

Оптимизация минералогического и вещественного состава портландцемента для повышения его сульфатостойкости

Ковальчук К.А.

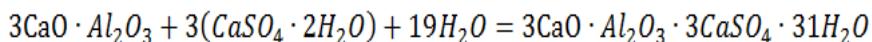
Научный руководитель – Дзабиева Л.Б.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Сульфатная коррозия в цементном камне развивается под влиянием анионов SO_4^{2-} , связанных с катионами Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержание которых в условиях эксплуатации может колебаться в широких пределах. В грунтовых водах обычно содержание SO_4^{2-} не превышает 60 мг/л, в морской воде оно может достигать 2500...2880 мг/л. Для бетона нормальной проницаемости на портландцементе сульфаты, содержащиеся в воде-среде, оказывают слабое агрессивное воздействие при концентрации ионов SO_4^{2-} свыше 300 мг/л, а сильное – свыше 500 мг/л.

В таких условиях долговечность бетонов и растворов может быть обеспечена только применением специальных сульфатостойких цементов. Требования к последним формулируются в стандартах не менее 50 стран мира. Вопросам оптимизации минералогического состава портландцемента уделяется внимание ведущих объединений, таких как ASTM International (США), Deutsches Institut für Normung (Германия), Цемяискон (Россия) и др.

Сульфатостойкий портландцемент отличается от обычного портландцемента повышенной стойкостью к действию минерализованных вод, содержащих сульфаты, меньшим тепловыделением, замедленной интенсивностью твердения и высокой морозостойкостью. Он получается при совместном помоле клинкера с гипсом. Минералогический состав клинкера нормирован по содержанию трехкальциевого алюмината и трехкальциевого силиката. Это обусловлено тем, что сульфат кальция реагирует с трехкальциевым алюминатом цемента и связывает его в гидросульфоалюминат кальция (минерал этtringит) согласно следующей химической реакции:



Кристаллизация этtringита сопровождается увеличением объема вступающих в реакцию веществ примерно в 4,76 раза, что приводит к разрушению цементного камня и бетона на его основе.

Все национальные стандарты на сульфатостойкие цементы отвечают требованиям EN 197-1, а что касается специфических показателей, предусматривается деление цементов на цементы с высокой и с умеренной сульфатостойкостью. В зависимости от этого изменяются требования к их минералогическому и вещественному составу.

Цементы первой группы не должны содержать активных минеральных добавок и к ним предъявляются повышенные требования по минералогическому составу клинкера.

Ко второй группе относят цементы, содержащие активные минеральные добавки. В данном случае к клинкеру предъявляют более низкие требования.

Анализ зарубежных стандартов показывает, что в них условием высокой сульфатостойкости цемента является, прежде всего, пониженное содержание C_3A в клинкере и в меньшей степени – пониженное содержание трехкальциевого силиката. Стандарты Великобритании, Германии и Китая допускают содержание C_3A в высокосульфатостойком цементе, равное 3.5, 3.0 и 5.0 соответственно и не нормируют содержание C_3S (кроме Китая).

До последнего времени стандартизация требований к сульфатостойкому портландцементу осуществлялась по ГОСТ 22266-94. Для гармонизации его требований со стандартами ЕС и использования единой терминологической базы и принципов стандартизации фирмой «Цемискон» разработан ГОСТ 22266-2013, введенный в действие с 1 января 2015 года.

Основным отличием нового стандарта от действовавшего ранее является переход на новые обозначения типов цементов в зависимости от их вещественного состава и на классы и подклассы прочности взамен марки цемента.

По [2] предусматривалось производство четырех видов сульфатостойкого цемента: бездобавочного, с минеральными добавками, сульфатостойкого шлакопортландцемента и сульфатостойкого пуццоланового цемента. В новом стандарте предусмотрено производ-

ство всего трех видов цемента: бездобавочного, с минеральными добавками и сульфатостойкого шлакопортландцемента. В соответствии с новой версией стандарта сульфатостойкий цемент без минеральных добавок типа ЦЕМ I СС можно производить двух классов прочности (32,5 и 42,5) и двумя подклассами по скорости твердения – нормальнотвердеющий (Н) и быстротвердеющий (Б).

Введение минеральных добавок в цемент типа ЦЕМ I СС в качестве основного компонента не допускается, как и в цементе ССПЦ Д0, однако в него можно вводить до 5 масс.% минеральной добавки (шлака, пуццоланы, золы-уноса и др.) в качестве вспомогательного компонента.

Изменились требования к минералогическому составу портландцементного клинкера для производства сульфатостойкого цемента без минеральных добавок: содержание C_3A в клинкере теперь не должно превышать 3.5 масс.%, при этом исчезло ограничение по максимальному содержанию C_3S и сумме C_3A+C_4AF . Ранее эти показатели не могли превышать 5, 50 и 22 масс.% соответственно.

Типы по вещественному составу, классы и подклассы по прочности сульфатостойких портландцементов и требования к их вещественному составу по [3] приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование цемента	Тип цемента	Применяемые классы и подклассы прочности	Разрешенные минеральные добавки – основные компоненты
Сульфатостойкий портландцемент	ЦЕМ I СС	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н;42,5Б.	Не допускается
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	ЦЕМ II/A-Ш СС; ЦЕМ II/B-Ш СС.	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н	Доменный гранулированный шлак
	ЦЕМ II/A-П СС		Пуццолана
	ЦЕМ II/A-К (Ш-П) СС; ЦЕМ II/A-К (Ш-П, МК) СС.		Смесь шлака с пуццоланой или микрокремнеземом
Сульфатостойкий шлакопортланд-	ЦЕМ III/A СС	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н	Доменный гранулированный шлак

Условное обозначение цемента по [3] должно состоять:

- из наименования цемента по вещественному составу;
- обозначение типа цемента;
- класса и подкласса прочности;
- обозначения сульфатостойкости «СС»;
- обозначения действующего стандарта.

Пример условного обозначения сульфатостойкого портландцемента класса прочности 42,5 быстротвердеющего:

Сульфатостойкий портландцемент ЦЕМ I 42,5Б СС ГОСТ 22266-2013.

Стандартом регламентируются также следующие технические параметры:

Цемент должен выдерживать испытания на равномерность изменения объема: расширение образцов не должно быть более 10мм.

Сроки схватывания сульфатостойких цементов в основном определяются качеством портландцементного клинкера и величиной добавки гипса. Стандартом предусмотрены одинаковые сроки схватывания, как для сульфатостойкого, так и для обычного портландцемента. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 минут, а конец – не позднее 10 часов от начала затворения водой. Сроки схватывания сульфатостойкого портландцемента с увеличением тонкости его помола сокращаются.

Сульфатостойкий портландцемент весьма чувствителен к температурным условиям твердения. При температурах около 10-12°C процессы схватывания и твердения значительно замедляются, а при температуре ниже 5°C они почти прекращаются. Наоборот, при повышенных температурах сульфатостойкие портландцементы схватываются и твердеют более интенсивно, чем портландцементы. Поэтому изделия и конструкции из бетона на этом цементе целесообразно подвергать термообработке с помощью пара или электричества при 80-100°C или запаривать в автоклавах при 175-200°C.

Помимо химического и минералогического состава клинкера, на сульфатостойкость цементов существенное влияние оказывает и микроструктура клинкера. Цемент из быстроохлажденного клинкера

ра, содержащего повышенное количество стекловидной фазы и меньше кристаллического C_3A , является более сульфатостойким, чем из клинкера, охлаждение которого происходило медленно.

Улучшает сульфатостойкость цементов пропаривание и в особенности автоклавная обработка. При тепловлажностной обработке цементов в автоклавах кристаллизуются более стойкие гидросиликаты [1].

Первоначально сульфатостойкий цемент использовался для строительства морских портовых сооружений, в настоящее время значение сульфатостойких цементов возросло благодаря широким масштабам строительства подземных и подводных сооружений, железобетонных трубопроводов, промышленных сооружений и др. Сульфатостойкие цементы можно применять без специальной защиты бетонов в средах, содержащих до 4000 мг/л сульфат-ионов.

В России выпуск сульфатостойкого цемента, по предложению В.Н. Юнга, был начат в 1927 г. на Брянском цементном заводе. Содержание трехкальциевого алюмината в этом цементе составляло всего лишь около 3,5%, что было достигнуто благодаря замене глины в составе сырьевой смеси трепелом. Производство сульфатостойкого портландцемента в Республике Беларусь становится более перспективным в связи с разведанным на ее территории месторождением трепела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И. Дворкин Строительные минеральные вяжущие материалы/ Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин – М.: Инфра-Инженерия, 2011 с.542
2. ГОСТ 22266-94. Цементы сульфатостойкие. Технические условия.
3. ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия.
4. Энтин З.Б. О разработке новых стандартов на цементы. Цемент и его применение, 2011, №6 – с.34-37
5. Сивков С.П. Новый стандарт на сульфатостойкие цементы: рекомендации для производителей и потребителей. Цемент и его применение, 2015, №1 –с.56-58