

Л.И. Дворкин, О.А.Дворкин

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебно-практическое пособие



«Инфра-Инженерия»

УДК 666.031
ББК 38.626.1
Д24

Рецензенты: доктор технических наук, профессор *Калашников В.И.* (Пензенский государственный университет архитектуры и строительства); доктор технических наук, профессор *Деревянко В.Н.* (Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры, г. Днепропетровск).

Дворкин Л.И., Дворкин О.Л.

Д 24 Строительные минеральные вяжущие материалы. - Москва:
Инфра-Инженерия, 2011. - 544 с.

ISBN 978-5-9729-0035-0

Излагаются основы технологии, свойства и применение основных минеральных вяжущих материалов, применяемых в строительстве. Рассмотрены пути регулирования свойств вяжущих материалов, основные направления повышения их долговечности и эффективности в бетонах и растворах, строительных конструкциях и изделиях. Освещаются теоретические представления о процессах получения и твердения минеральных вяжущих материалов, формирования их структуры и строительно-технических свойств.

Приведены действующие нормативные данные, регламентирующие технические требования к минеральным вяжущим материалам.

Пособие предназначено для студентов строительно-технологических и строительных специальностей университетов, практических работников строительных организаций и предприятий.

© Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., авторы, 2011
© Издательство «Инфра-Инженерия», 2011

ISBN 978-5-9729-0035-0

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
1. Введение.....	7
1.1. Краткий исторический очерк развития производства вяжущих материалов.....	7
1.2. Природа вяжущих свойств материалов.....	20
1.3. Классификация вяжущих материалов.....	25
2. Гипсовые вяжущие материалы.....	27
2.1. Общие сведения.....	27
2.2. Сырьевые материалы.....	29
2.3. Дегидратация двуводного гипса. Модификации сульфата кальция.....	33
2.4. Производство гипсовых вяжущих из природного сырья.....	35
2.5. Производство гипсовых вяжущих из гипсосодержащих отходов.....	51
2.6. Твердение гипсовых вяжущих.....	62
2.7. Свойства гипсовых вяжущих материалов и их применение.....	66
3. Строительная известь.....	91
3.1. Общие сведения.....	91
3.2. Карбонатные породы.....	94
3.3. Физико-химические процессы при получении и гашении извести.....	98
3.4. Производство извести.....	111
3.5. Свойства извести и ее применение.....	118
4. Известесодержащие вяжущие материалы.	
Романцемент.....	126
4.1. Общие сведения.....	126
4.2. Кремнеземистые компоненты.....	129
4.3. Особенности автоклавного твердения.....	136
4.4. Свойства известесодержащих вяжущих и их применение.....	139
4.5. Романцемент.....	149
5. Портландцемент. Состав и структура клинкера. Основы технологии.....	151
5.1. Общие сведения.....	151
5.2. Портландцементный клинкер.....	155
5.3. Основы технологии производства портландцемента.....	168
6. Твердение портландцемента.....	214
6.1. Общие сведения.....	214

6.2. Процессы гидратации цемента.....	217
6.3. Образование цементного камня.....	224
6.4. Влияния добавок на процессы твердения цемента.....	235
7. Свойства портландцемента.....	246
7.1. Общие сведения.....	246
7.2. Свойства портландцемента.....	249
8. Коррозионная стойкость цементного камня и материалов на его основе.....	311
8.1. Общие сведения.....	311
8.2. Стойкость к температурно-влажностным воздействиям.....	313
8.3. Проницаемость по отношению к газам и жидкостям.....	329
8.4. Стойкость к химической коррозии.....	335
9. Разновидности портландцемента.....	350
9.1. Общие сведения.....	350
9.2. Портландцементы общестроительного назначения.....	351
9.3. Цементы специального назначения.....	383
10. Шлаковые вяжущие.....	418
10.1. Общие сведения.....	418
10.2. Состав шлаков и их гидравлическая активность.....	423
10.3. Шлакопортландцемент.....	431
10.4. Бесклинкерные шлаковые вяжущие материалы.....	437
11. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы.....	452
11.1. Общие сведения.....	452
11.2. Глиноземистые цементы.....	453
11.3. Вяжущие на основе глиноземистого цемента.....	466
11.4. Сульфоалюминатные цементы.....	470
12. Вяжущие материалы с солевыми и кислотными отвердителями.....	473
12.1. Общие сведения.....	473
12.2. Магнезиальные вяжущие материалы.....	476
12.3. Растворимое и жидкое стекло. Кислотоупорные цементы.....	487
12.4. Фосфатные цементы.....	498
13. Цементно-полимерные системы. Сухие строительные смеси.....	506
13.1. Общие сведения.....	506
13.2. Цементно-полимерные материалы.....	510
13.3. Сухие строительные смеси.....	518
Литература.....	532
Предметный указатель.....	534

**Памяти выдающегося
ученого-цементника,
профессора, доктора
технических наук
Юрия Михайловича Бутта
посвящается.**

ПРЕДИСЛОВИЕ

Минеральные вяжущие материалы можно отнести к группе основных или “первичных” строительных материалов. На их базе производятся самые массовые материалы для строительства – бетоны и растворы, железобетонные и другие строительные изделия и конструкции, качество которых имеет решающее значение при возведении зданий и сооружений. Имея многовековую историю, наука и практика производства и применения минеральных вяжущих материалов динамично развиваются, основываясь на достижениях химической и строительной технологии, фундаментальных и прикладных наук.

На современном этапе развития различных отраслей строительства существенно возросли требования к традиционным вяжущим материалам, имеется необходимость в расширении их номенклатуры, производства новых видов вяжущих материалов с улучшенными и специальными строительно-техническими свойствами. В этом направлении в последние годы достигнут значительный прогресс. Существенное улучшение свойств вяжущих материалов обеспечивается с применением современной технологии высокотемпературных процессов и измельчения материалов, применения механохимической обработки и других способов физико-химической активации, использования поверхностно-активных веществ и разнообразных добавок модификаторов.

Промышленность вяжущих материалов относится к числу наиболее материал- и энергоемких отраслей промышленности, оказывающих значительное экологическое воздействие на окружающую среду. Научно-технический прогресс в этой отрасли промышленного производства в значительной мере направлен на решение проблем энерго- и ресурсосбережения и экологической безопасности,

наряду с повышением производительности труда, уровня механизации, автоматизации и др. Особое значение приобретает решение проблемы использования в промышленности вяжущих материалов техногенного сырья и разнообразных промышленных отходов. В этом направлении в последние десятилетия накоплен большой производственный опыт, выполнены многочисленные исследования.

В данном пособии в рамках традиционных программ для студентов строительных и строительно-технологических специальностей университетов излагаются основы технологии минеральных вяжущих материалов, их свойства и пути управления ими. Кратко освещаются также основные теоретические представления о процессах получения и твердения вяжущих материалов, формирования их строительно-технических свойств.

Авторы, основываясь на современном уровне технологии и науки о вяжущих материалах, старались книгу сделать доступной и полезной как для студентов, так и для широкой аудитории строителей и технологов, учесть имеющий положительный опыт подготовки учебной литературы по вяжущим материалам, которую можно считать классической.

Авторы благодарны рецензентам пособия: д.т.н., проф. Калашникову В.И., д.т.н., проф. Деревянко В.Н. за ценные замечания, которые были учтены при подготовке пособия к изданию. Авторы будут благодарны также всем читателям за отзывы о содержании книги и замечания.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Краткий исторический очерк развития производства вяжущих материалов

История развития строительных вяжущих материалов тесно связана с историей развития цивилизации. Первыми вяжущими материалами, которые были использованы для получения строительных растворов и возведения жилых зданий и культовых сооружений, были глина, гипс и известь. Глину, благодаря её пластическим свойствам и способности при высыхании приобретать определенную прочность, начали применять уже в эпоху раннего неолита - новокаменного века, начавшегося более 9 тыс. лет тому назад. Для увеличения прочности, снижения усадки и предотвращения появления трещин в глину добавляли волокнистые материалы, используя полученные растворы для возведения каркаса зданий и его обмазки. В V и IV вв до н.э. в Египте начали изготавливать сырцовый глиняный кирпич, использовать его для возведения жилых домов, гробниц фараонов, крепостных стен. Остатки глинобитных сооружений, построенных много веков назад, сохранились до нашего времени. Небольшие глинобитные помещения из самана – безобжигового камня, получаемого из смеси пластичной жирной глины с добавками соломы и других волокнистых материалов, и в настоящее время возводятся в безлесных районах Европы и Азии. Глина не требует обжига, однако обладает сравнительно невысокой прочностью, неводостойкая и как вяжущий материал промышленного изготовления в настоящее время утратила свое значение.

В отличие от глины гипс и известь, которые также начали применяться в глубокой древности, не только сохранили, но по ряду направлений упрочили свои позиции в строительстве.

Гипсовый камень для перевода в вяжущее требует сравнительно невысокой температуры (140...180⁰С). Получение гипсовых вяжущих было возможно уже в простейших печах, чем воспользовались египтяне. В древнем Египте топливо было дорогим и дефицитным. Для получения кладочных и штукатурных растворов в Египте гипс начали применять 5 тыс. лет тому назад. С помощью гипсового раствора закреплено гигантское скульптурное изображение Большого

сфинкса – фараона с туловищем льва – возведенного рядом с пирамидой Хеопса (рис.1.1).

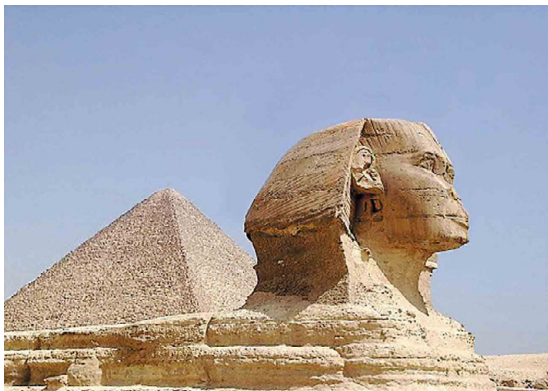


Рис. 1.1. Большой сфинкс и пирамида Хеопса

Известь впервые начали широко применять на о. Крит, затем в Греции. Она получила широкое распространение в Римской империи. Римляне достигли не только больших успехов в технологии получения извести и известковых растворов, но и оставили трактаты об искусстве их получения. В своем знаменитом

трактате «Десять книг об архитектуре» римский архитектор и инженер Марк Витрувий Поллион писал «Известняк, обожженный в печи, теряет под действием сильной жары свою прежнюю прочность; его сцепление ослабевает, поры остаются открытыми и неактивными. Вследствие этого влага и воздух, находившиеся в теле камня, улетучиваются, а тепло частично остается. Погруженное в воду до того, как рассеялось его тепло, это вещество приобретает прочность, благодаря проникновению воды во все поры, кипит и выделяет пузырьки газа, пока не потеряет все тепло. Открытые поры известняка легко воспринимают в себя примешиваемый песок и сцепляются с ним; при высыхании образуется плотный камень».

Более двух тысяч лет назад (в 160 г. до нашей эры) римский консул Марк Порций Катон Старший внес в свою книгу, посвященную строительному искусству, такой совет обжигальщику извести: “Камень в печь клади добрый, наиболейший без всякой пестрины”.

Изучение древнеримских трактатов спустя многие столетия, когда уже была создана соответствующая научная база, способствовало развитию некоторых фундаментальных идей строительного материаловедения, например, идеи пуццоланизации цементов, растворов и бетонов с целью увеличения их водо- и коррозионной стойкости, введения органических добавок в растворы и бетоны для увеличения их пластичности и долговечности и др.

Римляне не только умели изготавливать высококачественные известковые растворы для надземной кладки. Смешивая известь с вулканическим туфом, добываемым возле городка ПUTEОЛЫ, они получали водостойкие растворы и бетоны для гидротехнических сооружений. Эти сооружения сохранились через многие столетия, убедительно показав высокую долговечность римских растворов. Все активные минеральные добавки, близкие по свойствам к вулканическому туфу, получили название по имени города ПUTEОЛЫ (современное название - Поццуоли) пуццолан.

С помощью известковых растворов и бетонов римляне возвели многие фундаментальные сооружения, сохранившиеся до настоящего времени, в т.ч. Пантеон в Риме (рис. 1.2.).



Рис.1.2. Пантеон в Риме

Интересно, что термин "цемент" римляне вначале применяли для обозначения таких материалов, которые сейчас носят название искусственных пуццолан. В дальнейшем этот термин служил для определения растворов.

Так, в таком авторитетном средневековом труде, как книга Бартоломея Англикуса "О свойствах вещей" говорится: "Известь...это обожженный камень; при смешивании ее с песком и водой получается цемент". Термин "раствор" начал применяться примерно с конца XIII века.

Известно, что средневековые характеризовались определенным снижением уровня строительных технологий, качества применяемых материалов.

Вместе с тем начиная с X-XI вв. качество извести постепенно улучшается и вновь начинают применяться высококачественные известковые растворы.

Из кирпича и камней на известковом растворе возведены исторические памятники Киевской Руси XI в. – Софийский собор и Золотые ворота (рис. 1.3).

В России известковые растворы широко применяли при возведении городских стен, башен, церквей и т.п. В XII в. при строительстве церкви в с.Кидекше близ Суздаля была применена известь с добавкой цемянки, т.е. толченого кирпича, что повышало прочность и водостойкость растворов. Стены московского Кремля были сложены в 1485 ... 1495 гг. также на известковом растворе.



Рис. 1.3. Софийский собор (г.Киев)

При строительстве Ладожского канала в 1728 ... 1729 гг. использовано водостойкое известковое вяжущее, изготовленное на

заводе в Конорском уезде Петербургской губернии.

С общим подъемом строительства во второй половине XVIII в. связано и начало интенсивных исследований по получению новых эффективных строительных материалов, систематизации имеющегося эмпирического опыта по получению и применению традиционных материалов. В этот период были изобретены и начали применяться для получения водостойких растворов и бетонов гидравлическая известь и романцемент, а несколько позже в начале XIX в. – портландцемент.

Гидравлическая известь изобретена Джоном Смитом (1793 г.) в связи с необходимостью строительства маяка на Эддистонской скале. Решение о строительстве маяка было принято еще в 1756 г. В результате обширных экспериментальных исследований Смитом установлена была возможность получения извести, медленно твердеющей в воде, из известняков с повышенным содержанием глинистых примесей. Для строительства маяка Смит выбрал раствор на основе гидравлической извести и добавки пуццоланы. Результаты своих исследований Смит описал в написанной им книге. Однако гидравлическая известь еще долгое время не находила широкого применения и строители для водостойких растворов предпочитали смесь извести воздушного твердения и пуццоланы.

Развивая исследования Д.Смитона, Джеймс Паркер в 1796 г. запатентовал романцемент (название этого цемента дано из рекламных соображений и не отвечает сути "римского цемента"), способный быстро схватываться, твердеть без предварительного гашения и развивать повышенную прочность. Цемент Д.Паркера широко применялся в строительстве до середины XIX в., когда он начал вытесняться портландцементом.

В России также во второй половине XVIII в. разрабатываются и осваиваются способы изготовления вяжущих веществ из мергелей (природных смесей известняков и глин) и искусственных смесей по составу подобных мергелям. В 1807 г. акад. В.М.Севергин дает полное описание свойств вяжущего вещества, получаемого обжигом мергеля с последующим размолом обожженного продукта, который был типичным романцементом.

В 1818 г. французский ученый Луи Жозеф Вика опубликовал работу "Экспериментальные исследования строительных известей, бетонов и обычных растворов". В ней предложена классификация гидравлических известей в зависимости от массового соотношения кремнезема и глинозема к оксиду кальция. Эта классификация применяется до настоящего времени.

Луи Вика, дав рецепт получения искусственной гидравлической извести обжигом смеси совместно измельченного мела и глины, стал одним из "отцов" портландцемента.

Профессор Петербургского института корпуса инженеров путей сообщения французский ученый Антуан де Шарлевиль опубликовал в 1822г. "Трактат об искусстве изготовлять хорошие строительные растворы", в котором приводит результаты исследований известковых пород Петербургской губернии с целью получения воздушной и гидравлической извести. В трактате излагаются основы технологии получения гидравлических добавок, способ подбора состава растворов.

Идея получения гидравлического вяжущего обжигом искусственной смеси известнякового и глинистого компонента была развита независимо друг от друга Джозефом Аспдином (Англия) и Егором Челиевым (Россия). Д.Аспдин получил (1824 г.) патент на "усовершенствование способа получения искусственного камня", которое названо им портландцементом (из-за сходства с известняками из каменоломен на острове Портленд). Д.Аспдин рекомендо-

вал изготавливать цемент из известняковой пыли, собранной на дорогах, вымощенных известняком, которую после обжига на известь смешивают с глиняным шламом. Массовое соотношение компонентов в патенте не указывалось, а обжиг смеси рекомендовался лишь до полного удаления CO_2 . Цемент Д.Аспдина был использован в 1828 г. в работах по постройке тоннеля под Темзой.

В сотую годовщину изобретения Аспдина в зале Городского Совета Лидса Американской портландцементной ассоциацией была установлена мемориальная бронзовая доска «В память Джозефа Аспдина из Лидса... чье изобретение портландцемента... с последующим в течение столетия усовершенствованием в его производстве и использовании сделало весь мир его должником».

Е.Челиев предложил изготавливать цемент из смеси извести и глины при тщательном смешивании компонентов и обжиге при температуре "белого жара" ($1100...1200^{\circ}\text{C}$). Для улучшения качества готового цемента Е.Челиев рекомендовал добавлять в него гипс. Цемент Е.Челиева был использован в восстановительных работах в

Москве после войны 1812г. Результаты работы Е.Челиева изложены в книге "Полное наставление как изготавливать дешевый и лучший мергель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов и штукатурки каменных и деревянных строений" (1825 г.) (рис.1.4).

Английский изобретатель И.Ч.Джонсон уже в 40^х годах XIX в. существенно усовершенствовал технологию портландцемента, найдя необходимое соотношение известняка и глины в сырьевой смеси и применив повышенную температуру для оплавления сырья и образования клинкера.

П О Л Н О Е НАСТАВЛЕНИЕ,

Какъ приготовить дешевый и лучший Мергель или Цементъ, весьма прочный для подводныхъ строеній, какъ-то: каналовъ, мостовъ, бассейновъ, плотинъ, подваловъ, погребовъ, и штукатурки каменныхъ и деревянныхъ строеній

Изданное по опыту произведенныхъ въ натурѣ строеній Начальникомъ Московской Военноартиллерійской Бригады Мастерскихъ командъ 2го разряда, 6го класса и Кавалеромъ Челиевымъ.

МОСКВА

Въ вольной Типографіи Пономарева

1825.

Рис. 1.4. Титульный лист книги Егора Челиева

Эра портландцемента, составы и технология которого приближаются к современным, начинается с 60-х годов XIX столетия. Первые цементные заводы возникли в Англии, а затем производство цемента распространилось по всему миру. Основной агрегат для производства цементного клинкера – вращающаяся печь была изобретена в 1877 г. (патент Кремптона и Рэнсома). Одна из первых печей имела длину 11 м и диаметр 1,5 м, а в 1900 г. уже имелись печи диаметром 2 м и длиной 35 м. Их суточная производительность составляла 30 т (современные вращающиеся печи имеют диаметр до 7 м и длину до 230 м и производительность до 3000 т. в сутки). Дробилку (мельницу) для измельчения клинкера изобрел в 1892 г. французский инженер Дэвидсен. Внутри она была футерована кварцевыми плитками, а в качестве мелющих тел использовалась морская галька.

В России первый цементный завод по производству портландцемента был построен в 1856г. в Гродзеце. В 60-х и последующих годах XIX в. были построены заводы в Риге, Новороссийске, Щурове, Брянске и других городах. Ко времени первой мировой войны цементные заводы России имели общую годовую производительность около 1,6 млн.т.

В 1898-1900 и 1913-1914 гг. Россия занимала по производству цемента третье место в Европе.

В конце XIX в. интенсивно развиваются экспериментальные исследования химико-минералогического состава цемента, предлагаются основные теоретические гипотезы механизма его твердения.

Известный французский химик Ле Шателье, используя оптические методы и X-лучи, показал в 1882 г., что портландцементный клинкер содержит 4 основных минерала, названных в 1897г. Торнебомом алитом, белитом, целитом и фелитом. Ле Шателье в 1887 г. опубликовал кристаллизационную теорию твердения цемента. В этот же период (1893 г.) немецкий химик В. Михаэлис предлагает коллоидную теорию твердения.

В России в развитие науки о цементах и бетонах в XIX ст. выдающийся вклад внесли Н.А.Белелюбский, Н.Н.Лямин, И.Г. Малюга, Д.И. Менделеев, А.Р. Шуляченко (рис. 1.5-1.7). В 1881 г. были разработаны первые русские нормы на портландцемент с методами определения его свойств. Д.И. Менделеевым в книге "Основы химии" (1868-1870 гг.) рассмотрен ряд вопросов химии цементов.

Н.А. Белелюбским разработан ряд методов испытаний материалов, вошедших в международную практику.



Рис.1.5. А.Р. Шуляченко
(1841-1903 гг.)

Автор ряда известных работ по теории твердения гидравлических вяжущих, коррозии бетона



Рис. 1.6. Н.А.Белелюбский
(1845-1922 гг.)

Автор ряда известных работ по методам испытаний цементов и бетонов, проектированию железобетонных конструкций

В 1863-1864 гг. И.Езиоранский и Д.Заботкин написали книгу "Известковые растворы", представлявшую научно-практическое руководство по технологии различных вяжущих и бетонов. Авторами этой книги, а затем Н.Н. Лямыным в его диссертации было показано, что причинами разрушения бетона под воздействием морской воды являются разложение силикатов с выделением свободного гидроксида кальция и магниевая коррозия. Было исследовано также влияние некоторых ускорителей твердения и в частности хлористого кальция.

В 1895 г. И.Г. Малюга опубликовал в "Инженерном журнале" результаты своих исследований по назначению составов бетона. Он один из первых исследователей установил основные зависимости качества бетона от водоцементного отношения, расхода цемента и других факторов.

С 1872 г. стал выпускаться журнал "Зодчий", а с 1903 г. журнал "Цемент". С 1885 по 1912 г. состоялось 14 съездов, посвященных проблемам нормирования качества цемента и бетонов, методам их испытания, изучению процессов их твердения и стойкости в агрессивных средах.

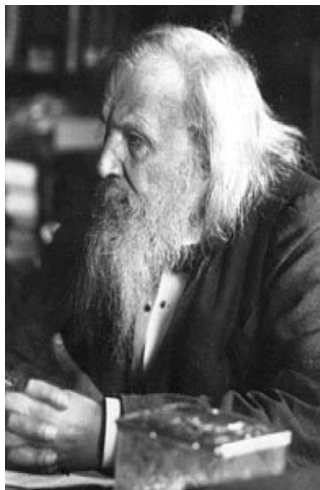


Рис.1.7.
Д.И.Менделеев
(1834-1907 гг.)
Великий русский уче-
ный-химик.
Исследовал ряд
вопросов химии
цемента

В XIX в. был предложен основной конструкционный материал нашего времени – железобетон. По влиянию на развитие мировой цивилизации изобретение железобетона можно поставить в один ряд с открытиями электричества или появлением авиации. Практическое применение этих открытий в странах Европы и Северной Америки началось примерно одновременно. Первоначально из армоцемента были изготовлены лодка (Ж.Ламбо, 1848 г.), садовые кадки (Ж.Монье, 1849 г.), а затем французский изобретатель Монье в 1867 г. получил патенты на изготовление железобетонных строительных изделий.

XX век был веком интенсивного развития цементной промышленности. Были созданы мощные технологические линии по производству портландцемента мокрым и сухим способами, включающие высокопроизводительные обжиговые и помольные агрегаты, дробильное, смешивающее и другое оборудование, системы аспирации и пылеулавливания. Разрабатываются и внедряются автоматизированные системы управления технологическими процессами. Проектируются и строятся крупные предприятия мощностью более 1 млн. т. в год.

Советский Союз был крупнейшим производителем цемента и с 1962 по 1990 гг. занимал первое место в мире по объему выпускаемого цемента. С применением цементного бетона были возведены уникальные гидротехнические, транспортные и другие сооружения (рис. 1.8,1.9).

Российские ученые

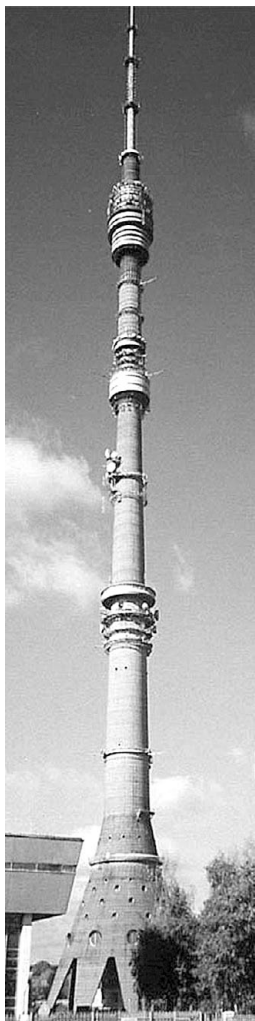


Рис. 1.8. Останкин-
ская телевизионная
башня в Москве
высотой св. 530 м
(1967 г.)

В.Н. Юнг (рис.1.10), В.Ф. Журавлев, П.П. Будников (рис.1.11), Н.А. Торопов, П.А. Ребиндер (рис.1.12), Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев, И.В. Кравченко, А.В. Волженский, Т.В. Кузнецова и др. сделали крупный вклад во многие разделы науки о цементе – изучения процессов образования клинкера, влияния минерализующих добавок, условий формирования макро- и микроструктуры клинкера, твердения и коррозии цемента, свойств многих специальных цементов. На основе исследований свойств клинкерных минералов и цемента, технологии их получения стало возможным оценивать свойства сырьевых материалов, определять пригодность их для производства цемента, разрабатывать аппаратное оформление технологических процессов. Выполнен большой комплекс исследований, позволивший широко применять для производства цементов металлургические шлаки и другие отходы промышленности.

Работы по повышению качества цементов и совершенствованию их свойств способствовали, в значительной мере, удовлетворению потребностей строительной индустрии. В начале 50^х годов прошлого столетия были созданы быстротвердеющие цементы, главным отличием которых являлась повышенная прочность цементного камня в ранние сроки твердения. Они стали эффективно использоваться развивающейся промышленностью сборного железобетона. Для решения задачи снижения материалоемкости при производстве ответственных железобетонных конструкций, уменьшения расхода цемента были разработаны высокопрочные цементы марок 600 и выше, сверх-

быстротвердеющие цементы. Для повышения трещиностойкости бетонов, предотвращения усадочных деформаций созданы расширяющиеся цементы, цементы, способные напрягать арматуру в железобетоне. Были разработаны сульфатостойкие цементы, позволяющие защитить строительные конструкции от коррозии. Развитие металлургической, химической и других отраслей промышленности потребовало создание цементов высокой огнеупорности.

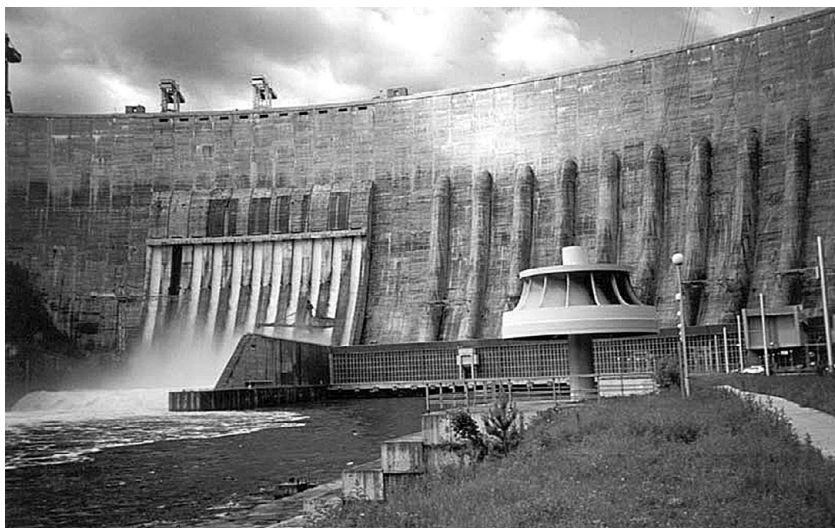


Рис.1.9. Бетонная плотина Саяно-Шушенской ГЭС (1982 г.)

Российскими учеными в последние годы впервые в мире разработана технология цементов низкой водопотребности. Она открывает перспективы радикального энергосбережения в производстве цементов, направленного регулирования их свойств. Введение в эти цементы 50...70% минеральных добавок позволяет снизить удельные затраты топлива на 80...100 кг на тонну цемента с сохранением его высокой активности.

В настоящее время спрос на продукцию цементной промышленности продолжает устойчиво расти. Возводятся уникальные сооружения с применением железобетонных конструкций (рис. 1.13).

Наибольшими мировыми производителями цемента являются Китай (около 900 млн. т. в год), Индия (150 млн. т.), США (более 100 млн. т.). В мировом рейтинге стран-производителей цемента по

размеру установленных мощностей Россия занимает пятое место, производство цемента в России и странах СНГ динамично развивается.



Рис. 1.10. В.Н.Юнг
(1882-1956)

Автор известных работ в области химии и технологии цемента



Рис.1.11. П.П.Будников
(1885-1968)

Автор известных работ в области цемента и других силикатных материалов



Рис. 1.12. П.А.Ребиндер
(1898-1972)

Автор известных работ в области физико-химической механики, теории поверхностно-активных веществ, процессов твердения вяжущих

Важнейшим направлением развития цементной промышленности России и стран СНГ является переход на энергосберегающие

технологии, развитие сухого способа производства цемента, внедрение нанотехнологий. Наряду с крупными предприятиями возводятся цементные «минизаводы», приближающие производство цемента к его потребителям, уменьшающие нагрузку на окружающую среду.



Рис.1.13. Висячий мост Акаси — Кейкио между островами Хонсю и Сикоку (Япония). Главный пролет 1991 м. (1998г.)

Наряду с цементной промышленностью и наукой о цементах развиваются производства других минеральных и органических вяжущих и исследования, посвященные традиционным и новым нецементным вяжущим материалам. В этом направлении особенно перспективны гипсовые вяжущие нового поколения (гипсоцементнопуццолановые, композиционные низкой водопотребности и др.), малоклинкерные и бесклинкерные шлаковые и зольные вяжущие, вяжущие автоклавного твердения с использованием разнообразного техногенного сырья и промышленных отходов.

1.2. Природа вяжущих свойств материалов

К настоящему времени нет общепринятых теоретических представлений, объясняющих причины проявления вяжущих свойств различными материалами, отличающимися по химико-минералогическому составу и физическим свойствам.

Одну из первых попыток объяснить причину вяжущих свойств цемента сделал Д.И. Менделеев в своей работе «Основы химии»: «Гидравлические свойства цемента определяются тем, что в них находятся могущие соединяться с водой и образовывать гидратные, водой не изменяющиеся, соединения». На основе представлений о способности к гидратации как неперемennom условии проявления вяжущих свойств материалами к началу XX в. были предложены две физико-химические теории твердения неорганических вяжущих веществ, предложенные Ле Шателье и В. Михаэлисом. Позднее они были развиты А.А. Байковым (рис. 1.14), предложившим схему тверде-



Рис.1.14. А.А.Байков (1870-1946)

Автор известных работ по теории твердения вяжущих веществ

ния как единый процесс, включающий растворение, гидратацию, образование коллоидной массы и кристаллизацию.

Представления о гидратационном твердении были развиты П.А. Ребиндером и Е.Е. Сегаловой, показавшими определяющее значение пересыщения водной среды продуктами гидратации при растворении безводных вяжущих. Повышение прочности достигается регулированием степени и длительности существования пересыщения путем регулирования дисперсности исходных вяжущих, добавками электролитов и поверхностно-активных веществ, а также с помощью других технологических приемов, позволяющих изменять соотношение скоростей растворения и кристаллизации. Вяжущие были разделены на два класса. К первому классу отнесены основ-

ные минералы цементного клинкера и оксид кальция. Ко второму классу – гипс, алюминат кальция и многие другие вяжущие составы с добавками. Эти классы различаются по скоростям твердения и по способам регулирования вяжущих свойств. Для объяснения целого ряда закономерностей, наблюдающихся при гидратационном твер-

дении, были развиты представления о внутренних напряжениях, возникающих при росте кристаллов из пересыщенных растворов.



Рис. 1.15. В.Ф.Журавлев (1907-1951)

Автор известной классификации вяжущих веществ по типам твердения

Первоначально считали, что вяжущие свойства присущи лишь соединениям кальция. В 1937 г. В.Ф.Журавлев (рис. 1.15) предложил гипотезу о том, что вяжущие могут образовываться оксидами четных рядов второй группы периодической системы элементов с радиусами катиона более 0,103 нм. Таким образом, были предсказаны вяжущие свойства соединений стронция и бария. У аналогичных соединений магния, цинка, кадмия вяжущие свойства отсутствуют. По аналогии с силикатами, алюминатами и ферритами

– минералами, входящими в состав гидравлических вяжущих, – как установлено В.Ф. Журавлевым, вяжущими свойствами могут обладать соединения, образуемые другими кислотными оксидами (табл. 1.1).

Более поздние исследования не подтвердили гипотезу В.Ф. Журавлева о том, что вяжущие свойства могут иметь лишь соединения на основе оксидов четных рядов второй группы с радиусами катионов более 0,103 нм, однако принцип химической аналогии, выдвинутый им, сыграл положительную роль в развитии теории вяжущих.

Периодичность вяжущих свойств химических веществ
(по В.Ф. Журавлеву)

№ ряда	Оксиды элементов II группы	Оксиды						
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	GeO ₂	SnO ₂
2	BeO	--	--	-	-	-	-	-
3	MgO	--	--	--	-	-	-	-
4	CaO	++	++	++	++	++	++	++
5	ZnO	--	--	--	--	-	-	-
6	SrO	++	++	++	+	+	+	+
7	CdO	--	--	-	-	-	-	-
8	BaO	++	++	++	++	++	++	++

Примечание: ++ установлено наличие вяжущих свойств; + - предполагаемое наличие вяжущих свойств; -- установлено отсутствие вяжущих свойств; - предлагаемое отсутствие вяжущих свойств.

Н.А. Мощанский, развивая идеи В.Ф. Журавлева, показал влияние на вяжущие свойства химических веществ, наряду с размерами ионов, их заряда, степени поляризации и других кристаллохимических особенностей. По Н.А. Мощанскому вяжущими свойствами обладают соединения, включающие сильно заряженные элементы средней части периодической системы (3...6 групп), которые образуют с анионами кислорода преимущественно тетраэдрические комплексы. Эти соединения способны присоединять воду и обладают способностью к гидратационному твердению. Как показал в своих работах Ю.М. Бутт, одним из необходимых условий проявления вяжущих свойств для минералов-силикатов является наличие в их структуре изолированных кремнекислородных тетраэдров. В частности из минералов - волластонита (CaSiO₃), ранкинита (Ca₃Si₂O₇) и белита (Ca₂SiO₄) лишь последний обладает вяжущими свойствами, поскольку состоит из разобщенных кремнекислородных тетраэдров (SiO₄⁴⁻), связь между которыми осуществляется через ион

Ca^{2+} . Чем выше степень ассоциации кремнекислородных тетраэдров тем в меньшей мере проявляются вяжущие свойства силикатов.

Ю.М. Буттом и В.В. Тимашевым (рис.1.16, рис.1.17) проведены обширные исследования структурных особенностей клинкерных минералов и их влияния на свойства портландцемента.



Рис.1.16. Ю.М. Бутт
(1906-1976)
Автор известных научных
исследований в области
химии и технологии
вяжущих веществ



Рис. 1.17. В.В.Тимашев
(1930-1982)
Автор известных научных
исследований в области
химии и технологии
цемента

Как, было показано О.П. Мчедловым-Петросяным, вяжущие свойства неорганическими материалами приобретаются при нарушении строения их кристаллических решеток и, в частности, при нарушении координации по кислороду. При этом высокая реакционная способность по отношению к воде достигается увеличением площади удельной поверхности веществ, за счет тонкого измельчения. По О.П. Мчедлову-Петросяну появление вяжущих свойств заключается во взаимодействии тонкоизмельченных, полученных специальными приемами метастабильных соединений с водой или определенными растворами, создании пересыщенных систем и образовании термодинамически более устойчивых гидратов.

А.Ф. Федоров, основываясь на том, что в основе проявления вяжущих свойств различными веществами, лежат реакции кислотно-

основного взаимодействия, в качестве критерия предложил использовать значения электроотрицательности оксидных соединений. В частности, им установлено, что в нормальных условиях вяжущие свойства присущи оксидным соединениям, у которых величина электроотрицательности (электроотрицательность – количественная характеристика способности атома в молекуле притягивать к себе электроны при связывании с другими атомами) составляет $0,53 \dots 0,78$, а в гидротермальных условиях $0,73 \dots 0,83$.



Рис. 1.18. М.М.Сычев
(1921-1991)

Автор известных научных исследований в области химии и технологии вяжущих

Значительный вклад в развитие теоретических представлений о природе вяжущих свойств материалов сделан М.М. Сычевым (рис.1.18). По М.М. Сычеву дисперсные системы обладают вяжущими свойствами, если жидкость затворения является полярной, а образующаяся в результате химического взаимодействия фаза содержит полярные группы. Это характерно для всех неорганических вяжущих, твердению которых предшествует химическое взаимодействие с водой - гидратация. Отвердевание теста, образуемого вяжущим с жидким затворителем, возможно при создании т.н. «стесненных условий», обеспечиваемых в том случае, если начальное значение отношения ис-

ходной твердой фазы и жидкого затворителя больше некоторой критической величины. Известно, что если цемент затворить большим количеством воды, то такая суспензия не затвердеет, хотя в ней будут образовываться высокодисперсные соединения, содержащие полярные группы.

Исследования природы вяжущих свойств материалов продолжают в настоящее время с применением современных методов изучения физико-химических процессов и структурообразования при их твердении.