



Materiały Ceramiczne WMN- Wykład 9 - Materiały Budowlane i Wiązące

Ceramiczne materiały wiązące – spoiwa mineralne, materiały stosowane do przygotowania betonów, zapraw oraz produkcji materiałów ściennych i wykończeniowych. W zależności od odporności na wodę i warunki twardnienia dzielą się one na:

powietrzne – wiążą i twardnieją po zarobieniu z wodą na powietrzu, nie są odporne na wodę: wapno lasowane i hydratyzowane oraz glina.

hydrauliczne – wiążą i twardnieją zarówno na powietrzu, jak i pod wodą i są odporne na działanie wody: cement portlandzki, cementy hydrauliczne, gips i wapno hydrauliczne.

Materiały Ceramiczne WMN- Wykład 9 - Materiały Budowlane i Wiązące

Zaprawy gliniaste – mieszaniny ilastych glin z materiałami schudzającymi, zaprawy zdunskie, wypełnienia zabudowy szachulcowej, „bio-budownictwo”;



Materiały Ceramiczne WMN- Wykład 9 - Materiały Budowlane i Wiązące

Gips – dwuwodny siarczan wapnia, skała osadowa, szeroko rozpowszechniony minerał, krystalizuje w układzie jednoskośnym, naturalne kryształy o pokroju kryształy o pokroju tabliczkowym, słupkowym lub igiełkowym często w postaci charakterystycznych bliźniaków, znanych jest ok. 70 form kryształów.

Występuje w skupieniach zbitych, ziarnistych, grubokrystalicznych łuskowych, rozetowych, włóknistych i proszkowych.

Powstaje w wyniku odparowania wód słonych jezior lub mórz, jako produkt wietrzenia minerałów siarczkowych oraz w warunkach hydrotermalnych.

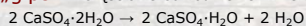
Materiały Ceramiczne WMN- Wykład 9 - Materiały Budowlane i Wiązące



Materiały Ceramiczne WMN- Wykład 9 - Materiały Budowlane i Wiązące

| Odmiany | Dwuwodny | Półwodny | Bezwodny |
|--|---|---|---------------------|
| Nazwa mineralogiczna | Gips | Bassanit | Anhydryt I, II, III |
| Wzór | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | CaSO_4 |
| Zawartość wody, % mas. | 20,92 | 6,21 | 0 |
| Gęstość, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 2,31 | 2,70 | 2,93-3,00 |
| Trwałość do, °C | 65 | 180 | 240-1180 |
| Rozpuszczalność, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 2,05 | 6,5-8,5 | 1 |
| Twardość Mohsa | 2 | 2 | 2,5-3,5 |

Jak się robi „gips” – częściowe odwodnienie mineralnego gipsu:



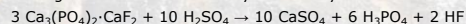
Proces produkcyjny realizuje się na dwa sposoby:

I. Kamień gipsowy jest kruszony i mielony po czym praży się go w temperaturach od 80 do 100°C w prażarkach kotłowych, piecach obrotowych lub młynach prażąco-mielących. Otrzymuje się drobnokrystaliczny proszek – gips Beta.

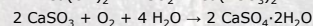
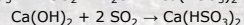
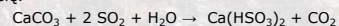
II. Wstępnie mielony kamień gipsowy poddaje się obróbce hydrotermalnej w temperaturach od 100 do 180°C pod autogenicznym ciśnieniem pary wodnej. Otrzymuje się grubokrystaliczny proszek – gips Alfa.

Jak się robi „gips”

• Fosfogips (fosforogips) – produkt uboczny otrzymywania kwasu fosforowego lub nawozów fosforowych z fosforytów:



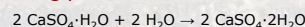
• Metoda wapieniowa i wapienna – element instalacji do odsiarczenia spalin. Spaliny przepuszczane są przez zawieszinę węgla wapnia lub mleko wapienne a powstały uwodniony wodorosiarczan(IV) wapnia utlenia się:



Rozkład termiczny gipsu

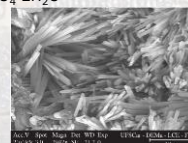
| Temperatura, °C | Zawartość | Produkt |
|-----------------|---|--|
| do ok. 100 | dwuwodny | Gips surowy |
| 100-180 | półwodny, niewielkie ilości dwuwodnego, niewielkie ilości bezwodnego | Gips budowlany szybkowiązący |
| 180-200 | półwodny, większe ilości rozpuszczalnego bezwodnego | Gips budowlany szybkowiązący |
| 200-300 | bezwodny nierozpuszczalny, niewielkie ilości bezwodnego rozpuszczalnego | Gips „przepalony”, bardzo wolno wiążący gips budowlany, wymaga silnego rozdrobnienia |
| 300-800 | bezwodny nierozpuszczalny | Gips „martwy”, do spoiw wolnowiązących z katalizatorami |
| 800-1200 | bezwodny nierozpuszczalny + tlenek wapnia | Estrichgips, spoiwo jastrychowe, bardzo wolno wiążący |

Proces wiązania gipsu



Etapy procesu:

- rozpuszczanie,
- hydratacja,
- krystalizacja i rekrytalizacja
- suszenie,



Gips w czasie wiązania pęcznieje (0,1-0,2%) i nagrzewa się. Im więcej gipsu w zaczynie tym większa wytrzymałość mechaniczna i szybkość wiązania oraz tym mniejsza porowatość odlewu i płynność zaczynu. Do opóźnienia wiązania stosuje się: alkohol, kwas cytrynowy, boraks, do przyspieszenia: ciepłą wodę, siarczan potasu, sól kuchenną...

Zastosowanie gipsu

- Przemysł budowlany – tynki, płyty kartonowo-gipsowe, posadzki, sztukaterie
- Metalurgia - formy odlewnicze,
- Sztuka – rzeźby, przedmioty użytkowe,
- Kosmetyki,
- Medycyna,



Wapno – materiał wiążący na bazie tlenku i/lub wodorotlenku wapnia. **Wapno palone** (niegaszone) to czysty tlenek wapnia, CaO. Zależnie od rodzaju użytego surowca, wyróżnia się:

CL - wapno wapieniowe (*calcined lime*) wytwarzane z czystych wapieni. W zależności od procentowej zawartości sumy tlenków CaO + MgO wyróżnia się trzy odmiany: 90, 80, 70. Ogranicza się zawartość MgO do 5% oraz siarczanów do 2% i węglanów do 12 %.

DL - Wapno dolomitowe, wytwarzane z wapieni zdolomityzowanych. Może być produkowane w dwu odmianach: 85 i 80 % zawartości sumy tlenków CaO + MgO, przy maksymalnej zawartości MgO < 30%.

HL - Wapno hydrauliczne, wytwarzane z wapieni ilastych lub przez mieszanie odpowiednich materiałów z wodorotlenkiem wapnia (nazywane sztucznym wapnem hydraulicznym). Domieszka minerałów ilastych przekracza 5 % i dla wapnia silnie hydraulicznego może dochodzić do 30 %. Wapno hydrauliczne ma właściwości wiązania i twardnienia pod wodą.

Wapno gaszone (lasowane, hydratyzowane) – wodorotlenek wapnia powstały wskutek reakcji wapnia palonego z wodą. Proces gaszenia może być przeprowadzony metodą:

- na mokro – z nadmiarem wody, dawniej metoda ta była często stosowana bezpośrednio na budowie, w wyniku daje ciasto wapienne i mleko wapienne.
- na sucho – przy użyciu minimalnej ilości wody, niezbędnej dla prawidłowej reakcji chemicznej, proces przeprowadzany w warunkach przemysłowych. W wyniku otrzymywane jest wapno hydratyzowane.

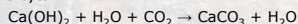


Proces wiązania wapna

- **krystalizacja** – proces zachodzi w trakcie wysychania. Utrata wody następuje poprzez parowanie wody lub wsiąkanie wody do murowanych, tynkowanych lub malowanych ścian. Utrata wody jest głównym sposobem wiązania zaprawy wapiennej. W zaprawie wapiennej z rozpuszczonego w wodzie wodorotlenku wapnia wydzielają się kryształy uwodnionego wodorotlenku wapnia. Kryształy te w trakcie narastania zrastają się z sobą, z kryształami wodorotlenku wapnia oraz z ziarnami piasku.

Proces wiązania wapna

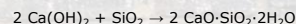
- **krystalizacja**;
- **karbonatyzacja** – reakcja wodorotlenku wapnia z dwutlenkiem węgla i utworzeniem kalcytu:



W wyniku karbonizacji zaprawa nieodwracalnie twardnieje, proces twardnienia jest powolny i obejmuje zazwyczaj niewielką część wapna zawartego w zaprawie. W strefie powierzchniowej proces przebiega najszybciej, natomiast wiązanie CO_2 z atmosfery przez głębsze strefy zaprawy może trwać nawet latami.

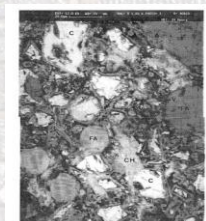
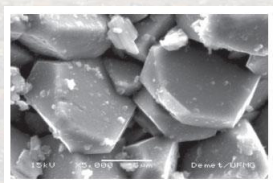
Proces wiązania wapna

- **krystalizacja**;
- **karbonatyzacja**;
- **tworzeniu się krzemianów wapnia** – wapno wiąże w wyniku reakcji chemicznej z dwutlenkiem krzemu, który jest głównym składnikiem piasku. Reakcja ta może zachodzić tylko w temperaturze powyżej 100°C i w obecności wody. Wodorotlenek wapniowy łączy się z kwarcem:



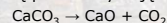
Ten sposób twardnienia zachodzi przy produkcji cegły wapienno-paskowej i betonów komórkowych.

Proces wiązania wapna



Otrzymywanie wapna

Wapno palone otrzymuje się przez kalcynację kalcytów i/lub dolomitów:



Zastosowanie wapna

- produkcja zapraw wiążących,
- produkcja betonów komórkowych i cegły wapienno-piaskowej,
- odsiarczanie spalin,
- przemysł chemiczny,
- neutralizacja i higienizacja odpadów stałych.

Cement – starożytny Rzym, mieszanina popiołów wulkanicznych (Pozzuoli k. Neapolu) z wapnem;
właściwości pułcolanowe – możliwość wiązania hydraulicznego materiału w mieszaninie z wapnem;

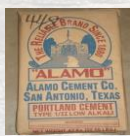
Jest rodzaj piasku, który w stanie nietrwiałym wykazuje nadzwyczajne właściwości. Został znaleziony w sąsiedztwie góry Wezuwiusz. Zmieszany z wapnem i tłuczniem twardnieje równie dobrze pod wodą jak i w zwykłych budowlach.

Witruwiusz, X Ksiąg o Architekturze, 13 p.n.e.



Cement - to hydrauliczne spoiwo mineralne, otrzymywane z **klinkieru, gipsu** (ok. 5 %) i dodatków regulujących proces wiązania (do 5 %) takich jak naturalne materiały pułcolanowe, pułcolony sztuczne, żużle, popioły, odpady przemysłowe...

- 1756 - pierwszy syntetyczny cement, latarnia morska w Eddystone;
- 1824 - patent brytyjski na cement portlandzki, Joseph Aspdin;
- 1871 - patent amerykański, David Saylor;



Klinkier – produkt wysokotemperaturowej obróbki glin wapienno-żelazistych, wapienno-magnezjowych lub żelazistych.

Skład chemiczny klinkieru cementowego w przeliczeniu na tlenki:

| | |
|--------------------------------|-----------|
| CaO | 60-67 % |
| SiO ₂ | 17-25 % |
| Al ₂ O ₃ | 3-8 % |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5-6,0 % |
| MgO | 0,5-4,0 % |
| Na ₂ O | 0,3-1,2 % |
| SO ₃ | 2,0-3,5 % |



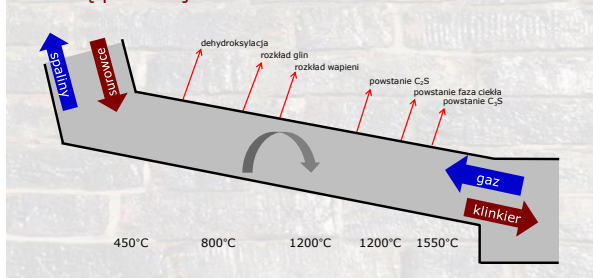
Klinkier – produkt wysokotemperaturowej obróbki glin wapienno-żelazistych, wapienno-magnezjowych lub żelazistych.
 Skład fazowy:

| Związek | Wzór | Nazwa | Symbol | Zawartość, % wag. |
|------------------------|--|---------------|------------------------|-------------------|
| krzemian trójwapienny | 3CaO·SiO ₂ Ca ₂ SiO ₅ | alit | C₃S | 55 - 65 |
| krzemian dwuwapienny | 2CaO·SiO ₂ Ca ₂ SiO ₄ | belit | C₂S | 15 - 25 |
| glinian trójwapienny | 3CaO·Al ₂ O ₃ Ca ₃ Al ₂ O ₆ | | C₃A | 2 - 15 |
| glinożelazian wapienny | 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ | brownmilleryt | C₄AF | 5 - 20 |

Rodzaje cementu – w zależności od składu klinkieru

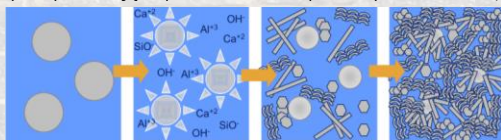
| Rodzaj cementu | Nazwa | Symbol | Tłuczni dodatkowy | | | | Wzrost izomorficzny D |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|---------------|-----------------------|
| | | | Żelaz wodorotlenkowy S | Popioły liśny V lub W | Pułcolana P lub Q | Wapń I lub II | |
| CEM I | Cement portlandzki | CEM I | 6-20 | - | 0-5% | - | - |
| | Cement portlandzki żelazowy | CEM I A-S CEM I B-S | 21-35 | - | - | - | - |
| | Cement portlandzki popiołowy | CEM I B-V | 6-30 | - | - | - | - |
| | Cement portlandzki pułcolanowy | CEM I B-V | 21-35 | - | - | - | - |
| | Cement portlandzki wapienny | CEM I A-Q CEM I B-Q | - | - | 6-20 | - | - |
| | Cement portlandzki krzemionkowy | CEM I A-L CEM I B-L | - | - | - | 6-20 | - |
| CEM II | Cement portlandzki żelazowo-popiołowy | CEM II A-D CEM II B-SV | 3-10 | 3-10 | - | - | 0-5 |
| | Cement portlandzki masywny | CEM II A-M CEM II B-M | - | - | 6-20 | - | - |
| | | | | | 21-35 | | |
| CEM III | Cement bazylicy | CEM III A CEM III B CEM III C | 26-85 | - | - | - | - |
| | | | 65-80 | - | - | - | - |
| | | | 81-95 | - | - | - | - |
| CEM IV | Cement pułcolanowy | CEM IV A CEM IV B | - | - | 11-35 | - | - |
| | | | - | - | 36-55 | - | - |
| CEM V | Cement wodorotlenkowy | CEM V A CEM V B | - | 18-60 | - | - | - |
| | | | - | 31-80 | - | - | - |

Jak się produkuje cement

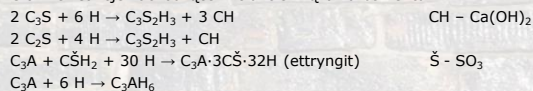


Wiązanie cementu – bezpośrednia reakcja poszczególnych składników cementu z wodą i rekrytalizacja produktów. Po dodaniu wody do cementu, kolejno:

- rozpuszczają się (nieco) ziarna poszczególnych faz,
- powstaje roztwór odpowiednich kationów i anionów,
- dochodzi do reakcji pomiędzy kationami, anionami i jonami wody z utworzeniem bardziej złożonych związków,
- po przekroczeniu progu rozpuszczalności dochodzi do krystalizacji,
- kryształy narastają na powierzchni ziaren pierwotnych faz cementu,



Główne reakcje zachodzące w trakcie wiązania cementu:

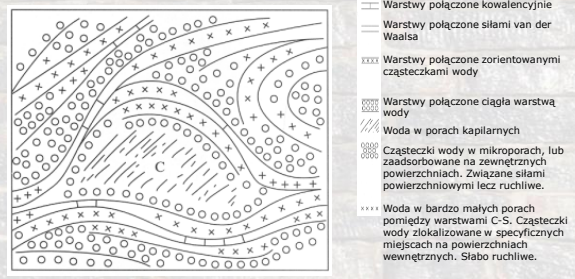


- Oprócz faz krystalicznych powstaje bezpostaciowa faza **C-S-H** o zmiennej stechiometrii, główni składniki stwardniałego cementu.
- Zawartość CH w stwardniałym zaczynie zależy od stosunku ilości C_2S do C_3S .
- Hydratacja C_3S prowadzi do większego efektu cieplnego.
- Hydratacja C_2S zachodzi szybciej, od tego procesu zależy wytrzymałość wczesna (po 2-3 h) wyrobów cementowych,
- Wolniejsza hydratacja C_2S decyduje o wytrzymałości ostatecznej (po 14 dniach).

Faza CSH

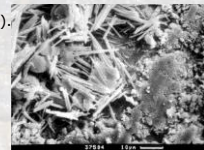
- Stosunek molowy C do S zmienia się od 1,5 do 2;
- Jeszcze większa zmienność związana jest z ilością wody;
- Strukturalnie faza ta jest amorficzna lub bardzo słabo krystaliczna;
- Stanowi od 50 do 60 % obj. zhydratyzowanego cementu;
- Rozwinięcie powierzchni od 100 do 700 m^2/g ;
- Wytrzymałość związana jest ze stosunkowo silnymi wiązaniami jonowo-kowalencyjnymi (~65%) i słabymi Van der Waalsa (~35%);
- Faza stanowiąca o wczesnej wytrzymałości materiału;

Faza CSH



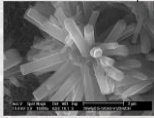
Wodorotlenek wapnia w cemencie

- Faza o zdefiniowanej stechiometrii;
- Krystalizuje w postaci dużych heksagonalnych kryształów;
- Wielkość kryształów zależy od dostępnej przestrzeni;
- Stanowi 20-25 % obj. zhydratyzowanego cementu;
- Mała powierzchnia właściwa;
- Nie ma dużego udziału w wytrzymałości;
- Decyduje o pH roztworu w porach (12,4-13,5).



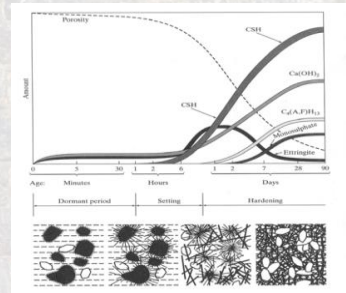
Gliniany wapnia

- Reakcja hydratacji C_3A zachodzi bardzo szybko i jest bardzo egzotermiczna;
- Celem jej spowolnienia dodaje się gipsu:
 $C_3A + 3 CSH_2 + 26 H \rightarrow C_6AS_3H_{32}$ (ettryngit)
- W przypadku większej zawartości C_3A reakcja biegnie dalej: :
 $C_6AS_3H_{32} + 2 C_3A + 4 H \rightarrow 3 C_4ASH_{12}$ (monosiarczan)
- Reakcja hydratacji C_4AF przebiega znacznie wolniej:
 $C_4AF + 2 CH + 14 H \rightarrow C_4(A,F)H_{13} + (A,F)H_3$



Hydratacja cementu

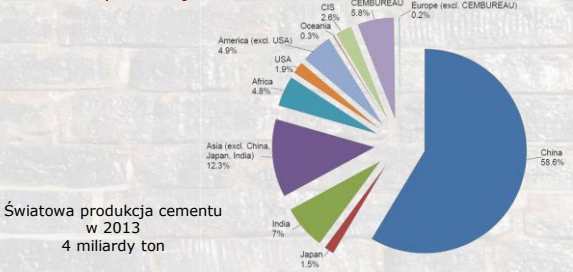
- Sztynwienie;
- Wiązanie;
- Twardnienie;



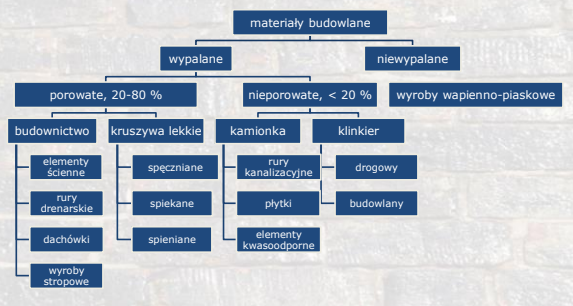
Rola składników cementu

| Właściwość | Składnik | |
|---------------------------------------|---------------|--|
| Wiązanie | C_3S | Kontroluje normalne wiązanie |
| | C_3A | Powoduje szybkie wiązanie |
| Wzrost temperatury podczas hydratacji | C_3S | |
| | C_3A | |
| Wytrzymałość | C_3S | Odpowiedzialny za wczesną wytrzymałość |
| | C_2S | Odpowiedzialny za późną wytrzymałość |
| Pelzanie i skurcz | C_3S, C_2S | Silny wpływ |
| | C_3A, C_4AF | Słaby wpływ |
| Trwałość | C_3S | Zapobiega wymywaniu $Ca(OH)_2$ |
| | C_3A | Zapobiega korozji siarczanowej |

Wielkość produkcji cementu



Ceramiczne materiały budowlane – wyroby, których właściwości użytkowe wykorzystywane są w konstrukcjach budowlanych. Ich podstawowe cechy to odpowiednio wysoka wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na działanie zmiennych warunków atmosferycznych.

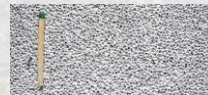


Materiały wapienno-piaskowe, silikatowe – znane od 1880 r., których konsolidacja zachodzi w trakcie obróbki hydrotermalnej w temperaturach 150-200°C i pod ciśnieniem 1 – 1,2 MPa. Surowcami są: piasek kwarcowy (92%), mielone wapno palone (8% w przeliczeniu na CaO), woda (~5%). W trakcie autoklawizacji dochodzi do złożonych reakcji z powstaniem krzemianów wapnia, węglanu wapnia, tobermorytu itp. Zalety materiałów silikatowych to:

- wysoka wytrzymałość mechaniczna (5-60 MPa),
- wysoka mrozoodporność,
- bardzo dobra izolacyjność akustyczna,
- wysoka odporność na korozję chemiczną i biologiczną,
- duża zdolność akumulacji ciepła,
- wysoka odporność ogniowa,
- łatwość korekty kształtów i wymiarów,
- stosunkowo niska cena.

Beton komórkowy – lekki beton o wysokim poziomie porowatości, wiązany w trakcie obróbki hydrotermalnej, wymyślony przez Szwedów z powodu kryzysu energetycznego (lata 20-te). Historia: (i) spalanie zaczynu cementowego przy użyciu proszku aluminiowego, (ii) utwardzanie betonu w autoklawach. Surowce:

- spoiwo - cement + wapno lub samo wapno;
- kruszywo - piasek kwarcowy i/lub popiół lotny;
- środek porotwórczy - proszek aluminium;
- detergent;
- woda;
- dodatki poprawiające właściwości reologiczne.



Beton komórkowy

Sposób wytwarzania betonu komórkowego:

- przygotowanie surowców – mielenie i mieszanie z wodą;
- napełnianie form;
- tworzenie się porowatej makrostruktury:

$$2 \text{ Al} + 3 \text{ Ca(OH)}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} = 3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2$$
- wstępne twerdnienie zaczynu;
- nadawanie kształtu – krojenie,
- autoklawizacja – 180-190C, 1,1-1,3 MPa; powstawanie krzemianów wapniowych wskutek reakcji między krzemionką a wodorotlenkiem wapniowym (CSH, tobermoryt);

Beton komórkowy

Właściwości:

- gęstość – 0,25+1,0 g/cm³;
- wytrzymałość na ściskanie – 1,5+7 MPa;
- przewodność cieplna – 0,20+0,30 Wm/K;



Beton - kompozyt (???), mieszanina spoiwa (cement), kruszywa, wody i dodatków. Kruszywa to zazwyczaj materiały naturalne (żwir, piasek) lub sztuczne (keramzyt). Dodatki modyfikują właściwości: zwiększają plastyczność, regulują proces wiązania, zwiększają mrozoodporność, wodoszczelność,

Rodzaje betonu: ciężki, zwykły, lekki, natryskowy, wałowany, wirowany, próżniowy, jastrychowy, polimerowy, fibrobeton, żużlobeton, asfaltobeton, beton ultra-wysokowytrzymały, beton przezroczysty, papierowy, samoczyszczący, geopolimerowy, ekspansywny, samozagęszczalny, siarkowy, ...

Właściwości:

- gęstość – 1,2+2,6 g/cm³;
- wytrzymałość na ściskanie – do 120 MPa,



Zastosowanie betonu



Zastosowanie betonu



Wypalane materiały budowlane – materiały otrzymywane z tradycyjnych surowców:

- surowce plastyczne – iły, gliny, ilułpki i lessy;
 - dodatki schudzające – piasek kwarcowy, mączka ceglana, żużel, popioły;
 - topniki – skałki, pegmaty;
 - dodatki poryzujące – trociny, miął węglowy, kulki styropianu;
- Tworzywo odpowiada kamionce o dużej zawartości fazy szklistej i zazwyczaj znacznie większej porowatości;

Cegła – wyrób uformowany z gliny (iłu) lub odpowiedniego zestawu surowcowego, który po wysuszeniu i wypaleniu ma kształt prostopadłościanu o ostrych krawędziach i gładkich ścianach.
 gęstość – $0,6 \div 2,0 \text{ g/cm}^3$;
 wytrzymałość na ściskanie – do 30 MPa;
 nasiąkliwość – do 20 %;



Dachówka – cienki, rozmaicie ukształtowany wypalony wyrób ceramiczny o czerepie porowatym, nieprzepuszczającym wody, odporny na działanie mrozu, obciążenie śniegiem czy obciążenia mechaniczne przeznaczony na pokrycia dachowe.



Kruszywa

Keramzyt – sztuczne kruszywo otrzymane przez wypalenie w piecu obrotowym łatwotopliwych, pęczniejących termicznie skał ilastych;
Łupkoporyt – sztuczne kruszywo otrzymane przez spieczenie przywęglowych łupków palnych;
Glinoporyt – produkt podobny do keramzytu, otrzymany z glin które dają spiek porowaty;



Właściwości użytkowe materiałów budowlanych podlegających unormowaniu:

- prawidłowość kształtu, drażenia, wymiary, grubość ścianek;
- wytrzymałość na ściskanie: $2,5 \div 30 \text{ MPa}$ w zależności od klasy wyrobu;
- nasiąkliwość: $4 \div 22\%$, 28% dla wyrobów poryzowanych;
- pełna mrozoodporność dla wyrobów przeznaczonych do ścian zewnętrznych;
- gęstość $0,6 \div 2,0 \text{ kg/dm}^3$;
- stężenie naturalnych pierwiastków promieniotwórczych $\Gamma_1 \leq 1, \Gamma_2 \leq 200 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;