

**И.Н. Кузнецова, М.А. Ращупкина,
А.Ф. Косач, Н.А. Гутарева**

**ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ
ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА**

Омск • 2012

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Сибирская государственная автомобильно-дорожная
академия (СибАДИ)»

И.Н. Кузнецова, М.А. Ращупкина,
А.Ф. Косач, Н.А. Гутарева

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

Омск
СибАДИ
2012

УДК 691.51
ББК 35.41
Г 46

Рецензенты:

д-р.техн.наук., проф. В.З. Ковалёв
(и.о. проректора по научной и международной деятельности Югорского
государственного университета)
И.Н. Любчик
(генеральный директор ОАО ТПИ «Омскгражданпроект»)

Работа одобрена редакционно-издательским советом академии в качестве учебного пособия.

Г 46 Гидравлические вяжущие вещества: учебное пособие / И.Н. Кузнецова, М.А. Ращупкина, А.Ф. Косач, Н.А. Гутарева – Омск: СибАДИ, 2012. – 74 с.

Рассмотрены свойства и основные технологии гидравлических вяжущих веществ, применяемых для изготовления бетонных изделий. Изложены физико-химические основы процессов твердения гидравлических вяжущих веществ. Изложена теория структуры цементного камня. Даны теоретические положения, методика и практические рекомендации по исследованию цемента и цементного камня в соответствии с современными нормативными документами.

Учебное пособие предназначено для студентов специальностей «Промышленное и гражданское строительство», «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», «Городское хозяйство и строительство».

Табл. 12. Ил. 11. Библиогр.: 29 назв.

© ФГБОУ ВПО «СибАДИ», 2012

Введение

В процессе формирования структуры бетона и ее последующего упрочнения изменяются не только прочность бетона, но и пористость, тепловыделение, электропроводность, объем бетона. Эти изменения более значительны на первоначальном этапе формирования структуры и особенно в период превращения псевдожидкой структуры бетонной смеси в твердую структуру бетона, постепенно с возрастом бетона они затухают. Изменения свойств бетона определяются главным образом гидратацией цемента. Практическая ценность вяжущих веществ определяется прежде всего тем, что в результате химических и физико-химических превращений они способны создавать прочный камень.

Основой современного строительства являются неорганические вяжущие вещества, которые используют для изготовления различных изделий из бетона и в виде растворов.

В зависимости от состава, основных свойств вяжущие объединяют в группы.

Первую группу составляют воздушные вяжущие вещества, которые способны затвердевать и длительное время сохранять свою прочность только на воздухе:

- гипсовые вяжущие – это вяжущие, состоящее в основном из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \cdot \text{P}_2\text{O}$ или ангидрита CaSO_4 ;

- известковые вяжущие – продукты умеренного обжига кальциево-магниевого карбонатных горных пород: мела, известняка, доломитизированного известняка, доломита с содержанием глины не более 6%;

- магнезиальные вяжущие – каустический магнезит и каустический доломит – тонкие порошки, главной составляющей частью которых является оксид магния MgO .

Вторую группу составляют гидравлические вяжущие вещества, способные после замешивания с водой и начального затвердевания («схватывания») на воздухе окончательно затвердевать на воздухе (лучше всего) и в воде и длительное время сохранять или повышать прочность не только на воздухе, но и в воде.

Гидравлические вяжущие применяют в производстве разнообразных изделий и конструкций, а также при возведении зданий и сооружений, предназначенных к эксплуатации в воздушной и водной средах.

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:

$$m = \frac{\%}{\%SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}.$$

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 $m=1,7\dots9$. Прочностные характеристики гидравлических вяжущих (при одинаковой тонкости помола и прочих равных условиях) определяются минералогическим составом вяжущего, который зависит от гидравлического модуля и условий обжига.

Гидравлические вяжущие вещества по химическому составу содержат четыре основных оксида SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO.

Гидравлические вяжущие делятся на три основных вида:

1 – силикатные цементы, состоящие преимущественно из силикатов кальция (портландцемент и его разновидности);

2 – алюминатные цементы, вяжущей основой являются алюминаты кальция (глиноземистый цемент и его разновидности);

3 – гидравлическая известь, сырьем служат мергелистый известняк с содержанием глины в пределах 6...20% и $CaCO_3$; романцемент, сырьем служат известковые или магнезиальные мергели, содержащие в своем составе более 20% глины.

Третью группу составляют вяжущие вещества, способные при автоклавной обработке в среде насыщенного водяного пара при температуре 175...200 °С затвердевать с образованием прочного камня (известково-кремнеземистые, известково-золевые, известково-шлаковые вяжущие, нефелиновый цемент и др.).

Четвертую группу составляет кислотоупорный кварцевый цемент, получаемый на основе натриевого или калиевого жидкого стекла.

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ

Гидравлическая известь – продукт, получаемый обжигом при 900...1100 °С не до спекания мергелистых известняков с содержанием 6...25% глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей. При обжиге мергелистых известняков происходят два различных процесса: диссоциация карбонатной части камня до получения воздушной извести CaO, диссоциация глинистого вещества – кристаллогидратов типа $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$ и образование новых минералов – комплексных соединений, а именно $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$ из CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , при этом процессе остаются несвязанными часть CaO, MgO и SiO.

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 ($2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$).

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 гидравлического. 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. 1.

Таблица 1

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

Истинная плотность 2,6...3 г/см³, насыпная плотность в рыхлом состоянии 700...800 кг/м³, в уплотненном – 1000...1100 кг/м³. Гидравлическая известь после предварительного твердения на воздухе твердеет в воде и во влажной среде.

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 из-

весть проверяется на равномерность изменения 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-песчаные, известково-золистые, водостойких строительных растворов. Гидравлическую известь выпускают в настоящее время в небольших количествах.

РОМАНЦЕМЕНТ

Романцемент – продукт тонкого помола обожженных не до спекания (в пределах 800...1100 °С) известняковых или магнезиальных мергелей, содержащих в своем составе более 20% глины. Романцемент лучшего качества получают из мергелей, не содержащих значительного 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 °С. При магнезиальных мергелях обжиг ведется при 900 °С. 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 .

При обжиге происходят самостоятельные процессы: диссоциация карбонатной части породы, диссоциация кристаллогидратов типа каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ или других глинистых веществ общего вида – $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ и образование новых минералов из этих продуктов обжига.

Вяжущее имеет способность к гидравлическому твердению, так как в романцементе оксиды кальция почти полностью связываются в силикаты, алюмосиликаты, алюминаты, ферриты и алюмоферриты кальция. 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 нача-ла затворения. Романцемент проверяется на равномерность изменения объема: лепешки, приготовленные из теста, после предварительного выдерживания в воздушно-влажных условиях и последующего кипя-чения 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.

Истинная плотность романце-мента $2,6 \dots 3 \text{ г/см}^3$. Плотность в рыхлом состоянии $800 \dots 1000 \text{ кг/м}^3$, в уплотненном – $1000 \dots 1300 \text{ кг/м}^3$. Романцемент выпускают в небольшом количестве. Его можно приме-нять в растворах для каменной кладки в надземных и подземных со-оружениях, а также для изготовления бетонов низких классов. При изучении минеральных вяжущих материалов гидравлическая известь и романцемент представляют интерес в теоретическом плане как вя-жущие, предшествовавшие появлению портландце-мента.

ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ

Глиноземистый цемент – продукт тонкого измельчения клинке-ра, содержащего преимущественно низкоосновные алюминаты каль-ция. Процесс обжига проводится до двух состояний: до спекания или до плавления при $1400 \dots 1650 \text{ }^\circ\text{C}$. Силикаты кальция в цементе на-блюдаются в небольшом количестве двухкальциевого силиката (бе-лит). Для производства глиноземистого цемента используют чистые

известняки и бокситы, в которых содержание кремнезема ограничено 7...8%.

Сырьем для производства глиноземистого цемента являются в основном известняки CaCO_3 и породы, содержащие глинозем $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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:

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 30...50\%$; $\text{CaO} - 35...45\%$; $\text{SiO}_2 - 5...15\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5...15\%$.

Существует два способа производства глиноземистого цемента. Первый из них основан на спекании сырьевой смеси, второй – на ее плавлении.

По *первому способу* тонкоизмельченная и тщательно перемешанная смесь боксита и известняка обжигается до спекания при температуре 1150...1250 °С 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 °С), 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 – чугуна. Оба материала находятся в расплавленном состоянии и периодически выпускаются из домны. Температура шлака составляет 1600...1700 °С, а чугуна – 1450...1550 °С.

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), а 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 глинозёмистого цемента

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

Глиноземистый цемент – быстротвердеющее вяжущее (рис. 1). Марка его определяется на третий день и составляет 400, 500 и 600. Предел прочности цемента при сжатии должен быть не менее величин, указанных в табл. 2. Обычно через 12...15 ч прочность глиноземистого цемента составляет 15...20 МПа, через 15...18 ч сооружение можно вводить в эксплуатацию.

Таблица 2

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

При твердении глиноземистого цемента в короткий промежуток времени выделяется большое количество тепла: за первые сутки – 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 °С. Повышение температуры выше 25...30 °С отрицательно сказывается на твердении и прочности глиноземистого цемента из-за пере-

кристаллизации двухкальцевого гидроалюмината в трехкальцевый гидроалюминат. Лучше всего глиноземистый цемент твердеет при температуре 15...18 °С во влажной среде. Тепловлажностная обработка, пропаривание и запаривание в автоклаве не применяются, так как при этом снижается прочность изделий.

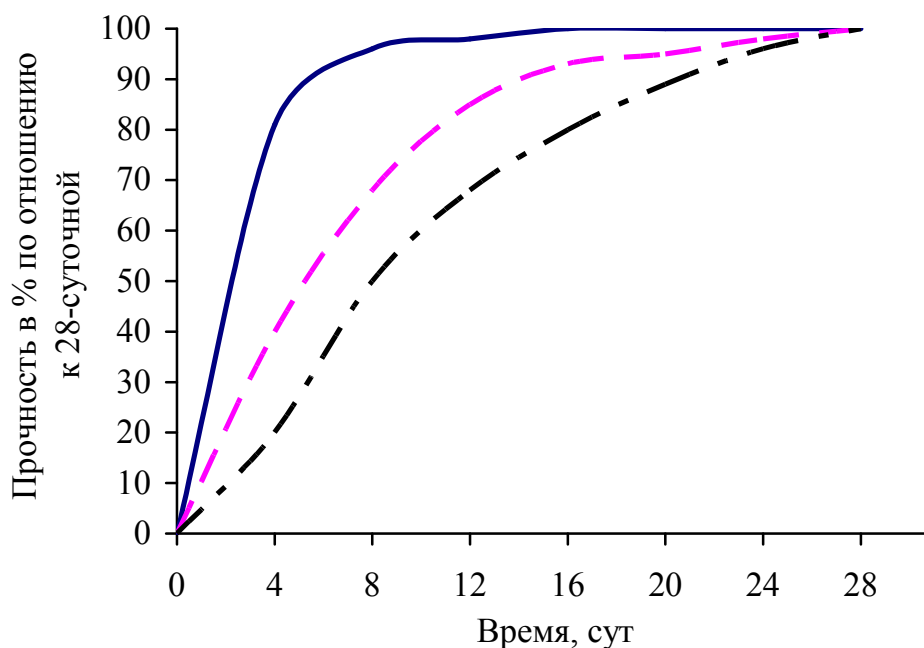


Рис. 1. Кривые роста прочности цемента:

— глиноземистый цемент; — — — быстротвердеющий портландцемент; - . - . - обычный портландцемент

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

Применение глинозёмистого цемента

На основе глинозёмистого цемента можно получить жаростойкие бетоны, выдерживающие температуру 1300...1400 °С. Несмотря на высокое качество, глинозёмистый цемент не нашел такого широкого применения, как портландцемент. Это объясняется тем, что его стоимость в несколько раз выше, а сырьё для производства требуется значительно меньше.

Глинозёмистый 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 бетонировании, 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 глинозёмистый цемент для конструкций, в которых температура бетона в результате тепловыделения или внешнего воздействия может подняться выше 25...30 °С. Работа с глинозёмистым цементом требует большего внимания, квалификации и опыта.

РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ЦЕМЕНТЫ

Получение расширяющихся или безусадочных цементов основано на принципе связывания во время гидратации большого количества воды и образования больших по объёму новых соединений, уплотняющих цементный камень. Таким свойством обладают гидросульфоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$, образующийся при взаимодействии высокоосновного алюмината кальция с двуводным гипсом, и гидроалюминаты кальция, образующиеся при твердении глинозёмистого цемента. Поэтому расширяющиеся и безусадочные цементы в своем составе содержат глинозёмистый цемент или тонкомолотый высокоглинозёмистый 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. 3):

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

Таблица 3

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

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, поэтому последний оказывается в напряженно-сжатом состоянии. В железобето-

не, 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.

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Портландский цемент, или *портландцемент* – цемент, не содержащий в своем составе минеральных добавок, кроме гипса. Портландцемент является полиминеральным продуктом измельчения клинкера с добавкой гипса (3...5%).

Основу его составляет клинкер – продукт спекания смеси известковых и глинистых пород, состоящий из различных силикатов, алюминатов и ферритов кальция. По структуре цементного клинкера под микроскопом преимущественно видны кристаллы минералов-силикатов (алита и белита – до 75...80%), между которыми размещается промежуточное вещество, состоящее из кристаллов алюмината, алюмоферрита кальция и стекловидной фазы.

В настоящее время производятся и используются многочисленные смешанные и модифицированные цементы со значительным содержанием портландцемента:

- шлакопортландцемент;
- пуццолановый цемент;
- белый цемент;
- расширяющийся цемент;
- полимерцемент
- и др.

Сырье и получение портландцементного клинкера

Портландцемент получается из сырья относительно постоянного состава, который заранее рассчитывается при подготовке сырья, систематически проверяется химическим анализом сырья и клинкера. Сырьевую смесь составляют из двух или более компонентов горных пород или промышленных отходов.

Основными компонентами сырьевой смеси являются *известняк* и *глина*, при их массовом соотношении, близком к 3:1, также использу-

ются корректирующие добавки – кварцевый песок (SiO_2) и железная руда (Fe_2O_3 или Fe_3O_4). Химические процессы, сопровождающие производство портландцемента, происходят в четвертной системе « $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ». В сырье в обычном клинкере не должно содержаться больше 5% MgO .

В процессе производства цемента практически не возникает двойных и более сложных солей, кроме четырехкальциевого алюмоферрита. Поэтому для объяснения возникновения тех или иных фаз достаточно проанализировать диаграммы состояния бинарных систем, главным образом «оксид кальция – диоксид кремния» и «оксид кальция – оксид алюминия».

На рис. 2 приведена диаграмма состояния системы « $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ». Видно, что в системе имеются поля устойчивости четырех силикатов кальция: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (β - и α -модификации), $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (γ -, α' - и α -модификации, метастабильная β -модификация образуется при достаточно быстром охлаждении α' -модификации) и выше 1250°C $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Учитывая обогащенность портландцементной сырьевой смеси оксидом кальция, при получении цемента образуются только два последних силиката. Жидкая фаза возникает в системе выше 1436°C (третья эвтектика), но в богатой известью области (левее двухкальциевого силиката) она образуется не ранее 2068°C (первая эвтектика).

Диаграмма состояния системы « $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ » приведена на рис. 3. Здесь устойчивы пять солей (алюминатов кальция): $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, причем образование трех последних алюминатов реально имеет место при производстве портландцемента. В области составов между однокальциевым и трехкальциевым алюминатами температура начала плавления относительно низка ($1360 \dots 1390^\circ\text{C}$), причем в присутствии соединений железа (III) эта температура еще понижается. Что касается системы « $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ », то в ней существуют два стабильных соединения (феррита кальция): $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Последнее плавится при 1435°C , обладает вязкими свойствами и интересно тем, что легко образует твердые растворы с алюминатами кальция (например, четырехкальциевый алюмоферрит).

На рисунках диаграмм состояния (и далее в тексте) в кратких формулах минералов С обозначает CaO , S – SiO_2 , А – Al_2O_3 и F – Fe_2O_3 , Ж – жидкий расплав.

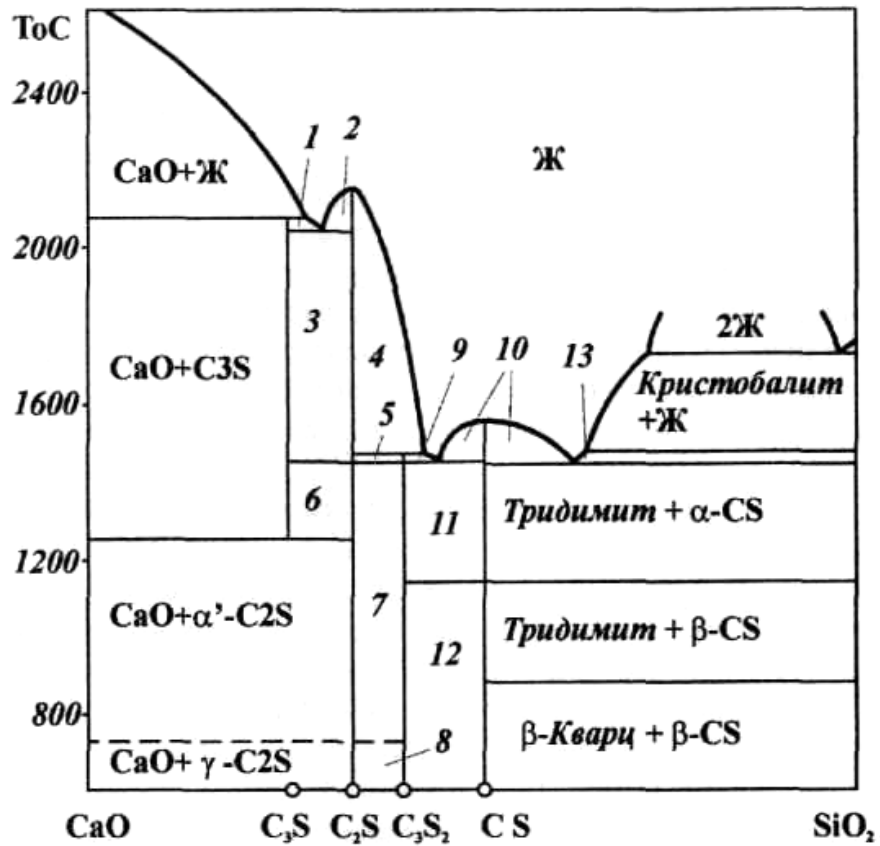


Рис. 2. Диаграмма состояния системы «CaO – SiO₂»:
 1 – C₃S + Ж; 2 – α-C₂S + Ж; 3 – C₃S + α-C₂S; 4 – α-C₂S + Ж;
 5 – C₃S₂ + α-C₂S; 6 – C₃S + α'-C₂S; 7 – C₃S₂ + α'-C₂S;
 8 – C₃S₂ + γ-C₂S; 9 – C₃S₂ + Ж; 10 – α-CS + Ж; 11 – α-CS +
 + C₃S₂; 12 – β-CS + C₃S₂; 13 – тридимит + Ж

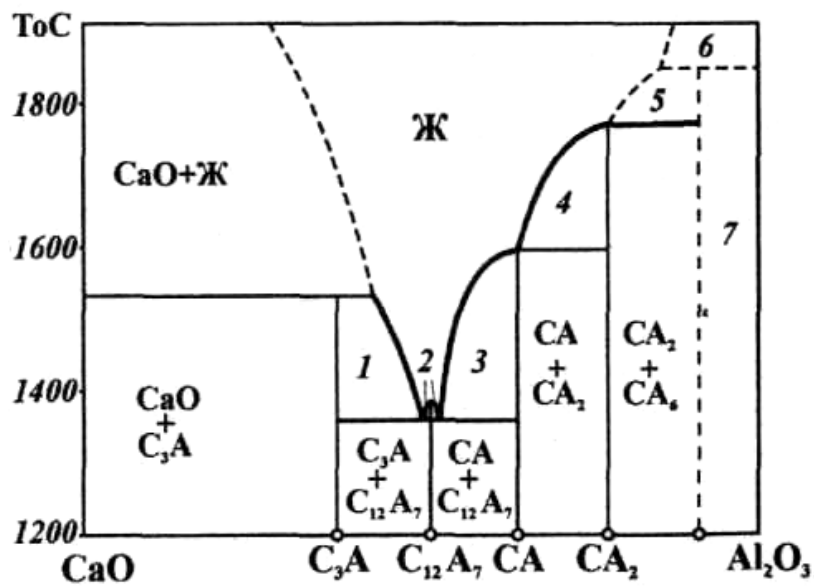


Рис. 3. Диаграмма состояния системы CaO - Al₂O₃:
 1 – C₃A + Ж; 2 – C₁₂A₇ + Ж; 3 – CA + Ж; 4 – CA₂ + Ж;
 5 – CA₆ + Ж; 6 – корунд + Ж; 7 – корунд + CA₆

Обжиг ведется при 1450...1500 °С, чтобы обеспечить спекание материала после диссоциации карбонатных пород и кристаллогидратов, входящих в них. Процесс обжига портландцемента сложный, он проводится до образования новых искусственных минералов (большого числа отличных по составу кристаллических доз и клинкерного стекла), количество которых заранее задается. Особое внимание обращается на наличие в сырье щелочей K_2O и Na_2O , содержание которых строго нормируется.

Сырьевая смесь должна обеспечивать максимальное содержание в клинкере оксида кальция и полное его химическое связывание в соли (силикаты, алюминаты и ферриты).

Процесс обжига схематически можно представить как бы состоящим из девяти стадий, протекающих на различных участках печи по ее длине. Перечислим их в последовательности возрастания температуры (см. рис. 3):

I – при 400...580 °С происходит обезвоживание каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$);

II – при 650...750 °С созданы условия начала образования минералов $CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot SiO_2$;

III – 900 °С соответствует началу образования минерала $2CaO \cdot Fe_2O_3$;

IV – при 1000 °С весь глинозем входит в соединение $CaO \cdot Al_2O_3$;

V – до 1200 °С $CaO \cdot Al_2O_3$ продолжает насыщаться известью до $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и далее до $3CaO \cdot Al_2O_3$; образуется $2CaO \cdot Fe_2O_3$; заканчивается образование $2CaO \cdot SiO_2$;

VI – при 1250 °С – начало образования минерала $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$;

VII – при 1300 °С заканчиваются все реакции в твердом состоянии, а избыток CaO остается свободным;

VIII – от 1280 до 1300 °С – пределы появления «жидкой» фазы клинкера;

IX – при 1450 °С – спекание, т. е. частичное плавление материала, создающее условия для насыщения известью $2CaO \cdot SiO_2$ до $3CaO \cdot SiO_2$. Этот процесс требует определенного времени, с тем чтобы известь не оставалась свободной.

При обжиге сырьевой смеси (для портландцементного клинкера) проходит ряд процессов: сушка материалов, дегидратация каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, образование из его окислов и окислов CaO и Fe_2O_3 новых физико-химических систем – минералов клинкера, термиче-

ской диссоциации карбоната кальция CaCO_3 , образование низкоосновных силикатов кальция до $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (независимо от любого соотношения CaO и SiO_2 в первую очередь образуется двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и высокоосновного силиката кальция $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

В табл.4 представлены свойства основных клинкерных минералов.

Таблица 4

Свойства клинкерных минералов

Минерал	Степень гидратации, % полной гидратации, в возрасте, сут.				Глубина гидратации, мкм, в возрасте, сут.				Относительная прочность* в возрасте, сут.				Теплота гидратации, Дж/г, в возрасте, сут.			
	3	7	28	180	3	7	28	180	1	7	28	180	3	7	28	180
C_3S	61	69	73	74	3,5	4,7	7,9	15	1	4,2	5,9	6,7	407	462	487	567
C_2S	18	30	48	66	0,6	0,9	1	2,7	0	0,1	0,63	5,2	63	105	168	235
C_3A	56	62	82	96	10,4	10,7	11,2	14,5	0,02	0,18	0,4	0,6	592	664	878	1029
C_4AF	31	44	66	91	7,7	8	8,4	13,2	0	0,2	0,25	0,4	176	252	378	–

*За единицу принята прочность C_3S в суточном возрасте.

На диаграмме состояния трехкомпонентной системы (рис. 4) видно, при каких условиях образуются те или другие твердые фазы – минералы. Зная качество сырьевой смеси и условия производства, назначают процесс ее обжига. Нарушение его резко изменяет качество клинкера и, следовательно, цемента.

На диаграмме состояния трехкомпонентной системы « $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ » портландцемента вне этой области клинкер не дает качественных цементов за счет образования гидравлически инертных фаз. Нарушение любого из технологических переделов обработки точно химически рассчитанных смесей, в особенности их обжига, или изменение состава сырья и технологии работ отразится на строительно-технических свойствах портландцемента.

Характеристика клинкера и портландцемента

В клинкере обычного состава главные оксиды образуют силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция в виде минералов кристаллической структуры, часть их входит в стекловидную фазу.

Химический (элементный) состав клинкера для обычных видов портландцемента различается в следующих пределах (в масс.%): CaO 63...67%; SiO₂ 21...24%; Al₂O₃ 3,5...7%; Fe₂O₃ 2,5...4%; остальные оксиды (MgO, TiO₂, SO₃, Na₂O, K₂O, Cr₂O₃ и P₂O₅) – не более 3...4%.

Минералогический (вещественный) состав отражает содержание в клинкере реальных химических соединений. Основными минералами клинкера являются четыре соли кальция (в масс.%):

- C₃S 45...60% – *алит* [трехкальциевый силикат Ca₃(SiO₄)O] – важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других свойств портландцемента; алит рассматривают как твердый раствор трехкальциевого силиката и небольшого количества MgO, Al₂O₃, P₂O₅, Cr₂O₃ и др. (2...4%); кристаллы алита имеют гексагональную или призматическую форму, их размеры 3...20 мкм; истинная плотность 3,15 г/см³; чистый C₃S обычно кристаллизуется в триклинной форме, примеси же переводят структуру в моноклинную (в цементах), а иногда в тригональную.

На прочность и другие свойства портландцемента значительно влияют форма кристаллов алита в клинкере, их размеры, распределение по величине, степень закристаллизованности и др.

- C₂S 20...30% – *белит* (двухкальциевый силикат β – Ca₂SiO₄) – второй основной минерал-силикат, медленно твердеет, достигает высокой прочности при длительном твердении; представляет собой твердый раствор β-двухкальциевого силиката (β-2CaO-SiO₂) и небольшого количества (1...3%) таких примесей, как Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃ и др.; установлено существование четырех полиморфных форм двухкальциевого силиката: α-C₂S, α'-C₂S, β-C₂S, γ-C₂S; представляет собой округлые плотные кристаллы с зазубренными краями со средним размером 20 – 50 мкм; истинная плотность β-C₂S равна 3,28, γ-C₂S – 2,97 г/см³.

Промежуточное вещество, расположенное между кристаллами алита и белита, включает алюминатную и алюмоферритную фазы, а также второстепенные минералы в кристаллическом виде и стекловидную фазу.

- C_3A 3...15% – *трехкальциевый алюминат* $Ca_3(AlO_3)O_2$ – активно взаимодействует с водой, является причиной сульфатной коррозии, кристаллизуется в кубической системе в виде очень мелких шестиугольников и прямоугольников; истинная плотность C_3A – 3,04 г/см³.

- C_4AF 10...20% – *четырекальциевый алюмоферрит* $Ca_3(Al_2O_5)+Ca_2(Fe_2O_5)$ (тв. раствор) – по скорости твердения находится между C_3S и C_2S ; алюмоферритная фаза промежуточного вещества клинкера представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция различного состава, который в свою очередь зависит от состава сырьевых смесей, условий обжига и т. п., при этом возможно образование серии твердых растворов между C_6A_2F , C_4AF , C_6AF_2 и C_2F ; истинная плотность C_4AF равна 3,77 г/см³; в этой фазе часто содержится около 1 % MgO и TiO_2 .

- Клинкерное стекло 5...15% содержится в промежуточном веществе, состоит из CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ; щелочи Na_2O , K_2O присутствуют в клинкере в виде сульфатов, а также входят в алюминатную и алюмоферритную фазы.

- CaO 0,5...1% – свободный оксид обнаруживается в свежееобожженном клинкере в виде бесцветных изотропных зерен.

- MgO не более 5% – свободный оксид в клинкере в виде периклаза, в твердом растворе в алюмоферритной фазе или в трехкальциевом силикате, в клинкерном стекле.

- Na_2O , K_2O 0,6% – щелочи входят в алюмоферритную фазу клинкера и присутствуют в цементе в виде сульфатов.

Формулы пересчета от химического состава к минералогическому и обратно (в масс.%)

Данные формулы пренебрегают присутствием в клинкере других оксидов и солей.

$$C_3S=4,07 \cdot CaO - (7,60 \cdot SiO_2 + 6,72 \cdot Al_2O_3 + 1,43 \cdot Fe_2O_3);$$

$$C_2S=2,87 \cdot SiO_2 - 0,75 \cdot C_3S;$$

$$C_3A=2,65 \cdot Al_2O_3 - 1,69 \cdot Fe_2O_3;$$

$$C_4AF=3,04 \cdot Fe_2O_3;$$

$$CaO=0,737 \cdot C_3S + 0,651 \cdot C_2S + 0,623 \cdot C_3A + 0,462 \cdot C_4AF;$$

$$SiO_2=0,263 \cdot C_3S + 0,349 \cdot C_2S;$$

$$Al_2O_3=0,377 \cdot C_3A + 0,210 \cdot C_4AF;$$

$$Fe_2O_3=0,329 \cdot C_4AF.$$

Тонкость помола

Тонкость помола цементов – один из важных факторов повышения их активности и скорости твердения. Повышенная тонкость помола влияет не только на увеличение скорости твердения, но и прочности.

Тонкость помола цемента оценивается по стандарту путем просеивания предварительно высушенной пробы цемента через сито с сеткой № 008 (размер ячейки в свету 0,08 мм); тонкость помола должна быть такой, чтобы через указанное сито проходило не менее 85% массы просеиваемой пробы.

Для определения тонкости помола цемента отвешивают 50 г цемента, высушенного в течение 1 ч при 105...110 °С, и высыпают его на сито с сеткой № 008 (размер ячейки в свету 0,08x0,08 мм). Сито закрывают крышкой, устанавливают в прибор для механического просеивания. Через 5...7 мин прибор останавливают, отнимают доньшко и высыпают через него прошедший через сито цемент. Прочищают сетку с нижней стороны мягкой кистью, вставляют доньшко и продолжают просеивание.

Просеивание считается законченным, когда в течение 1 мин сквозь сито при ручном просеивании проходит не более 0,05 г цемента. Тонкость помола определяется с погрешностью 0,1% как остаток на сите с сеткой № 008 в процентах к первоначальной массе просеиваемой пробы.

Наряду с ситовым анализом для оценки дисперсности цемента проводят определение удельной поверхности с помощью специального прибора – поверхностемера. Даже обычный портландцемент М400 измельчается довольно тонко: остаток на сите с сеткой № 008 не превышает 15%, т.е. 85% зерен цемента имеют размер менее 80 мкм, при этом его удельная поверхность составляет обычно 2500...3000 см²/г (суммарная площадь зерен цемента в 1 г).

Плотность портландцемента (без минеральных добавок) составляет 3,05...3,15 кг/м³. Его насыпная плотность зависит от уплотнения и у рыхлого цемента составляет 1100 кг/м³, у сильно уплотненного – до 1600 кг/м³, в среднем 1300 кг/м³.

Водопотребность цемента определяется количеством воды, которое необходимо для получения цементного теста *нормальной густоты*. Нормальной густотой цементного теста считают такую его подвижность, при которой цилиндр-пестик прибора Вика, погруженный в

кольцо, заполненное тестом, не доходит на 5...7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Нормальная густота характеризуется количеством воды затворения, выраженным в процентах от массы цемента.

Перед началом испытаний проверяют нулевое показание прибора, кольцо и пластинку смазывают тонким слоем машинного масла. Для приготовления цементного теста отвешивают 400 г цемента, всыпают в чашу, предварительно протертую влажной тканью. Делают в цементе углубление, в которое вливают в один прием отмеренную воду. Углубление засыпают цементом и через 30 с после приливания воды перемешивают и энергично растирают тесто лопаткой. Общая продолжительность перемешивания – 5 минут с момента затворения. После окончания перемешивания кольцо быстро наполняют цементным тестом и 5...6 раз встряхивают его, постукивая пластинку о твердое основание. Избыток теста срезают ножом, протертым влажной тканью. Пестик прибора Вика приводят в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень прибора Вика стопорным винтом, затем быстро его освобождают и пестик погружается в тесто в течение 30 с. Глубину погружения пестика отсчитывают по шкале. При несоответствующей консистенции цементного теста изменяют количество воды и вновь затворяют тесто, добиваясь глубины погружения пестика на 33...35 мм.

Водопотребность портландцемента – в пределах от 22 до 28%. Следует отметить, что это иногда больше необходимого для прохождения реакций гидратации клинкерных минералов. В результате вводимая в тесто избыточная вода повышает пористость цементного камня, что отрицательно сказывается на его прочности. При прочих равных условиях чем меньше водопотребность вяжущего вещества, тем выше его качество. Портландцемент относится к вяжущим веществам с наиболее низкой водопотребностью. Водопотребность строительного гипса – 50...70%, пуццоланового портландцемента – 35...40% (при добавках осадочного происхождения).

Водопотребность портландцемента зависит от многих факторов, в частности от его минерального состава. Чем больше в нем алюминатов кальция, тем она выше. Более тонкое измельчение также несколько увеличивает ее. Этому способствует также введение трепела, диатомита и других активных добавок осадочного происхождения даже в количестве 10...15%. Водопотребность цемента может достигнуть 32...37%.

Водопотребность цементов можно регулировать в значительных пределах с помощью добавок ПАВ. Они оказывают разжижающее действие. ПАВ в количестве 0,1...0,3 % вводят в цементы при помоле, причем получают так называемые пластифицированные портландцементы. Их можно добавлять и при изготовлении растворных и бетонных смесей.

Сроки схватывания и равномерность изменения объема

Большое практическое значение при использовании вяжущих веществ имеют скорости их схватывания и твердения.

Схватыванием называется процесс, при котором относительно подвижная смесь цемента с водой постепенно густеет и приобретает такую начальную прочность, при которой ее механическая переработка становится практически затруднительной и даже невозможной (в конце схватывания). Поэтому вяжущие вещества, в том числе и цементы, должны характеризоваться такими сроками схватывания, которые дают возможность готовить растворные и бетонные смеси и использовать их в деле.

Сроки схватывания и равномерность изменения объема цемента определяют в тесте нормальной густоты. Сроки схватывания определяют с помощью прибора Вика путем погружения иглы в тесто нормальной густоты. *Началом схватывания* считают время, прошедшее от начала затворения до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 1...2 мм. *Конец схватывания* – время от начала затворения до того момента, когда игла погружается в тесто не более чем на 1...2 мм. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец схватывания – не позднее 10 ч от начала затворения.

Вяжущее тем ценнее, чем быстрее нарастает его прочность после начала схватывания и, следовательно, чем меньше разрыв во времени между его началом и концом. Сроки схватывания цементов зависят от многих факторов и подчиняются регулированию в довольно широких пределах с учетом требований, предъявляемых к вяжущим, применяемым в строительстве.

В значительной мере отражается на скорости их схватывания минеральный состав цементов. Так, цементы с повышенным содержанием алюминатов кальция характеризуются более короткими сроками схватывания. Белитовые цементы схватываются медленнее.

Важнейший регулятор скорости схватывания портландцементов – двуводный гипс, который вводится в них при помоле в количестве 3...6 % по массе или из расчета содержания серного ангидрида в вяжущем не более 3,5 и не менее 1,5%. Клинкер, измельченный без гипса, характеризуется очень короткими сроками схватывания, препятствующими его использованию.

Чем больше алюминатов кальция и щелочных соединений в цементе, чем выше тонкость помола, тем больше гипса следует вводить в него. Оптимальное количество гипса в зависимости от свойств цемента устанавливают специальными опытами. На скорость схватывания цементов значительно влияют и такие факторы, как В/Ц и температура. С увеличением В/Ц и понижением температуры скорости схватывания и твердения уменьшаются, и наоборот. Увеличение тонкости помола цемента также способствует увеличению скорости его схватывания.

При хранении цементов на складах на них воздействуют пары воды и CO_2 , содержащиеся в воздухе. При этом на поверхности цементных частичек образуются пленки гидратных новообразований, а также карбоната кальция, способствующие замедлению реакций цемента с водой и скорости его схватывания.

Вяжущие вещества, в том числе и цементы, при твердении должны характеризоваться равномерностью изменения объема. Цементы с неравномерным изменением объема приводят не только к снижению прочности бетонов при их твердении, но даже к их разрушению. Причиной неравномерного изменения объема цементного камня являются местные деформации, вызываемые расширением свободной CaO и периклаза MgO вследствие их гидратации. По стандарту изготовленные из теста нормальной густоты образцы-лепешки через 24 ч предварительного твердения выдерживают в течение 3 ч в кипящей воде. Лепешки не должны деформироваться, не допускаются радиальные трещины.

По ГОСТ 10178 в исходном клинкере всех разновидностей портландцемента допускается содержание MgO не более 5 %. Равномерность изменения объема цементов при повышенном содержании в них MgO иногда определяют на описанных выше лепешках, пропаривая их в автоклаве под давлением насыщенного пара 2 МПа по режиму 2+1+1 ч (подъем давления, прогрев при 2 МПа, охлаждение). Равномерность изменения объема оценивают по ранее указанным признакам. Повышенное количество сернокислых соединений в це-

ментах (в том числе и гипса) можно установить достаточно быстро химическим анализом.

Иногда цементы, характеризующиеся равномерным изменением объема и содержащие значительное количество щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ более 0,5%), могут явиться причиной разрушения бетонов, изготовленных на заполнителях, содержащих реакционноспособный кремнезем (опал, халцедон и др.). При длительном твердении во влажных условиях подобные заполнители способны вступать во взаимодействие с щелочными соединениями цемента и давать водные щелочные силикаты. Последние образуются на поверхности зерен в виде объемистых гелевидных масс, вызывающих набухание бетона и его разрушение. Для предотвращения таких явлений применяют цементы с пониженным количеством щелочных соединений (менее 0,5...0,6 % в расчете на Na_2O), пуццолановые портландцементы, а также заполнители, не содержащие реакционноспособного кремнезема. При использовании цемента в бетоне с реакционноспособными заполнителями содержание в нем щелочей устанавливается по согласованию с потребителем (ГОСТ 10178).

Активность и марка портландцемента

Важнейшим свойством портландцемента является его способность твердеть при взаимодействии с водой и переходить в камневидное состояние. Чем выше механическая прочность затвердевшего камневидного тела (раствора, бетона) и чем скорее она достигнута, тем выше качество цемента или иного вяжущего вещества. Различают конечную прочность, которая может быть достигнута цементом при твердении, и скорость твердения, характеризуемую интенсивностью роста прочности твердеющего цемента во времени. В соответствии с этим цементы, отличающиеся быстрым ростом прочности, называют быстротвердеющими, а если при этом достигается большая прочность, то и высокопрочными.

Механическую прочность затвердевших цементов можно оценивать различными способами, например по пределу прочности при сжатии, изгибе, растяжении и скалывании образцов той или иной формы. При этом подбор состава смесей, изготовление, хранение и испытание образцов осуществляют, строго выполняя требования, устанавливаемые соответствующими стандартами на то или иное вяжущее вещество в той или иной стране. Возрастающее значение при-

обретают неразрушающие методы определения прочности цементов и бетонов с помощью ультразвуковых колебаний.

Вещественный состав, прочность и другие свойства цементов регламентированы ГОСТ 10178-85 (с изм.) «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».

Все добавки в цементы по своим свойствам должны соответствовать требованиям нормативных документов. Допускается применение фосфогипса и борогипса. Допускается введение в портландцемент без изменения его наименования добавок, ускоряющих твердение или повышающих его прочность (кренты, сульфоалюминато- и сульфоферритосиликатные продукты, обожженные алуниты и каолины) в количестве не более 5 % по массе цемента. Эффективность применения добавок в цементе и бетоне должна быть подтверждена специальными опытами.

В портландцементе с минеральными добавками допускается содержание смеси различных минеральных добавок не более 15% по массе цемента, в том числе добавок осадочного происхождения – не более 10%. По механической прочности цементы подразделяют на марки: 300, 400, 500, 550 и 600. Марки цементов определяют по пределу прочности при изгибе и сжатии образцов, изготовленных по ГОСТ 310.4-81 и испытанных через 28 сут с момента изготовления. У быстротвердеющих портландцементов нормируется не только 28-суточная прочность, но и начальная, 3-суточная.

Активность и марку определяют испытанием стандартных образцов-призм размером 4x4x16 см, изготовленных из цементно-песчаной растворной смеси состава 1:3 (по массе) и В/Ц= 0,4 при консистенции раствора по расплыву конуса 106...115 мм. Через 28 сут твердения (первые сутки образцы твердеют в формах во влажном воздухе, а затем 27 сут – в воде комнатной температуры) образцы-призмы сначала испытывают на изгиб, затем получившиеся половинки призм – на сжатие. Показатель предела прочности при сжатии, достигаемого через 28 сут стандартного твердения, называют *активностью цемента*.

Во все виды портландцемента (без добавок и с минеральными добавками) допускается по согласованию с потребителем введение при помоле пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок в количестве не более 0,3 % по массе цемента в пересчёте на сухое вещество добавки. Отношение прочности насыщенных водой образцов к прочности высушенных, одинаковых по составу и условиям твердения, называется *коэффициентом размягчения*. Для цементных образ-

цов это отношение обычно колеблется в пределах 0,8...0,9, а для гипсовых – 0,3...0,4. Значение этого отношения характеризует водостойкость того или иного материала. Коэффициент размягчения зависит от вида материала и плотности испытываемых образцов.

Выделение тепла при твердении

Гидратация цемента сопровождается выделением тепла. В тонких бетонных конструкциях тепло гидратации быстро рассеивается и не вызывает существенного разогрева бетона. Однако тепловыделение внутренней части массивной конструкции может повысить его температуру на 40 °С и более по отношению к температуре бетонной смеси при укладке. Снаружи массив остывает быстрее, чем внутри, возникают температурные напряжения, которые нередко являются причиной появления трещин в бетоне. Чтобы избежать растрескивания, стремятся использовать низкотермичные цементы, снижают расход цемента в бетоне, а в случае необходимости применяют искусственное охлаждение массива.

По тепловому выделению минералы можно распределить в ряд:



Последние два минерала сильно влияют на изменение температуры и не дают деформации изделий.



Рис. 5. Тепловыделения при взаимодействии цемента с водой

Различают четыре периода тепловыделений (рис. 5):

I период: взаимодействие цемента с водой (30...40 мин). Идёт сильное выделение теплоты, особенно в первые 8 мин.

II период: период малого тепловыделения или индукционный период. Длится от 1 до 3 ч в зависимости от свойств цемента и содержания в нём гипса.

III период: наступает через 5...8 ч после затворения цемента водой, характеризуется началом схватывания и постепенным увеличением тепловыделения. Через 6...10 ч достигается максимум, и в этот момент отмечается конец схватывания цементного теста.

IV период: наблюдается интенсивный рост прочности системы, тепловыделения замедляются.

Теплота цемента определяется по ГОСТ 310.5-95.

Правила приемки цементов

Цемент отгружают и принимают партиями. Размер партии устанавливают в пределах от 300 до 4000 т в зависимости от годовой мощности цементного завода. Завод производит паспортизацию цемента и назначает его марку на основании данных текущего контроля производства. В паспорте указываются: полное название цемента, его гарантированная марка, вид и количество добавки, нормальная плотность цементного теста, средняя активность цемента при пропаривании. Для проверки качества отгружаемой продукции поставщик производит физические и механические испытания цемента, определяя его прочность в возрасте 3 и 28 сут. По требованию потребителя поставщик сообщает потребителю результаты физико-механических и химических испытаний цемента в 10-дневный срок после их окончания.

Цемент отгружают навалом или в бумажных многослойных мешках, массу мешка указывают на упаковке. При транспортировании и хранении цемент должен защищаться от воздействия влаги и загрязнения. Цементы хранят отдельно по видам и маркам, смешивание разных цементов не допускается.

Цемент, поступающий на предприятие, должен соответствовать требованиям ГОСТ 10178-85 (с изм.) [19]. Каждая партия поступающего цемента должна сопровождаться документом о качестве, в котором указываются:

- наименование предприятия-изготовителя и его адрес;
- номера вагонов, номер партии, дата отгрузки;

- обозначение цемента по ГОСТ 10178-85 и ГОСТ 23464-79* [20];
- вид и качество добавки;
- гарантированная марка цемента;
- группа цемента по эффективности пропаривания согласно ГОСТ 23464-79* [21];
- нормальная плотность цементного теста.

При разгрузке цемента заводская лаборатория проводит входной контроль качества цемента [21], производя отбор проб по ГОСТ 310.1-76* (СТ СЭВ 3920-82) [23]. Пробу цемента, отобранную для испытаний, доставляют в лабораторию в плотно закрывающейся таре. Пробы цемента до испытания хранят в сухом помещении. Перед испытанием каждую пробу просеивают через сито с сеткой №09 по ГОСТ 3484-73 [24]. Испытания следует проводить в помещениях с температурой воздуха 20 °С и относительной влажностью не менее 50%.

В лаборатории определяют:

- тонкость помола по ГОСТ 310.2-76 [25];
- нормальную плотность, сроки схватывания и равномерность изменения объема по ГОСТ 310.3-76 [26];
- прочность при изгибе и сжатии по ГОСТ 310.4-81 [27];
- водоотделение по ГОСТ 310.6-81 [28].

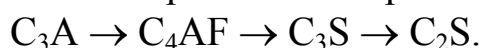
Контрольная проверка качества цемента при хранении его на складе производится не позднее 30 сут со дня его отгрузки поставщиком. Контрольные проверки должны проводиться в соответствии с «Инструкцией Госарбитража» от 25.04.66 №П-7, а при длительном хранении – не реже одного раза в два месяца.

ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

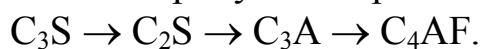
Основная часть продуктов твердения портландцемента является аморфными или слабозакристаллизованными (субмикрочкристаллическими) веществами. На ход реакций гидратационного твердения одних компонентов портландцементного клинкера влияют продукты твердения других компонентов, поэтому химизм процесса в значительной степени определяется минералогическим составом цемента, а также наличием добавок, массовым отношением воды и цемента, температурой и другими факторами. Портландцемент относится к медленно твердеющим вяжущим веществам. При обычных условиях схватывание цементного теста наступает через 2...4 ч после затворе-

ния, а марочную прочность цементный камень набирает к 28 сут твердения. При этом следует учитывать, что, во-первых, между различными сортами цемента существуют значительные различия по срокам схватывания и твердения, а во-вторых, что процессы твердения продолжаются и после 28-суточного срока, завершаясь примерно через год. Среди минералов клинкера наибольшую скорость взаимодействия с водой демонстрирует трехкальциевый алюминат, наименьшую – белит.

По убыванию скорости и теплового эффекта реакции взаимодействия с водой цементные минералы можно расположить в ряд:



По убыванию прочности продукта твердения – в следующий ряд:



По прочности на сжатие к концу одного года твердения белитовый камень практически догоняет алитовый, несмотря на значительную разницу в скорости взаимодействия с водой. Высокая скорость гидратации C_3A и C_4AF является причиной раннего, через 10...45 мин после затворения, схватывания цемента в отсутствие гипса.

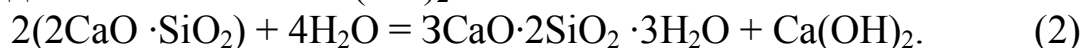
Химические реакции

После затворения цемента водой начинаются химические реакции. В начальной стадии процесса гидратации цемента происходит быстрое взаимодействие алита с водой с образованием гидросиликата кальция и гидроксида, т.е. идет образование свободной щелочи и слабозакристаллизованных гидросиликатов кальция C-S-H(I) и C-S-H(II):



Образующиеся гидросиликаты близки по структуре к кристаллическим гидросиликатам кальция тобермориту (рис. 6) и дженниту.

После затворения гидроксид кальция образуется из алита, так как белит гидратируется медленнее алита и при его взаимодействии с водой выделяется меньше $Ca(OH)_2$:



В результате реакций (1) – (2) образуется смесь слабозакристаллизованных гидросиликатов кальция (гель C-S-H) со средними молярными отношениями $CaO/SiO_2 = 1,5 \dots 1,8$ и $CaO/H_2O = 1 \dots 1,5$. Выделяющийся гидроксид кальция (минерал портландит) быстро насыщает воду и, таким образом, предотвращает гидролиз остальных компонентов клинкера [2,6,7].

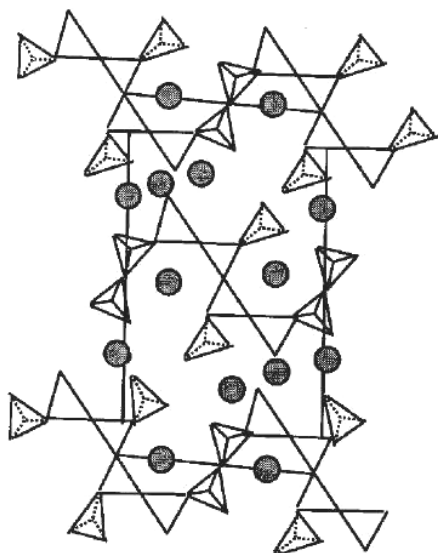
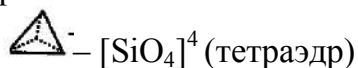
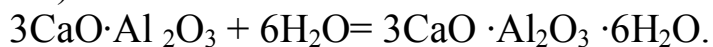


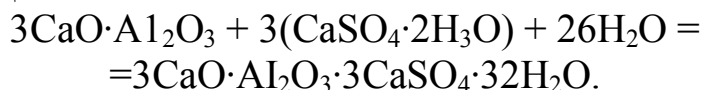
Рис. 6. Структура тоберморита с выделением тетраэдров



Взаимодействие трехкальциевого алюмината с водой приводит к образованию гидроалюмината кальция (гидрогранат):



Для замедления схватывания при помолке клинкера добавляют небольшое количество природного гипса (3...5% от массы цемента). Сульфат кальция играет роль химически активной составляющей цемента, реагирующей с трехкальциевым алюминатом и связывающей его в гидросульфоалюминат кальция (минерал эттрингит) в начале гидратации портландцемента:



В насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эттрингит сначала выделяется в коллоидном тонкодисперсном состоянии, осаждаясь на поверхности частиц $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, замедляет их гидратацию и затягивает начало схватывания цемента. Кристаллизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из пересыщенного раствора понижает концентрацию гидроксида кальция в растворе, и эттрингит уже образуется в виде длинных иглоподобных кристаллов. Кристаллы эттрингита и обуславливают раннюю прочность затвердевшего цемента. Эттрингит, содержащий 31...32 молекулы кристаллизационной воды, занимает примерно вдвое больший объем по сравнению с суммой объемов реагирующих веществ (C_3A и сульфат кальция). Заполняя поры цементного камня, эттрингит повышает его механическую прочность и стойкость. Структура затвердевшего цемента улучшается еще и потому, что предотвращается образование в нем слабых мест в виде рыхлых гидроалюминатов кальция.

Гидроалюминат выделяется в виде кристаллов кубической формы. Появление кубических кристаллов C_3AH_6 обуславливается нестабильностью пластинчатых гидроалюминатов кальция при повышении температуры. Из-за нестабильности гидроалюминатов пластинчатой формы со временем даже при обычных температурах происходит медленный их распад с перекристаллизацией в более стабильные формы – гиббсит AH_3 и кубический C_3AH_6 . Все это приводит к некоторому снижению прочности цементного камня [1,6,8].

Четырехкальциевый алюмоферрит при взаимодействии с водой расщепляется на гидроалюминат и гидроферрит:



Гидроалюминат связывается добавкой природного гипса, как указано выше, а гидроферрит входит в состав цементного геля.

Характерным для гидроалюмоферритов кальция является то, что в начальный период гидратации реакция взаимодействия C_4AF с водой идет быстро: через 3 сут степень гидратации составляет 50...70%. При температуре выше 35 °С образуются кубические структуры из C_3AH_6 и C_3FH_6 ; если температура твердения понижается до 15 °С и ниже, то появляются те же фазы в гексагональной форме.

Механизм отвердевания вяжущей системы

Ключевые положения о механизме отвердевания вяжущей системы проф. М. М. Сычева (С.-Петербургский технологический университет) [8]:

1. Вследствие химического взаимодействия в вяжущей системе «твердое тело – жидкость затворения» и связывания молекул полярной жидкости образуется новая фаза, содержащая полярные группы – кристаллогидраты.

2. Новая фаза возникает в виде частиц высокой степени дисперсности, именно с этим связан переход значительной части жидкости (воды) в «пленочное» состояние. В результате высоких начальных значений отношения Т/Ж, химического связывания воды за счет продолжающейся гидратации, перехода воды в «пленочное» состояние появляются так называемые «стесненные» условия, без которых невозможно образование коагуляционных контактов срастания.

3. В результате «стесненности» и перекрытия пленок воды в местах контактов создаются условия для электростатического и электромагнитного взаимодействия частиц. Происходит иммобилизация свободной воды (она приобретает свойства твердого тела), ионы теряют подвижность – наблюдается схватывание системы.

4. При продолжении перехода безводных соединений в гидраты количество связанной воды увеличивается, поровое пространство заполняется новыми порциями частиц новообразований – количество контактов возрастает, прочность цементного камня повышается.

5. Главной причиной увеличения прочности является постепенный переход адгезионных и когезионных (коагуляционных) контак-

тов в прочные кристаллизационные контакты срастания с химическими связями. Эволюция контактов происходит за счет того, что в этих зонах пленки воды «утончаются» настолько, что возможен плавный переход контактов одного типа в другой, более прочный.

Гидросиликаты кальция

Гидросиликаты кальция обуславливают прочность цементного камня.

Прочность цементного камня при сжатии значительно меньше, чем прочность его составляющих, изменяется в пределах 30...90 МПа, у прессованного цементного камня без капиллярных пор составляет 165 МПа [3].

В суммарную прочность цементного камня вносят продукты твердения силикатов кальция алит и белит. Если на ранних стадиях схватывания пластическая прочность цементного теста определяется пространственной сеткой гидросульфоалюмината кальция (этtringита), то в последующем прочность твердеющего цемента зависит главным образом от формирования гидросиликатных новообразований волокнистого и пластинчатого строения. В табл. 5 приведены характеристики кристаллических гидросиликатов кальция, встречающихся в продуктах твердения цемента.

Состав и строение гидросиликатов, образующихся в цементном камне, зависят от отношения CaO к SiO_2 (C/S) (тоберморитовой группы). При нормальном твердении образуются минералы типа CSH (I), в котором отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 1,5$, и C-S-H(II) или C_2SH_2 (иногда его называют $\text{C}_2\text{S}\alpha$ -гидрат), в котором отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 1,5$. Гидросиликаты первого вида называются низкоосновными и кристаллизуются в виде тончайших пластинок (лепестков) толщиной $2...3 \cdot 10^{-3}$ нм (2...3 молекулярных слоя), шириной $40...55 \cdot 10^{-2}$ нм. Длина кристаллов может достигать нескольких десятков и даже сотен нанометров. Удельная поверхность этих частиц составляет $250...380 \text{ м}^2/\text{г}$ и характеризуется повышенными прочностными показателями.

Таблица 5

Характеристики кристаллических гидросиликатов кальция, встречающихся в цементе

Название	Стехиометрическая формула	Кристаллохимическая формула	Внешняя форма	CaO / SiO	Вяжущие вещества
Гиролит	4CaO 6SiO 4H ₂ O	Ca(OH) ₄ [SiO] 6H ₂ O	Чешуйки	0,67	Силикатный кирпич
Тоберморит	5CaO 6SiO H ₂ O	Ca _n [H ₂ Si] 8H ₂ O	Волокна	0,83	Ц, ПЦ
Ксонотлит	6CaO 6SiO H ₂ O	Ca (OH) ₂ [Si ₆ O _n]	Волокна	1	Ц(ТО)
Дженнит	6CaO SiO ₄ H ₂ O	Ca(OH) _n [H ₃ Si] x 6H ₂ O	Волокна	1,5	Ц
Гиллебрандит	2CaO SiO ₄ HO	Ca(OH)SiO	Волокна	2	Ц(ТО)
α-C ₂ SH	2CaO SiO ₄ -H ₃ O	Ca ₂ (OH)[HSiO ₄]	Пластинки	2	Ц(ТО)

Примечание. Ц – портландцемент; ПЦ – пуццолановый цемент; ТО – тепловлажностная обработка.

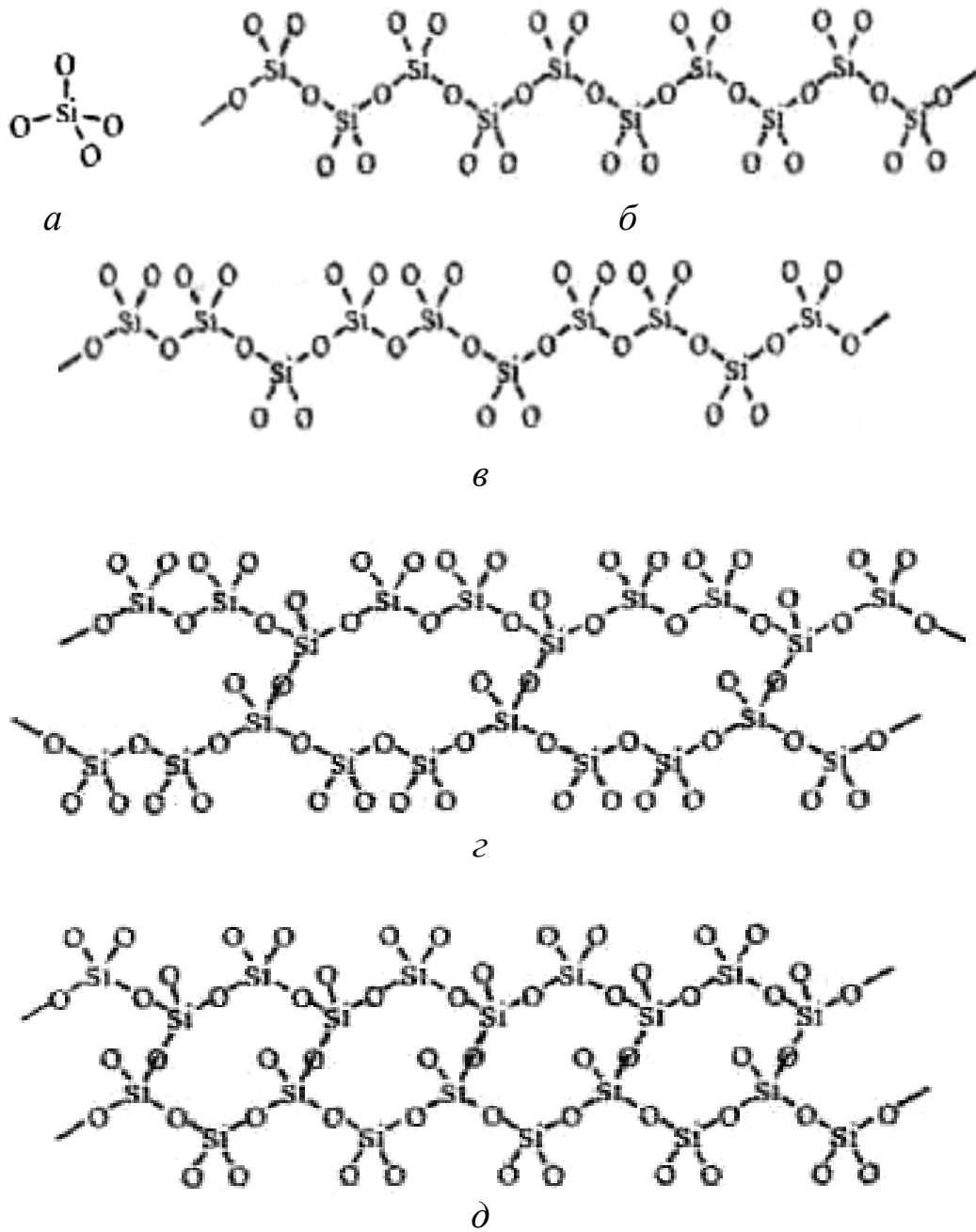


Рис.7. Структура кремнекислородных анионов в силикатах:
a – ортосиликат-анионы SiO_4^{4-} ;
 иносиликаты: *b* – пироксеновая цепочка $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$; *в* – волластонитовая цепочка $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; *г* – амфиболовая лента $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$;
д – ксанотлитовая лента $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$

С повышением основности тонкие лепестки, напоминающие фольгу, начинают скручиваться, образуя волокна с внутренней полостью, в которой могут размещаться молекулы воды. Такая вода относится к адсорбционной; вода, которая входит в состав кристаллогид-

ратов и размещается между слоями кристаллической решетки, называется *химически связанной*.

Гидросиликаты группы C-S-H(II) имеют более высокие отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и называются *высокоосновными*. Такие гидросиликаты кристаллизуются в виде отдельных волокон и пучков, характеризуются более низкими прочностными показателями [7,8,9]. Из табл. 4 видно, что большинство гидросиликатов кальция представляют собой основные или смешанные кислотно-основные соли – силикаты или полисиликаты различных гидроксокальциевых катионов, и только тоберморит является по своей структуре подлинным гидросиликатом (кислой солью).

Силикаты алит и белит содержат мономерные ортосиликатанионы SiO_4^{4-} (рис. 7, а). Поэтому существенной составной частью процесса твердения силикатных компонентов клинкера является реакция поликонденсации кремнекислородных анионов (рис. 7).

Особенно значительный вклад в прочность цементного камня вносят гидросиликатные новообразования с цепочечными и ленточными анионами (иносиликаты, см. рис. 7, б, в, г, д). Отдельные фрагменты цепочечных структур тоберморита (см. рис. 6) и дженнита с числом атомов кремния в анионе от 2 до 5 представляют собой основу строения слабозакристаллизованных волокнистых гидросиликатов C-S-H (I) и C-S-H (II) и вносят важнейший вклад в суммарную механическую прочность гидросиликатных новообразований, а следовательно, и затвердевшего цементного камня как целого.

По мере развития процесса твердения степень полимеризации кремнекислородных анионов в этих структурах увеличивается, что способствует нарастанию прочности камня. На поздних стадиях твердения, особенно в присутствии пуццолановых добавок, возможен также частичный переход к двумерной полимерной структуре (типа гиролитовой) путем сшивания тоберморитовых цепочек в поперечном направлении силоксановыми связями [7,8].

Механизм структуризации вяжущей системы.

Процесс перехода цементного теста в цементный камень

Коллоидная теория не могла решить, а кристаллизационная теория и не ставила перед собой задачу глубокого изучения процессов химических превращений, происходящих с вяжущими веществами при их твердении. И лишь в последние десятилетия появились совре-

менные методы и приборы (рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы, электронная микроскопия и др.), посредством которых стало возможным не только определять микроструктурные характеристики цементного камня и цементирующих веществ, формы связи воды в них, но и непосредственно наблюдать за развитием происходящих явлений; общие представления о процессах твердения вяжущих веществ обогатились многочисленными научно-экспериментальными фактами, современными представлениями физики и химии о строении веществ, энергетических уровнях и т. п. Стало очевидным, что оценку вяжущих свойств неорганических соединений необходимо вести комплексно, учитывая кристаллохимические особенности веществ, кинетические и термодинамические факторы.

При анализе системы твердения бетона учеными Е.И. Шмитько, А.В. Кроловой, В.В. Шаталовой по аналогии с физико-химической системой, представленной в Московском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева школой академика В.В. Кафарова, выделены пять иерархических уровней: 1) атомно-молекулярный; 2) в масштабе зерна цемента; 3) в масштабе структуры цементного камня; 4) на масштабном уровне структуры бетона как композиционного материала; 5) на масштабном уровне строительного изделия.

В результате протекания процессов гидрато- и структурообразования в вяжущей системе происходят количественные и качественные изменения. В самом общем виде изменения структурного состояния системы могут быть представлены, следуя Е.И. Шмитько, А.В. Кроловой, В.В. Шаталовой, следующими превращениями:

- 1) типичные контакты в исходном вяжущем (порошке);
- 2) коагуляционные контакты в системе «цемент – вода»;
- 3) коагуляционно-конденсационные контакты в твердеющей системе;
- 4) конденсационно-кристаллизационные контакты (контакты срастания) в цементном камне.

Этапы твердения связаны с зарождением и образованием кристаллических фаз. Для структуры затвердевшего цементного камня характерны более прочные кристаллизационные контакты химической природы – так называемая поверхностная химическая сшивка, обусловленная взаимодействием внешних электронов атомов контактирующих частиц. Энергия связи «химической сшивки» может составлять от 40 до 400 кДж/моль, а сила связи на контакт – 10^{-4} Н.

ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ

После завершения гидратационного твердения портландцементный камень состоит из четырех основных компонентов [7]:

1. Портландит [гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$].
2. Фаза гидросиликатов кальция (CSH).
3. Гидроалюмоферритная фаза.
4. Гидросульфоалюминатная фаза, состоящая из этtringита (с частичным превращением на поздних стадиях твердения в сульфоалюминат).

Цементный камень содержит участки с различной структурой, сложенные разными минералами. Свойства цементного камня зависят от его минерального состава. Изменяя минеральный состав вяжущего и условия твердения, можно получать различные типы микроструктуры цементного камня, которая состоит из гелевых и кристаллических продуктов гидратации цемента и многочисленных включений в виде негидратированных зерен клинкера, т. е. свойства цементного камня зависят от его минерального состава. Структура бетона, как правило, изотропна, т. е. ее свойства по разным направлениям приблизительно одинаковы. Взаимодействие портландцемента с водой приводит к образованию новых веществ и пор, которые зависят от химического состава и водоцементного отношения.

Портландцемент имеет сложный минералогический состав, преимущественно состоящий (75%) из силикатов кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). На рис. 8 приведены кривые твердения портландцементов разного минерального состава, во всех составах содержится 6% $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Разные по минералогическому составу цементы к 28 сут обладают разной прочностью. Относительные прочности к 28 сут приблизительно одинаковы по сравнению с прочностью портландцемента, твердевшего 90 сут, так как условия твердения зерен цемента в цементном камне резко изменяются по мере хода химических процессов взаимодействия минералов цемента с водой – гидролиза и гидратации. Гидролиз и гидратация новых количеств еще непрореагировавшего портландцемента (условно более глубоких слоев зерен) проходят заторможено.

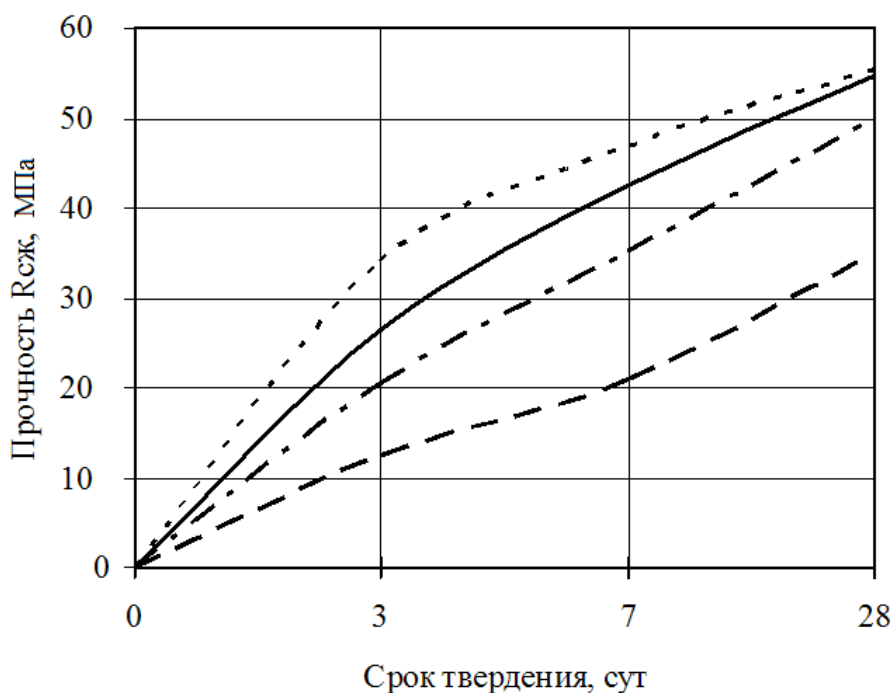


Рис. 8. Кривые твердения портландцементов разного минералогического состава:

- 1 — — 23% C₃S+48% C₂S+8% C₃A+15% C₄AF – белитовый;
- 2 - - - 55% C₃S,+ 18% C₂S+5% C₃A+17% C₄AF – алюмоферритный;
- 3 - - - - 64% C₃S.+ 12% C₂S+7% C₃A + 11% C₄AF – алитовый;
- 4 ——— 44% C₃S+28% C₂S+14% C₃A+8% C₄AF –алюминатный

Вода к этим зернам поступает путем диффузии через гидратированные слои. В соответствии с этим у мономинерального портландцемента (белитового) через 28 сут твердения прочность приблизительно в 10...12 раз меньше, чем у мономинерального алитового портландцемента.

МИКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Цементный камень является основным компонентом бетона, определяющим его свойства и долговечность. Формирование структуры цементного камня, капиллярно-пористое, осуществляется в процессе сложного гидратационного взаимодействия твердой, жидкой и газообразной фаз.

Цементный камень включает:

- непрореагировавшую часть клинкерных зерен, содержание которых с течением времени уменьшается;
- гель, состоящий из частичек гидратных новообразований раз-

мером $5...20 \cdot 10^{-3}$ мкм и более и гелевых диаметром от $1...3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мкм. Объем гелевых пор при твердении цемента в нормальных условиях, по Т. Пауэрсу, составляет 0,28 общего объема геля с пора-ми. Это составляет $0,28/(1-0,28) = 0,39$ объема твердой фазы геля. При твердении цемента при повышенных температурах под давлени-ем объем гелевых пор может уменьшаться до 0,22;

– относительно крупные кристаллы новообразований портланди-та $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

– капиллярные поры размером от 0,1 до 20 мкм;

– сферические воздушные поры размером от 100 мкм до 2 мм, они образуются в небольшом количестве (2...5 %) вследствие вовле-чения воздуха при изготовлении теста.

Поровая структура цементного камня классифицируется сле-дующим образом (табл. 6):

- микропоры, диаметр которых не превышает 0,01 мкм;
- переходные поры (мезопоры) диаметром от 0,01 до 0,1–0,2 мкм;
- макропоры диаметром более 0,2 мкм.

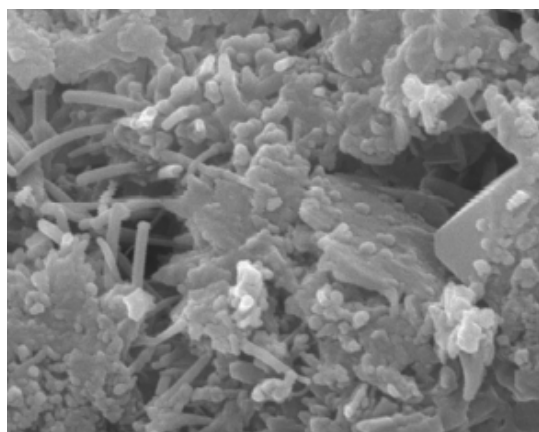
Таблица 6

Классификация цементного камня по размерам [14]

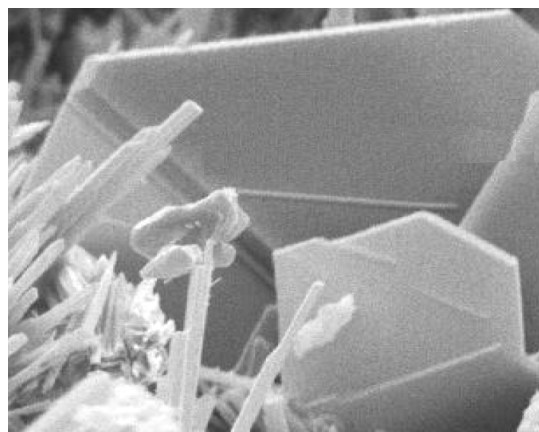
Радиус пор, мкм					Автор
10	1	0,1	0,01	0,001	
Макрокапилляры		Микрокапилляры			А.В. Шейкин
Крупные поры		Средние поры	Микро-поры		М.М. Дубинин
Капиллярные макропоры		Переходные поры	Микропоры		А.В. Волженский
Крупные поры	Капиллярные поры	Микрока-пилляры	Гелевые поры		Ю.М. Бутт
Капилляр-ные поры	Контракционные поры		Поры геля		Г.И. Горчаков

Основной составляющей микроструктуры цементного камня яв-ляются гидросиликаты кальция.

На микрофотографиях исследуемых образцов цементного камня отчетливо видны игольчатые кристаллы и их сростки (рис. 9, б), ха-рактерные для гидросиликатов кальция.



a



б

Рис. 9. Микроструктура цементного камня:
a – с разрешением 5 мкм; *б* – с разрешением 10 мкм

Выявлены гидроксиды кальция, кристаллизующиеся в виде шестиугольников или удлиненных кристаллов (см. рис. 9, *б*) и массивов (рис. 9, *a*).

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 ± 2 °С. 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 трехкальциевым алюминатом, образует хлористый гидроалюминат $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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 является наличие влажной среды. В противном случае повышение температуры может привести к высыханию твердеющего бетона и значительно понизит 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 через 1...2 ч после формовки и подают водяной пар при нормальном давлении; температура насыщенного водяного пара составляет 80...90 °С. 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 закрывающемся аппарате) создается давление насыщенного водяного пара 9...16 МПа и температура 175...200 °С; за 4...6 ч бетон достигает прочности, соответствующей 28-дневному твердению в нормальных условиях.

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 (кислую среду);
- 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 гидроалюминаты кальция.

Самая низкая растворимость 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 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), который, вступая во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, переводит его в малорастворимый в воде гидросиликат кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

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 бетона (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. с. 53), а также портландцементы, которые при твердении выделяют минимальное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – белитовые цементы, содержащие пониженное количество трехкальциевого силиката.

В условиях фильтрации большое значение приобретают 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 легкорастворимых 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 взаимодействии с углекислотой, растворенной в окружающей бетон воде, переходит в углекислый кальций $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Затем, присоединяя еще одну молекулу углекислоты, карбонат кальция CaCO_3 обра-

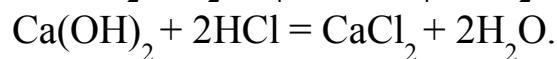
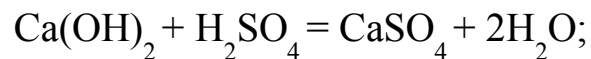
зует бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, легко растворимый в воде, содержащей углекислоту $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

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 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$. 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.

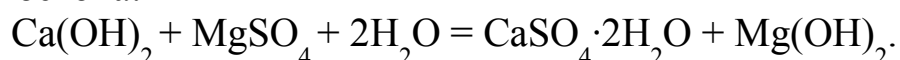
Серная и соляная кислоты вступают в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образуют легко растворимые продукты в виде сернокислого и хлористого кальция:



Во всех этих случаях причиной коррозии является взаимодействие солей или кислот с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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 цементного камня под влиянием сульфатов, которые встречаются в большинстве природных вод, в частности морских.

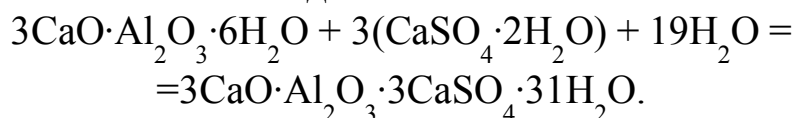
Сернокислые соли, взаимодействуя с гидроксидом кальция, насыщают гипсом соприкасающуюся с цементным камнем воду, поры и трещины бетона:



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 (гипсовой коррозии).

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



Образовавшийся гидросульфаталюминат 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. Гидросульфаталюминат 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. с. 51).

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, которая 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 удастся значительно повысить долговечность цементных бетонов.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Теплопроводность материала характеризует процесс кондуктивного теплопереноса путем непосредственного соприкосновения между частицами с различной температурой, т.е. переноса тепла посредством колебательного движения молекул материала.

В цементном камне, бетоне и других материалах в основном сочетаются два вида теплопроводности: теплопроводность, вызванная упругими тепловыми колебаниями групп атомов в структурной решетке материала, и теплопроводность, зависящая от диффузии электронов внутри материала (электропроводность — движение электронов и столкновение их с атомами).

Электропроводимость в цементном камне мала, т. е. количества свободных электронов, которые могли бы двигаться через кристаллическую решетку и осуществлять перенос энергии, недостаточно, основное влияние на теплопроводность цементного камня оказывают тепловые колебания атомов (решетки) [2, 3, 5]. Другими словами, чем больше атомная масса химических компонентов, входящих в его состав, тем меньше теплопроводность материала (табл. 7).

Таблица 7

Теплопроводность отдельных элементов

Элементы	Формула	Атомная масса	Теплопроводность, Вт/ м·°С
Медь	Cu	63,546	397
Алюминий	Al	26,981	230
Железо	Fe	55,847	73,2
Кальций	Ca	40,080	125,6
Магний	Mg	24,305	156
Кремний	Si	28,086	149
Кислород	O	15,999	0,027
Сера	S	32,066	0,27
Натрий	Na	22,989	142
Калий	K	39,098	79
Хлор	Cl	35,452	0,009

Установлено, что, применяя цемент в пенобетоне с большим содержанием кальция, марганца, железа, атомная масса которых значительно больше по сравнению с атомной массой углерода и серы, теп-

теплопроводность пенобетона меньше $\lambda=0,10$ Вт/ м·°С, чем у пенобетона на обычном цементе марки ПЦ 500-Д0 $\lambda=0,115$ Вт/ м·°С при одинаковой средней плотности 400 кг/м³. Введение второго компонента в цемент приводит к усложнению строения кристаллической решетки и образованию дополнительных центров рассеяния, в результате совместного влияния этих факторов теплопроводность нового цемента значительно ниже теплопроводностей его составляющих, так как кристаллы с более сложным строением решетки в общем имеют большее рассеяние тепловых упругих волн, следовательно, пониженную теплопроводность.

Примесные компоненты MgO и SiO₂ значительно уменьшают теплопроводность, это приведет к усложнению строения кристаллической решетки и образованию дополнительных центров рассеяния. В результате совместного влияния этих факторов теплопроводность нового цементного камня значительно ниже теплопроводностей его составляющих (табл. 8).

Таблица 8

Теплопроводность отдельных веществ

Вещество	Формула	Теплопроводность, Вт/ м·°С
Глинозем	Al ₂ O ₃	30...35
Периклаз	MgO	30...36
Шпинель	MgOAl ₂ O ₃	13...15
Кварц	SiO ₂	0,63
Муллит	3Al ₂ O ₃ -2SiO ₂	5,8

Теплопроводность цементного камня является суммарной характеристикой кондуктивной теплопроводности непрореагировавших зерен и новообразований цемента, а также микропор (8...10% от общей пористости).

При расчетах теплопроводности цементного камня λ принимается абсолютно плотное состояние без капиллярных и гелевых пор:

$$\lambda_{ц.к}^p = \lambda_{ц.к}^э \cdot k_{ц.к} - \lambda_в \cdot k_в,$$

где $\lambda_{ц.к}^э$ – теплопроводность цементного камня, определяются экспериментально, Вт/м°С; $k_{ц.к}$, $k_в$ – процентное содержание цементного камня и воздуха; $\lambda_в$ – коэффициент теплопроводности воздуха, $\lambda_в=0,23$ Вт/м°С.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

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. 10). Следовательно, не всякий быстротвердеющий цемент будет обязательно высокопрочным в стандартные сроки – через 28 сут твердения или через более длительный период твердения.

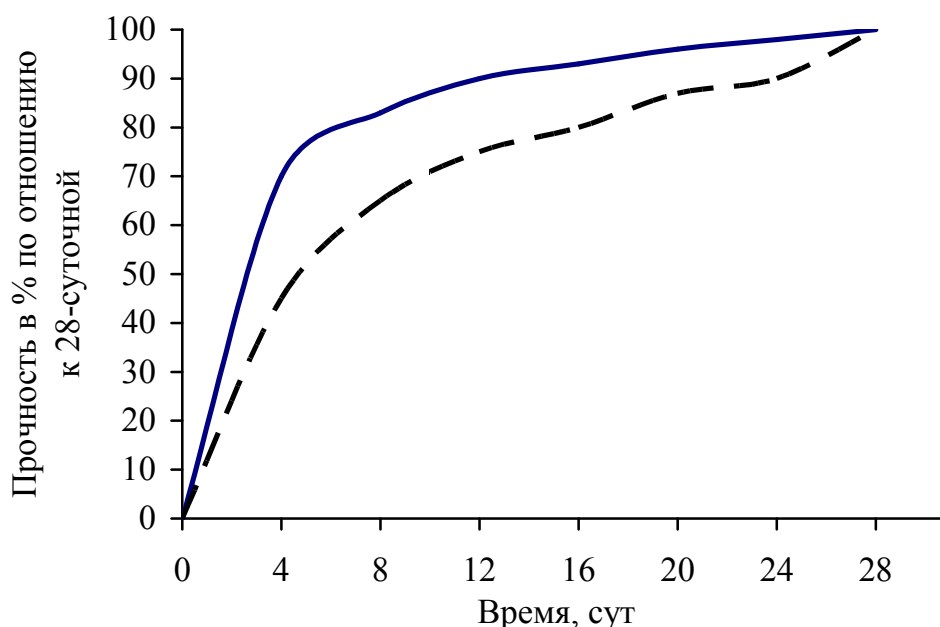


Рис. 10. Нарастание прочности цемента: — быстротвердеющего; - - - обычного

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 по-

мола обычного портландцемента – 3500...5000 см²/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 кгс/см², а при изгибе – не менее 40 и 45 кгс/см² 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 C₃S до 65...68%, C₃A – до 18%, тонкость помола – не ниже 4000 см²/г. Применение ОБТЦ позволяет снижать расход цемента на 15...20%.

Быстротвердеющие портландцементы применяют 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 применяют для массивных сооружений и в условиях агрессии любого вида. Быстротвердеющий портландцемент вследствие высокой дисперсности быстро снижает свою активность, поэтому его не следует долго хранить на складах.

Сульфатостойкий портландцемент

Сульфатостойкий портландцемент характеризуется повышенной стойкостью в условиях сульфатной агрессии. Его изготавливают из клинкера определенного минералогического состава: трехкальциевого силиката C₃S – не более 50% и трехкальциевого алюмината C₃A – не более 5%; сумма C₃A и C₄AF 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. с. 46, третий вид коррозии). Таким образом, повышается стойкость бетона к сульфатной агрессии.

Сульфатостойкий портландцемент выпускается без минеральных добавок (ССПЦ 400-Д0) 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. 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 сооружений. Для подводных частей морских сооружений целесообразно применять сульфатостойкий шлакопортландцемент или пуццолановый портландцемент.

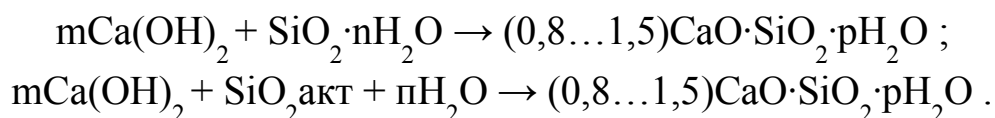
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С АКТИВНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

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_2 акт) связывает известь в присутствии воды (по-

этому они называются еще и гидравлическими) в гидросиликат кальция:



Активные минеральные добавки бывают природными и искусственными. 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 глинистые 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).

Активность минеральных добавок определяется по количеству поглощенной извести из известкового раствора (мг СаО 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.

Пуццолановый портландцемент

Пуццолановым портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, состоящее из тонкоизмельченных портландцементного клинкера и активных минеральных добавок в количестве от 20 до 40% (прил. 1, 2, 3). В качестве добавок используются все перечисленные выше добавки, кроме гранулированных доменных шлаков и электротермофосфорных шлаков (табл. 9). 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.

Таблица 9

Обозначение цемента	Активные минеральные добавки, % по массе			
	Всего	в том числе		
		доменные гранулированные шлаки	осадочного происхождения, кроме глиежа	прочие активные, включая глиеж
ПЦ-Д0	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-Д0	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

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, в первую очередь с гидроксидом кальция. В результате легкорастворимый гидроксид кальция переходит в труднорастворимый 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.

Большая водопотребность влечет за собой понижение морозостойкости. Однако плотность и водонепроницаемость бетонов на

пуццолановом портландцементе выше плотности и водонепроницаемости 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, для внутримассивного бетона гидротехнических сооружений, можно также использовать для конструкций и растворов, находящихся в условиях повышенной влажности.

Вследствие пониженной морозостойкости и воздухостойкости 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.

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 (см. прил. 1, 2, 3).

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), вверху – минеральный расплав, называемый после остывания шлаком (плотность $2,5 \dots 2,7 \text{ г/см}^3$). 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 доменные шлаки делятся на основные и кислые. При этом определяется модуль основности:

$$M_o = \frac{\%(\quad + \text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)}$$

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

$$K = \frac{\%(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)},$$

при содержании оксида магния более 10% применяется формула

$$K = \frac{\%(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10)}{\%[\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)]}$$

Гидравлическая активность возрастает с увеличением значений этих коэффициентов. Оксид кальция в свободном состоянии отсутствует, он связан в соединения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и др. По скорости охлаждения доменные шлаки разделяют на медленно охлажденные в обычных естественных условиях и получаемые путем искусственного быстрого охлаждения струёй 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 (отвалных), 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 частей 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 шлакопортландцемент. 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 портланд-

цемент 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 обработкой. 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 °С) без искусственного обогрева, за исключением массивных сооружений.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент выпускается марки ШПЦ 400-Б. 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.

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ С АКТИВНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ

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) (см. прил. 1, 2, 3). Поверхностно-активные добавки, вводимые в цемент, можно разделить на две группы:

- гидрофильные добавки, повышающие смачиваемость цементного порошка водой и тем самым увеличивающие пластичность це-

ментного 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.

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, повышается его пластичность и соответственно пластичность растворов 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=1:3 с 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 отноше-

ния 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.

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.

Гидрофобизирующие добавки образуют на поверхности зерен цемента тончайшие мономолекулярные пленки, как бы «намазывающие» поверхность каждого зерна, благодаря чему зерна цемента не смачиваются водой (рис. 11). В результате гидрофобный цемент

менее гигроскопичен, чем обычный цемент, не впитывает влагу из воздуха, не комкуется, сохраняет свою активность при длительном транспортировании и хранении. По стандарту гидрофобный портландцемент не должен впитывать воду в течение 5 мин.



Рис. 11. Проба на гидрофобность:
слева – цемент гидрофобный;
справа – обычный

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, 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.

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.

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 аэро-

дромных 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.

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 степень 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 первого 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 помолке 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 ± 2 °С, и для горячих скважин, испытываемые при 75 ± 3 °С.

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 4x4x16 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).

Библиографический список

1. *Ахвердов И.Н.* Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. *Баженов Ю.М.* Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с.
3. *Баженов Ю.М.* Технология цемента / Ю.М. Баженов. – М.: Высшая школа, 1987. – 415 с.
4. *Баженов Ю.М.* Технология бетона, строительных изделий и конструкций / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин, У.Х. Магдеев. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 472 с.
5. *Баженов Ю.М.* Технология сухих строительных смесей. учеб. пособие / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – М.: АСВ, 2003. – 96 с.
6. *Ботвинников В.И.* Минерально-сырьевая база строительных материалов Западной Сибири / В.И. Ботвинников и др.; СНИИГГИМС. – М.: Госгелтехиздат, 1961. – 123 с.
7. *Бутт Ю.М.* Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
8. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества: учеб. для вузов / А.В. Волженский. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
9. *Ванеев В.А.* Сырьевая база строительных материалов Западной Сибири и пути ее рационального использования / В.А. Ванеев. – Новосибирск, 1968. – 56 с.

10. *Горшков В.С.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981.–334 с.
11. *Гусев Б.В.* Прочность полидисперсного композиционного материала, типа цементного бетона и особенности напряженно-деформированного состояния такого материала при действии сжимающих нагрузок / Б.В. Гусев. – М.: ЦИСН, 2003. – 37 с.
12. *Ильинский В.М.* Строительная теплофизика (ограждающие конструкции и микроклимат зданий) / В.М. Ильинский. – М.: Высшая школа, 1974. – 320 с.
13. Основные физико-механические свойства строительных материалов: методические указания / сост. В.Ф. Завадский. – Новосибирск: НГСА, 2002.
14. *Королев А.С.* Управление водонепроницаемостью цементных композитов путем направленного уплотнения гидратной структуры цементного камня: монография / А.С. Королев. – Челябинск: Изд-во ЮРГГУ, 2008. – 148 с.
15. *Калнайс А.А.* Исследование прочности и деформативности конструктивного газобетона / А.А. Калнайс, Г.А. Тетерс, К.К. Шкербелис // в сборнике АН Латвийской ССР «Исследования по бетону и железобетону»: сб. ст. – Рига, 1959. – Вып. IV.
16. *Ларионов З.М.* Формирование структуры цементного камня и бетона / З.М. Ларионов. – М., 1971. – 161 с.
17. *Микульский В.Г.* Строительные материалы: учебник / В.Г. Микульский и др. – М.: Изд-во АСВ, 2000. – 536 с.
18. *Шмитько Е.И.* Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – СПб., 2006. – 206 с.
19. *Фокин К.Ф.* Строительная теплотехника ограждающих частей зданий / К.Ф. Фокин; под ред. Ю.А. Табунщикова, В.Г. Гагарина. – 5-е изд., пересм. – М.: АВОК-ПРЕСС, 2006. – 256 с.
20. ГОСТ 10178-85 (с изм.). Цемент. Технические условия.
21. ГОСТ 23464-79*. Цементы. Классификация.
22. *Ицкович С.М.* Технология заполнителей для бетонов / С.М. Ицкович, Л.Д. Чумаков, Ю.М. Баженов. – М.: Высш. школа, 1991. – 272 с.
23. ГОСТ 310.1-76*. Цементы. Методы испытаний. Общие положения.
24. ГОСТ 3484-73. Цементы. Отбор и подготовка проб.
25. ГОСТ 310.2-76. Цементы. Методы определения тонкости помола.
26. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема.
27. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.
28. ГОСТ 310.6-81. Цементы. Метод определения водоотделения.
29. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия.

По вещественному составу цементы подразделяют на пять типов:

- ЦЕМ I – портландцемент (не содержит минеральных добавок в качестве основного компонента);
- ЦЕМ II – портландцемент с минеральными добавками;
- ЦЕМ III – шлакопортландцемент;
- ЦЕМ IV – пуццолановый цемент;
- ЦЕМ V – композиционный цемент.

По содержанию портландцементного клинкера и добавок цементы типов ЦЕМ II – ЦЕМ V подразделяют на подтипы А и В.

По прочности на сжатие в возрасте 28 сут цементы подразделяют на классы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5.

По прочности на сжатие в возрасте 2 (7) сут (скорости твердения) каждый класс цементов, кроме класса 22,5, подразделяют на два класса: Н (нормально-твердеющий) и Б (быстротвердеющий).

Таблица П. 1. 1

Вещественный состав цемента

Тип цемента	Наименование цемента	Сокращённое обозначение цемента	Вещественный состав цемента, % массы *								
			Основные компоненты								Вспомогательные компоненты
			Портландцементный клинкер K_n	Доменный или электротермофосфорный гранулированный шлак $Ш$	Пуццолан $П$	Зола-унос $З$	Глиеж или обожжённый сланец $Г$	Микрокремнезём $МК$	Известняк $И$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
ЦЕМ I	Портландцемент	ЦЕМ I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	0-5
ЦЕМ II	Портландцемент с минеральными добавками** и шлаком	ЦЕМ II/A-Ш	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		ЦЕМ II/B-Ш	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	пуццоланой	ЦЕМ II/A-П	80-94	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	золой-уносом	ЦЕМ II/A-З	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	глиежем или обожжённым сланцем	ЦЕМ II/A-Г	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	микрокремнезёмом	ЦЕМ II/A-МК	90-94	-	-	-	-	-	6-10	-	0-5

Окончание табл. П. 1. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	известняком	ЦЕМ II/A-И	80-94	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	Композиционный Портландцемент***	ЦЕМ II/A-К	80-94	6-20						0-5
ЦЕМ III	Шлакопортландцемент	ЦЕМ III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	0-5
ЦЕМ IV	Пуццолановый цемент	ЦЕМ IV/A	65-79	-	21-35				-	0-5
ЦЕМ V	Композиционный цемент	ЦЕМ V/A	40-78	11-30	11-30		-	-	-	0-5

69

* – значения относятся к сумме основных и вспомогательных компонентов цемента, кроме гипса, принятой за 100%;

** – в наименовании цементов типа ЦЕМ II (кроме композиционного портландцемента) вместо слов «с минеральными добавками» указывают наименование минеральных добавок – основных компонентов;

*** – обозначение вида минеральных добавок – основных компонентов – должно быть указано в наименовании цемента.

Примечание. В табл. П. 1. 1 приведён вещественный состав портландцемента со шлаком подтипов А и В, для остальных цементов типа ЦЕМ II и цементов типов ЦЕМ III – ЦЕМ V приведён вещественный состав подтипа А.

Таблица П. 2. 1

Физико-механические свойства цементов

Класс прочности цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте				Начало схватывания, мин, не ранее	Равномерность изменения объёма (расширение), мм, не более
	2 сут, не менее	7 сут, не менее	28 сут			
			не менее	не более		
22,5Н	-	11	22,5	42,5	75	10
32,5Н	-	16	32,5	52,5		
32,5Б	10	-				
42,5Н	10	-	42,5	62,5	60	
42,5Б	20	-				
52,5Н	20	-	52,5	-	45	
52,5Б	30	-				

Таблица П. 2. 2

Требования к химическим показателям цементов

Наименование показателя	Тип цемента	Класс прочности цемента	Значение показателя, % от массы цемента
Потеря массы при прокаливании, не более	ЦЕМ I ЦЕМ III	Все классы	5,0
Нерастворимый остаток, не более	ЦЕМ I ЦЕМ III	Все классы	5,0
Содержание оксида серы (VI) SO ₃ , не более	ЦЕМ I ЦЕМ II ЦЕМ IV ЦЕМ V	22,5Н 32,5Н 32,5Б 42,5Н	3,5
		42,5Б 52,5Н 52,5Б	4,0
	ЦЕМ III	Все классы	
Содержание хлорид-иона Cl ⁻ , не более	Все типы*	То же	0,10**

* – в цементе типа ЦЕМ III содержание хлорид-иона Cl⁻ может быть более 0,10 %, но в этом случае оно должно быть указано на упаковке и в документе о качестве;

** – в отдельных случаях по специальным требованиям в цементах для преднапряжённого бетона может быть установлено более низкое значение максимального содержания хлорид-иона Cl⁻.

Удельная эффективная активность естественных радионуклидов $A_{эфф}$ в цементе не должна быть более 370 Бк/кг.

Примеры условных обозначений

1. Портландцемент класса 42,5 быстротвердеющий:

Портландцемент ЦЕМ I 42,5Б ГОСТ 31108 - 2003.

2. Портландцемент со шлаком (Ш) от 21 до 35% класса прочности 32,5 нормальноотвердеющий:

Портландцемент со шлаком ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н ГОСТ 31108 - 2003.

3. Портландцемент с известняком (И) от 6 до 20% класса прочности 32,5 нормальноотвердеющий:

*Портландцемент с известняком ЦЕМ II/А-И 32,5Н
ГОСТ 31108 - 2003.*

4. Композиционный портландцемент с суммарным содержанием доменного гранулированного шлака (Ш), золы-уноса (З) и известняка (И) от 6 до 20% класса прочности 32,5 быстротвердеющий:

*Композиционный портландцемент ЦЕМ II/А-К(Ш-З-И) 32,5Б
ГОСТ 31108 - 2003.*

5. Шлакопортландцемент с содержанием доменного гранулированного шлака от 36 до 65%, класса прочности 32,5, нормальноотвердеющий:

Шлакопортландцемент ЦЕМ ,III/А 32,5Н ГОСТ 31108 - 2003.

6. Пуццолановый цемент с суммарным содержанием пуццоланы (П), золы-уноса (З) и микрокремнезёма (МК) от 21 до 35% класса прочности 32,5 нормальноотвердеющий:

Пуццолановый цемент ЦЕМ IV/А(П-З-МК) 32,5Н ГОСТ 31108 - 2003.

7. Композиционный цемент с содержанием доменного гранулированного шлака (Ш) от 11 до 30% и золы-уноса (З) от 11 до 30% класса прочности 32,5 нормальноотвердеющий:

Композиционный цемент ЦЕМ V/А(Ш-З) 32,5Н ГОСТ 31108 - 2003.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Гидравлическая известь	5
Романцемент	7
Глинозёмистый цемент	8
Свойства глинозёмистого цемента.....	10
Применение глинозёмистого цемента.....	12
Расширяющиеся цементы	12
Портландцемент	14
Сырьё и получение портландцементного клинкера.....	14
Характеристика клинкера и портландцемента.....	20
Формулы пересчета от химического состава к минералогическому и обратно.....	21
Тонкость помола.....	22
Сроки схватывания и равномерность изменения объема.....	24
Активность и марка портландцемента.....	26
Выделение тепла при твердении.....	28
Правила приемки цементов.....	29
Твердение портландцемента	30
Химические реакции.....	31
Механизм отвердевания вяжущей системы.....	33
Гидросиликаты кальция.....	34
Механизм структуризации вяжущей системы. Процесс перехода цементного теста в цементный камень.....	37
Цементный камень	39
Микроструктура цементного камня	40
Влияние температуры на твердеющий цементный камень	42
Коррозия цементного камня и борьба с ней	43
Теплопроводность цементного камня	48

Специальные виды портландцемента.....	50
Быстротвердеющий и особобыстротвердеющий портландцементы.....	50
Сульфатостойкий портландцемент.....	51
Портландцементы с активными минеральными добавками.....	52
Активные минеральные гидравлические добавки.....	52
Пуццолановый портландцемент.....	53
Доменные шлаки. Шлакопортландцемент.....	56
Портландцемент с активными поверхностно-активными добавками.....	59
Поверхностно-активные добавки.....	59
Пластифицированный портландцемент.....	60
Гидрофобный портландцемент.....	61
Вяжущее низкой водопотребности.....	63
Цемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий.....	63
Другие виды портландцемента.....	64
Библиографический список.....	65
Приложение 1.....	67
Приложение 2.....	70
Приложение 3.....	71

Учебное издание

Ирина Николаевна Кузнецова,
Марина Алексеевна Ращупкина,
Анатолий Федорович Косач,
Наталья Анатольевна Гутарева

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ
ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Редактор И.Г. Кузнецова

Подписано к печати 15.02.2012
Формат 60x90 1/16. Бумага писчая
Оперативный способ печати
Гарнитура Times New Roman
Усл. п. л. 4,5, уч.-изд. л. 3,3
Тираж 100 экз. Заказ № ____
Цена договорная

Издательство СибАДИ
644099, г. Омск, ул. П. Некрасова, 10

Отпечатано в подразделении ОП издательства СибАДИ