Портландцемент

Получение, процессы при твердении, свойства, применение

Оценка равномерности изменения объема ГОСТ 310

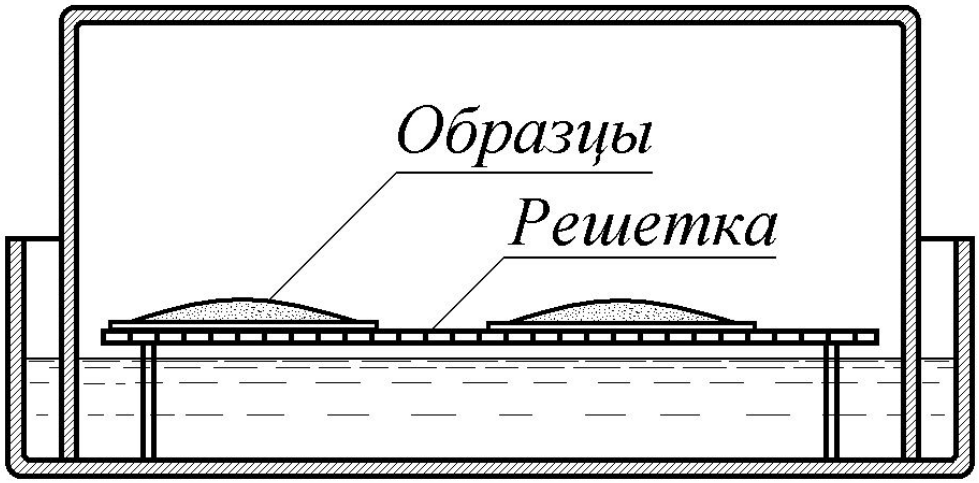


Рис. 3.3. Ванна с гидравлическим затвором

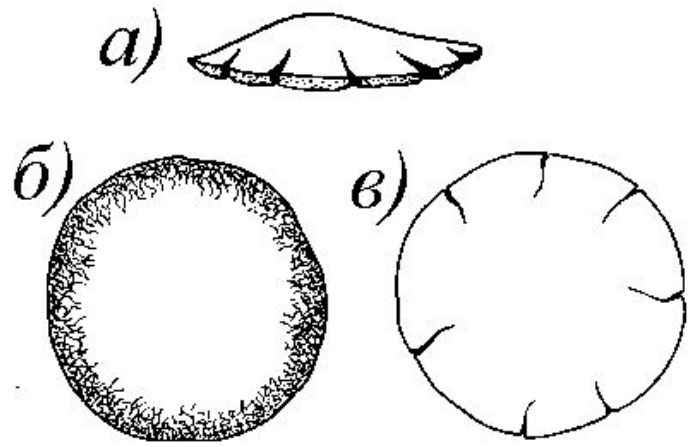
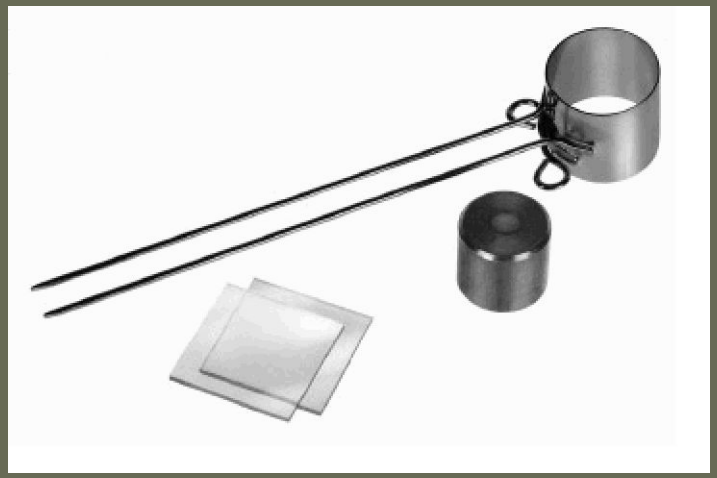


Рис. 3.4. Образцы, не выдержавшие испытания

$$CaO_{своб} + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Оценка равномерности изменения объема ГОСТ 30744-2001



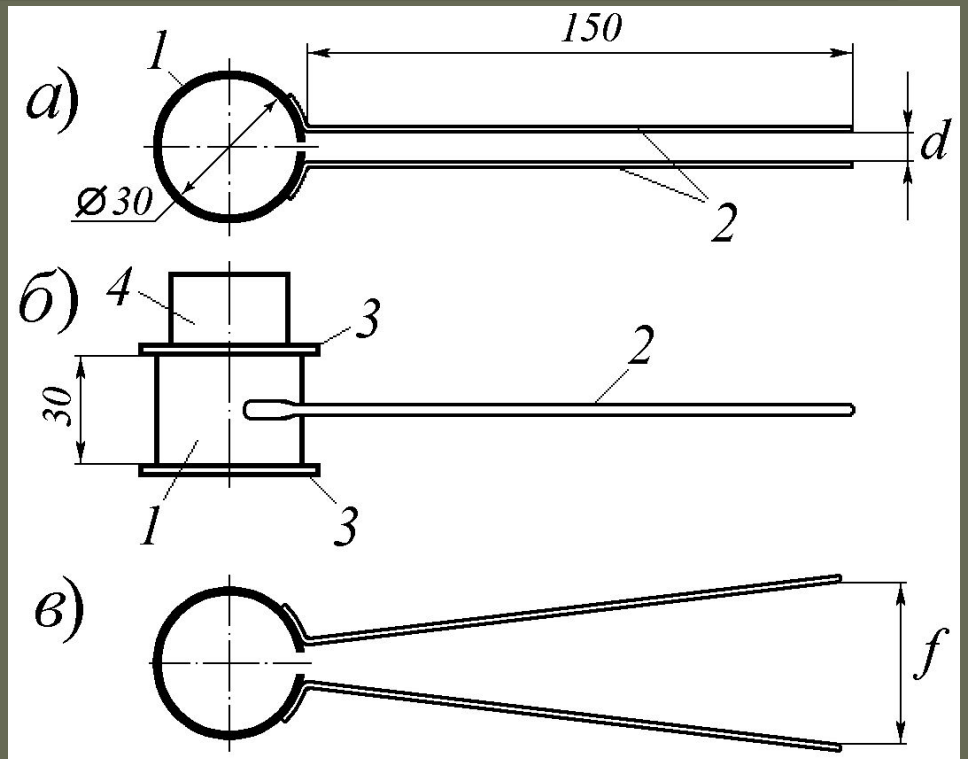
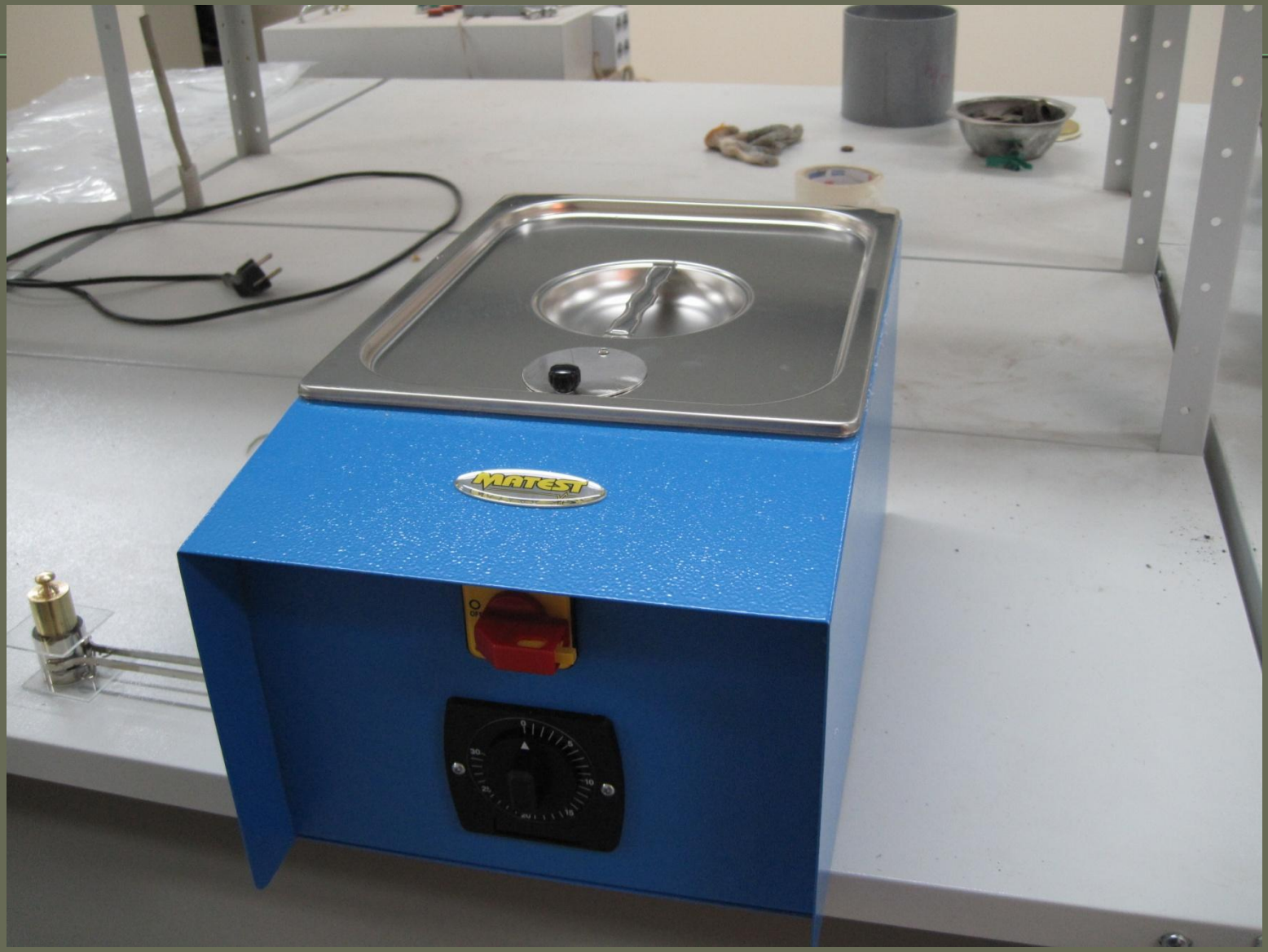


Рис. 3.5. Кольцо Ле Шателье: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку; *в* – после расширения образца; *1* – кольцо с прорезью; *2* – индикаторная игла; *3* – стеклянная пластинка; *4* – пригруз

Оценка равномерности изменения объема ГОСТ 30744-2001



Оценка равномерности изменения объема ГОСТ 30744-2001

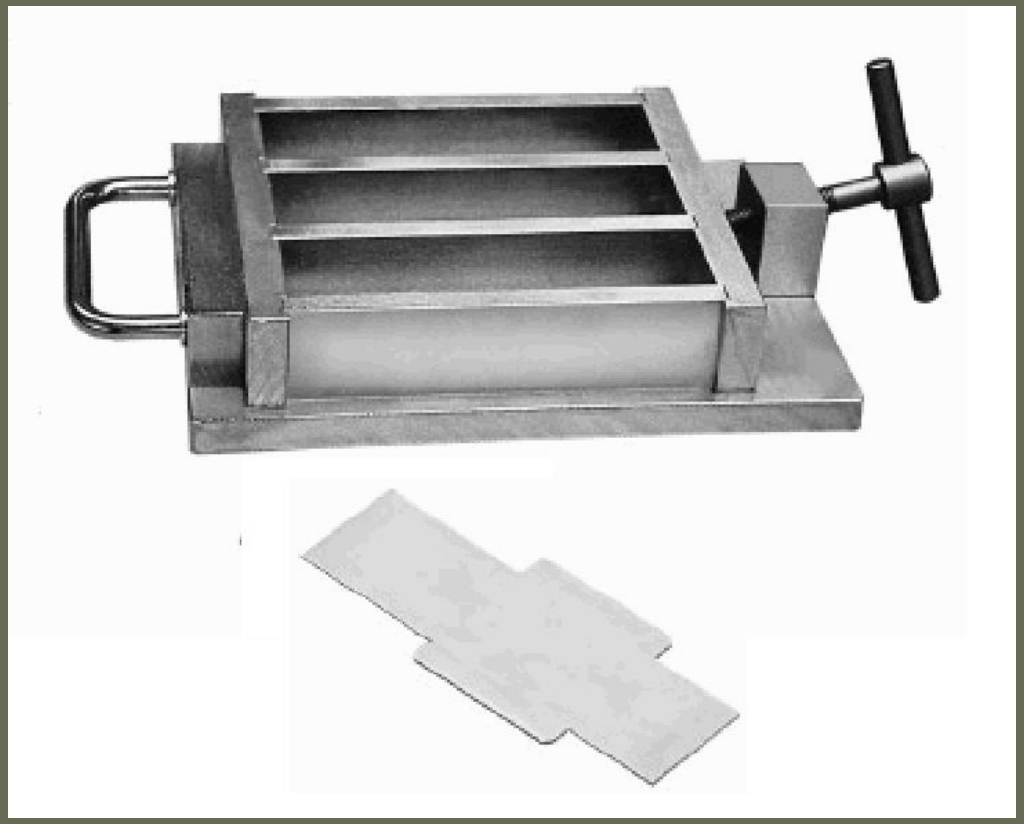
Свойства портландцемента

8. Активность цемента (прочностные свойства цемента)

Активностью цемента называют предел прочности при сжатии стандартных образцов-балочек 40х40х160 мм, выполненных из цементного раствора состава 1:3 с нормальным песком, выдержанных при t=(20±2) ºС: 1 сутки во влажной (φ≥96 %), остальное время в воде и испытанных в возрасте 28 суток сначала на изгиб, а затем половинки образцов на сжатие.

$$R_ц = 30 \div 60 \text{ МПа}$$

Трехсекционная форма для стандартных образцов



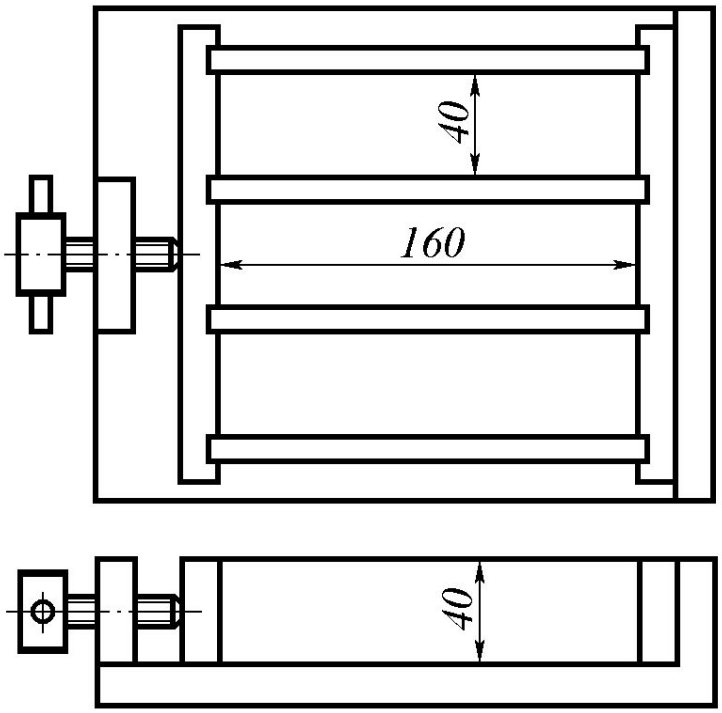


Рис. 3.7. Разборная форма для изготовления образцов-балочек

Испытание на изгиб

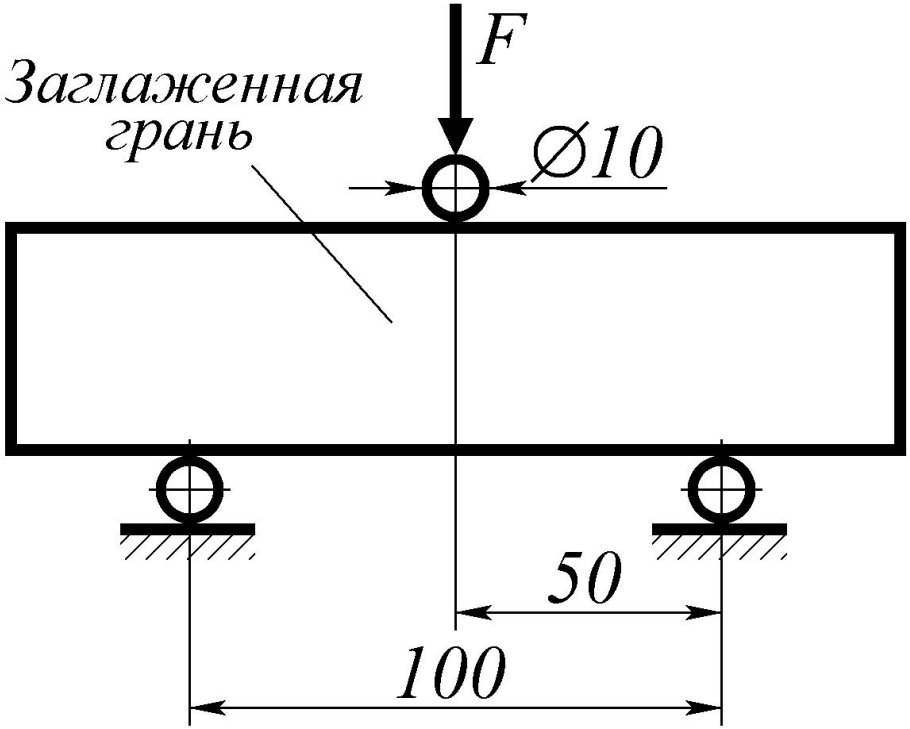
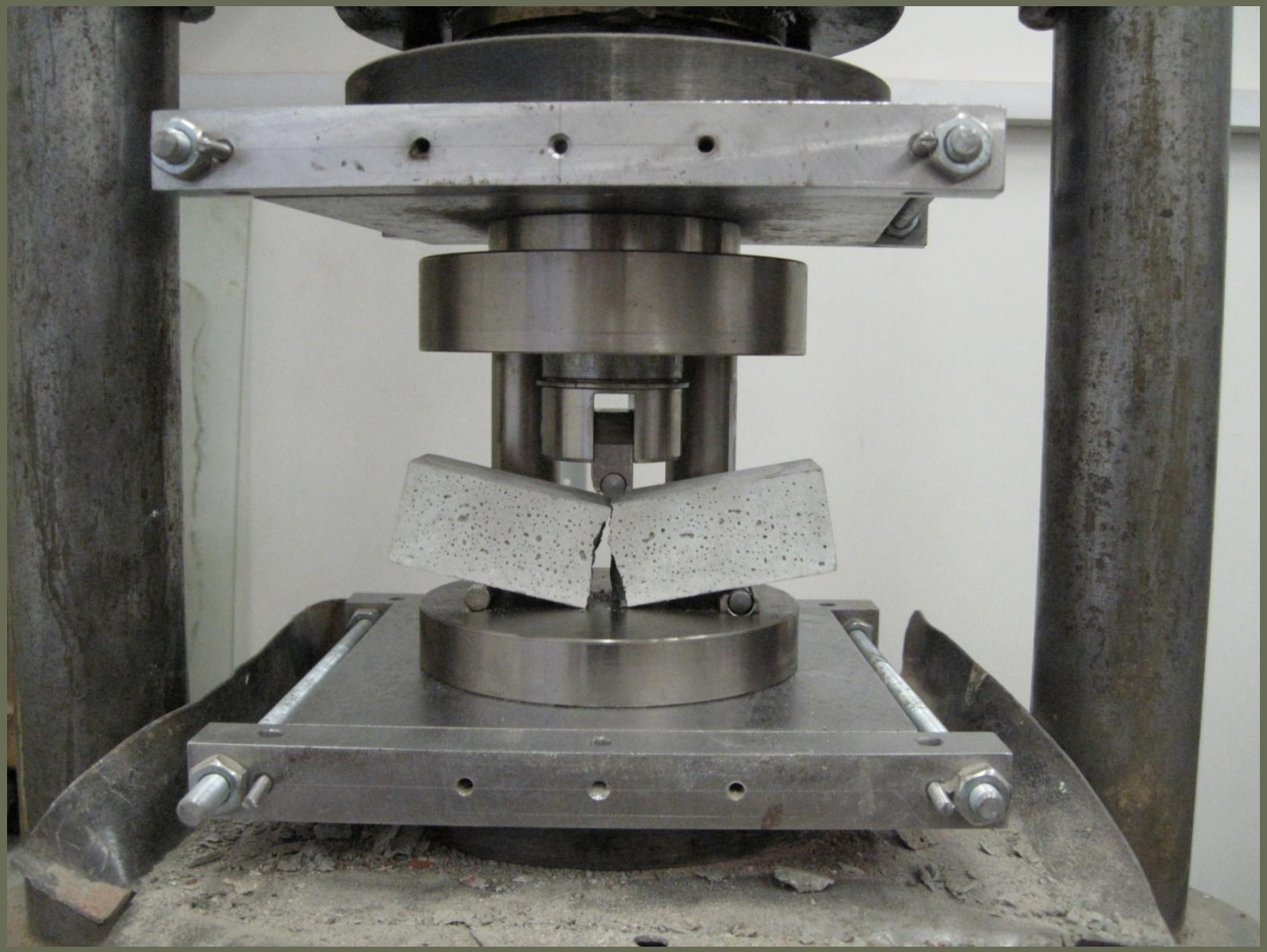


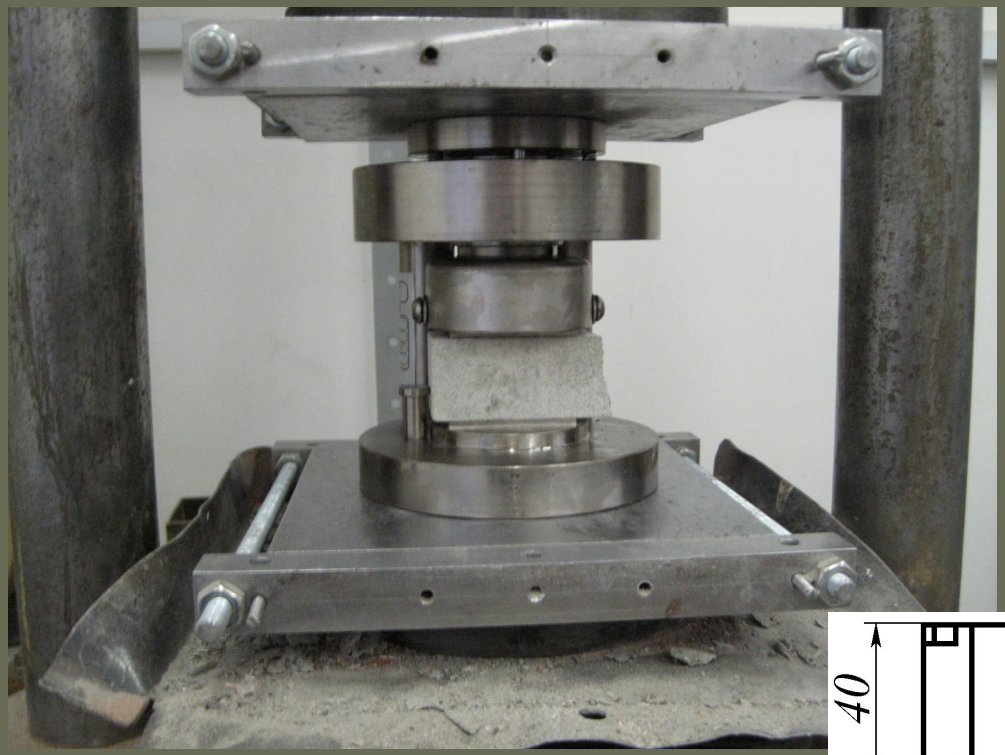
Рис. 3.8. Схема испытания образца-балочки на изгиб

Испытание на изгиб



Прибор МИИ-100 для испытания на изгиб

Испытание на сжатие



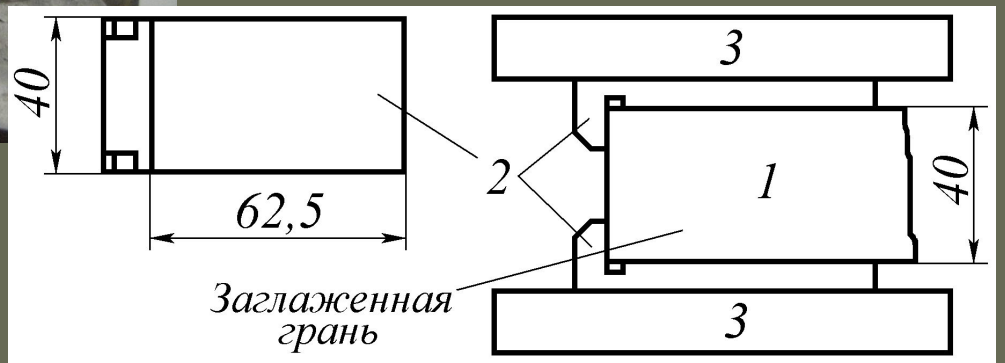


Рис. 3.9. Схема испытания половинок балочек на сжатие: *1* – половинка балочки; *2* – стандартные пластины; *3* – плиты пресса

Пресс гидравлический ПСУ-50А, ЗИМ г. Армавир

Создаваемое усилие
0 - 20 тс,
0 - 50 тс.
Погрешность 2 %

ГОСТ 310.1-6 Цементы. Методы испытаний.
ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия

ГОСТ 30744-2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка
ГОСТ 31108-2003 Цементы общестроительные. Технические условия

ГОСТ 6139-2003 Песок для испытаний цемента. Технические условия

Технические требования к цементам согласно ГОСТ 10178-85

1. Требования к маркам цемента

Марка		300	400	500	550	600
Предел прочности, МПа, должен быть не менее	при изгибе	4,5	5,5	6,0	6,2	6,5
	при сжатии	30,0	40,0	50,0	55,0	60,0

2. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец схватывания – не позднее 10 часов от начала затворения.

3. Цементы должны показать равномерность измерения объема.

4. Остаток на сите № 008 не должен превышать 15 % от массы пробы.

Технические требования к цементам согласно ГОСТ 31108-2003

По прочности на сжатие цементы подразделяются на классы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5, а по скорости твердения – на два подкласса: Н – нормально твердеющий и Б – быстротвердеющий.

Класс цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сутки, не менее			Начало схваты-вания, мин, не ранее	Показатель равномерности изменения объема z, мм, не более
	2	7	28		
22,5 Н	-	11	22,5	75	10
32,5 Н	-	16	32,5		
32,5 Б	10	-			
42,5 Н	10	-	42,5	60	
42,5 Б	20	-			
52,5 Н	20	-	52,5	45	
52,5 Б	30	-			

Требования к вещественному составу цементов по ГОСТ 31108-2003

Наименование цемента	Сокращенное обозначение	Вид минеральной добавки	Содержание добавки, %
Портландцемент	ЦЕМ I	-	-
Портландцемент с добавкой шлака	ЦЕМ II/А-Ш ЦЕМ II/В-Ш	Доменный или электротермофосфорный гранулированный шлак	6-20 21-35
То же с пуццоланой	ЦЕМ II/А-П	Пуццолана	6-20
То же с золой-уноса	ЦЕМ II/А-З	Зола-уноса	6-20
То же с глиежем или обожженным сланцем	ЦЕМ II/А-Г	Глиеж или обожженный сланец	6-20
То же с микрокремнеземом	ЦЕМ II/А-МК	Микрокремнезем	6-20
То же с известняком	ЦЕМ II/А-И	Известняк	6-20
Композиционный портландцемент**	ЦЕМ II/А-К	Любая из минеральных добавок	6-20
Шлакопортландцемент	ЦЕМ III/А ЦЕМ III/В ЦЕМ III/С	Доменный или электротермофосфорный гранулированный шлак	36-65 66-80 81-95
Пуццолановый цемент**	ЦЕМ IV/А ЦЕМ IV/В	Пуццолана или зола-уноса или глиеж или обожженный сланец или микрокремнезем	21-35 36-55
Композиционный цемент **	ЦЕМ V/А	Доменный или электротермофосфорный гранулированный шлак + Пуццолана или зола-уноса	11-30 + 11-30
	ЦЕМ V/В		31-50 + 31-50

Цементы на основе портландцементного клинкера

Чисто клинкерные

1. Портландцемент (ПЦ)
2. Сульфатостойкий ПЦ
3. Белый ПЦ

С активными минеральными добавками

1. ПЦ с активными минеральными добавками (6-35 %)
2. Пуццолановый ПЦ (21-55 %)
3. Шлакопортланд-цемент (36-95 %)
4. Композиционный ПЦ (11-50 %)

С другими добавками

1. Расширяющийся
2. Безусадочный
3. Напрягающий
4. Цветные ПЦ

Сульфатостойкие цементы по ГОСТ 22266-94

Требования к минералогическому и вещественному составу сульфатостойких видов цемента

Наименование цемента	Содержание в клинкере, не более, %					Содержание добавок, %
	C_3A	C_3S	C_3A+C_4AF	Al_2O_3	MgO	
Сульфатостойкий портландцемент	5	50	22	5	5	Не допускается
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	5	-	22	5	5	10-20
Сульфатостойкий шлакопортланд-цемент	-	8	-	5	5	20-60
Пуццолановый	-	8	-	5	5	20-40

Белый портландцемент

Получают из сырья с весьма малым содержанием красящих окислов (FeO, MnO и др.). Клинкер ПЦБ состоит из алита, белита и алюминатов кальция при почти полном отсутствии алюмоферритной фазы. По белизне он делится на три сорта.

Для получения белого цвета:

1. Используют чистый известняк или мел и белую глину – каолин.
2. Мельницы футеруют фарфоровыми или кремневыми плитами.
3. Применяют мелющие тела из фарфора или высокоглиноземистого материала (уралита).
4. Обжиг производится на беззольном топливе — мазуте или газе.
5. Клинкер подвергают отбеливанию – резкому охлаждению от 1250-1350 °С до 500-600 °С, в результате которого белит получается более белым, чем при медленном охлаждении, когда он способен растворять в себе окислы железа.

Цветные цементы

Окрашенные клинкеры дают редкие и насыщенные цвета, недоступные при первом способе.

Получают двумя способами:

1) путем совместного помола белого клинкера с минеральными красителями: охрой, железным суриком, марганцевой рудой, ультрамарином и др.;
2) путем введения в безжелезистую сырьевую смесь красящих пигментов (окислов хрома, марганца, кобальта, никеля и др.).

Минеральные добавки

Тип I. Инертные

Минеральные наполнители

1. Известняк
2. Доломит

Пигменты

Окислы хрома, марганца, кобальта, никеля, железа

Тип II. Активные

Природные

Вулканического происхождения

1. Пепел
2. Туф
3. Трасс
4. Пемза
5. Цеолиты

Осадочного происхождения

1. Диатомит
2. Трепел
3. Опока
4. Глиеж

Кислые

$SiO_2 + Al_2O_3$

ПУЦЦОЛАНЫ

Техногенные

1. Зола-унос
2. Микрокремнезем
3. Доменные и электротермофосфорные гранулированные шлаки
4. Белитовый шлам

Кислые и основные

Вулканический пепел

Туф вулканический

Трасс

Пемза

Цеолиты

Цеолиты — большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности. По происхождению цеолиты — гидротермальные, экзогенные, реже метаморфические минералы.

Диатомит

- землистая, рыхлая или сцементированная кремнистая (опаловая) п. белого, светло-серого или желтоватого цвета, состоящая более чем на 50% из панцирей диатомей. Д. бывают морского, реже пресноводного (озерного) происхождения. Содержат до 70—98% растворимого кремнезема, обладают большой пористостью, малым объемным весом, адсорбционными и теплоизоляционными свойствами. Распространены в палеоген-неогеновых и четвертичных отл.

Трепел

- тонкопористая опаловая осадочная горная порода, рыхлая или слабосцементирован-ная. По физико-химическим свойствам Т. аналогичен диатомиту, но содержит мало или почти лишён органических остатков. Сложен преимущественно мелкими сферическими опаловыми, иногда халцедоновыми тельцами (глобулями) размером 0,01—0,02 мм. Содержит примеси глины, глауконита, кварца, полевых шпатов. Цвет от белого и сероватого до бурого, красного и чёрного. Залежи Т. известны среди морских отложений мела, реже — среди палеогеновых и каменноугольных. Происхождение, вероятно, биохимическое.

Опока

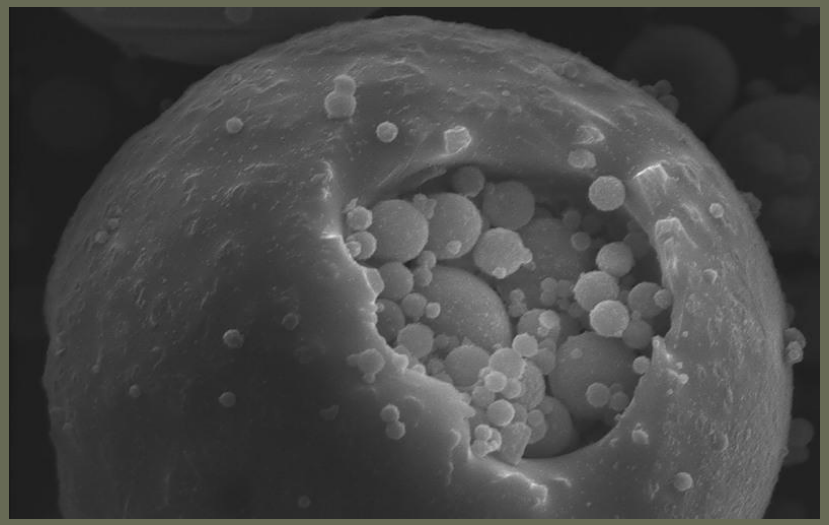
Опока - прочная пористая кремнистая осадочная горная порода. Состоит в основном из микрозернистого водного аморфного кремнезёма (до 97%) обычно с примесью глины, песка, глауконита и др.; присутствуют плохо сохранившиеся остатки диатомей и спикулы губок.

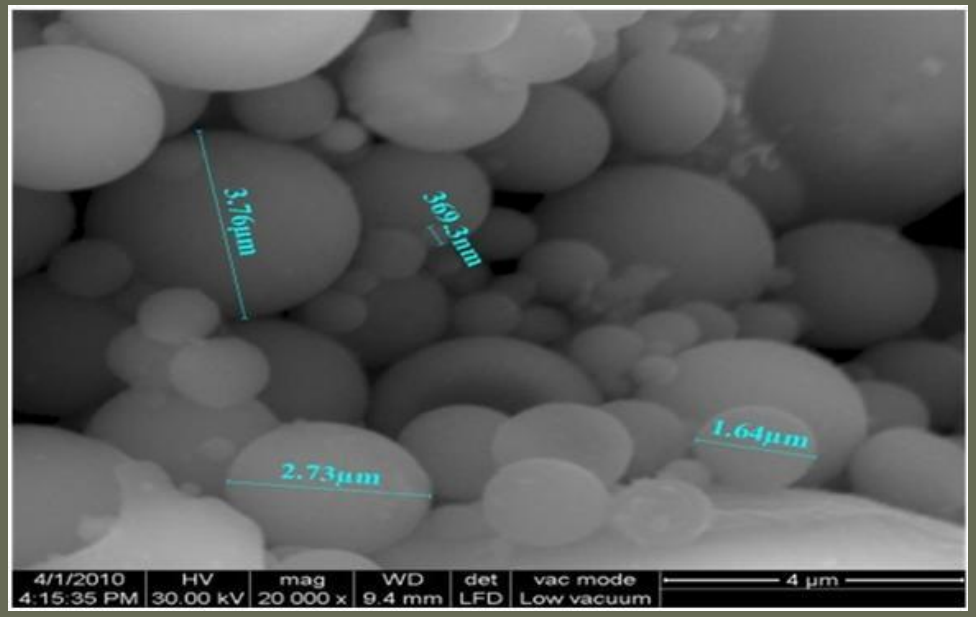
Глиеж

Глиежи - плотные фарфоровидные горные породы, образовавшиеся при обжиге глинистых пород во время подземных пожаров на угольных месторождениях.

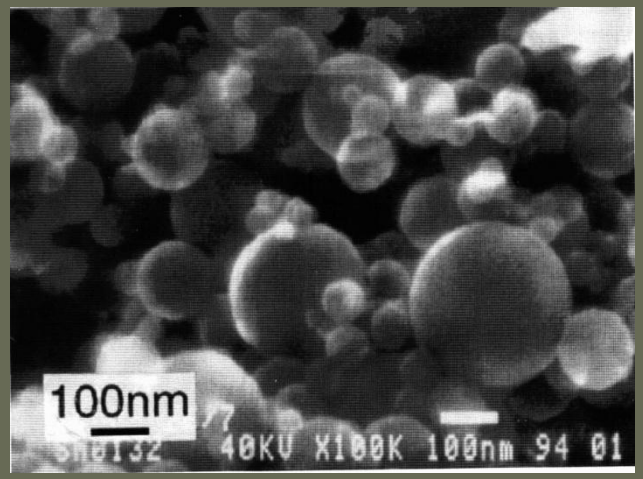
Зола-унос

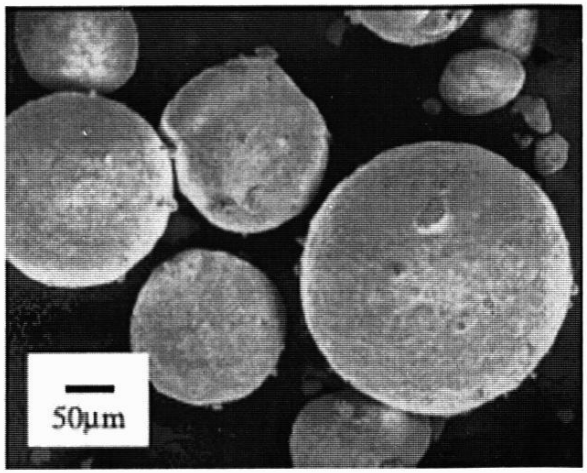
Зола Уноса




3.76µm
369.3nm
1.64µm
2.73µm
4/1/2010 4:15:35 PM
HV 30.00 kV
mag 20 000 x
WD 9.4 mm
det LFD
vac mode Low vacuum
4 µm

Микрокремнезем (SiO_2)





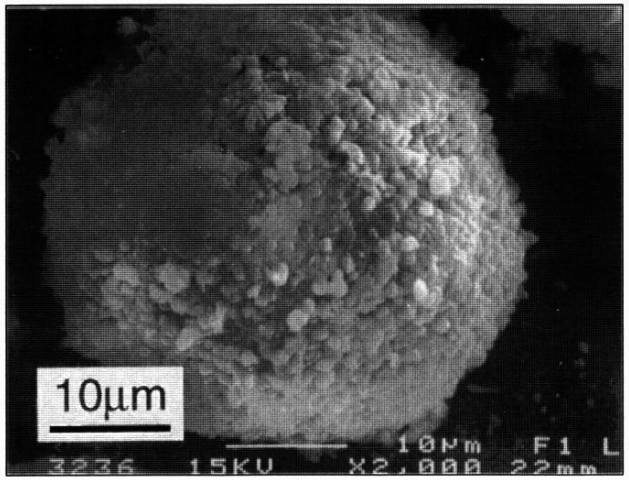


Рисунок 5 - Частицы уплотненного микрокремнезема (электронно-микроскопический снимок во вторичных электронах)

Микрокремнезем (микросилика, silica fume) — ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы, получаемых при газоочистке печей в производстве кремнийсодержащих сплавов. Основным компонентом материала является диоксид кремния SiO_2 аморфной модификации.

Доменный гранулированный шлак

Модуль основности:

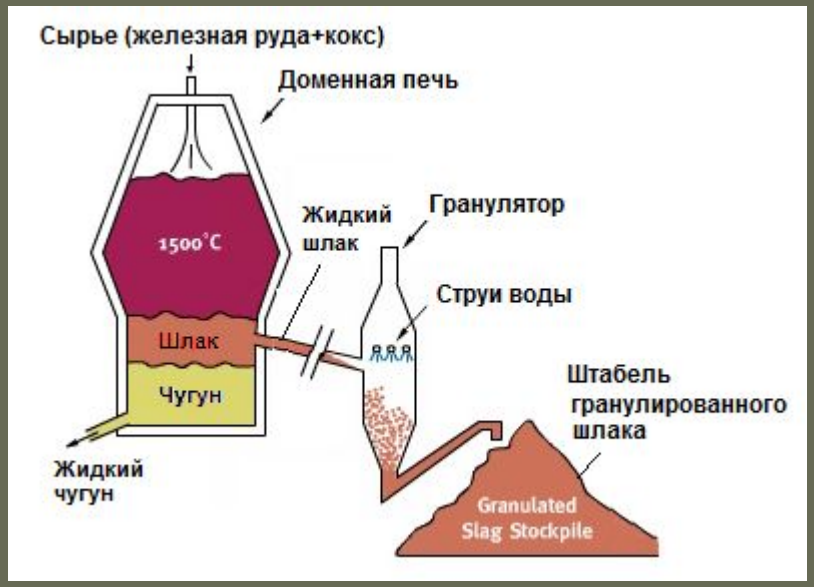
$$M_o = \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$$

Модуль активности:

$$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$$

$M_o \geq 1$ - шлак основной

$M_o < 1$ - шлак кислый



Белитовый (нефелиновый) шлам (C_2S)

Нефелин (элеолит) - алюмосиликат калия и натрия $(Na,K)AlSiO_4$ -породообразующий минерал нефелиновых сиенитов и фонолитов. Используют в производстве алюминия, соды, в стекольной промышленности

Нефелиновый шлам - побочныйпродукт получения глинозема (Al_2O_3) и соды из нефелиновых руд.
Используется для производства цемента и силикатного кирпича.
На 70-80 % представлен двухкальциевым силикатом (белитом) $\mathbf{2CaO \cdot SiO_2}$ (β и α' модификациями).
Примеси: силикаты, гидроалюминаты, гидроферриты, карбонаты кальция и другие соединения.

Пуццолановый портландцемент

Нормированый состав клинкера:
$C_3A \leq 8$ %,
$Al_2O_3 \leq 5$ %,
$MgO \leq 5$ %

При твердении вначале образуются
$Ca(OH)_2$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$

Затем при реакциях с аморфным кремнеземом пуццоланы, образуются малорастворимые низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция

Реакции пуццоланизации

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O,$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + SiO_2 = nCaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O + m\,CaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O,$$

где $n+m=3$, $x+y=6$.

Пуццолановый портландцемент

Свойства

1) Более стойкий, чем портландцемент, к выщелачиванию и сульфатной коррозии.
2) Твердеет медленнее ПЦ и имеет меньшую прочность, характеризуемую двумя марками – 300 и 400, что объясняется замещением части клинкера менее активной пуццоланой и более высокой водопотребностью.
3) Водопотребность 30-40 %, вместо 24-28 % у ПЦ.
4) При твердении ППЦ выделяется меньше тепла, чем при твердении ПЦ.
5) Морозостойкость и воздухостойкость бетонов на ППЦ значительно ниже, чем бетонов на ПЦ.
6) Имеет повышенную водонепроницаемость.
7) Себестоимость ППЦ ниже себестоимости ПЦ.

Применение

1) Для подводных и подземных частей бетонных и железобетонных конструкций.
2) Для внутренних зон бетона гидротехнических сооружений.
3) Не следует использовать в условиях воздушного твердения и особенно для частей сооружений, находящихся в зоне переменного уровня воды.

Шлакопортландцемент

5 %
Природный гипс

64-5 %
Клинкер

36-95 %
Доменный шлак

Помол

Шлакопортландцемент

Стекловидная фаза доменного шлака вступает в процессы гидратации и гидролиза с образованием гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Гипс и $Ca(OH)_2$ реагируют со шлаковыми составляющими, образуя гидрогеленит и гидрогранаты. При твердении шлакопортландцемента образуются гидросиликаты меньшей основности, чем при твердении портландцемента.

Пределы химического состава для 27 шлаков Франции и Люксембурга

Окислы	CaO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	SO_3	Проч.
Содержание, %	38-44	32-37	10-16	0,3-9	3,6-9	0-0,2	1,5-3,8

Свойства шлакопортландцемента

1. Более высокая, чем у ПЦ, водостойкость в пресных и сульфатных водах (низкое содержание $Ca(OH)_2$ и меньшая основность силикатов).
2. Стоимость ниже на 30-40 %), чем ПЦ.
3. Тепловыделение значительно меньше, чем у ПЦ.
4. Высокая адгезия к стальной арматуре.
5. Способность при пропаривании набирать прочность быстрее ПЦ.
6. Пониженная по сравнению с ПЦ активность (медленно твердеют).
7. Ниже, чем у ПЦ прочность, морозостойкость, водонепроницаемость.
8. Марки по прочности: 300, 400, 500.
9. По прочности и морозостойкости превосходит ППЦ, но уступает ему по водонепроницаемости.
10. Водопотребность ШПЦ (20-25 %) несколько меньше, чем у ПЦ.

Применение

1. В массивных наземных, подземных и подводных сооружениях, подвергающихся воздействию агрессивной водной среды.
2. Для изготовления бетонных и железобетонных изделий,
3. Для каменной кладки и в составе штукатурных растворов.
4. Не рекомендуется применять в бетонах, подвергающихся замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию.

Глиноземистые цементы

Глиноземистые цементы – это сверхбыстротвердеющие гидравлические вяжущие вещества, являющиеся продуктами тонкого измельчения обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси, составленной из бокситов $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и известняков $CaCO_3$.

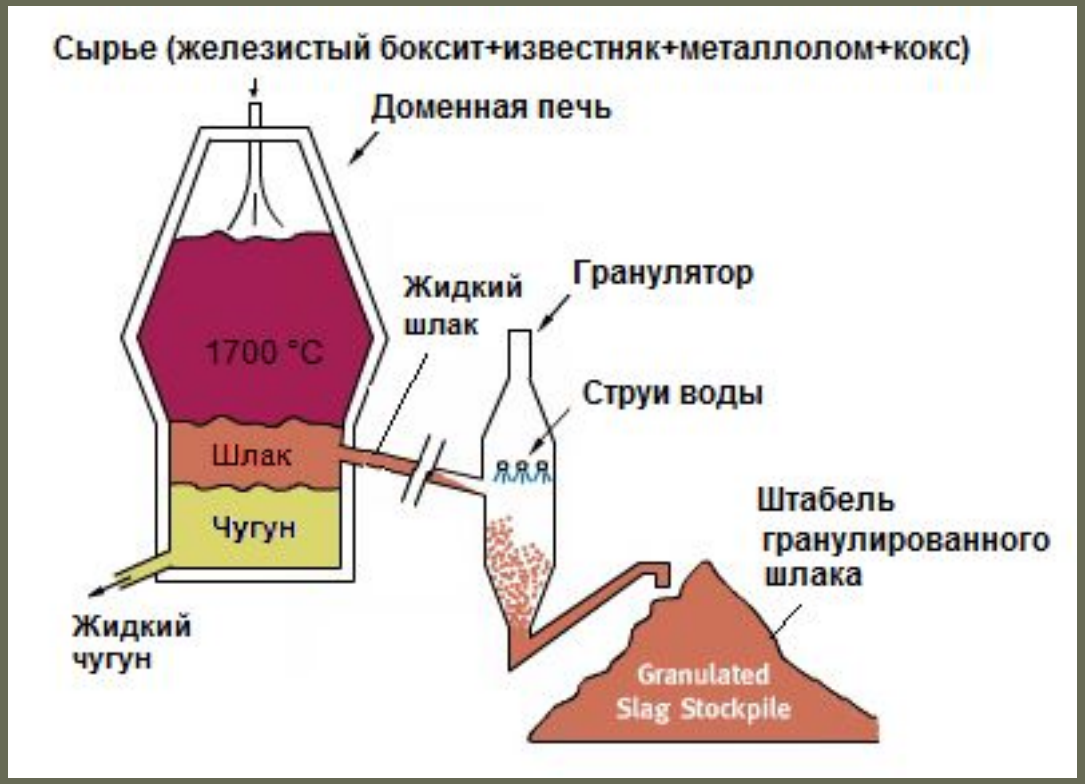
Наименование цемента	Условное обозначение	Содержание Al_2O_3, %, не менее
Глиноземистый цемент	ГЦ	35
Высокоглиноземистые цементы	ВГЦ I	60
	ВГЦ II	70
	ВГЦ III	80

Глиноземистые цементы

Минералогический состав характеризуется преобладанием однокальциевого алюмината (CA):

$$CaO \cdot Al_2O_3.$$

Однако, присутствуют C_2AS, C_5A_3, C_3A_5, CA_2, C_2S.



Получение ГЦ возможно либо плавлением либо спеканием сырьевых смесей. В России глиноземистый цемент производится путем бокситной плавки чугуна в доменной печи.

Глиноземистые цементы

Помол глиноземистого клинкера сопровождается высоким расходом электроэнергии из-за высокой твердости (7,0—7,5 по шкале Мооса).

Твердение. $CaO \cdot Al_2O_3$ схватывается медленно, но твердеет очень быстро. В процессе гидратации из пересыщенного раствора выкристаллизовывается гидроалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, с течением времени переходящий в пластинчатые кристаллы C_2AH_8 и гель $Al(OH)_3$. Одновременно из раствора кристаллизуются C_2AH_8 и C_4AH_{12}, а также C_3AH_{12}.

$$CaO \cdot Al_2O_3 + 10H_2O = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$$

Из раствора

C_2AH_8 C_4AH_{12} C_3AH_{12}

C_2AH_8
пластинчатые кристаллы

$Al(OH)_3$
гель

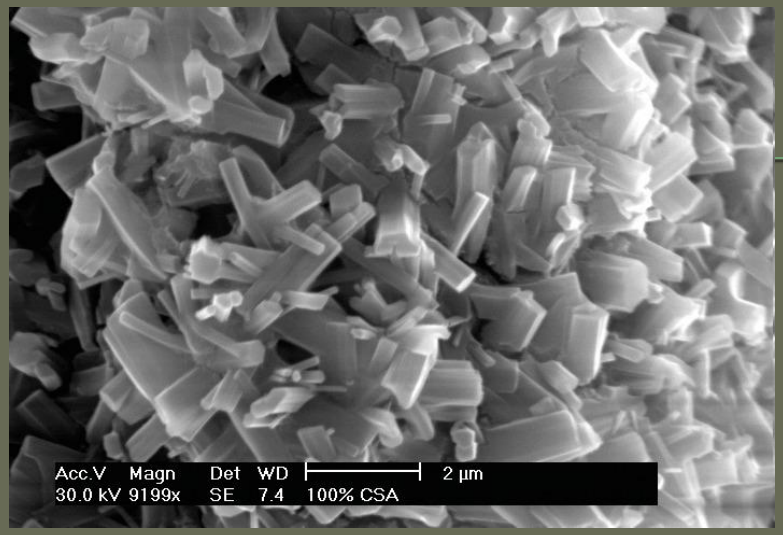
Глиноземистые цементы

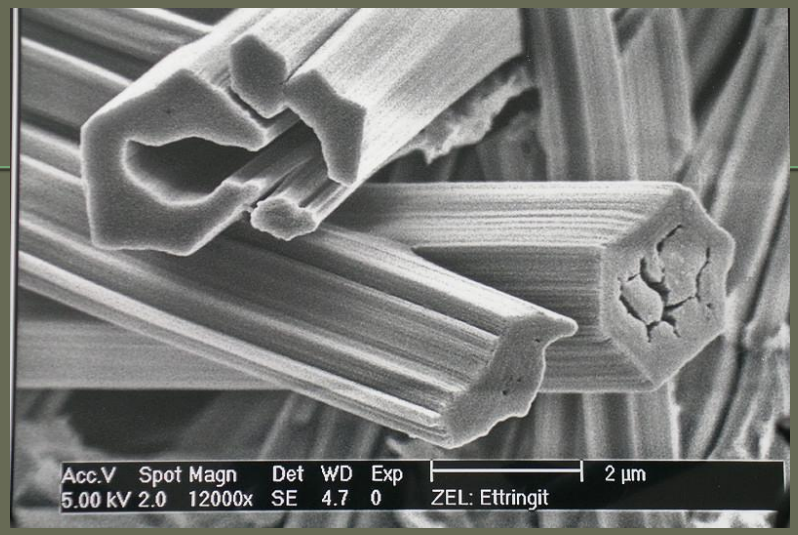
Свойства ГЦ.

1. Плотность – 2,8-3,2 г/см^3
2. Водопотребность – 23-28 %
3. Сроки схватывания ГЦ имеют близкие к ПЦ значения
4. Очень высокая скорость твердения. К суточному возрасту прочность составляет 50—90 % от марочной
5. Марки ГЦ – 40, 50 и 60, а ВГЦ – 25 и 35
6. Высокая стойкость в сульфатных и пресных водах выше, чем ПЦ и др. в.в.(причина: образование на C_3A защитной пленки из $Al(OH)_3$ и отсутствие $Ca(OH)_2$
7. Высокая скорость тепловыделения (нельзя использовать для массивных сооружений)
8. Высокая морозостойкость и жаростойкость
9. Высокая стоимость в 3-4 раза выше, чем ПЦ

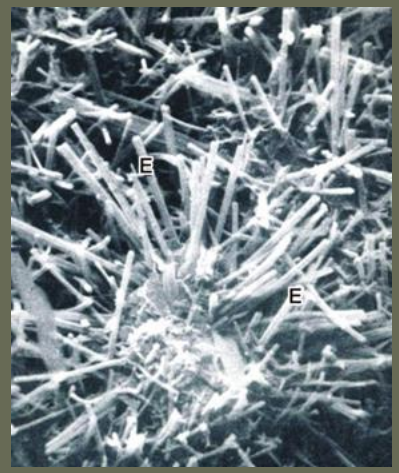
Применение ГЦ. Применяется при проведении аварийных и срочных работ, для тампонирования нефтяных и газовых скважин, получения огнеупорного бетона и т.п. Используется в составе смешанных вяжущих веществ. Это шлако-глиноземистый, песчано-глиноземистый, ангидрито-глиноземистый и расширяющиеся цементы.

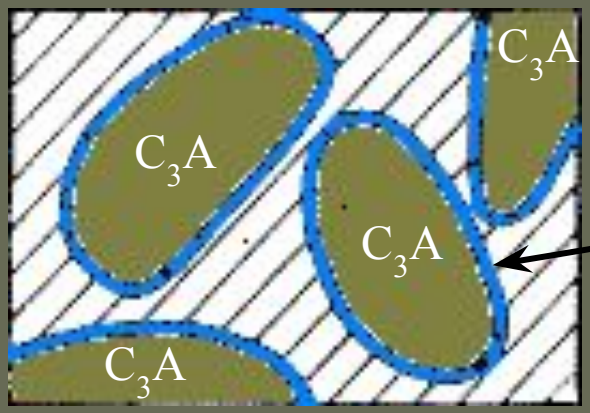
Расширяющиеся цементы





$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 19H_2O \rightarrow\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$$





Гидросульфоалюминат кальция (эттрингит)

Расширяющиеся цементы

В большинстве случаев расширение при твердении цементного камня связано с образованием гидросульфоалюмината кальция (ГСАК), объем которого значительно превышает объем исходных твердых продуктов реакции.

При гидратации портландцемента ГСАК образуется по реакции:

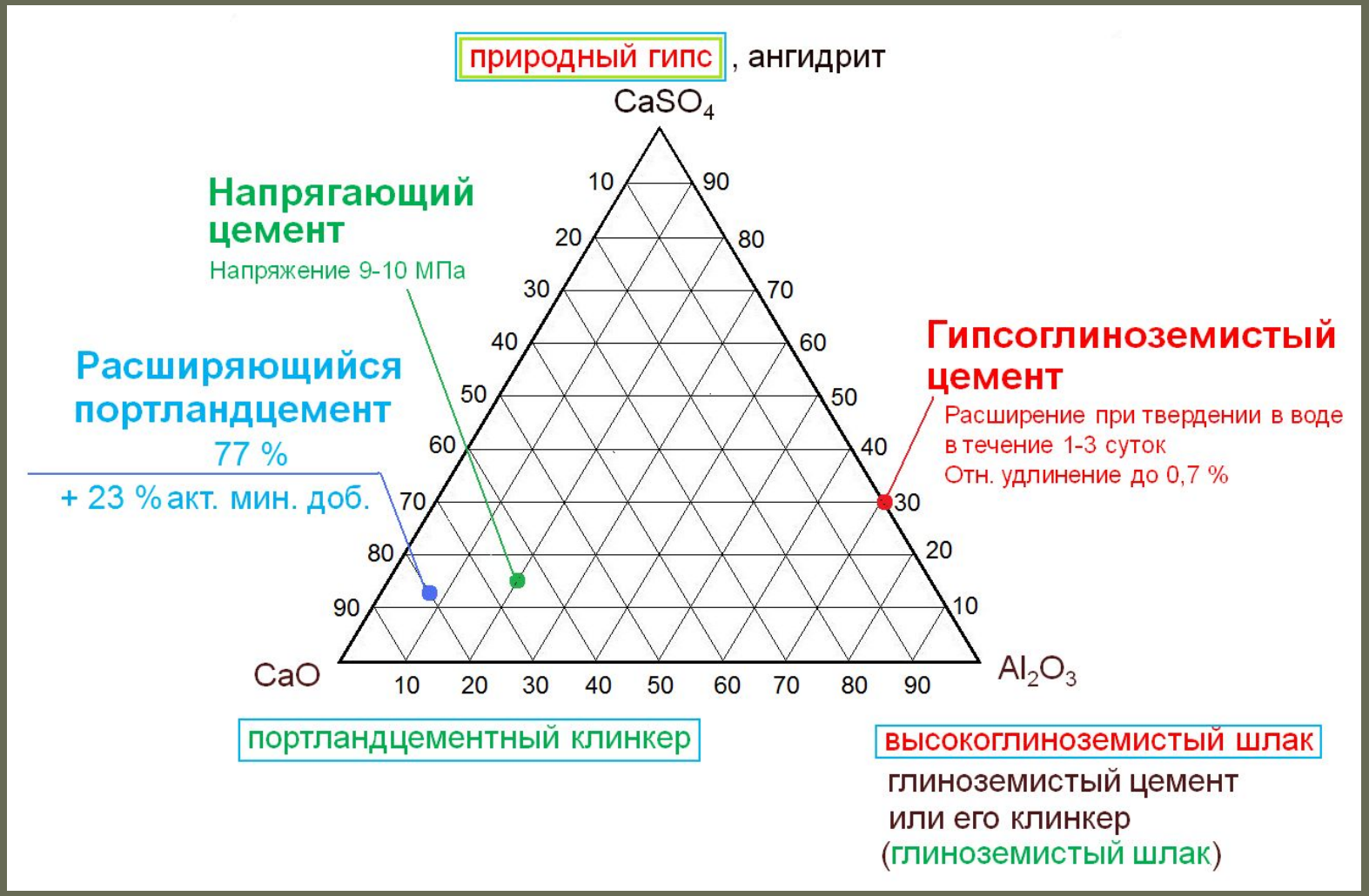
$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 19H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O.$$

Чтобы получить расширение нужно к ПЦ добавить расширяющую добавку, включающую недостающие компоненты (кальциевый – CaO, алюминатный – Al_2O_3 и сульфатный – $CaSO_4$) в нужном количестве и соотношении.

Расширяющиеся цементы

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 19H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$$



Расширяющиеся цементы

Расширяющую добавку получают различными способами. В качестве вещества, содержащего $CaSO_4$, обычно берут природный гипс, ангидрит или побочные продукты некоторых производств.

Алюминаты кальция, входят в состав глиноземистого цемента или его клинкера (глиноземистого шлака). Их получают также путем плавления или спекания боксита и мела.

Путем обжига смеси из трех составляющих – боксита, мела и гипса получают продукт, состоящий из сульфоалюмината кальция $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$.

На его основе можно создавать как расширяющую добавку, так и самостоятельный расширяющийся цемент.

Гипсоглиноземистый цемент (ГГЦ)

Является быстротвердеющим гидравлическим вяжущим, получаемым путем совместного помола или смешения высокоглиноземистого шлака (70 %) и природного двуводного гипса (30 %).

Расширение образцов из ГГЦ наблюдается при твердении в воде. В воздушных условиях происходит усадка.

Расширение заканчивается через 1-3 суток твердения.

Отн. удлинение через 3 суток составляет 0-0,7 %.

Расширяющийся портландцемент (РЦ)

Получают путем совместного помола
портландцементного клинкера (60-65 %),
высокоглиноземистого шлака (5-7 %),
двуводного гипса (7-10 %),
активной минеральной добавки (20-25 %).

Гидравлическая добавка связывает $Ca(OH)_2$, выделяющуюся при гидратации C_3S, и ускоряет растворение алюминатов кальция и образование ГСАК.

Напрягающий цемент

Напряжение арматуры возникает при расширении цементного камня. Это называют самонапряжением, а железобетон — самонапряженным.

Напрягающий цемент представляет собою тонкомолотую смесь, состоящую из 65 % портландцементного клинкера, 20 % глиноземистого шлака и 15 % гипса.

Напряжение достигает 9-10 МПа.

Предназначен для изготовления специальных железобетонных изделий, арматура которых напряжена в нескольких направлениях.