И.В. Кравченко) получают совместным помолом высокоглиноземистых шлаков (70 %) и двуводного гипса (30 %). Этот цемент схватывается в течение 2...4 ч и быстро твердеет; $R_{сж}$ через 3 сут – 40...50 МПа. Расширение через 28 сут при твердении на воздухе – не менее 0,1 %.

Вяжущее низкой водопотребности (ВНВ) – вяжущее на основе портландцементного клинкера, обладающее минимальной водопотребностью среди существующих в настоящее время минеральных вяжущих. Нормальная густота ВПВ составляет 16%, тогда как обычного портландцемента 24...30%

ВНВ получают путем совместного помола (механохимической активации) клинкера портландцемента и суперпластификатора С-3

ВНВ получают трех видов: ВНВ-100 – без минеральной добавки; ВПВ-50 – совместным помолом компонентов следующего состава: 50% портландцемента М400.

50% активной минеральной добавки, С-3; ВНВ-30 – 30% портландцемента М400, 70% активной минеральной добавки С-3

В качестве активной минеральной добавки используют гранулированные шлаки, золу-унос, диатомиты, туфы, пемзы, трасы, песок.