Луганский Национальный Аграрный Университет

Кафедра Материаловедения

Тема: **ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ**

Выполнил:

студент 633 гр.

Комаров Роман

Проверил:

Сумасшедший Погостнов

Луганс 2008

**Лекция 8. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ**

**8.1 Сырье и технология изготовления портландцемента**

Портландцемент – гидравлическое вяжущее, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера и небольшого количества гипса (1,5...3 %). Клинкер получают обжигом до спекания сырьевой смеси, обеспечивающей в портландцементе преобладание силикатов кальция. К клинкеру для замедления схватывания цемента добавляют гипс. Для улучшения некоторых свойств и снижения стоимости портландцемента допускается введение минеральных добавок.

Производство. Основные операции при получении портландцемента: приготовление сырьевой смеси, обжиг ее до получения цементного клинкера и помол его совместно с добавками. Клинкер имеет следующий химический состав(%): СаО – 62...68, SiO2 – 18...26, А12О3 – 4...9, Fе2О3 – 2...6. Чаще используют известняк и глину в соотношении 3:1. В сырьевую смесь вводят корректирующие добавки и промышленные отходы, обеспечивающие требуемый состав клинкера.

Тщательно подготовленную сырьевую смесь (рис.8.1.) подают на обжиг во вращающуюся печь, диаметром до 7 м и длиной до 185 м. Изнутри печь выложена огнеупорным кирпичом. Печь установлена под небольшим (3...4˚) углом к горизонту и вращается (0,8...1,3 мин-1), благодаря этому сырьевая смесь перемещается в ней от верхнего конца к нижнему, куда подается топливо. Максимальная температура обжига 1450° С. При таких высоких температурах оксид кальция СаО, образовавшийся в результате разложения известняка, взаимодействует с оксидами SiO2, А12О3 и Fе2О3, образующимися при разложении глины. Продукты взаимодействия, частично плавясь и спекаясь друг с другом, образуют портландцементный клинкер – плотные твердые гранулы серого цвета. В состав портландцементного клинкера входят четыре основных минерала (табл. 8.1) и небольшое количество стеклообразного вещества.

Таблица 8.1. Минеральный состав портландцементного клинкера

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Минерал | Формула | Количество, % |
| Трехкальциевый силикат (алит), C3SДвухкальциевый силикат (белит), C2SТрехкальциевый алюминат, C3AЧетырехкальциевый алюмоферрит, C4AF | 3CaO · SiO23CaO · SiO23CaO · AL2O34CaO · Al2O3 · Fe2O3 | 42…6512…354…1410…18 |

Примечание: В скобках сокращенное обозначение клинкерных минералов.

Портландцементный клинкер (на 60…80%) состоит из силикатов кальция, из-за чего портландцемент называют силикатным цементом.

Для получения портландцемента клинкер размалывают в трубных или шаровых мельницах с гипсом и другими добавками. Свойства портландцемента зависят от его минерального состава и тонкости помола клинкера. При взаимодействии с влагой воздуха активность портландцемента падает, поэтому его предохраняют от действия влаги. Портландцемент хранят в силосах, а транспортируют в специальных вагонах, автомобилях-цементовозах.

**8.2 Твердение и свойства портландцемента**

Твердение. При смешивании с водой частицы портландцемента начинают растворяться, причем одновременно может происходить гидролиз (разложение водой) и гидратация (присоединение воды) продуктов растворения с образованием гидратных соединений. По этой схеме взаимодействуют с водой главные компоненты клинкера алит С3S и белит С2S:

2(3СаО · SiO2) + 6Н2O → ЗCаО · SiO2 · 3Н2О + 3Са(ОН)2

2(2СаО· SiO2) + 4Н2О → 3СаО · SiO2 · 3Н2О + Са(ОН)2

Трехкальциевый силикат С3S взаимодействует с водой намного активнее, чем С2S; при взаимодействии силикатов кальция с водой выделяется растворимый в воде компонент Са(ОН)2 –создающий щелочную реакцию в твердеющем цементе; С3S выделяет Са(ОН)2 в 3 раза больше, чем С2S; общее количество Са(ОН)2 достигает 15 % от массы цементного камня.

Алюминат кальция С3А подвергается только гидратации. Этот процесс идет очень быстро с образованием крупных кристаллов 3СаО · А12О3 + 6Н2О → 3СаО · А12О3 · 6Н2О

Добавка гипса, вводимая при помоле клинкера, замедляет схватывание цемента на несколько часов из-за образования эттрингита 3СаО·А12О3·3СаSО4 · (31–33)Н2О, обладающего развернутой поверхностью и экранирования частиц минерала С3А.

Четырехкальциевый алюмоферрит С4АF взаимодействует с водой медленнее, чем С3А, образуя гидроалюминат и гидроферрит кальция.

4CaO · Al2O3 · Fe2O3 + 12 H2O → 3CaO · Al2O3 · 6H2O + CaO · Fe2O3 · 6H2O

Основной продукт твердения портландцемента – гидросиликаты кальция – практически нерастворимы в воде. Они выпадают из раствора сначала в виде геля Гель гидросиликатов кальция со временем кристаллизуется. Остальные продукты взаимодействия клинкера с водой также участвуют в формировании структуры цементного камня и, также влияют на его свойства. Процесс гидратации зерен портландцемента из-за малой их растворимости растягивается на длительное время. Процесс может протекать при наличие воды в твердеющем материале. Качество цемента принято оценивать по прочности, набираемой им через 28 суток твердения.

**8.3 Коррозия цементного камня**

Коррозия цементного камня. Если вода или водные растворы солей и кислот фильтруются сквозь цементный камень, то начинается его разрушение Коррозия протекает тем интенсивнее, чем выше капиллярная пористость цементного камня В зависимости от действующих коррозионных агентов различают несколько видов коррозии.

Физическая коррозия (выщелачивание). При взаимодействии с водой силикатов кальция выделяется Са(ОН)2, около 15 % от объема всех продуктов твердения. Растворимость Са(ОН)2 в воде около 2 г/л. Поэтому происходит вымывание Са(ОН)2 и вынос его на поверхность. На бетоне появляются белесые выцветы. Чем больше вымывается Са(ОН)2 из цементного камня, тем более пористым он становится. Это вызывает усиление фильтрации воды и т. д. Чтобы увеличить стойкость цементного камня к выщелачиванию, используют цементы с пониженным содержанием С3S, а также добавляют к цементу активные минеральные (пуццолановые) добавки, связывающие Сa(OH)2 в менее растворимые гидросиликаты кальция nCaO·SiO2·mH2O.

Еще сильнее разрушает цементный камень фильтрующаяся через него минерализованная вода. В этом случае внутри цементного камня происходят различные химические реакции между растворенными в воде солями и продуктами твердения цемента.Особенно опасна сульфатная коррозия, вызываемая водой, содержащей сульфат-ион SО2-4 (в частности, растворы СаSО4). причиной разрушения является образование в цементном камне сложного комплексного соединения: гидросульфоалюмината кальция (эттрингит). Он образуется при взаимодействии гидроалюмината кальция, находящегося в цементном камне с поступающими с водой ионами Са2+ и SО2-4 по следующей схеме:

3СаО·А12О3·6Н2О + 3Са2+ + 3SО2--4 + 25Н2О = 3СаО·А12О3·3СаSО4·31Н2О

Объем эттрингита в 2,5 раза превышает объем исходного гидроалюмината, что и вызывает разрушение затвердевшего цементного камня. Это эта же реакция образования эттрингита, но проводимая целенаправленно, используется для получения расширяющихся цементов. Основные пути защиты цементных материалов от коррозии следующие: правильный выбор типа цемента и снижение капиллярной пористости цементного камня.

Свойства портландцемента К ним относятся, тонкость помола, сроки схватывания, равномерность изменения объема при твердении и прочность затвердевшего цементного камня. Истинная плотность портландцемента составляет 2900...3200 кг/м3, насыпная плотность в рыхлом состоянии 1000...1100 кг/м3, в уплотненном – до 1600 кг/м3.

Тонкость помола характеризуется количеством цемента, проходящим через сито с сеткой №008, (размер отверстий 0,08 мм) и его удельной поверхностью. Согласно ГОСТу через сито с сеткой № 008 должно проходить не менее 95 % цемента, при этом удельная поверхность у обычного портландцемента должна быть в пределах 2000...3000см2/г. Сроки схватывания портландцемента- начало, не ранее 45 мин; конец – не позднее 10 ч. Марку портландцемента определяют по пределу прочности при сжатии и изгибе образцов-балочек 40х40х160мм, изготовленных из цементно-песчаного раствора (состава 1:3) стандартной консистенции и твердевших 28 суток. Портландцемент выпускают марок: 400; 500; 550 и 600. Твердение портландцемента сопровождается выделением большого количества теплоты. Так как эта теплота выделяется в течение длительного времени (дни, недели), заметного разогрева цементного бетона или раствора не происходит. Однако, если объем бетона велик (например, при бетонировании плотин, массивных фундаментов), возможен разогрев бетона до температуры 70...80° С, что приведет к его растрескиванию.

При твердении цементное тесто уменьшается в объеме. Усадка на воздухе составляет около 0,5...1мм/м. При твердении в воде цемент немного набухает (до 0,5 мм/м). Изменение объема при твердении должно быть равномерным. Это свойство проверяют на лепешках из цементного теста, которые не должны растрескиваться после пропаривания в течение 3 ч. Неравномерность изменения объема возникает из-за присутствия в цементе свободных СаО и. МgО, находящихся в виде пережога. Портландцементы и шлакопортландцементы применяют для изготовления бетонов и железобетонных конструкций.

**8.4 Шлакопортландцемент и др. виды цементов**

Разновидности цементов представлены в таблице 8.2.

Таблица 8.2. Разновидности портландцемента

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Виды портландцемента | Состав и технология получения | Свойства и область применения |
| 1 | 2 | 3 |
| Пластифицированный (гидрофильный) | Помол клинкера с добавкой 0,25% сульфитно-дрожжевой бражки в пересчете на сухое вещество | Марки 300, 400, 500. Повышенная подвижность бетонной смеси. Применяют в монолитных бетонных и железобетонных конструкциях. |
| Гидрофобный (водоотталкивающий) | При помоле клинкера вводят 0,06…0,3 мас., %, гидрофобизирующей добавки (мылонафт и др.) | Повышенная подвижность бетонной смеси и морозостойкость бетона М400. |
| Быстротвердеющий (БТЦ) | Отличается повышенным содержанием С3S и C3A (трех кальциевого силиката и трех кальциевого алюмината.) Более тонкий помол цемента с уд. поверхностью S=3500…4000см2/г | Быстрое нарастание прочности в начальный период твердения. |
| Сульфатостойкий | Изготавливают из клинкера с содержанием С3S не более 50% и С3А не более 5%, не содержит активных и инертных добавок. | М400.Повышенная сульфатостойкость, замедленное твердение в начальные сроки. |
| Шлакопортландцемент | Совместный помол клинкера, доменного шлака 30…60мас., % и природного гипса.  | Марки 300, 400, 500. Плотность 2,8…3,0г/см3,ρнас=1000…1400кг/м3, нормальная густота цементного теста 25…28%. |
| Пуццолановый цемент | Совместный помол клинкера, природного гипса и 20…40 масс., % активной минеральной добавки или тщательное смешение тех же материалов измельченных раздельно. Применяют для подводных сооружений. | М 300, 400. Замедленный рост прочности, высокая водопотребность. Повышенная водонепроницаемость, водостойкость, пониженная воздухостойкость. |
| Особобыстро-твердеющий, ОБТЦ | Помол клинкера удельной поверхности до 6000см2/г, Содержит, мас., %: С3S…58; С2S…19; С3А…8; С4АF…14. | Активность до 70МПа, отличается быстрым нарастанием прочности в первые сутки и к 28 суточному твердению. |
| Белый и цветной цементы | Изготовляют совместным помолом маложелезистого клинкера, получаемого обжигом смеси мела и белых каолинитовых глин. При помоле клинкера в мельницах применяют фарфоровые шары и футеровку. При помоле вводят 5…6% белого диатомита и природного гипса. | Сорта по белизне: высший, БП-I БП-II. М300, 400, 500. При введении щелочестойких пигментов получают цветные цементы применяемые при отделочных работах. |
| Тампонажный | Изготавливают совместным помолом клинкера и двуводного гипса. Допускаемое количество активных добавок не более 15% и 10% инертных для «холодных» скважин и для «горячих» - добавки – активных минеральных или граншлака в количестве не более 15%. | Для «холодных» скважин: начало схватывания не ранее 2 час, конец не позднее 10 часов. Температура твердения 22±2оС, Rсж не ниже 2,7 МПа через двое суток твердения.Для «горячих» скважин: начало схватывания не ранее 1ч 45мин, конец схватывания не позднее 4ч 30мин.Температура твердения - 75±3оС. Rсж не ниже 6,2МПа. |
| Портландцемент для производства асбестоцементных изделий | Клинкер получают обжигом сырьевой смеси до спекания с преобладающим содержанием силикатов кальция. Допускается введение 3,0 мас, % добавок улучшающих свойства цемента | Начало схватывания не ранее через 1ч 30мин. Конец не позднее 12 часов. М400, 500. |

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

Однокальциевый алюминат СаО·Al2O3 определят быстрое твердение и др. свойства. В нем содержатся и другие алюминаты кальция, например, 2СаО·Al2O3. Цемент изготовляют из известняка СаСО3 и бокситов содержащих глинозем Al2O3·nH2O. Получают этот цемент путем плавки в доменной печи бокситовой руды и железного лома. При этом доменная печь одновременно выдает чугун и шлак, представляющий собой клинкер глиноземистого цемента.

Глиноземистый цемент марок 400, 500 и 600 обладают необычно быстрым твердением через трое суток и нормальными сроками схватывания. Начало схватывания не ранее 30мин. и конец схватывания не позднее 12 часов, тепловыделение при твердении в 1,5 раза больше, чем у портландцемента. В продуктах гидратации глиноземистого цемента не содержится гидроксида кальция, Са(ОН)2 и трехкальциевого шестиводного гидроалюмината (С3·А·Н6), если температура твердения не превышает 25оС, поэтому бетон на глинозёмистом цементе более стоек по сравнению с портландцементом против выщелачивания Са(ОН)2, а также в растворах сульфата кальция и магния (в морской воде). Однако затвердевший глиноземистый цемент разрушается в растворах кислот и щелочей, поэтому глиноземистый цемент нельзя смешивать с портландцементом и известью.

С учетом специфических свойств и высокой стоимостью глиноземистый цемент предназначается для получения быстротвердеющих, а также жаростойких бетонов и растворов и расширяющихся цементов.

Расширяющиеся и безусадочные цементы.

Состав цемента дает возможность регулировать количество и скорость образования кристаллов гидросульфоалюмината кальция (3СаО·Al2O3·3CaSO4·31H2O) и избежать появления больших напряжений, вызывающих растрескивание затвердевшего цементного камня.

Расширяющийся портландцемент (РПЦ) получают совместным тонким измельчением в мас., % портландцементного клинкера – 58…63, глиноземистого шлака или клинкера – 5…7, гипса – 7…10, доменного граншлака или другой активной минеральной добавки – 23…28. РПЦ отличается быстрым твердением в условиях кратковременного пропаривания, высокой плотностью и водонепроницаемостью цементного камня и способностью расширяться при постоянном увлажнении в течение первых трех суток.