

## Общие сведения

**Вяжущие вещества** используются для получения широкого спектра строительных материалов: бетонов, растворов, сухих строительных смесей, гидроизоляционных, кровельных, теплоизоляционных, отделочных материалов, пластмасс, асфальтобетонов и др., т.е. находят применение почти во всех областях строительства и производства строительных материалов. Вяжущие вещества обладают ценным свойством – соединяют компоненты материала (заполнители, наполнители) в единое целое.

**Вяжущие вещества по типу исходного сырья подразделяют на две группы:**

- **Неорганические (минеральные)**, которые затворяют водой, реже – водными растворами солей. К ним относятся известь, цементы, гипсовые вяжущие, жидкое стекло, магнезиальные вяжущие и др. Для данной группы обычно используется термин «вяжущее».
- **Органические**, переводимые в рабочее состояние нагреванием или растворением в органических жидкостях (битумы, дегти, полимеры). Для этой группы, в особенности для полимеров, зачастую применяется термин «связующее».

**Неорганические вяжущие вещества (НВВ)** – порошкообразные материалы, которые при смешивании с водой образуют пластично-вязкое тесто, способное со временем самопроизвольно затвердевать в результате физико-химических процессов, переходя в камневидное состояние.

- Неорганические вяжущие вещества делятся *на три группы*:
- *Воздушные вяжущие вещества* способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе. К ним относятся известковые вяжущие, состоящие главным образом из CaO; гипсовые вяжущие, основой которых является сульфат кальция CaSO<sub>4</sub>; магнезиальные вяжущие, содержащие каустический магнезит MgO; жидкое стекло – силикат натрия или калия в виде водного раствора.

- **Гидравлические вяжущие вещества** способны твердеть и длительное время сохранять прочность (или даже повышать ее) не только на воздухе, но и в воде. По химическому составу они в основном состоят из четырех оксидов:  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Эти соединения образуют 2 основных группы гидравлических вяжущих веществ: силикатные цементы (портландцемент и его разновидности) и алюминатные цементы (глиноземистый цемент и его разновидности).
- **Вяжущие вещества автоклавного твердения** эффективно твердеют только в среде нагретого насыщенного водяного пара в автоклавах (при температуре  $175\text{...}200^\circ\text{C}$  и давлении пара  $0,8\text{...}1,3$  МПа). К ним относятся известково-кремнеземистые, известково-золевые, известково-шлаковые вяжущие, нефелиновый цемент и др.

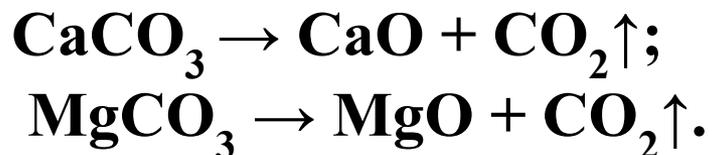
# ВОЗДУШНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ ИЗВЕСТЬ

*Воздушная известь – воздушное вяжущее вещество, получаемое в результате умеренного обжига (ниже температуры спекания) кальциево-магниевого карбонатных горных пород.*

**Сырьем** для производства воздушной извести являются кальциево-магниевого карбонатные породы – известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), мел, доломитизированный известняк, доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) с содержанием глины не более 6%.

**Производство** воздушной извести включает следующие основные технологические операции: *добыча сырья, подготовка сырья (дробление, сортировка по крупности и др.), обжиг сырьевой смеси, гашение извести или помол, упаковка готового продукта.*

На обжиг известняк поступает в виде кусков размером 8...20 см. Обжиг сырьевой смеси производят в шахтных или вращающихся печах при температуре  $900...1200^{\circ}\text{C}$  до возможно более полного удаления  $\text{CO}_2$  по реакциям:

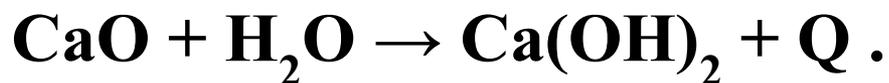


### **Виды извести:**

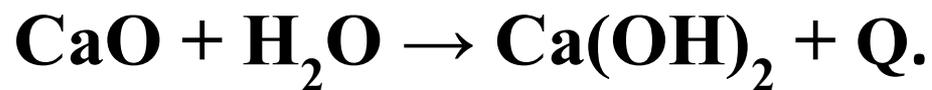
*1. Негашенная известь (известь-кипелка).* По химическому составу почти полностью состоит из свободных оксидов CaO и MgO. По фракционному составу бывает *двух видов:*

- Комовая негашенная известь – представлена в виде пористых кусков размером 10...40 мм, т.е. по сути – это продукт обжига сырьевой смеси. Комовая известь – это полуфабрикат, из которого получают вяжущее – молотую негашеную известь или гашеную известь.

- Молотая негашеная известь – порошковидный продукт тонкого размола комовой извести. Строительные растворы и бетоны, приготовленные на негашеной извести, быстро схватываются и отвердевают вследствие гидратационного твердения молотой негашеной извести:



**2. Гашеная известь.** Гашение воздушной извести заключается в гидратации оксида кальция при действии на комовую негашеную известь воды и протекает с выделением такого большого количества тепла (950 кДж/кг), что смесь «закипает» (отсюда название негашеной извести – «известь-кипелка»):

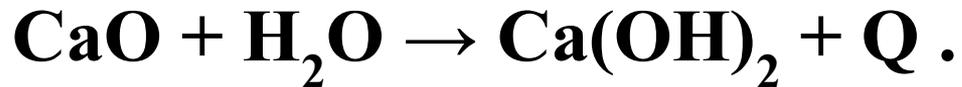


*В зависимости от количества воды, добавляемой к комовой извести, можно получить:*

- **Гидратную известь – известь-пушонку** (60...80%  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\rho_m = 400...450 \text{ кг/м}^3$ , в процессе гашения увеличивается в объеме в 2...3,5 раза, т. е. «распушивается»). Вследствие испарения воды гидратная известь самопроизвольно рассыпается в тонкодисперсный порошок);
- **Известковое тесто** (2–3 части  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 часть извести-кипелки;  $\rho_m = 1300...1400 \text{ кг/м}^3$ );
- **Известковое молоко** ( $\text{H}_2\text{O}$  более 3 частей;  $\rho_m = 1300 \text{ кг/м}^3$ ).

## ***Твердение извести.***

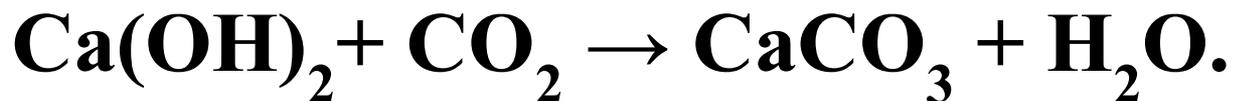
Строительные растворы на ***молотой негашеной извести*** быстро схватываются и отвердевают вследствие *гидратационного твердения*:



При правильно подобранном водоизвестковом отношении  $\text{В/И}=0,9-1,5$ , кристаллы гидроксида кальция срастаются между собой и быстро образуют достаточно прочный камень.

*Твердение гашеной извести* происходит медленно, на воздухе и обусловлено двумя одновременно протекающими процессами:

- *высыханием раствора*, сближением кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и их срастанием;
- *карбонизацией* извести под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе:



Образующиеся кристаллы  $\text{CaCO}_3$  срастаются с кристаллами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , повышая прочность известкового камня. Твердение известковых растворов ускоряется сушкой.

*При производстве автоклавных силикатных изделий* (силикатного кирпича, автоклавных ячеистых бетонов и др.) из смесей, содержащих известь, молотый кварцевый песок и воду, имеет место *гидросиликатное твердение извести*:



При повышенной температуре в автоклаве известь взаимодействует с диоксидом кремния  $\text{SiO}_2$  (в виде молотого песка) с образованием малорастворимых в воде низкоосновных гидросиликатов кальция различного состава, обуславливающих прочность и водостойкость силикатных изделий.

# Показатели качества и свойства

К основным нормируемым показателям качества воздушной извести относят: *активность, количество непогасившихся зерен (недожог и пережог) и время гашения.*

- ***Активность*** – процентное содержание оксидов, способных гаситься. Чем выше содержание основных оксидов в извести ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ), тем выше её сорт и пластичнее известковое тесто.

В зависимости от содержания  $\text{MgO}$  в обожженном продукте воздушную известь подразделяют на:

- **кальциевую ( $\text{MgO} \leq 5\%$ );**
- **магнезиальную ( $5\% < \text{MgO} \leq 20\%$ );**
- **доломитовую ( $20\% < \text{MgO} \leq 40\%$ ).**

Частицы недожога и пережога снижают качество извести. Частицы *недожога* (неразложившиеся при обжиге зерна сырья) отощают известковое тесто, снижают его пластичность. Частицы *пережога* (остеклованные плотные трудногасящиеся оксиды кальция и магния) крайне медленно гидратируются с увеличением своего объема, что может вызвать растрескивание известковой штукатурки.

По активности, содержанию непогасившихся зерен и другим показателям химического состава воздушная строительная известь делится на 3 сорта.

Таблица. Требования к химическому составу извести

Наименование показателя	Норма для извести, %, по массе		
	сорт		
	1	2	3
Содержание активных (CaO+MgO), % по массе, не менее	90 (85)	80 (75)	70 (65)
Содержание непогасившихся зерен, % по массе, не более	7 (10)	11 (15)	14 (20)
Содержание CO <sub>2</sub> в составе извести, % по массе, не более	3 (5)	5 (8)	7 (11)

Примечание. В скобках указаны характеристики магнезиальной и доломитовой извести.

Воздушную негашеную известь в зависимости от *времени гашения* подразделяют на 3 группы.

### **Классификация извести по времени гашения**

<b>Группа извести</b>	<b>Время гашения извести</b>
<b>Быстрогасящаяся</b>	не более 8 мин.
<b>Среднегасящаяся</b>	не более 25 мин.
<b>Медленногасящаяся</b>	более 25 мин.

**Влажность** гидратной извести не должна быть более 5%. Содержание гидратной воды в негашеной извести не должно быть более 2%.

**Прочность** известковых растворов невысока: предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток воздушного твердения составляет  $0,4 \dots 1,0$  МПа у растворов на гашеной извести и до  $5,0$  МПа у растворов на молотой негашеной извести.

## **Применение**

Воздушная строительная известь используется при производстве силикатного кирпича и камней, силикатобетонных блоков, плит, панелей автоклавного твердения, изделий из автоклавных ячеистых бетонов, как составная часть смешанных вяжущих (известково-шлаковые, известково-пуццолановые и др.), при производстве сухих строительных смесей, для изготовления известковых красок.

# ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

## Общие сведения

- **Гипсовые вяжущие вещества** – это воздушные вяжущие вещества, состоящие в основном из полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .
- **Сырьем** для производства гипсовых вяжущих служат мономинеральная горная порода гипс, состоящая из двухводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и природный ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , а также отходы химической промышленности, содержащие двухводный или безводный сернокислый кальций, например, фосфогипс (отход при производстве фосфорной кислоты).
- **Производство** гипсовых вяжущих состоит в измельчении и последующей тепловой обработке сырья. В зависимости от температуры обжига, гипсовые вяжущие подразделяются на 2 группы:

**Низкообжиговые** (температура обжига  $110 \dots 180^\circ\text{C}$ ), составляют более 95% объема производства гипсовых вяжущих веществ;

**Высокообжиговые** (температура обжига  $600 \dots 1000^\circ\text{C}$ ).

- *Низкообжиговые гипсовые вяжущие* состоят преимущественно из полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Дегидратация сырья в процессе термической обработки происходит по реакции:



Существуют *две технологии получения низкообжиговых гипсовых вяжущих:*

- Обжиг сырья в открытых агрегатах – *варочных котлах или печах*, когда вода в процессе обжига удаляется в виде пара. По такой технологии получают **строительный гипс**, который состоит в основном из мелких кристаллов  **$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$**  и обладает высокой водопотребностью.

В строительном гипсе может содержаться небольшое количество ангидрита  $\text{CaSO}_4$  (пережог) и частицы неразложившегося сырья  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (недожог). Прочность при сжатии образцов из строительного гипса достигает **10...12 МПа**.

- Обжиг сырья в герметически закрытых аппаратах в среде насыщенного пара под давлением. В этом случае вода из гипсовой породы удаляется в капельно-жидком состоянии, а получаемый продукт обжига состоит из крупных плотных кристаллов в виде игл или призм. Эта модификация гипса  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  называется **высокопрочным гипсом**. Он отличается от  $\beta$ -модификации меньшей водопотребностью, а, следовательно, изделия из такого гипса имеют пониженную пористость и высокую прочность (**15-25 МПа**), а при специальной технологии производства – до 60 МПа.

- *Высокообжиговые гипсовые вяжущие (ангидритовые вяжущие)* представляют собой продукт обжига  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $600 \dots 1000^\circ\text{C}$ .

Состоят преимущественно из ангидрита  $\text{CaSO}_4$  и  $3 \dots 5\%$   $\text{CaO}$ , образующегося при разложении  $\text{CaSO}_4$ . Ангидритовое вяжущее получают также помолом природного ангидрита  $\text{CaSO}_4$  с добавками—активизаторами твердения (известью, обожженным доломитом и др.).

- Высокообжиговый гипс в отличие от строительного гипса медленно схватывается и твердеет, но его водостойкость и прочность выше –  **$10 \dots 20$  МПа.**

**Твердение  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций гипса обусловлено переходом их при взаимодействии с водой в двугидрат по схеме:**



Твердение гипса сопровождается выделением тепла – 133 кДж/кг для  $\beta$ -модификации. Гипс – единственное вяжущее, которое в процессе твердения увеличивается в объеме (до 1%), что способствует изготовлению архитектурных деталей литьевым способом.

## **Показатели качества и свойства**

*К основным показателям качества гипсовых вяжущих относят марку по прочности, сроки схватывания и тонкость помола.*

*В зависимости от предела прочности при изгибе и сжатии установлены 12 марок гипсовых вяжущих.*

*Марку гипсовых вяжущих определяют по результатам испытания на изгиб трех образцов-балочек размером 4×4×16 см и испытания на сжатие шести половинок образцов-балочек, изготовленных из гипсового теста стандартной консистенции и твердевших на воздухе в течение 2 часов после затворения гипса водой.*

## Марки гипсовых вяжущих веществ по прочности

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

В зависимости от *сроков схватывания* различают 3 вида гипсовых вяжущих. Сроки схватывания можно регулировать путем использования добавок замедлителей или ускорителей схватывания.

### Виды гипсовых вяжущих веществ по срокам схватывания

Вид вяжущего	Индекс сроков схватывания	Сроки схватывания, мин	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющее	А	2	15
Нормальнотвердеющее	Б	6	30
Медленнотвердеющее	В	20	не нормируется

По *степени помола* также различают 3 вида гипсовых вяжущих – по остатку на сите 0,2 мм при просеивании пробы гипса.

Виды гипсовых вяжущих веществ по степени помола

Вид вяжущего	Индекс степени помола	Максимальный остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм, %, не более
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

- **Водопотребность** определяется количеством воды в % от массы вяжущего, необходимым для получения гипсового теста стандартной консистенции (определяется по вискозиметру Суттарда – расплыв  $180 \pm 5$  мм).

Гипс – одно из немногих вяжущих, **увеличивающихся в объеме при твердении (до 1%)**, что способствует изготовлению архитектурных деталей литьевым способом.

- Теоретически для гидратации полуводного гипса с образованием двухводного гипса требуется 18,6% воды от массы гипсового вяжущего. Практически для получения удобоформуемой смеси строительный гипс требует 50...70% воды, высокопрочный – 30...40%. Химически несвязанная вода формирует **высокую пористость гипсового камня – 40...60%**. Средняя плотность гипсового камня при этом составляет **1200...1500 кг/м<sup>3</sup>**.

- **Водостойкость гипсовых изделий низкая** — коэффициент размягчения составляет 0,3...0,5. Вследствие высокой пористости, **гипсовые изделия гигроскопичны**. Водостойкость повышают гидрофобизирующие добавки и пропитки, интенсивное уплотнение.
- К недостаткам гипсовых вяжущих веществ также относят **ползучесть влажного гипсового камня** и **коррозию стальной арматуры** в гипсовых изделиях.
- Гипсовые изделия **огнестойки**: они достаточно медленно прогреваются и разрушаются через 6...8 часов после начала нагрева. что позволяет устраивать, например, гипсокартонные перегородки с пределом пределом огнестойкости.

## Основные области применения гипсовых вяжущих:

- Производство сухих строительных смесей различного назначения (штукатурных, шпаклевочных, наливных полов и др.);
- Производство гипсокартонных и гипсоволокнистых листов, звукопоглощающих перфорированных плит и панелей, плит для модульных потолков;
- Изготовление гипсобетонных изделий – гипсовых пазогребневых плит для перегородок, гипсобетонных панелей, тонкостенных изделий (вентиляционные короба и др.);
- Изготовления гипсовых архитектурных деталей;
- Производство портландцемента и гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.

# Гидравлические вяжущие

- К гидравлическим вяжущим относятся *гидравлическая известь, романцемент, портландцемент и его разновидности.*
- Свойства указанных вяжущих веществ зависят от гидравлического модуля и температуры обжига сырья.
- *Гидравлический модуль  $m$  выражает содержание основного оксида  $\text{CaO}$  по отношению к суммарному количеству кислотных оксидов:*

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

- Для каждого вяжущего вещества характерен свой гидравлический модуль.
- Воздушная известь имеет  $m$  более 9
- Гидравлическая известь  $m = 1,7 - 9$
- Романцемент  $m = 1,1 - 1,7$
- Портландцемент  $m = 1,9 - 2,4$ .

## 1. Гидравлическая известь

Гидравлическую известь получают обжигом в шахтных печах не до спекания ( $900 - 1100^{\circ}\text{C}$ ) мергелистых известняков с содержанием глины 6 - 20%.

Полученную известь размалывают и применяют в виде порошка либо гасят в пушонку.

В процессе обжига мергелистых известняков после разложения углекислого кальция ( $900^{\circ}\text{C}$ ) часть образующегося  $\text{CaO}$  остается в свободном состоянии, а часть соединяется с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , входящими в состав глинистых минералов. При этом образуются низкоосновные силикаты ( $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), алюминаты ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и ферриты ( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) кальция, которые и придают извести гидравлические свойства.

Гидравлическая известь начинает твердеть в воздухе (первые 7 сут) и продолжает твердеть и увеличивать свою прочность в воде. Применяют для изготовления строительных растворов, бетонов низких марок и бетонных камней. Ее хранят в закрытых помещениях, при перевозке предохраняют от увлажнения.

**2. Романцемент** - гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким помолом обожженных не до спекания ( $900^{\circ}\text{C}$ ) известняковых или магнезиальных мергелей, содержащих более 20% глины. Образующиеся при обжиге низкоосновные силикаты и алюминаты кальция придают романцементу свойство твердеть и сохранять прочность в воде. Романцемент выпускают трех марок: М25, М50, М100. Применяют для изготовления строительных растворов, бетонов, бетонных камней.

**3. Портландцемент** – гидравлическое вяжущее вещество, в составе которого преобладают высокоосновные силикаты кальция (70...80%), получаемое совместным помолом портландцементного клинкера с добавкой природного (двуводного) гипса (3...5%).

**Клинкер** представляет собой зернистый камнеподобный материал (размер гранул 10...40 мм), получаемый обжигом до спекания (при температуре до  $1450^{\circ}\text{C}$ ) тщательно подобранной сырьевой смеси. Добавка гипса вводится для регулирования сроков схватывания портландцемента.

**Название** портландцемента происходит от англ. *Portland* – название полуострова на юге Великобритании, где добывалось сырье для производства портландцемента.

**Изобретение** портландцемента связано с именами английского каменщика *Джозефа Аспдина*, получившего в 1824 году патент на портландцемент, и русского строителя – начальника мастерских военно-рабочей бригады *Егора Герасимовича Челиева*, который изобрел цемент, наиболее схожий с современным портландцементом.

## *Сырьем для производства портландцемента служат:*

- Известняки с высоким содержанием  $\text{CaCO}_3$  (мел, плотный известняк, мергели и др.);
- Глинистые породы состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (глины, глинистые сланцы);
- Корректирующие добавки – для снижения температуры спекания сырьевой смеси, повышения содержания кремнезема  $\text{SiO}_2$  и др. (пиритные огарки, трепел, опока, бокситы).
- Соотношение между карбонатными и глинистыми составляющими сырьевой смеси 3:1 (условно 75% известняка и 25% глины). Для глиноземистого цемента 45% известняка и 55 % боксита.

В качестве сырья может использоваться горная порода мергель, состоящая из известняков и глин в соотношении примерно 3:1.

Возможна замена глинистого и частично карбонатного компонента побочными продуктами промышленности – доменными или электротермофосфорными гранулированными шлаками, а также нефелиновым шламом, получающимся при производстве глинозема.

**Производство портландцемента** – сложный технологический и энергоемкий процесс, состоящий из ряда операций, которые можно разделить на две основные стадии. *Первая* – производство клинкера, *вторая* – помол клинкера совместно с гипсом, а в ряде случаев и с активными минеральными добавками.

- **Производство клинкера** состоит из следующих технологических операций:
- *Добыча и доставка сырьевых материалов, их подготовка;*
- *Приготовление сырьевой смеси заданного состава путем помола и смешивания сырьевых компонентов в определенном количественном соотношении;*
- *Обжиг сырьевой смеси до спекания;*
- *Интенсивное охлаждение клинкера;*
- *Складирование клинкера.*

- **Производство портландцемента** включает:
- *Подготовку минеральных добавок (дробление, сушку);*
- *Дробление гипсового камня;*
- *Помол клинкера с активными минеральными добавками и гипсом;*
- *Складирование, упаковку и отправку цемента потребителю.*
- Производство клинкера может осуществляться сухим, мокрым и комбинированным способом.
- **Сухой способ** заключается в приготвлении сырьевой муки в виде тонкоизмельченного сухого порошка (из сухих или предварительно высушенных сырьевых компонентов) с остаточной влажностью 1...2%. Сухой способ в 1,5...2 раза менее энергоемок, чем мокрый. Данный способ целесообразно применять при использовании известняка и глины с невысокой влажностью (10...15%) однородного состава и физической структуры.

- При **мокроем способе** сырьевые материалы измельчаются и смешиваются в присутствии воды, поэтому смесь получается в виде жидкотекучей массы – шлама (от нем. *schlamm* – грязь) с влажностью 35...45%. Это наиболее энергоемкий способ. Его применяют, если сырье имеет значительную влажность. В настоящее время в России цементные заводы работают, в основном, по мокрому способу.
- **Комбинированный способ** заключается в том, что приготовленный шлам до поступления в печь обезвоживается на фильтрах до влажности 16...18%. Энергоемкость производства в целом остается высокой, однако, данный способ позволяет на 20...30% снизить расход топлива по сравнению с мокрым способом.

- При **мокром способе** сырьевые материалы измельчаются и смешиваются в присутствии воды, поэтому смесь получается в виде жидкотекучей массы – шлама (от нем. *schlamm* – грязь) с влажностью 35...45%. Это наиболее энергоемкий способ. Его применяют, если сырье имеет значительную влажность. В настоящее время в России цементные заводы работают, в основном, по мокрому способу.
- **Комбинированный способ** заключается в том, что приготовленный шлам до поступления в печь обезвоживается на фильтрах до влажности 16...18%. Энергоемкость производства в целом остается высокой, однако, данный способ позволяет на 20...30% снизить расход топлива по сравнению с мокрым способом.

- **Обжиг** сырьевой смеси осуществляется, в основном, во вращающихся печах, работающих по принципу противотока. Печь имеет небольшой наклон и вращается со скоростью 1–2 об/мин. При мокром способе производства длина печи достигает 230 м. Диаметр печи 5...7 м. Сырье подается в печь со стороны ее верхнего (холодного) конца и при вращении печи медленно двигается к нижнему (горячему) концу, со стороны которого вдувается топливо, сгорающее в виде 20...30-метрового факела. Основной и наиболее эффективный вид топлива – природный газ. Стоимость топлива достигает 25% себестоимости готового цемента. Двигаясь навстречу горячим газам, образующимся при сгорании топлива, сырье проходит различные температурные зоны. В каждой зоне проходят различные физико-химические превращения, в результате которых и получается цементный клинкер.

- 1. **Зона испарения** (зона сушки). Температура до 150°C. Происходит удаление свободной влаги из сырьевой смеси.
- 2. **Зона подогрева**. Температура 200...700°C. Выгорают органические примеси. При температуре 450...500°C происходит дегидратация глинистых минералов (образуется каолинитовый ангидрит и другие подобные соединения):
  - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ .
- 3. **Зона кальцинирования**. Температура 700...1100°C. В данной зоне происходит диссоциация карбоната кальция и магния:
  - $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ ;
  - $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow$ .
 При этой же температуре происходит распад дегидратированных глинистых минералов на оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 4. **Зона экзотермических реакций**. Температура 1100...1250°C. В этой зоне происходят твердофазовые реакции образования минералов  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и белита  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .
- 5. **Зона спекания**. Температура 1300...1450°C. Происходит частичное плавление твердой фазы и образуется основной минерал портландцементного клинкера – алит  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  почти до полного связывания  $\text{CaO}$ .
- 6. **В зоне охлаждения** температура клинкера снижается с 1300°C до 1000°C. Здесь полностью формируется его структура и состав.
- Полученный клинкер при выходе из печи интенсивно охлаждается холодным воздухом с 1000°C до 100...200°C. Клинкер выдерживают на складе 1–2 недели.

- Помол клинкера с добавкой гипса осуществляется в многокамерных шаровых мельницах при помощи загруженных в барабан мелющих тел – шаров (при грубом помоле) и цилиндров (при мелком помоле). После помола цемент пневмотранспортом направляется в силосы для хранения.
- **Вещественный состав** портландцемента: клинкер + 3...5% двуводного гипса.
- **Химический состав** клинкера выражают содержанием оксидов (% по массе).

$\text{CaO}$  - 63...66% ;  $\text{SiO}_2$  -21...24%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4...8%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 2...4%.

- В небольших количествах в клинкере содержатся  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Свободные оксиды кальция и магния могут присутствовать в виде зерен ( $\text{CaO}_{\text{своб}}$ ) и в виде минерала периклаза ( $\text{MgO}_{\text{своб}}$ ). Их содержание ограничивается:
  - $\text{CaO}_{\text{своб}} \leq 1\%$ ;
  - $\text{MgO}_{\text{своб}} \leq 5\%$ .

## Минеральный состав клинкера:

- *Алит* –  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) – 45...60% – самый важный минерал клинкера, определяет скорость твердения, прочность и другие свойства портландцемента;
- *Белит* –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) – 20...30% – медленно твердеет, но достигает высокой прочности при длительных сроках твердения;
- *Трехкальциевый алюминат*  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) – 4...12% – быстро гидратируется и твердеет, но конечная прочность его небольшая; является причиной сульфатной коррозии цементного камня;
- *Четырехкальциевый алюмоферрит*  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) – 10...20% – по скорости твердения занимает промежуточное положение между  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ .
- **Фазовый состав клинкера.** В состав клинкера входит 85...95% кристаллической фазы в виде клинкерных минералов и 5...15% аморфной фазы в виде клинкерного стекла, состоящего, в основном, из  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .

## Твердение.

Твердение портландцемента происходит благодаря сложным физико-химическим процессам взаимодействия клинкерных минералов и гипса с водой. Для формирования прочной и плотной цементной системы необходимой подвижности или удобоукладываемости требуется обязательное одновременное выполнение нескольких условий:

- *Наличие полярной жидкости, т.е. воды;*
- *Получение однородной смеси путём перемешивания;*
- *Обеспечение условий, при которых вода находится в жидком состоянии;*
- *Наличие адгезии между твёрдыми частицами в цементной системе;*
- *Требуются максимально стеснённые условия формирования структуры при необходимой подвижности.*

После смешивания порошка цемента с водой на первом этапе происходит смачивание твёрдых частиц водой. Однако, смачивание поверхности таких частиц происходит в виде сетки, то есть на активных участках поверхности. При этом, при перемешивании должна сформироваться однородная коагуляционная система, в которой вода выполняет роль прослойки между твёрдыми частицами.



$\text{Ca}(\text{OH})_2$  – гидроксид кальция - портландит



Трехкальциевый алюминат взаимодействует с водой крайне быстро с образованием гидроалюмината кальция, вследствие чего цементное тесто быстро утрачивает свою подвижность. Для замедления схватывания при помоле клинкера добавляют 3...5% двуводного гипса.

Гипс реагирует с трехкальциевым алюминатом и связывает его в практически нерастворимое соединение – **высокосульфатную форму гидросульфоалюмината кальция (этtringит)** в начале гидратации портландцемента:



Образующийся эттрингит осаждается на поверхности частиц  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и замедляет их гидратацию, затягивая процесс схватывания портландцемента. Впоследствии по мере снижения концентрации в растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  эттрингит образуется в виде длинных игловидных кристаллов. Эттрингит занимает примерно в 2...2,5 раза больший объем по сравнению с исходными реагирующими веществами. Иглы эттрингита выполняют роль каркаса, вокруг которого происходит формирование структуры цементного камня. Таким образом, эттрингит, образующийся в еще не затвердевшем цементном камне, обеспечивает раннюю прочность цементного камня, уплотняет структуру и предотвращает образование в цементном камне слабых мест в виде рыхлых гидроалюминатов кальция, т.е. играет **положительную роль**.

Гидратация белита происходит по реакции:



Гидратация четырехкальциевого алюмоферрита происходит по следующей реакции с образованием гидроалюмината и гидроферрита:



*Теорию твердения портландцемента в упрощенном виде можно представить следующим образом:* в течение времени в результате физико-химических процессов на поверхности твердых частиц и в жидкой фазе формируются продукты гидратации (гидраты минералов портландцементного клинкера) в виде новообразований различной закристаллизованности. На их смачивание тоже затрачивается вода. Поэтому система постепенно теряет подвижность, загустевает, переходит в твердое состояние, наступает начало схватывания и дальнейшее твердение. Реакции гидратации клинкерных минералов экзотермические с выделением теплоты.

**Структура цементного камня** может быть представлена как микроскопическая неоднородная дисперсная система – «микробетон» (по В.Н. Юнгу).

Цементный камень включает:

- **Продукты гидратации портландцемента:**
  - Гель гидросиликатов кальция (до 75% объема) и другие новообразования;
  - Кристаллы портландита и этtringита;
- **Непрореагировавшие зерна клинкера – клинкерный фонд;**
- **Поры (классификация по Горчакову Г.И.):**
  - Гелевые поры (менее 0,1 мкм);
  - Капиллярные поры (от 0,1 до 10 мкм) между агрегатами частиц геля;
  - Воздушные поры (от 50 мкм до 2 мм).

# Показатели качества

- **Тонкость помола** цемента определяет быстроту твердения и прочность цементного камня, а также влияет на интенсивность тепловыделения. Тонкость помола – важнейший рычаг регулирования активности цемента.
- По ГОСТ 10178–85 она должна быть такой, чтобы через сито № 008 (80 мкм) проходило не менее 85% массы пробы (при этом удельная поверхность составляет  $S_{уд} = 2500 \dots 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ ). ГОСТ 31108–2003 требований к тонкости помола не устанавливает, а при её определении надлежит использовать сито № 009 (90 мкм).
- **Сроки схватывания** цементов определяют с помощью прибора Вика. Под схватыванием цемента подразумевается необратимая потеря подвижности цементным тестом в результате гидратации. ГОСТ 10178–85 предъявляет требования к срокам схватывания портландцементов – начало не ранее 45 минут, конец не позднее 10 часов.

- **Равномерность изменения объема.** Под данным понятием ГОСТ 30515–97 подразумевает свойство цемента в процессе твердения образовывать цементный камень, деформация которого не превышает значений, установленных нормативным документом. К неравномерному изменению объема приводят местные деформации, вызываемые расширением  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  и  $\text{MgO}_{\text{своб}}$  при их взаимодействии с водой и образованием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . ГОСТ 10178–85 предполагает визуальную оценку равномерности изменения объема по результатам кипячения лепешек, изготовленных из цементного теста нормальной густоты.

- ***Прочность*** — основной показатель портландцемента как основы важнейшего конструкционного материала — бетона. Прочность цемента контролируется испытанием стандартных образцов—балочек размером  $4 \times 4 \times 16$  см, изготовленных из цементно-песчаного раствора 1:3 (по массе) через 28 суток твердения (первые сутки — в формах в нормальных условиях, далее — без форм в воде).

Марка портландцемента	Предел прочности, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее			
	3 суток		28 суток	
	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
300	—	—	4,4 (45)	29,4 (300)
400	—	—	5,4 (55)	39,2 (400)
400Б	3,9 (40)	24,5 (250)	5,4 (55)	39,2 (400)
500	—	—	5,9 (60)	49,0 (500)
500Б	4,4 (45)	27,5 (280)	5,9 (60)	49,0 (500)
550	—	—	6,1 (62)	53,9 (550)
600	—	—	6,4 (65)	58,8 (600)

Для определения предела прочности при изгибе образец зажимают между тремя роликовыми опорами. Расстояние (в осях) между нижними опорами 100 мм; через верхнюю опору передается изгибающее усилие. Средняя скорость нарастания нагрузки на образец должна быть  $(0,05 \pm 0,01)$  кН/с.



Предел прочности образца при изгибе (МПа) определяют по формуле:

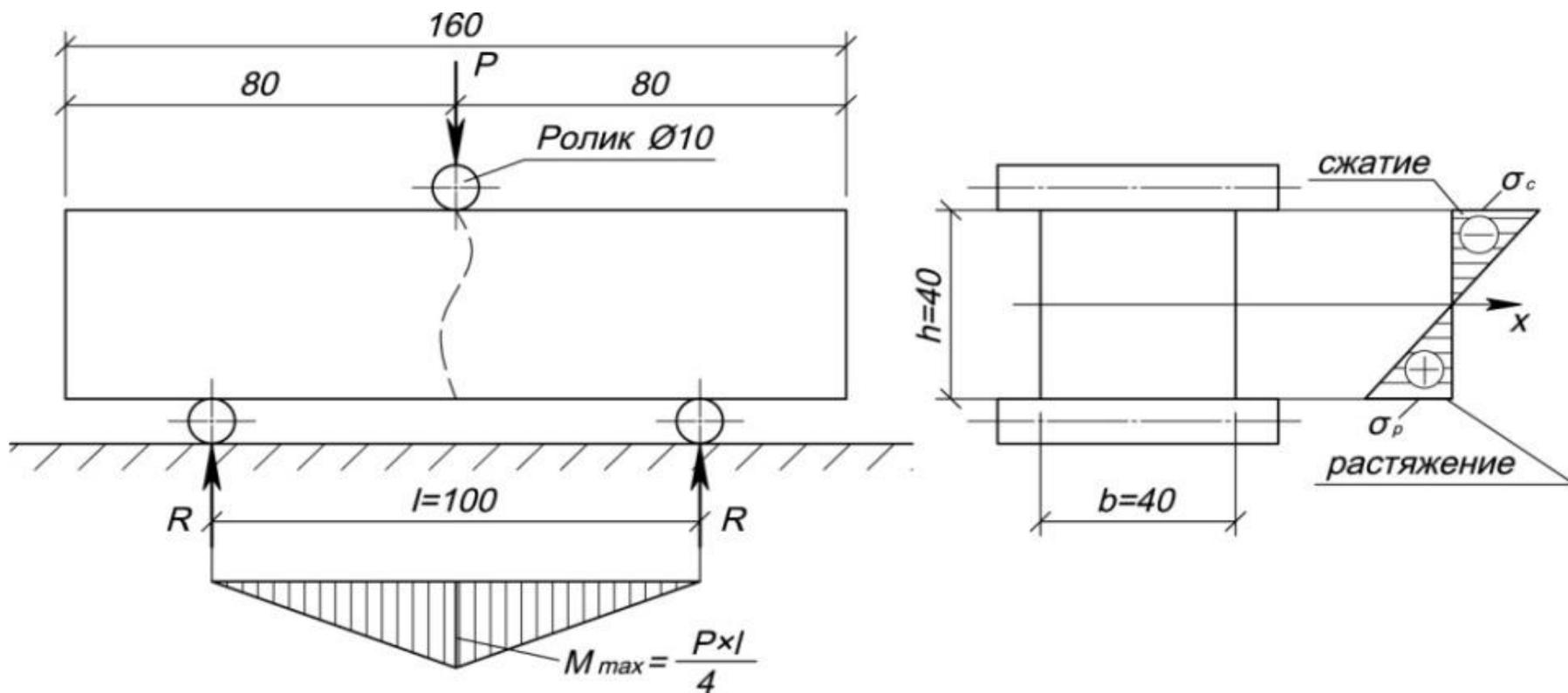
$$R_{И} = \frac{3}{2} \frac{P \cdot l}{b \cdot h^2} \cdot 10 = 2,344 \cdot P$$

где:  $P$  – разрушающая нагрузка, кН;  $l = 10$  см – расстояние между опорами;

$b = h = 4$  см – ширина и высота поперечного сечения образца.

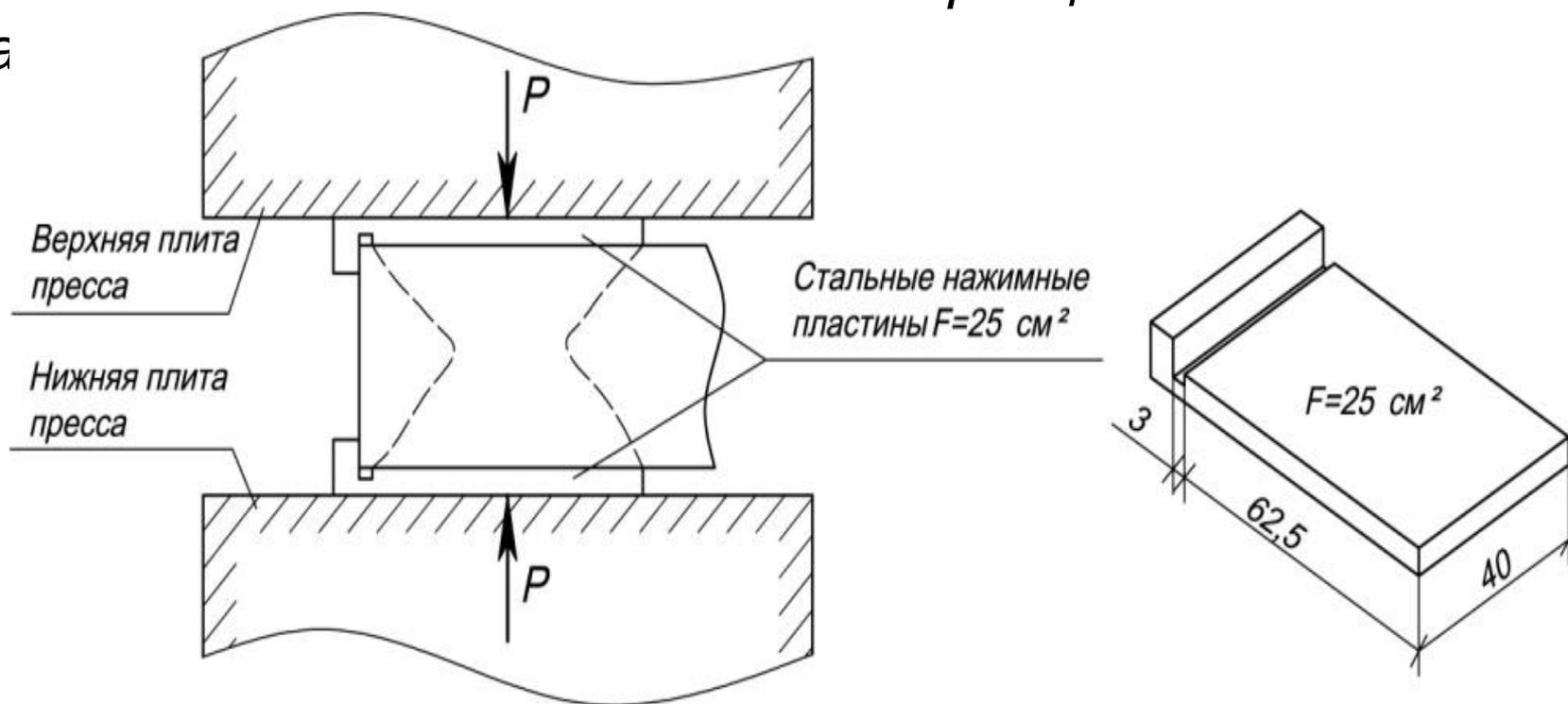
Предел прочности при изгибе вычисляют как среднее арифметическое результатов трех испытаний.

*Схема испытания образцов-балочек на изгиб*



Полученные после испытания на изгиб шесть половинок балочек испытывают на сжатие на гидравлическом прессе. Для того, чтобы результаты испытания половинок балочек были сопоставимы, несмотря на разный размер образующихся при испытании на изгиб образцов, используют стандартные металлические нажимные пластины с площадью  $25 \text{ см}^2$ .

*Схема испытания половинок образцов–балочек на сжатие*



Предел прочности образца на сжатие (МПа) определяют по формуле:

$$R_c = \frac{P}{F} \cdot 10$$

где:  $P$  – разрушающая нагрузка, кН.  $F = 25 \text{ см}^2$  – рабочая площадь пластины.

Таким образом определяется **активность цемента** – фактическая прочность на изгиб и на сжатие образцов из стандартного цементного раствора, изготовленных и испытанных в стандартных условиях, установленных нормативным документом. На основании активности цемента устанавливается его марка по прочности по табл.1 (по ГОСТ 10178–85).

- К важным свойствам портландцемента также можно отнести водопотребность, истинную и насыпную плотности.
- **Истинная плотность** находится в пределах 3100...3200 кг/м<sup>3</sup>.
- **Насыпная плотность** в рыхлом состоянии колеблется в пределах 900...1100 кг/м<sup>3</sup>, в уплотненном состоянии – 1400...1700 кг/м<sup>3</sup>, в среднем для расчетов принимают насыпную плотность 1300 кг/м<sup>3</sup>.
- **Водопотребность** портландцемента характеризуется количеством воды (% от массы цемента), необходимым для получения цементного теста нормальной густоты. Эту характеристику также называют просто «нормальной густотой» – НГ. В среднем она составляет 24...28%. Водопотребность портландцемента зависит от многих факторов, в частности, от минерального состава. Водопотребность можно регулировать использованием пластификаторов, вводимых в количестве 0,3...1,5% от массы вяжущего, позволяющих снизить водопотребность на 25...40%.

- **Жаростойкость и огнеупорность цементов.**  
Цементный камень – несгораемый материал. Однако снижение прочности бетонов на портландцементе отмечается уже при температурах 150...200°C, а при температурах 500...700°C оно резко усиливается. Такое поведение цементов связано с разложением при высоких температурах гидратных соединений – этtringита, гидросиликатов кальция, портландита. При хранении в течение месяца на воздухе образцов цемента, нагретых до температуры 400...450°C, снижение прочности составляет 20...40%. Разложение  $\text{Ca(OH)}_2$  происходит при температуре 550°C и выше. После такого температурного воздействия цементный камень при хранении на воздухе существенно теряет прочность вплоть до разрушения вследствие повторной гидратации  $\text{CaO}$ , сопровождающейся увеличением объема. Прочность образцов, нагретых до температуры 1000...1200°C, снижается до значений 35...40% начальной прочности. Бетоны на портландцементе не рекомендуется применять при температуре выше 250...300°C. При таких температурах прочность уменьшается примерно на 10%. Введение в портландцемент специальных добавок (шамота, хромомagnesита и др.) позволяет получить цементный камень высокой огнеупорности – до

- Наконец, обратимся к **условному обозначению** портландцементов по ГОСТ10178–85.
- Согласно ГОСТ10178–85, условное обозначение должно состоять из наименования вида цемента, марки по прочности, обозначения максимального содержания добавок в цементе, обозначения быстротвердеющего цемента, номера стандарта.
- Примеры условных обозначений:
- 1. Портландцемент марки 500, бездобавочный:  
*ПЦ 500–Д0 ГОСТ10178–85.*
- 2. Портландцемент марки 400 с активной минеральной добавкой в количестве до 20%, быстротвердеющий:  
*ПЦ 400–Д20–Б ГОСТ10178–85.*
- 3. Шлакопортландцемент марки 400:  
*ШПЦ 400 ГОСТ10178–85.*

## Применение

- Портландцемент – основной материал современной строительной индустрии. Портландцемент применяется при возведении монолитных железобетонных конструкций практически любого назначения, для производства сборных железобетонных конструкций и изделий, для изготовления строительных растворов и сухих строительных смесей, для производства специальных видов цемента, а также при изготовлении ряда других строительных материалов. Практически все бетонные и железобетонные конструкции изготовлены (возведены) с использованием цементов на основе портландцементного клинкера.

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Для получения цементов с заданными специальными свойствами применяют следующие основные способы:

- **Регулирование минерального состава** и структуры цементного клинкера – оказывает решающее влияние на все свойства цемента. Мероприятия по регулированию минерального состава клинкера осуществляются на этапе проектирования и корректировки состава сырьевой смеси, структура обеспечивается определенным режимом обжига и скоростью охлаждения клинкера.
- **Изменение вещественного состава** цемента – введение в цемент при помоле минеральных и органических добавок, позволяющих направленно изменять свойства вяжущего.
- **Регулирование тонкости помола** цемента. За счет более тонкого помола увеличивается поверхность раздела фаз, реакции гидратации протекают быстрее, следовательно, цемент быстрее набирает заданную прочность, сокращаются сроки схватывания, увеличивается тепловыделение.

## Виды цемента, получаемые регулированием минерального состава клинкера

- **Быстротвердеющий портландцемент**

- Быстротвердеющий портландцемент получают совместным помолом портландцементного клинкера особого состава с гипсом.
- *Особенности минерального и химического состава клинкера:*

$$C_3S + C_3A \geq 60 \dots 65\%;$$

$$CaO_{\text{своб}} \leq 0,5\%, \quad MgO_{\text{своб}} \leq 0,5\%.$$

- *Тонкость помола*  $S_{\text{уд}} = 3500 \dots 4000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Быстротвердеющий портландцемент *отличается быстрым набором прочности* в ранние сроки твердения – прочность в возрасте 3-х суток в среднем достигает 60...70% прочности в возрасте 28 суток:  $R_3 \approx (0,6 \dots 0,7)R_{28}$ , после чего интенсивность набора прочности снижается.

Выпускают быстротвердеющий портландцемент *марок* 400Б и 500Б по ГОСТ 10178–85, *классов* 32,5Б, 42,5Б, 52,5Б по ГОСТ 31108–2003.

### ***Примеры условного обозначения:***

1. Портландцемент бездобавочный быстротвердеющий марки 400:  
ПЦ 400–Д0–Б ГОСТ 10178–85;

2. Портландцемент бездобавочный быстротвердеющий класса 42,5:

- ЦЕМ I 42,5Б ГОСТ 31108–2003.

- ***Недостатки быстротвердеющего портландцемента:***

- Быстротвердеющий портландцемент при хранении сравнительно быстро теряет активность;

- Вследствие высокого тепловыделения в ранние сроки твердения, исключается применение быстротвердеющего портландцемента в массивных конструкциях, т.к. чрезмерный разогрев бетона приведет к появлению трещин;

- Высокое содержание в клинкере алита приводит к образованию большого количества портландита в цементном камне, следовательно, бетоны на быстротвердеющем цементе не стойки к коррозии выщелачивания;

- Высокое содержание в клинкере трехкальциевого алюмината снижает стойкость бетонов, изготовленных с применением быстротвердеющего цемента, к сульфоалюминатной коррозии.

- **Применение быстротвердеющего портландцемента** при изготовлении высокопрочных, обычных и предварительно напряженных железобетонных конструкций позволяет сократить потребность в металлических формах и в ряде случаев отказаться от дорогостоящей тепловлажностной обработки. Применение такого цемента в монолитном строительстве позволяет сократить сроки выдерживания конструкций в опалубке и повысить скорость строительства. Эффективно применение быстротвердеющего цемента при возведении монолитных зданий и сооружений с применением скользящих, катучих и переставных опалубок, а также при зимнем бетонировании, что позволяет отказаться от обогрева бетона и применения противоморозных добавок. Применение быстротвердеющего портландцемента позволяет сократить расход вяжущего на 15...20%.

## Сульфатостойкий портландцемент

Сульфатостойкий портландцемент *предназначен* для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, стойких по отношению к сульфатной агрессии.

*Особенности минерального состава клинкера:*



Сульфатостойкие портландцементы выпускаются *марок* 400 и 500. Согласно ГОСТ 22266–94 «Цементы сульфатостойкие. Технические условия», *условное обозначение* сульфатостойкого портландцемента складывается из условного обозначения цемента по ГОСТ 10178–85 (ПЦ, ШПЦ) и обозначения сульфатостойкости – «СС». *Пример условного обозначения бездобавочного сульфатостойкого портландцемента марки 400:*

- *ССПЦ 400–Д0 ГОСТ 22266–94.*

## *Особенности свойств сульфатостойкого портландцемента:*

- ССПЦ обладает повышенной стойкостью в сульфатных водах вследствие низкого содержания в цементном камне *гидроалюминатов кальция* и невозможности образования значительного количества *этtringита*. Стойкость также повышается ввиду ограничения содержания в клинкере ССПЦ *алита*, т.е. в продуктах гидратации меньше водорастворимого *портландита*.
- Вследствие повышенного содержания в клинкере *белита*, ССПЦ сравнительно медленно набирает прочность в ранние сроки твердения, что необходимо учитывать при возведении конструкций из монолитного железобетона, в особенности, в зимнее время. Низкое тепловыделение благоприятствует применению ССПЦ для бетонов массивных конструкций.
- ССПЦ обладает повышенной по сравнению с портландцементом морозостойкостью.

*Применение сульфатостойкого портландцемента* наиболее целесообразно в конструкциях, подверженных действию сульфатных вод, и конструкциях, подвергающихся частому попеременному замораживанию—оттаиванию (например, гидротехнические сооружения, морские сооружения).

- К сульфатостойким цементам, согласно ГОСТ 22266–94 относятся также сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками, сульфатостойкий шлакопортландцемент, пуццолановый цемент.

# ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ

## Общие сведения

*Глиноземистый цемент – быстротвердеющее и высокопрочное гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения клинкера, содержащего преимущественно низкоосновные алюминаты кальция.*

В отличие от портландцемента, относящегося к силикатным цементам, глиноземистый цемент является алюминатным цементом. Свое название этот материал получил от технического названия оксида алюминия  $Al_2O_3$  – «глинозем». Промышленное производство глиноземистого цемента началось во Франции в 1912 году под названием «цемент Фондю» (фр. *Ciment Fondu*), и в Европе он до сих пор носит это название.

- **Сырьем** для получения клинкера глиноземистого цемента служат чистые известняки ( $\text{CaCO}_3$ ) и породы, содержащие глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), например *бокситы*.
- **Производство** глиноземистого цемента более энергоемко, чем портландцемента, а с учетом дефицитности сырья (бокситов), стоимость его гораздо выше, чем портландцемента (до 5–6 раз). Клинкер производят путем обжига сырья до спекания или плавления. В России разработан способ производства глиноземистого цемента путем плавления в доменной печи *бокситовой железной руды с добавкой известняка и железного лома*. Температура шлакового расплава достигает **1600...1700°C**. При этом доменная печь выдает чугуны и шлак, представляющий собой клинкер глиноземистого цемента.

**Химический состав** глиноземистых цементов подвержен значительным колебаниям.

Химический состав глиноземистого цемента

Оксид	Содержание, %	Оксид	Содержание, %
$Al_2O_3$	30...50	$SiO_2$	5...10
$CaO$	35...45	$Fe_2O_3$	5...15

- **Минеральный состав** глиноземистого цемента представлен, в основном, низкоосновными алюминатами кальция, которые определяют его быстрое твердение:
- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}$ ) – однокальциевый алюминат (основной минерал глиноземистого цемента), быстро твердеет и дает камень высокой прочности;
- $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ) – однокальциевый двухалюминат, содержится в количестве 20...30%; характеризуется высокой прочностью, нарастающей довольно медленно.
- Обычно в глиноземистом цементе также содержатся:
- В небольшом количестве белит –  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ), характеризующийся медленным твердением;
- Геленит (алюмосиликат кальция) –  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , практически не взаимодействующий с водой при нормальных температурах.

*Глиноземистый цемент обладает высокой прочностью только в том случае, если твердеет при температуре не выше 25°C.*

Твердение глиноземистого цемента сопровождается интенсивным тепловыделением, достигающим через сутки 70...80% полной экзотермии (500 кДж/кг). Тепловыделение глиноземистого цемента в 1,5 раза выше по сравнению с портландцементом. Т.е. существует вероятность саморазогрева бетона на глиноземистом цементе до 25...30°C и выше, особенно, в массивных конструкциях.

*По этой причине запрещается тепловлажностная обработка бетонов на глиноземистом цементе и не рекомендуется его применение для возведения массивных конструкций.*

*По содержанию  $Al_2O_3$  глиноземистые цементы*  
подразделяются на *4 вида*

## Классификация цементов по химическому составу

Вид цемента	Условное обозначение	Содержание $Al_2O_3$ , % не менее
Глиноземистый цемент	ГЦ	35
Высокоглиноземистый цемент I	ВГЦ I	60
Высокоглиноземистый цемент II	ВГЦ II	70
Высокоглиноземистый цемент III	ВГЦ III	80

**К нормируемым показателям качества глиноземистого цемента относят: марку по прочности, тонкость помола и сроки схватывания.**

- ***Тонкость помола*** оценивают по остатку на сите №008 (80 мкм), который должен быть не более 10% массы просеиваемой пробы.
- ***Истинная плотность*** глиноземистого цемента 3100...3300 кг/м<sup>3</sup>, ***насыпная плотность*** 1000...1300 кг/м<sup>3</sup>.
- ***Нормальная густота*** составляет 24...28%.
- Глиноземистый цемент обладает нормальными ***сроками схватывания***, не смотря на его быстрое твердение: начало – не ранее 45 мин, конец – не позднее 10 ч.

- **По пределу прочности при сжатии** (МПа) в возрасте 3 суток глиноземистые цементы подразделяются на **марки**: ГЦ–40, ГЦ–50, ГЦ–60. В возрасте 1 сут. глиноземистый цемент набирает **75...90%** марочной прочности.
- В продуктах гидратации глиноземистого цемента не содержатся  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , вследствие чего бетон на глиноземистом цементе более **стойк к коррозии выщелачивания** по сравнению с бетонами на портландцементе, а также в растворах сульфата кальция и магния (в частности, в морской воде). Однако затвердевший глиноземистый цемент разрушается в растворах кислот и щелочей.
- **Усадка** глиноземистого цемента при твердении на воздухе в 3...5 раз ниже, чем у портландцемента, **пористость** ниже в 1,5 раза. Бетоны на глиноземистом цементе характеризуются высокой **водостойкостью, морозостойкостью и жаростойкостью**. Жаростойкость глиноземистого цемента тем выше, чем больше в нем глинозема и меньше кремнезема.

# Применение

Глиноземистый цемент применяют: для получения высокопрочных быстротвердеющих бетонов, в особенности, твердеющих при пониженных температурах (при аварийных и ремонтных работах, зимнем бетонировании); в конструкциях, подвергающихся систематическому замораживанию-оттаиванию, увлажнению и высушиванию, особенно, в агрессивных средах; для получения жароупорных бетонов и растворов; для получения расширяющихся и безусадочных цементов.

## Коррозия цементного камня

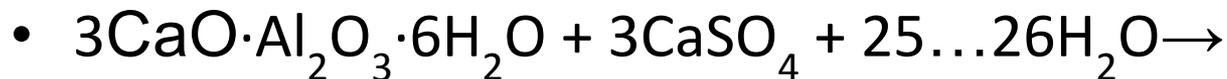
Коррозия цементного камня проявляется при действии на него агрессивных жидкостей и газов. Наиболее уязвимыми с точки зрения коррозии продуктами гидратации портландцемента являются портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидроалюминат кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ . Коррозионные процессы в цементном камне в зависимости от причины принято разделять на 3 группы:

- **Коррозия I вида** – растворение составляющих цементного камня, вымывание гидроксида кальция (коррозия выщелачивания). Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  является водорастворимым соединением, а его содержание составляет 10...15% (до 20%) от всех продуктов гидратации портландцемента. Его вымывание происходит весьма интенсивно при действии на цементный камень мягких вод. После вымывания свободного гидроксида кальция начинается разложение гидросиликатов кальция  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ . Выщелачивание портландита в количестве 15...30% от общего содержания приводит к снижению прочности цементного камня на 40..50% и более.
- *Основным методом борьбы с коррозией выщелачивания является введение в портландцемент активных минеральных добавок, связывающих водорастворимый портландит в низкоосновные водонерастворимые гидросиликаты кальция. Повысить стойкость бетона к коррозии выщелачивания можно также путем снижения проницаемости бетона за счет использования химических добавок – пластификаторов, гидрофобизаторов и др.*

- **Коррозия II вида** – образование легкорастворимых солей при взаимодействии составляющих цементного камня с агрессивными веществами и их вымывание. К данному виду коррозии относят:
- **Кислотная коррозия** проявляется при действии на цементный камень растворов кислот с  $\text{pH} < 7$ . В зависимости от  $\text{pH}$  коррозия может протекать достаточно интенсивно. Отрицательное воздействие кислой среды на бетон становится заметным при  $\text{pH} \leq 6,5$ , а на особо плотный бетон – при  $\text{pH} \leq 4,9 \dots 4$ . Кислота взаимодействует с портландитом с образованием растворимых солей:
  - $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Кислоты могут взаимодействовать также с гидросиликатами кальция с образованием водорастворимых солей и бесвязных аморфных масс:
  - $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + m\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq} + n\text{H}_2\text{O}$ .
- **Разновидностью кислотной коррозии является углекислотная коррозия**, которая развивается при действии на цементный камень воды, содержащей свободный диоксид углерода в виде слабой угольной кислоты. Вначале реакция протекает между портландитом и углекислотой:
  - $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
  - Затем образуется бикарбонат кальция:
    - $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .
- **Защитить бетон от действия сильных кислот достаточно трудно, поэтому для бетонов, предназначенных для эксплуатации в агрессивных кислых средах, используют специальные кислотостойкие цементы и кислотостойкие заполнители.**

- Магнезиальная коррозия.
- Соли магния встречаются в грунтовых водах и в большом количестве содержатся в морской воде. В результате магнезиальной коррозии образуются растворимые соли, вымываемые из бетона:
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ ;
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg(OH)}_2$ .
- Коррозия под действием минеральных удобрений, наиболее опасными из которых для цементного камня являются аммиачная селитра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , происходит по схеме:
- $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \uparrow$ .

- **Коррозия III вида** – образование в порах цементного камня солей с увеличением объема, что вызывает появление в цементном камне внутренних напряжений и приводит к разрушению. К коррозии III вида относится, в первую очередь, сульфоалюминатная коррозия, которая проявляется при действии на гидроалюминат кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$  воды, содержащей сульфатные ионы:



- В результате данной реакции образуется этtringит, который занимает в 2...2,5 раза больший объем по сравнению с исходными компонентами реакции. Как было отмечено выше, в процессе твердения портландцемента образование этtringита играет положительную роль, поскольку его игольчатые кристаллы уплотняют структуру и упрочняют

- Образование этtringита в затвердевшем цементном камне приводит к появлению внутренних растягивающих напряжений и растрескиванию цементного камня (в данном случае этtringит называют «цементной бациллой»). В железобетонных конструкциях растрескивается, прежде всего, защитный слой бетона, после чего начинается коррозия стальной арматуры. Возможность сульфатоалюминатной коррозии всегда необходимо учитывать при строительстве морских сооружений. **Основным способом борьбы с сульфатоалюминатной коррозией является использование сульфатостойкого портландцемента.**
- К коррозии III вида относится также **щелочная коррозия**, которая может происходить под влиянием двух факторов. Первый фактор – непосредственное воздействие щелочи на цементный камень. В этом случае после высыхания насыщенного щелочью бетона, под влиянием углекислого газа в порах бетона образуется сода и поташ, которые, кристаллизуясь, увеличиваются в объеме и разрушают цементный камень. Вторым фактором – взаимодействие щелочей цементного камня с реакционноспособными примесями, содержащимися в заполнителях, в особенности, в песке (например, опал, халцедон, вулканическое стекло). Данный вид коррозии может проявляться в появлении трещин, шелушении и вспучивании поверхности бетона.