

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. А. Мечай, О. Е. Хотянович, А. А. Сакович

ГИДРОЛИЗ И ТВЕРДЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию учреждений высшего образования
в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальности
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий» специализациям 1-48 01 01 07 «Технология
строительных материалов на основе вяжущих веществ»,
1-48 01 01 14 «Химическая технология вяжущих материалов»*

Минск 2012

УДК 666.9.015(075.8)
ББК 35.41я73
М55

Рецензенты:

кафедра «Технология бетона и строительные материалы»
Белорусского национального технического университета
(кандидат технических наук, доцент кафедры *Л. Б. Дзабиева*);
кандидат технических наук, заведующая НИЛ физической химии
силикатов ГП «Институт НИИСМ» *А. Г. Губская*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Мечай, А. А.

М55 Гидролиз и твердение минеральных вяжущих веществ :
учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 01
«Химическая технология неорганических веществ, материа-
лов и изделий» специализаций 1-48 01 01 07 «Технология
строительных материалов на основе вяжущих веществ»,
1-48 01 01 14 «Химическая технология вяжущих материалов» /
А. А. Мечай, О. Е. Хотянович, А. А. Сакович. – Минск : БГТУ,
2012. – 72 с.

ISBN 978-985-530-203-3.

В лабораторном практикуме представлены необходимые теорети-
ческие сведения о процессах гидратации и твердения воздушных и
гидравлических вяжущих веществ, описаны методы определения их
физико-механических свойств, характеризующих степень гидратации и
кинетику их твердения, а также устойчивость к воздействию различ-
ных видов физической и химической коррозии.

УДК 666.9.015(075.8)
ББК 35.41я73

ISBN 978-985-530-203-3

© Мечай А. А., Хотянович О. Е.,
Сакович А. А., 2012

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Производство минеральных вяжущих веществ является важной составной частью строительной индустрии Республики Беларусь. В нашей стране проводится интенсивная модернизация действующих производств и строительство новых предприятий по производству важнейших вяжущих веществ и строительных материалов на их основе – портландцемента, извести, гипсовых вяжущих, автоклавного ячеистого бетона, силикатного кирпича, сухих строительных смесей, сборного бетона и железобетона и др. Наша страна находится на лидирующих позициях среди стран Европы и СНГ по производству отдельных видов строительной продукции на душу населения. В связи с этим углубленная практикоориентированная подготовка специалистов в данной отрасли является актуальной задачей и отвечает производственным потребностям и целям инновационного развития Республики Беларусь.

При использовании минеральных вяжущих веществ в производстве строительных материалов их качество и долговечность определяются не только соответствием стандартным показателям, численные значения которых находятся в широком диапазоне (марка по прочности, сроки схватывания, тонкость помола, время гашения и т. д.). Важное значение имеют также интенсивность набора прочности, степень гидратации, характер твердения в различных условиях и возможность управления ими с помощью различных технологических приемов. Кроме того, в настоящее время одним из определяющих факторов качества строительных материалов является устойчивость продуктов гидратации и твердения к воздействию различных видов физической и химической коррозии. В связи с этим комплексный подход к управлению процессами гидратации и твердения, определению оптимальных режимов твердения будет обуславливать качество, себестоимость и долговечность изделий на основе минеральных вяжущих веществ.

Лабораторные работы составлены в соответствии с учебной программой по дисциплине «Гидролиз и твердение минеральных вяжущих веществ» и предназначены для студентов старших курсов, обучающихся по специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», а также

для студентов строительных специальностей, инженерно-технических работников предприятий и научно-исследовательских организаций строительного комплекса.

В учебно-методическое пособие включены 5 лабораторных работ, в каждой из которых содержится несколько заданий; контрольные вопросы для самостоятельной подготовки и защиты выполненных лабораторных работ; описание методики выполнения работы и рекомендуемая литература.

В ходе выполнения лабораторных работ студенты знакомятся с методиками определения основных показателей, характеризующих степень гидратации и кинетику твердения портландцемента, гипсовых, известковых и магнезиальных вяжущих веществ. Каждая лабораторная работа оформляется студентом в отдельной тетради, где указывается название и цель работы, приводятся описание приборов и методики проведения испытания. Полученные результаты заносятся в соответствующую таблицу, строятся графики, которые затем обрабатываются и интерпретируются. Выполнение каждой лабораторной работы должно заканчиваться аргументированными выводами. Лабораторные работы содержат элементы научных исследований. Их выполнение способствует повышению познавательной активности студентов, учит анализировать полученные результаты, развивает их творческое мышление и профессиональные способности, которые будут востребованы при выполнении научно-исследовательских дипломных работ и в трудовой деятельности.

При работе в учебной лаборатории каждый студент должен строго соблюдать правила техники безопасности и внутреннего распорядка университета.

Лабораторная работа № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДЕНИЯ И СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Цель работы: закрепить теоретические представления о физических и химических процессах, происходящих при твердении портландцемента, ознакомиться с методами изучения кинетики твердения, определения степени его гидратации и управления этими процессами.

Задания к лабораторной работе

Задание 1. Установление влияния удельной поверхности портландцемента на степень его гидратации и кинетику твердения.

Задание 2. Исследование влияния фракционного состава портландцемента на степень его гидратации и кинетику твердения.

Задание 3. Изучение влияния химических добавок различных типов на степень гидратации портландцемента и кинетику набора прочности цементного камня.

Общие сведения о гидратации и твердении клинкерных минералов и портландцемента

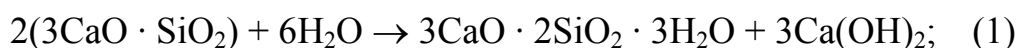
Смешение цемента с водой сопровождается сложными химическими и физическими явлениями, в основе которых лежат коллоидно-химические и кристаллизационные процессы. Основными стадиями процесса взаимодействия портландцемента с водой и последующего твердения являются: растворение клинкерных минералов в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из таких растворов кристаллогидратов, часть из которых выделяется в скрытокристаллическом состоянии, перекристаллизация новообразований во времени в более устойчивые для данных температурно-влажностных условий соединения и формирование структуры цементного камня.

Полиминеральный состав цемента сильно усложняет изучение происходящих процессов. Поэтому целесообразно вначале рассмотреть взаимодействие с водой индивидуальных клинкерных фаз, а затем их взаимовлияние. Следует также отметить, что

скорость протекания химических реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой и последующее формирование цементного камня зависят от целого ряда факторов: структуры клинкерных минералов, тонкости помола вяжущего, количества воды в системе, тепловлажностных условий твердения, наличия специальных добавок и т. д.

Многочисленными исследованиями установлено, что при различных режимах гидратации алита (C_3S)* в системе образуются гидроксид и гидросиликаты кальция. Степень гидролиза C_3S зависит от температуры среды и соотношения твердой и жидкой фаз. При очень сильном разбавлении можно добиться полного гидролиза C_3S с образованием $Ca(OH)_2$ и геля $Si(OH)_4$.

При гидратации C_3S в тесте ($B/\Pi = 0,4$) в нормальных условиях происходит частичный гидролиз по реакциям:



Гидратация C_3S происходит в четыре стадии.

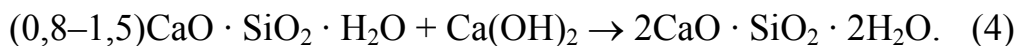
На первой, быстро протекающей стадии частицы C_3S вступают во взаимодействие с водой с образованием на поверхности тонкой гелевой оболочки гидратированных соединений состава $3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$. Образовавшаяся оболочка препятствует как выходу продуктов гидратации в межзерновое пространство, так и дальнейшему проникновению воды внутрь зерна C_3S . Реакция гидратации замедляется, и наступает вторая условная стадия – индукционный период. На этой стадии протекает медленный процесс диффузионного обмена через образовавшуюся на алитовых частицах оболочку, которая может с течением времени изменять свой состав по схеме



В процессе массообмена происходит медленный рост кристаллов гидросиликатов кальция и $Ca(OH)_2$. При достижении кристаллами определенных размеров энергия поверхностного натяжения тонкого слоя уменьшается, и пленка разрушается, открывая доступ воде к негидратированным поверхностям частиц.

* Общепринятые обозначения CaO – C; SiO_2 – S; Al_2O_3 – A; Fe_2O_3 – F; H_2O – H; индекс показывает количество молекул того или иного оксида, входящего в состав соединения.

После этого наступает третья стадия – период быстрой гидратации, во время которой скорость реакции лимитируется кинетикой взаимодействия минерала с водой. Продукты гидратации поглощаются быстро растущими кристаллами, что может быть представлено следующей реакцией:

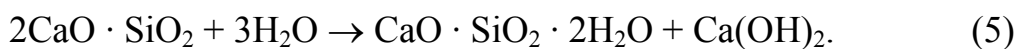


Суммарная скорость взаимодействия алита, так же как и других клинкерных минералов, зависит от структурного фактора, т. е. степени упорядоченности кристаллической решетки минералов. Кристаллическая решетка алита с сильно искаженной структурой будет обладать большим запасом свободной энергии, и поэтому такая структура будет легче подвергаться нуклеофильной атаке, и наоборот. Именно в этом причина разницы в значениях степени гидратации минералов во времени. В возрасте 28 суток твердения степень гидратации алита составляет примерно 70%. Скорость гидратации C_3S во многом зависит от температуры. Так, степень гидратации алита при В/Ц = 0,4 через 12 ч составляет: при 5°C – 0%, при 25°C – 30% и при 52°C – 60%.

Реакция взаимодействия C_3S с водой сопровождается выделением теплоты, количество которой изменяется в пределах от 320 до 500 кДж/кг.

Состав и дисперсность образующихся кристаллов гидросиликатов кальция изменяются под воздействием посторонних ионов, входящих в структуру алита, в водном растворе и в кристаллах. Так, образующийся при гидратации C_3S двухкальциевый гидросиликат состава $(1,7-2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}$ устойчив только в насыщенных и пересыщенных по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворах. При снижении концентрации извести он может разлагаться до менее основного, приближаясь к одноосновному гидросиликату состава $(0,8-1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-2,5)\text{H}_2\text{O}$. Процесс гидратации C_3S резко ускоряется в присутствии CaCl_2 , гипса, а также сульфатов, карбонатов, нитратов щелочных металлов – веществ, уменьшающих продолжительность индукционного периода гидратации и ускоряющих кристаллизацию новых гидратных фаз.

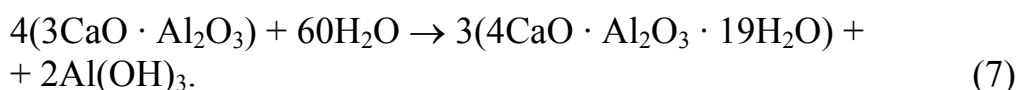
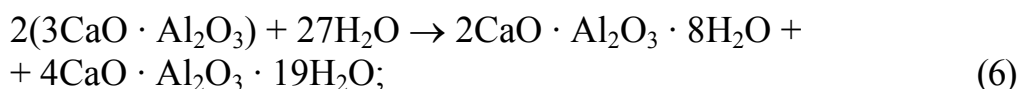
Минерал белит (C_2S) имеет меньшую реакционную способность по сравнению с C_3S . Полная гидратация частиц C_2S размером 40–60 мкм при нормальных условиях наступает через 5–6 лет и может быть описана следующим уравнением реакции:



Гидратация C_2S с повышением температуры до $60^\circ C$ приводит к образованию C_2SH_2 , который при более высоких температурах переходит в $C_2SH(A)$, а при длительной выдержке – в $C_2SH(C)$.

Скорость гидратации двухкальциевого силиката возрастает в воде, содержащей растворенные $CaSO_4$ и $CaCl_2$.

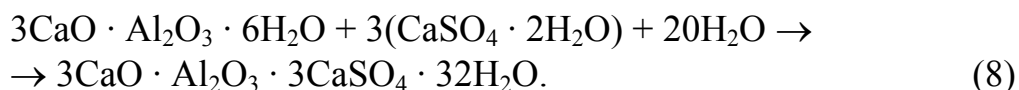
В результате взаимодействия алюмината кальция (C_3A) с водой при температуре до $25^\circ C$ образуются гексагональные кристаллы гидроалюминатов по реакциям:



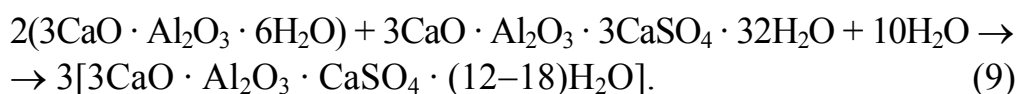
Выделяющиеся кристаллы гидроалюминатов кальция образуют на поверхности зерен C_3A рыхлую оболочку, проницаемую для воды. Именно поэтому гидратация C_3A протекает очень быстро.

Пластинчатые кристаллы гидроалюмината кальция метастабильны и при температурах выше $25^\circ C$ переходят в кубическую модификацию C_3AH_6 .

Если в воде затворения присутствуют ионы SO_4^{2-} , продуктом взаимодействия являются кристаллы этtringита игольчатой или призматической формы, как это следует из реакции



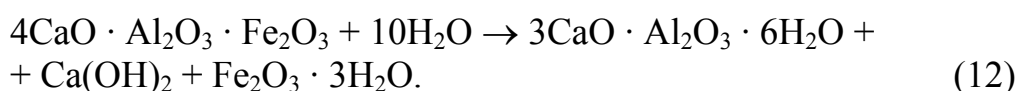
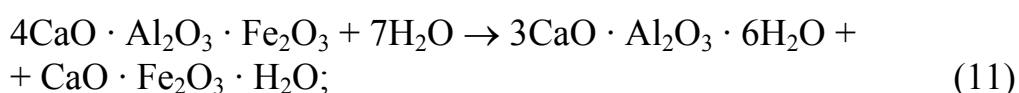
В случае, если ионов SO_4^{2-} в растворе недостаточно, этtringит в присутствии C_3AH_6 и других гидроалюминатов кальция перекристаллизовывается, переходя в низкосульфатную форму по реакции



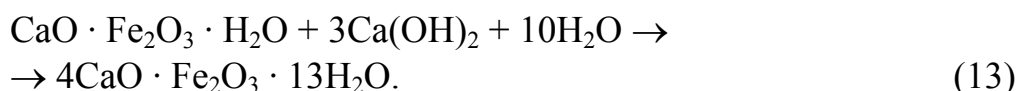
Эта реакция обратимая, и при увеличении в жидкой фазе ионов SO_4^{2-} вновь образуется трехсульфатная форма гидросульфата алюмината кальция. Переход этtringита в низкосульфатную форму увеличивает примерно вдвое пористость затвердевшего цементного камня и снижает его прочность. Однако вследствие того, что выделившаяся вода вступает во взаимодействие с негидратированной частью минералов с образованием новых гидратных соединений, структура цементного камня постепенно уплотняется.

Ионы Cl^- , вводимые в воду затворения хлоридом кальция, ускоряют гидратацию C_3A , при этом возможно образование гидрохлоралюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие алюмоферритов кальция состава C_4AF с водой протекает по следующим реакциям с образованием различных кристаллогидратов:



В водной среде со значительным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ однокальциевый феррит переходит в четырехкальциевый по реакции



Степень гидратации C_4AF в начальный период большая – 50–70%. Однако через несколько минут частицы C_4AF покрываются оболочкой из мелких кристаллогидратов и геля гидроксида железа, которая тормозит последующее протекание реакции.

Гидроферриты кальция подобно соответствующим гидроалюминатам кальция образуют соединения с гипсом типа $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30\text{--}32)\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (12\text{--}18)\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие с водой свободных оксидов кальция и магния протекает очень медленно (иногда в течение нескольких лет), так как их реакционная способность вследствие высокотемпературного обжига клинкера очень мала. Рекристаллизованные кристаллы CaO и MgO имеют высокую плотность, что затрудняет проникновение воды в них. Поскольку гидратация CaO и MgO сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в затвердевшем цементном камне приводит к возникновению в готовых изделиях больших внутренних напряжений, вызывающих их разрушение.

Важнейшим свойством портландцемента является его способность твердеть при взаимодействии с водой. Чем выше прочность образующегося цементного камня, чем скорее она достигается, тем выше качество того или иного вяжущего. Поэтому для установления научно обоснованных режимов твердения, способов его интенсификации, получения раствора или бетона с заданными

свойствами важно знать кинетику твердения различных вяжущих веществ, а также факторы, влияющие на нее.

Твердение портландцемента обусловлено комплексом различных процессов – химическими реакциями гидратации и образования цементирующих новообразований, физико-химическими процессами структурообразования и т. д., часто осложняемыми нежелательными деструктивными явлениями. В связи с этим изучение кинетики твердения вяжущих представляет собой сложную задачу и требует применения комплексных методов для определения отдельных ее показателей с целью последующего выявления взаимосвязи между ними и установления общих закономерностей. Такой комплекс исследований кинетики процессов твердения вяжущих веществ должен включать: определение скорости и степени гидратации вяжущего; изучение процессов структурообразования; изучение скорости твердения вяжущих с определением изменений свойств твердеющего вяжущего во времени. Для их изучения применяют различные методы.

Определение кинетики и степени гидратации

Количественно скорость химических реакций принято характеризовать изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Так как при взаимодействии вяжущих веществ с водой непосредственное определение изменений их концентраций и возникающих новых соединений затруднено, скорость гидратации вяжущих чаще оценивают различными косвенными показателями: количеством связанной воды; количеством гидроксида кальция, выделяющегося при гидратации портландцемента; количеством выделяющейся теплоты; величиной контракционного эффекта при твердении вяжущего. Используют также данные петрографического, термографического и других анализов. Обычно при исследовании кинетики гидратации устанавливают изменение определенного свойства вяжущего до начала гидратации, в каждый заданный срок и при полной гидратации.

Кроме кинетики гидратации определяют степень гидратации, характеризуемую количеством вяжущего, прореагировавшего с водой за определенный срок, и выражаемую в процентах, а также глубину гидратации, измеряемую толщиной поверхностного слоя зерна вяжущего, прогидратировавшего в заданное время.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие и негашеная молотая известь – быстро и полно гидратирующиеся вещества. Портландце-

мент гидратируется медленно и поэтому представляет больший интерес для изучения. В связи с этим ниже рассматриваются методы исследований кинетики гидратации применительно к портландцементу, хотя они могут быть использованы и при изучении процессов твердения воздушных вяжущих веществ.

Метод определения содержания связанной воды

Количество воды, химически связываемое при взаимодействии с вяжущим веществом, качественно характеризует процесс гидратации: чем быстрее вода усваивается вяжущим, тем быстрее оно гидратируется. При этом если известны составы гидратов и содержание в них гидратной воды, то количество химически связанной воды может служить и количественным показателем степени гидратации вяжущего вещества.

Метод определения количества связанной воды заключается в следующем. Из цементного теста нормальной густоты изготавливают не менее одного образца для каждого испытания в заданные сроки твердения. Рекомендуется применять образцы-кубики с ребром 1,4 и 2 см или образцы-балочки размером 1×1×3 см. Все образцы должны храниться в нормальных условиях или подвергаться тепловой обработке.

Через определенный период твердения один из образцов дробят и заливают для обезвоживания безводным этиловым спиртом (инертная жидкость по отношению к цементу). Применение для этой цели сушки при 105–110°C вследствие усиления гидратации вяжущих веществ с повышением температуры привело бы к искажению результатов определений. Предварительно раздробленные и вытертые фильтровальной бумагой образцы тонко измельчают до полного прохождения через сито № 008. При измельчении необходимо создать условия, препятствующие поглощению влаги и углекислого газа из воздуха. Для этого в сосуд помещают химические поглотители влаги и углекислого газа (безводный хлористый кальций, калиевые и натриевые щелочи и др.).

От просеянного гидратированного цемента отбирают пробу (примерно 5 г) и помещают ее в сосуд. Затем вторично заливают безводным спиртом, перемешивают, отфильтровывают, промывают на фильтре серным эфиром, переносят в коническую колбу и помещают в сушильный шкаф, где высушивают до постоянной массы при температуре 100°C.

Высушенную навеску (примерно 2 г) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают до постоянной массы при 1000°C. Если при высушивании из гидратированного цемента была полностью удалена гигроскопическая влага, то при прокаливании гидраты разлагаются и удаляется химически связанная вода. Количество химически связанной воды x (%) определяют по следующей формуле:

$$x = \frac{a - b}{a} \cdot 100, \quad (14)$$

где a – масса абсолютно сухого образца до прокаливания, г; b – масса образца после прокаливания, г.

Аналогичным способом определяют гидратную воду в цементном камне каждого срока твердения. Эти результаты обычно представляют в виде графика, по оси абсцисс которого откладывают продолжительность твердения цемента (сутки), а по оси ординат – содержание гидратной воды в цементе данного срока твердения (%).

Приведенный метод определения связанной воды в гидрате позволяет установить только качественную сторону процесса. Для количественного определения степени гидратации цемента необходимо знать величину связанной воды в полностью гидратированном цементе. Она всегда будет больше, чем у цемента, гидратирующегося в образце, независимо от продолжительности и условий гидратации. Объясняется это уплотнением и образованием на поверхности цементных зерен слоя гидратов, препятствующих прониканию воды к внутренней, свежей части зерна. Для создания условий, обеспечивающих полную гидратацию цемента, необходимо путем измельчения цементного камня разрушить маловодопроницаемые гидратные оболочки на цементных зернах, возникающие при гидратации, и снова подвергнуть измельченный материал гидратации. Так поступают до тех пор, пока не прекратится прирост массы высушенного измельченного гидратированного цемента. Как правило, достаточно пятикратного затворения. Затем гидратированное вяжущее подвергают прокаливанию и определяют количество связанной воды в полностью гидратированном продукте. Степень гидратации цемента (%) рассчитывают по следующей формуле:

$$m = \frac{x_1}{x_2} \cdot 100, \quad (15)$$

где x_1 – количество связанной воды в цементе при данной продолжительности гидратации, г; x_2 – количество связанной воды в цементе при полной гидратации, г.

Для ускорения эксперимента по определению полной гидратации вяжущего навеску подвергают тепловлажностной обработке при повышенной температуре. Однако при этом следует учитывать, что образуются несколько иные по составу гидраты клинкерных минералов, чем при нормальных условиях твердения.

Если считать, что количество цементирующего вещества, образующегося при гидратации, является основным критерием эффективности использования вяжущих в бетонах, то, пользуясь методом определения связанной воды, можно установить наиболее рациональные режимы твердения вяжущего данного состава, а также способы ускорения его твердения с помощью добавок-активаторов, путем изменения тонкости помола и т. д.

Для определения глубины гидратации необходимо установить средний диаметр зерен исходного вяжущего вещества. Это делают при помощи сепарационного анализа. Глубину гидратации (мкм) рассчитывают по следующей формуле:

$$h = \frac{D - d}{2}, \quad (16)$$

где D – средний диаметр зерен вяжущего до гидратации, мкм; d – диаметр негидратированной части зерна, мкм.

Диаметр негидратированной части зерна определяют из выражения

$$d = \sqrt[3]{D^3 \cdot a}, \quad (17)$$

где a – массовая доля негидратированного вяжущего вещества.

Метод определения содержания гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе алита и белита

Подготовку проб для испытаний осуществляют так же, как и при описанном выше методе. Содержание свободного гидроксида кальция в приготовленных пробах обычно устанавливают этилглицератным либо термогравиметрическим способом путем прокаливания в диапазоне температур 480–530°C.

Метод определения степени гидратации по изменению плотности вяжущего вещества при твердении

При гидратации вяжущих веществ получают новообразования, по плотности отличающиеся от исходного продукта. Это позволяет по изменению плотности цементного камня в процессе твердения судить о степени гидратации вяжущего. При этом

испытании определяют пикнометрическим методом плотность исходного вяжущего до затворения его водой после сушки в течение 2 ч при температуре 105–110°С и плотность гидратированного цемента в заданные сроки твердения после соответствующей обработки и сушки описанным выше способом. Для получения надежных результатов плотность необходимо определять с точностью до 0,001–0,002 г/см³.

Метод определения теплоты гидратации вяжущего вещества

Твердение вяжущих веществ сопровождается выделением теплоты. В зависимости от того, сколько ее выделяется в заданные сроки, можно судить о скорости гидратации вяжущих веществ.

Определение теплоты гидратации необходимо в ряде случаев и при установлении пригодности данного вяжущего вещества для возведения массивных бетонных конструкций, например в гидротехническом строительстве или при устройстве фундаментов под тяжелое оборудование. Интенсивное выделение теплоты в таких конструкциях вследствие неизбежной разности температур между наружными и внутренними частями массивов может привести к возникновению вредных температурных деформаций и разрушению бетона. При зимнем бетонировании значительное выделение теплоты может быть полезным для предотвращения быстрого охлаждения твердеющего бетона.

Для определения теплоты гидратации вяжущих веществ применяют прямые и косвенные методы. Первые заключаются в непосредственном измерении количества теплоты, выделяемой твердеющим вяжущим веществом, с помощью калориметров. При косвенном методе находят теплоту растворения исходного цемента и порошка из измельченного цементного камня, твердевшего в течение заданного времени. Разница между ними и составляет теплоту гидратации вяжущего в этот период твердения.

Метод непосредственного измерения теплоты твердения позволяет характеризовать непрерывно весь ход тепловыделения вяжущего вещества от начала твердения. Для измерения тепловыделения цемента применяют адиабатические, изотермические и термосные калориметры. Последние получили наибольшее распространение. Термосный метод применяется для определения теплоты гидратации цементов, предназначенных для гидротехнических бетонов. Определение скорости гидратации вяжущих веществ с

помощью различного вида калориметров занимает много времени, поэтому редко применяется в исследовательской практике.

Метод растворения основан на том, что количество теплоты, выделяющейся или поглощаемой при химических процессах, зависит только от начального и конечного состояния исходных веществ и конечных продуктов.

Для испытаний готовят цементное тесто нормальной густоты, из него формируют образцы-кубики с ребром 1,4 см или образцы-балочки 1×1×3 см, которые в течение суток выдерживают в форме, а затем извлекают из нее и переносят в эксикатор с влажной средой. Для поглощения углекислого газа воздуха в эксикатор помещают гидроксид калия. Для поддержания постоянной температуры твердения эксикатор переносят в термокамеру.

В заданные сроки, обычно через 7 и 28 суток твердения, образцы извлекают из термокамеры и измельчают до полного прохождения через сито № 02. Пробу следует подготавливать в условиях, предупреждающих возможность поглощения гидратированным цементом углекислого газа воздуха.

Измельченную пробу из гидратированного, а также исходного (негидратированного) цемента растворяют в смеси 25%-ной соляной и 45%-ной плавиковой кислоты (90% HCl и 10% HF (по объему)).

В качестве калориметра применяют сосуд Дюара, через корковую пробку которого вводят термометр, трубочку-высыпальницу для цемента и мешалку.

После заполнения сосуда необходимым количеством растворителя (смеси кислот) сосуд закрывают, при непрерывном перемешивании в него через высыпальницу вводят исследуемую пробу цемента и фиксируют температуру. Теплоту твердения цемента q вычисляют по формуле

$$q = q_1 - q_2, \quad (18)$$

где q_1 – теплота растворения исходного (негидратированного) цемента, кДж/кг; q_2 – теплота растворения гидратированного цемента определенного срока твердения, кДж/кг.

Теплоты растворения q_1 и q_2 определяют по формуле

$$q_{1,2} = k \cdot \frac{t_2 - t_1}{m} \cdot \frac{100}{100 - c}, \quad (19)$$

где k – тепловая характеристика калорифера, кДж; t_1 и t_2 – соответственно температура раствора в калориметре в начале и в конце опыта, °С; m – масса цемента, г; c – содержание влаги в пробе,

определенное прокаливанием негидратированного цемента и высушиванием гидратированного, %.

Метод определения экзотермии цемента по теплоте растворения имеет тот недостаток, что не позволяет получать данные о кинетике тепловыделения: для этого необходим полный комплекс испытаний гидратированного цемента через небольшие промежутки времени твердения. Кроме того, он менее точен, чем, например, термосный. Достоинством этого метода является то, что в отличие от прямых способов определения тепловыделения, при которых твердение вяжущих происходит непосредственно в калориметре, он может быть применен при любых условиях. Поэтому таким методом можно пользоваться для исследования твердения вяжущих не только в нормальных условиях, но и при тепловой обработке для установления оптимальных режимов.

Изучение процессов структурообразования и кинетики твердения портландцемента

Структурообразование цементного камня можно условно разделить на три этапа: индукционный, следующий непосредственно за затворением цемента водой (период растворения); коагуляционное (начальное) структурообразование – схватывание; образование кристаллической структуры – собственно твердение.

Значительное изменение свойств системы «цемент – вода» при превращении ее из вязкотекучего состояния в твердое тело (цементный камень) не позволяют пока рекомендовать единый метод исследований, который бы давал возможность изучать кинетику твердения вяжущих веществ на всех ее этапах.

Кинетику структурообразования при взаимодействии цемента с водой в начальные сроки (в период схватывания) чаще всего характеризуют изменением пластической прочности цементного теста или растворной смеси во времени, а в более отдаленные сроки – непосредственно пределом прочности при сжатии и изгибе образцов цементного камня или раствора.

Определение характерных точек для отдельных периодов твердения различных портландцементов дает возможность судить о кинетике их структурообразования, а также установить оптимальные сроки различных воздействий на формирование их структуры.

Наряду с рассмотренными прямыми методами исследования кинетики твердения портландцемента по изменению механической прочности в последние годы для этой цели все чаще приме-

няют косвенные методы: акустические, электрические (кондуктометрия), микрокалориметрические и др. Наибольшее распространение находят акустические методы. Для исследования процесса структурообразования акустическим методам используют различные по конструкции установки и приборы.

Задание 1. Установление влияния удельной поверхности портландцемента на степень его гидратации и кинетику твердения

Цементирующим компонентом в бетоне являются продукты взаимодействия цемента с водой – гидраты клинкерных минералов; от их количества при прочих равных условиях и зависят механические свойства цементного камня. Взаимодействие с водой происходит на поверхности цементных зерен. С увеличением суммарной площади поверхности цементных зерен в данном количестве цемента, т. е. площади его удельной поверхности, скорость накопления продуктов гидратации возрастает. Следовательно, тонкое измельчение цемента должно способствовать ускорению его твердения.

Однако если увеличение площади удельной поверхности цемента положительно сказывается на степени гидратации, то в большинстве случаев прямой зависимости прочности цемента от степени его дисперсности нет. Увеличение площади удельной поверхности цемента положительно сказывается на прочности его камня только до определенного значения. Дальнейшее повышение дисперсности цемента снижает прочность, хотя общее содержание цементирующих продуктов гидратации при этом возрастает. Подобный характер изменения прочности цементного камня в зависимости от степени дисперсности цемента объясняется тем, что на прочность влияет не только общее содержание цементирующих веществ, образующихся из данного количества цемента, но и его водопотребность.

Известно, что подвижность бетонной смеси зависит от качества и количества цементного теста. С увеличением вязкости теста подвижность смеси уменьшается. Поэтому для получения заданной подвижности в смесь вводят определенное количество воды. Чем ее больше, тем более подвижной (текучей) оказывается и бетонная смесь. В свою очередь прочность бетона зависит от водоцементного отношения. Если количество воды, химически связываемой цементом, постоянно, то всякий избыток ее сверх

требуемой для гидратации создает пористость цементного камня. Избыточную воду вводят в цемент для получения цементного теста необходимой текучести. Быстрое накопление продуктов гидратации цемента либо повышает текучесть теста, либо позволяет уменьшить его водосодержание при постоянной текучести. В результате повышается прочность цементного камня. Однако такая зависимость оказывается справедливой только до определенной оптимальной степени измельчения цемента. Затем водопотребность возрастает (для смачивания все увеличивающейся поверхности зерен цемента требуется большее количество воды); содержание избыточной воды в тесте повышается и соответственно начинает снижаться прочность цементного камня.

В настоящем задании путем испытания цементов различной степени измельчения необходимо установить характер изменения прочности портландцемента в зависимости от тонкости помола.

Из портландцемента постоянного минералогического состава, характеризующегося удельной поверхностью от 2500 до 5000 см²/г, изготавливают образцы каждого цемента на три-четыре срока испытания. Для этого на указанных цементах готовят тесто с одинаковым водоцементным отношением. Из цементного теста формируют 12 образцов-балочек размером 4×4×16 см, применяя для уплотнения вибрирование. Первые сутки их хранят над водой в ванне с гидравлическим затвором, затем расформовывают и далее выдерживают в воде или на воздухе в нормальных условиях. Через 1, 2, 3, 7, 14 и 28 суток образцы испытывают на изгиб и сжатие. Полученные при испытании результаты изображают в виде кривых на графиках, где указывают:

– зависимость предела прочности при сжатии и изгибе от удельной поверхности. На этих графиках будет получена группа кривых, каждая из которых характеризует изменение прочности цементного камня в зависимости от удельной поверхности цемента;

– зависимость прочности цементного камня от времени твердения. Группа кривых этого графика покажет влияние тонкости помола портландцемента на кинетику роста прочности цементного камня. Анализ полученных результатов позволит установить влияние дисперсности цемента на кинетику его твердения.

Степень дисперсности определяют методом воздухопроницаемости либо по величине остатка на сите № 008.

Определение пластической прочности цементного теста, косвенные методы исследования кинетики твердения, а также методы определения степени гидратации выполняются по заданию преподавателя.

Задание 2. Исследование влияния фракционного состава портландцемента на степень его гидратации и кинетику твердения

Приготавливают 4–5 цементов одного минералогического состава, но с различным содержанием отдельных фракций цементных зерен. Отдельные фракции цемента получают просеиванием на соответствующих ситах с последующим тщательным их смешением. Затем каждый цемент испытывают по методике, приведенной в задании 1. На основании полученных результатов устанавливают влияние различных фракций цемента на его степень гидратации и скорость твердения.

Задание 3. Изучение влияния химических добавок различных типов на степень гидратации портландцемента и кинетику набора прочности цементного камня

По методике, изложенной в задании 1, готовят образцы-балочки с различным содержанием добавки. Наиболее широко в качестве ускорителей твердения цементного камня используются CaCl_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaNO_2 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, замедлителей – цитрат кальция или натрия, сахароза, лигносульфонаты, а в качестве добавок-пластификаторов, снижающих водопотребность цемента – С-3, ГП-1, ГП-2 и их производные. Вид и количество вводимой добавки, водоцементное отношение (для пластифицирующих добавок) задаются преподавателем.

Каждую серию образцов после нормальных условий твердения в возрасте 1, 2, 3, 7, 14 и 28 суток подвергают испытанию на определение предела прочности при изгибе и сжатии.

Результаты испытаний изображают в виде графиков с координатами «предел прочности – время». Каждая кривая на графике серии кривых будет характеризовать рост прочности цемента с тем или иным видом либо содержанием химической добавки.

Полученные результаты и анализ графика позволят установить скорость нарастания прочности цемента в зависимости от содержания химической добавки и определить оптимальную величину добавки при данной продолжительности твердения.

Контрольные вопросы

1. Реакционная способность клинкерных фаз. Кинетика твердения портландцемента.
2. Продукты гидратации. Элементарный акт взаимодействия цемента с водой.
3. Механизм гидратации $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
4. Взаимодействие $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с водой, характеристика продуктов реакции.
5. Характеристика гидросиликатов кальция, образующихся в гидротермальных условиях.
6. Механизм гидратации $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии гипса и без него.
7. Взаимодействие ферритной фазы с водой, характеристика продуктов реакции.
8. Влияние пропаривания на процессы гидратации и твердения цемента.
9. Гидратация и твердение портландцемента при отрицательных температурах.
10. Добавки, регулирующие сроки схватывания, кинетику твердения и водопотребность цемента.

Литература

1. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 212 с.
2. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
3. Пащенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1985. – 439 с.
4. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
5. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
6. Теория цемента / под ред. А. А. Пащенко. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.

Лабораторная работа № 2

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Цель работы: закрепить теоретические представления о физической и химической коррозии цементного камня, исследовать влияние солей на вымывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из цементного камня и определить оптимальное содержание пуццолановой добавки в цементе для предотвращения коррозии I вида. Изучить воздействие на цементный камень различных кислот. Исследовать влияние замораживания и оттаивания на цементный камень. Приобрести навыки защиты бетона от коррозии.

Задания к лабораторной работе

Задание 1. Изучение химической коррозии цементного камня I вида.

Задание 2. Исследование химической коррозии цементного камня II вида.

Задание 3. Изучение морозостойкости цементного камня.

Краткие сведения о коррозии цементного камня и бетона

Цементный камень в бетонных сооружениях, как и любой природный материал, в процессе эксплуатации не остается инертным к окружающей среде и с течением времени подвергается разрушающему воздействию природных и искусственных факторов. Поэтому одним из основных показателей качества портландцемента является его коррозионная устойчивость к воздействию неблагоприятных факторов в процессе твердения и службы изделий и конструкций на его основе. Скорость и интенсивность разрушения строительных материалов определяются не только свойствами самого материала, но агрессивным воздействием на него. По преобладанию внешних отрицательных химических или физических факторов в разрушении цементного камня все коррозионные процессы можно условно разделить на химические и физические, однако по существу коррозия представляет собой комплекс химических и физико-химических процессов.

К физическим факторам, которые наиболее часто вызывают деструкцию цементного камня и бетона, можно отнести:

- попеременное увлажнение и высыхание;
- попеременное замораживание и оттаивание;
- кристаллизацию в порах солей.

Долговечность многих сооружений из бетона и железобетона (плотины, покрытия дорог и аэродромов, шпалы, сваи, градирни, опоры мостов, морские причальные сооружения и др.) во многом зависит от морозостойкости бетона, который в период эксплуатации подвергается многократному замораживанию и оттаиванию в водонасыщенном состоянии. В течение одного года для некоторых конструкций количество циклов замораживания и оттаивания может быть более 100.

Особое значение имеет обеспечение морозостойкости бетона при частом переходе температуры через нулевую отметку, что характерно для климатических условий Республики Беларусь в межсезонье и в зимний период.

Морозостойкость – способность насыщенного водой цементного камня, сохраняя сплошность, релаксировать давление, возникающее в его поровой структуре в результате фазовых переходов воды при замораживании.

В 1944 году Р. Коллинзом предложена гипотеза, согласно которой разрушение бетона при замораживании происходит вследствие накопления льда внутри его слоев, что вызывает давление растущих кристаллов льда на стенки пор бетона. Сформировавшиеся в крупных порах кристаллы льда находятся в контакте с замерзающей водой более мелких пор, что обеспечивает их рост параллельно плоскости охлаждения. В результате льдообразования возникают растягивающие напряжения в бетоне, вызывающие его послойное разрушение.

Эта гипотеза подтверждается результатами испытаний бетона низкого качества (с высоким В/Ц), а также при замораживании бетона в раннем возрасте и при длительных циклах замораживания и оттаивания. Однако с позиции этой гипотезы нельзя объяснить факт, обнаруженный в процессе испытаний, – ускорение разрушения с ростом скорости замораживания, что ухудшает условия накопления льда в бетоне. При этом величина давления льда на стенки пор бетона невелика (не выше предела упругости льда) вследствие его пластичности.

В 1945 году Т. С. Пауэрсом выдвинута гипотеза гидравлического давления воды. При замораживании водонасыщенного

бетона фронт промерзания движется от поверхности вглубь изделия. Замораживание поверхностных слоев бетона приводит к образованию льда в устьях капилляров, в результате чего они закупориваются снаружи ледяными пробками. Охлаждение более удаленного от поверхности слоя бетона с замерзанием новой порции воды и увеличением при этом ее объема на 9% сопровождается отжатием еще незамерзшей воды вглубь бетона, в менее насыщенную область. Так как перемещение воды встречает сопротивление тонкопористой структуры бетона, то возникает гидравлическое давление, приводящее к возникновению внутренних напряжений в бетоне и последующему его расширению и разрушению. Давление, необходимое для проталкивания воды через тончайшие капилляры, будет расти с уменьшением диаметра и увеличением длины капилляра, а также с повышением скорости замораживания, так как вода из микрокапилляров будет медленно диффундировать через поры геля к воздушным пустотам. При медленном охлаждении ледяные кристаллы в крупных капиллярах будут расти за счет миграции незамерзшей жидкой фазы в порах геля.

Т. С. Пауэрс предполагает две возможные причины разрушения бетона при замораживании:

– возникновение гидравлического давления незамерзшей воды при быстром охлаждении;

– рост ледяных кристаллов в крупных капиллярах бетона при медленном охлаждении.

Наличие вовлеченного воздуха в бетоне тем больше снижает гидравлическое давление, чем ближе к опасному капилляру расположены пузырьки воздуха, в которые выдавливаются излишки воды через поры геля. Если воздушные пустоты расположены близко к очагу образования льда (по Пауэрсу этот «фактор расстояния» должен быть не более 0,0254 см), то давление, необходимое для перемещения воды через поры геля, будет меньше предела прочности бетона на растяжение, и разрушение бетона не произойдет. Требуемый «фактор расстояния» обеспечивается при содержании вовлеченного воздуха не менее 4–7%.

Исследования О. В. Кунцевича позволяют учесть размер условно замкнутых пор, так как высокая морозостойкость бетона достигается лишь при условии, что воздушные полости длительное время не заполняются водой.

По Т. С. Пауэрсу в качестве основного критерия морозостойкости бетона, как правило, принимается степень насыщения водой

пор и капилляров. Критическая степень водонасыщения бетона составляет не более 91,7%, в зависимости от характера распределения влаги в материале.

В. М. Москвин и А. М. Подвальный трактуют разрушение бетона под влиянием гидравлического давления появлением растягивающих напряжений в стенках капилляров. Особенно большие по величине напряжения возникают в стенках щелевидных пор и трещин.

Под влиянием этих внутренних напряжений образуются микротрещины в кристаллических продуктах гидратации цемента, а при быстром охлаждении могут появиться разрывы в гелевидных структурах. Разрушение бетона в результате постепенного накопления в нем локальных микротрещин, которые, сливаясь, перерастают в магистральные микротрещины, особенно быстро происходит при заполнении резервных пор водой.

Гипотеза гидростатического давления, развивающегося в замерзающей защемленной воде, предложена П. Е. Каптеревым, затем развита Г. Г. Еремеевым. Образующийся в порах бетона лед защемляет воду, которая не имеет сообщения ни с наружным воздухом, ни с другими порами. При замерзании части защемленной воды происходит увеличение ее объема, из-за чего в оставшейся воде развивается давление 150–170 МПа, при котором разрушается оболочка, защемляющая воду, и возникает зона трещин в прилегающих слоях бетона. Циклическое замораживание вызывает развитие зоны трещин и снижение прочности бетона.

Г. Д. Дибров показал, что бетоны с наибольшей амплитудой колебаний деформаций и внутренних напряжений при циклическом замораживании в сочетании с частичным высыханием и термическим сжатием твердой фазы и льда оказываются наименее морозостойкими.

При замораживании и оттаивании бетона в нем помимо термических напряжений и давлений, возникающих под влиянием кристаллизации льда в порах бетона, могут протекать процессы конденсации и испарения влаги. При этом в капиллярах пористого тела образуются мениски, которые могут существовать не только в процессе испарения, но и после достижения равновесного состояния. В последнем случае мениски сохраняются лишь в тех капиллярах, где кривизна их поверхности соответствует упругости паров жидкости в воздухе. В элементах структуры поверхностных слоев конструкций создаются дополнительные растягивающие напряжения, вызванные капиллярными силами.

В зависимости от скорости испарения влаги напряжения капиллярной контракции на поверхности конструкции могут достигать значительной величины. При этом внутри бетона остается еще большое количество влаги, способной замерзнуть и вызвать расширение за счет давления, обусловленного ростом кристаллов льда. При высыхании и в процессе замораживания происходит перераспределение напряжений. Почти полная релаксация этих напряжений происходит при увлажнении.

Г. Г. Еремеев отмечает, что при замораживании и оттаивании в бетоне возникают внутренние напряжения, вызванные наличием перепадов температур (особенно при помещении замороженных образцов в теплую воду – «термический удар»), а также существенным различием коэффициентов термического расширения компонентов бетона. В зоне контакта цементного камня с заполнителями кристаллизуется повышенное количество гидроксида кальция, склонного к хрупкому разрушению. Только при согласовании коэффициентов термического расширения компонентов бетона не происходит нарушения сцепления цементного камня с заполнителем при длительном воздействии циклически изменяющейся температуры. Влияние различных коэффициентов термического расширения льда и бетона на его деструкцию выявляется при степени водонасыщения микропор не менее 65%. При нагревании до 0°С расширение льда значительно превосходит расширение бетона, что может вызвать возникновение давления на стенки пор до 0,15 МПа/град. Следовательно, самым опасным этапом является оттаивание, когда смерзшийся с материалом лед при нагревании до 0°С расширяется сильнее, чем окружающий его материал.

Замерзание жидкой фазы в трещинах действует подобно клину с одновременным образованием новых поверхностей, при этом происходит снижение прочности цементного камня. Гидратация вяжущего вещества с выделением новообразований увеличенного объема препятствует смыканию микротрещин при их обезвоживании, что вызывает постепенное накопление остаточных деформаций расширения при циклическом замораживании. Положительное воздействие равномерно распределенных мельчайших пузырьков воздуха объясняется снижением концентраций напряжений при наличии на концевых острых участках микротрещин сферических микроплоскостей.

Дополнительными факторами, ускоряющими разрушение бетона при циклическом замораживании, являются:

- наличие солей антиобледенителей в воде;
- образование кристаллогидратов при охлаждении растворенных в жидкой фазе соединений с увеличением объема;
- наличие растягивающих напряжений, превышающих 0,2 предела прочности бетона на растяжение.

В. М. Москвин разделяет химические коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах при действии водной среды, на три основных вида:

– коррозия первого вида сопровождается растворением и выносом водой составных частей цементного камня, и в первую очередь $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

– коррозия второго вида возникает в результате обменных реакций между активными составляющими среды и бетона с образованием растворимых или не обладающих вяжущими свойствами продуктов, ослабляющих структуру цементного камня;

– коррозия третьего вида характеризуется внедрением в бетон различных солей с последующим увеличением их объема и разрушением структуры.

Коррозия первого вида носит выщелачивающий характер и протекает в пресных водах при эксплуатации бетона в условиях фильтрации воды (простого омывания либо под давлением).

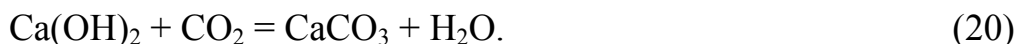
Пресная вода, проникая внутрь тела бетона по трещинам, порам, капиллярам, растворяет гидроксид кальция (выщелачивает) и выносит его на открытую поверхность, где частично испаряется, а гидроксид кальция подвергается действию углекислоты воздуха с образованием труднорастворимого CaCO_3 . Поскольку в процессе выщелачивания нарушается химическое равновесие между поровой жидкостью и составляющими цементного камня, гидросиликаты, алюминаты и ферриты подвергаются ступенчатому гидролизу, что и ведет к постепенному ослаблению и разрушению бетона.

При длительном воздействии мягких вод на цементный камень и бетон возможно полное вымывание гидроксида кальция с разложением гидратных соединений до аморфных рыхлых гидроксидов кремнезема, глинозема и железа. Но даже частичное вымывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона приводит к значительному снижению прочности. Появление на открытых поверхностях бетона белых налетов и потеков свидетельствует о протекании в нем процессов выщелачивания.

Выщелачивающее действие воды зависит от содержания в ней растворенных веществ. Так, присутствие в воде солей NaCl и

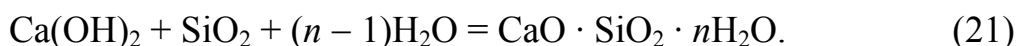
Na_2SO_4 повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде, и он быстрее вымывается из бетона.

Несколько предохраняет от данного вида коррозии защитная корка из углекислого кальция, образующаяся на поверхности бетона в результате взаимодействия между гидроксидом кальция и углекислотой воздуха по реакции

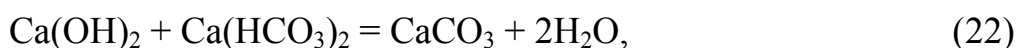


Это обусловлено тем, что растворимость CaCO_3 в воде почти в 100 раз меньше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Однако существенное повышение стойкости цементного камня в пресных водах достигается введением в цемент гидравлических добавок. Они связывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в малорастворимое соединение – гидросиликат кальция – по реакции



Кроме того, упрочняющий эффект может достигаться вследствие наличия в воде бикарбонатов кальция и магния, которые, взаимодействуя с гидроксидом кальция по реакции



образуют труднорастворимый CaCO_3 .

В условиях действия агрессивных выщелачивающих вод следует применять цементы, выделяющие при твердении минимальное количество свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т. е. с ограниченным содержанием C_3S (не более 50%).

Коррозия второго типа носит общекислотный характер и проявляется при взаимодействии цементного камня с неорганическими и органическими кислотами, которые могут встречаться в сточных водах промышленных предприятий, проникающих в почву и разрушающих бетонные фундаменты, коллекторы и другие подземные сооружения. В атмосферных выбросах промышленных предприятий могут содержаться хлор, хлористый водород, ангидриды серной и других кислот, которые при растворении во влаге, адсорбированной поверхностью железобетонных конструкций, образуют соответствующие кислоты. Кислотная коррозия происходит при действии растворов любых кислот, имеющих значение $\text{pH} < 7$. Исключение составляют поликремневая и гексафторкремниевая кислоты. В зависимости от концентрации кислоты и pH среды кислотная коррозия протекает более или менее интенсивно. В первую очередь разрушаются поверхностные карбонизированные

слои бетона. Кислоты взаимодействуют со всеми компонентами цементного камня с образованием легкорастворимых солей, которые вымываются из бетона, а нерастворимые остатки гидратов силикатов, алюминатов и ферритов выделяются в виде рыхлых масс, например по реакции



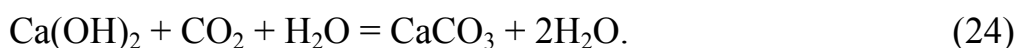
Все разновидности портландцемента являются некислотостойкими и подвергаются быстрому разрушению в присутствии низкоконцентрированных растворов HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и H_3PO_4 , причем повышение температуры ускоряет этот процесс.

Кислотная коррозия происходит и в силосных ямах, где при брожении силоса образуются уксусная и молочная кислоты, являющиеся сильными агрессорами по отношению к цементному камню.

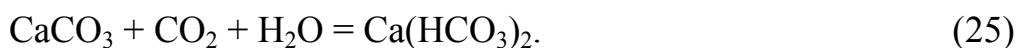
Защитить бетон от кислотной коррозии очень трудно. Поэтому для работы в агрессивных кислых средах его изготавливают на специальных кислотостойких цементах и заполнителях либо предохраняют нанесением на его поверхность полимерных или других покрытий.

Коррозия третьего типа носит углекислотный характер. Несмотря на то, что CO_2 в воде образует уголекислоту, воздействие ее на цементный камень, тем не менее, отличается от обычной кислотной коррозии. Разрушение цементного камня наблюдается только при повышенных концентрациях CO_2 в воде.

В первый момент взаимодействия уголекислоты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отмечается упрочнение цементного камня за счет образования малорастворимого CaCO_3 по реакции



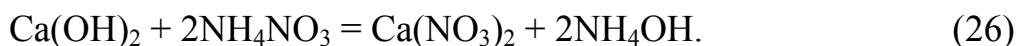
Однако в ходе дальнейшей карбонизации происходит разрушение ранее образовавшейся пленки с получением хорошо растворимого бикарбоната кальция:



Эта реакция обратима, и при уменьшении концентрации CO_2 в воде равновесие реакции сместится влево. Предельную концентрацию CO_2 , находящуюся в равновесии с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в растворе, при которой не наблюдается разрушение, называют «равновесной» неагрессивной. Повышение содержания уголекислоты в воде понижает концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе, что сопровождается

растворением кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высокоосновных гидроалюминатов и силикатов кальция. Такая избыточная углекислота называется агрессивной. Углекислая коррозия воздействует на бетон тем слабее, чем больше жесткость воды (обусловленная содержанием в ней $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). Как правило, агрессивная углекислота присутствует лишь в чистых водах. По экспериментальным данным, скорость действия агрессивной CO_2 растет примерно пропорционально квадрату ее концентрации. Для предотвращения углекислотной коррозии вокруг бетонных конструкций устраивают засыпки из карбонатных пород, способствующие смягчению агрессивности воды при ее фильтрации через бетон.

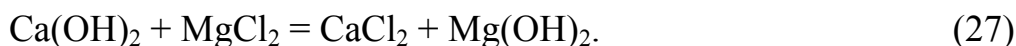
Очень быстрое разрушение наблюдается при воздействии на бетон азотных удобрений – сульфата аммония и аммиачной селитры. При воздействии воды аммиачная селитра подвергается гидролизу с образованием кислой среды и в дальнейшем, взаимодействуя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образует хорошо растворимый нитрат кальция, легко вымываемый водой:



Весьма агрессивен простой суперфосфат, состоящий из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и гипса. Хлористый калий повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ускоряет коррозию бетона. Однако быстрое разрушение бетона на калийных комбинатах не может быть объяснено только выщелачиванием. В данном случае одновременно с химической коррозией протекает и физическая, обусловленная постепенным накоплением солей в порах бетона с последующей кристаллизацией и разрушением структуры бетона. В чистом виде солевая форма физической коррозии наблюдается, когда благодаря капиллярному подсосу и осмотическому давлению солевые растворы систематически проникают в поры цементного камня при одновременном испарении воды из них. Концентрация солевых растворов возрастает до насыщенного состояния, и из них начинается выделение кристаллов, постепенно заполняющих поры. В капиллярах возникают большие напряжения, которые приводят к деформации или даже разрушению цементного камня. Особенно большие напряжения (десятки МПа) в цементном камне возникают в том случае, если вначале безводные или средние соли (Na_2SO_4 , MgSO_4) начинают переходить в кристаллогидраты типа $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Эти переходы сопровождаются увеличением объема твердой фазы в 2–3 раза.

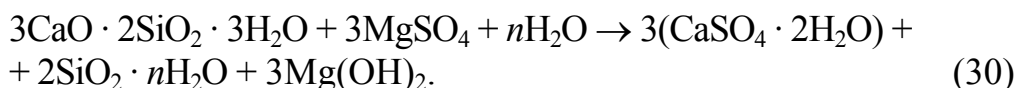
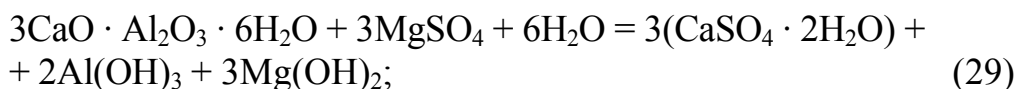
Уменьшению разрушающего воздействия солевой коррозии способствует снижение пористости, особенно открытой цементного камня, а также его гидрофобизация, при которой резко снижается капиллярный подсос.

Магнезиальная коррозия проявляется от действия как катиона, так и аниона. Если в воде растворена какая-нибудь соль магния, кроме сульфата, то наступает магнезиальная коррозия. Вода, содержащая, например, хлористый магний, взаимодействует прежде всего с гидроксидом кальция цементного камня по реакции



Хлорид кальция, будучи легкорастворимым в воде, вымывается из бетона, а осадок Mg(OH)_2 , являясь рыхлым, также играет негативную роль. Коррозия цементного камня под действием MgCl_2 становится значительной, если ее концентрация в воде превышает 1,5–2,0%.

В присутствии сульфат-иона магнезиальная коррозия проявляется наиболее сильно, поскольку дополнительно протекают реакции:



Образующийся в результате обменных реакций гипс взаимодействует с гидроалюминатом кальция затвердевшего цементного камня с образованием малорастворимого этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$.

В результате этой реакции первоначальный объем C_3AH_6 увеличивается в 2,86 раза, что вызывает в затвердевшем цементном камне большие внутренние напряжения, появление трещин и его разрушение.

Аналогично происходит разрушение цементного камня при действии на него воды, содержащей сульфат-ионы в количестве более 250 мг/л. Это явление называют сульфатоалюминатной коррозией, и ее считают одной из самых опасных при твердении цементного камня. Чаще всего сульфатоалюминатная коррозия имеет место при воздействии на бетон морской воды, также в загипсованных почвах или сточных водах, содержащих сульфаты.

Эффективной мерой борьбы с сульфатоалюминатной коррозией бетона является применение специальных цементов с пониженным содержанием в их составе C_3S , C_3A и C_4AF .

Органические кислоты, как и неорганические, быстро разрушают цементный камень. Наибольшей агрессивностью отличаются уксусная, молочная и винная кислоты. Эти кислоты могут образовываться как продукт жизнедеятельности некоторых патогенных грибков, бактерий, водорослей, мхов, лишайников. Прямое или косвенное действие низших форм живых организмов на внешний вид или технические свойства бетона называется биокоррозией. Деструкция поверхности бетона в результате биокоррозии наблюдается во влажных и плохо проветриваемых помещениях – шахтах, туннелях, плавательных бассейнах и банях.

Чрезвычайно быстрое разрушение бетона на предприятиях пищевой промышленности обусловлено еще и тем, что растворы сахара, глицерина, взаимодействуя с компонентами цементного камня, образуют хорошо растворимые сахараты и глицераты кальция. Масла, содержащие кислоты жирного ряда (рыбий жир, хлопковое масло и т. п.) и ненасыщенные кислоты (олеиновую, стеариновую), вступая в реакцию с $Ca(OH)_2$ цементного камня, омыляют их, образуя соли жирных кислот и спирт.

Щелочная коррозия может протекать в двух формах: под влиянием щелочей, имеющих в самом цементе, и под действием внешних концентрированных щелочей. В составе клинкера всегда содержится некоторое количество щелочных соединений. Оксид калия в основном находится в составе твердого раствора на основе C_3S . При гидратации цемента щелочные оксиды взаимодействуют с водой и в виде гидратированных соединений накапливаются в жидкой фазе. Если в составе заполнителей содержатся такие минералы, как опал, кремнистый сланец, деформированный кварц, халцедон и некоторые другие, они вступают при обычной температуре в разрушительные для бетона реакции со щелочами. В результате протекания таких реакций появляются студенистые гелеобразные отложения белого цвета состава $\{Na_2O \cdot mSiO_2\}_{aq}$ и $\{pK_2O \cdot nSiO_2\}_{aq}$, которые набухают из-за адсорбции воды; появляются сеть трещин, поверхность бетона вспучивается и шелушится.

Растворы щелочей, высыхая под влиянием CO_2 воздуха, превращаются в Na_2CO_3 и K_2CO_3 , затем, кристаллизуясь, расширяются в объеме и разрушают цементный камень. Для предупреждения щелочной коррозии существуют различные способы, к числу

важнейших относится ограничение общего содержания щелочей в цементе до 0,6%, введение активных минеральных и воздухововлекающих добавок.

В настоящее время для снижения агрессивных воздействий среды на цементный камень разработаны специальные мероприятия, основными из которых являются следующие:

– применение специальных цементов с относительно малым содержанием алита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Как указывалось выше, при гидратации алита выделяется большое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который при фильтрации воды легко вымывается или вступает в реакции замещения с катионами растворенных солей. Алюминаты и алюмоферриты кальция при наличии в воде иона SO_4^{2-} становятся источником образования этtringита, вызывающего вредные напряжения в цементном камне. По этой же причине при помоле цемента необходимо вводить в него такое количество гипса, которое должно полностью вступить в реакцию в первые сутки твердения;

– ведение в состав цемента при помоле клинкера кислых минеральных добавок вулканического или осадочного происхождения (пуццоланизация), которые в количестве от 20 до 40% содержат активный кремнезем. Активный кремнезем взаимодействует с выделяющимся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием труднорастворимого $\text{CSH}(\text{B})$ по реакции



– повышение тонкости помола цемента до удельной поверхности 4000–4500 $\text{см}^2/\text{г}$, что способствует получению плотного цементного камня с высокой водонепроницаемостью, исключаяющей миграцию агрессивной среды. Кроме этого, с повышением тонкости помола цемента растет и дисперсность C_3A ; соответственно возрастает однородность распределения этtringита в цементном камне, вследствие чего амортизируются напряжения в бетоне;

– правильный подбор соотношения между цементом, мелким и крупным заполнителем при назначении состава бетона и уменьшение водоцементного отношения;

– хорошее уплотнение бетонной смеси с применением вибрирования, вакуумирования, адсорбирующей опалубки;

– защита поверхности бетона специальными приемами, такими как железнение, ократирование и флюатирование. Железнение – это втирание в массив бетона тонкого слоя цементного раствора.

Оно особенно эффективно, если используется расширяющийся цемент, цементный камень которого намного плотнее портландцемента. Применение расширяющегося цемента позволяет обеспечить значительное снижение газо-, водо- и рассолопроницаемости бетона.

Флюатирование – это обработка поверхности бетона кремнефтористой кислотой или водными растворами ее солей: $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. В результате взаимодействия этих солей с гидроксидом и карбонатом кальция образуются нерастворимые соединения CaF_2 , MgF_2 и SiO_2 :

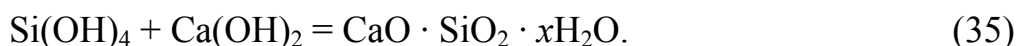


Внутрикапиллярное кристаллообразование уплотняет структуру бетона, т. е. обеспечивается кольматация порового пространства, что препятствует фильтрации воды и растворов.

В ряде случаев бетон подвергают обработке газообразным SiF_4 под давлением 0,4 МПа. Эту операцию называют ократированием. Происходит взаимодействие SiF_4 с гидроксидом кальция по схеме



Растворимость фторида кальция меньше, чем гидроксида кальция. В свою очередь образовавшийся $\text{Si}(\text{OH})_4$ взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции



Образующийся гидросиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 20 раз менее растворим, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Пропитка бетона композициями на основе полимеров в целях повышения его водонепроницаемости и прочности широко применяется в некоторых зарубежных странах. В качестве полимерных пропиточных составов применяют дивинилстирольный латекс СКС-65ГП, водно-спиртовые растворы кремнийорганических жидкостей ГКЖ-10 и ГКЖ-94 (силиконаты и алюмосиликанаты натрия жидкие) и т. д. Введение в цементный камень водорастворимых полимеров, как при пропитке, так и при объемной гидрофобизации на стадии изготовления бетона, приводит к снижению микропористости и вызывает уменьшение размера пор (радиус пор $100 \cdot 10^{-10}$ м). Высокая прочность связи Si–O при применении ГКЖ-94 обеспечивает термическую и механическую прочность

этих соединений, а гибкие органические радикалы придают им повышенные термические свойства. В последние годы появились работы, указывающие на эффективное повышение солестойкости и прочности бетонов путем пропитки их расплавленной серой, так как заполнение пор эластичной серой снижает концентрации напряжений между отдельными кристаллами и увеличивает содержание твердой фазы в пористом теле.

Пропитка является очень трудоемкой и дорогой операцией. Поэтому до настоящего времени наиболее распространенным способом предотвращения проникновения агрессивной среды в бетон является гидроизоляция. С этой целью сооружения защищают различными непроницаемыми покрытиями – битумными и асфальтовыми обмазками, а также некоторыми полимерными композициями. Гидроизоляционные покрытия оказываются эффективными лишь в том случае, если они обладают достаточной эластичностью, препятствующей образованию в них трещин и отслаиванию от бетона.

Известно, что карбонизация бетона углекислотой воздуха заметно повышает его стойкость. Однако естественная карбонизация в плотных бетонах невелика и составляет лишь 1 мм в год. Предложения по искусственной карбонизации бетона не получили широкого применения, так как хотя прочность, плотность и солестойкость бетонов при воздействии CO_2 воздуха возрастают, но одновременно усиливаются усадочные явления, а в присутствии влаги ускоряется разложение соединений типа CSH , что приводит лишь к незначительному повышению солестойкости.

Задание 1. Изучение химической коррозии цементного камня I вида

Для определения оптимального содержания пуццолановой добавки и предотвращения коррозии I вида, а также изучения влияния солей на вымывание гидроксида кальция из цементного камня изготавливают образцы-кубики с размером ребра 20 мм из смеси портландцемента и трепела. Содержание трепела в портландцементе составляет 0–60%. Водоцементное отношение при изготовлении образцов сохраняют постоянным. В воду затворения могут вводиться в количестве 0,01–1,00% от массы цемента CaCl_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Первые сутки образцы хранят над водой в ванне с гидравлическим затвором, затем расформовывают и далее выдерживают в воде. Через 1, 2, 3, 7, 14

и 28 суток твердения образцы подвергают испытаниям. Содержание трепела, количество и вид химической добавки, водоцементное отношение, возраст образцов задаются преподавателем.

Цементный камень одного возраста перед началом работы высушивают до постоянной массы и хранят в эксикаторе с плотно притертой крышкой.

Образцы соответствующих составов растирают в фарфоровой ступке, после чего полученный порошок просеивают через сито № 008. Четыре навески порошка, прошедшего через сито, массой 1 г помещают в конические колбы емкостью 250 см², в которые наливают по 150 см³ дистиллированной воды. Суспензию цементного порошка перемешивают в магнитных мешалках в течение 5, 15, 30 и 45 мин (для каждой колбы соответствующая продолжительность перемешивания). Через указанные промежутки времени суспензию фильтруют, после чего колбу, фильтр и воронку промывают 50 см³ дистиллированной воды. Из полученного раствора пипеткой отбирают 50 мл и помещают в колбу для титрования. Затем приливают 50 мл дистиллированной воды и прибавляют 2 мл 2 н. раствора NaOH, 0,03–0,05 г индикатора мурексида и медленно титруют раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода красной окраски в устойчивую лиловую.

Содержание Ca²⁺ определяют по формуле

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{2,33 \cdot N_{тр} \cdot V_{тр} \cdot \mathcal{E}_{Ca^{2+}}}{V_{Ca^{2+}}}, \quad (36)$$

где $C_{Ca^{2+}}$ – концентрация ионов кальция в растворе, г/л; $N_{тр}$ – нормальность стандартного раствора трилона Б; $V_{тр}$ – объем стандартного раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³; $\mathcal{E}_{Ca^{2+}}$ – грамм-эквивалент иона кальция ($\mathcal{E}_{Ca^{2+}} = 20$); $V_{Ca^{2+}}$ – объем раствора, взятого для титрования (50 мл).

Результаты испытаний изображают в виде графиков изменения концентрации ионов кальция от времени перемешивания и содержания пуццолановой добавки в цементе.

Задание 2. Исследование химической коррозии цементного камня II вида

Изучение стойкости цементного камня в кислотах осуществляется на образцах-кубиках с размером ребра 20 мм, изготовленных по методике, изложенной в задании 1 настоящей лабораторной работы.

Для испытаний используют 2%-ную и 10%-ную соляную, серную и азотную кислоты.

Для точного определения исходной концентрации кислоты ее титруют 1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски раствора. Концентрация кислоты определяется по формуле

$$C = \frac{V_{\text{щ}} \cdot N_{\text{щ}} \cdot \mathcal{E}_{\text{к}}}{V_{\text{к}} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (37)$$

где $V_{\text{щ}}$ – объем 1 н. раствора NaOH, см³, пошедшего на титрование кислоты $V_{\text{к}}$, см³; $N_{\text{щ}}$ – нормальность щелочи; $\mathcal{E}_{\text{к}}$ – грамм-эквивалент кислоты ($\mathcal{E}_{\text{HCl}} = 36,5$; $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49$; $\mathcal{E}_{\text{HNO}_3} = 31,5$).

В конические колбы объемом 250 см³ наливают по 150 см³ кислоты и погружают в нее по 3 предварительно взвешенных образца цементного камня. Колбы с кислотой и образцами устанавливают на песчаную баню и кипятят 15 мин под вытяжным шкафом. Затем образцы промывают дистиллированной водой, взвешивают и определяют предел прочности при сжатии.

Изменение массы Δm определяют по формуле

$$(\Delta m = m_2 - m_1), \quad (38)$$

где m_2 – масса цементного образца до кипячения в растворе кислоты, г; m_1 – масса цементного образца после кипячения в растворе кислоты, г.

Предел прочности при сжатии отдельного образца (МПа) вычисляют по формуле

$$R_{\text{сж}} = \frac{F}{A}, \quad (39)$$

где F – разрушающая нагрузка, Н; A – площадь рабочей поверхности нажимной пластинки, равная 400 мм².

После остывания вторично определяют концентрацию кислоты в растворе.

Полученные результаты сравнивают с результатами испытания контрольных образцов, которые кипятили в дистиллированной воде.

Экспериментальные данные используют для построения графических зависимостей изменения массы и прочности по отношению к контрольным образцам в зависимости от содержания пуццолановой добавки.

Задание 3. Изучение морозостойкости цементного камня

Морозостойкость бетона характеризуется маркой по морозостойкости. За марку по морозостойкости бетона принимают установленное число циклов попеременного замораживания и оттаивания, которое при испытании выдерживают образцы без снижения прочности при сжатии более 5% по сравнению с прочностью контрольных образцов из того же бетона (для бетона дорожных покрытий, кроме того, нормируется потеря массы образцов, которая должна быть не более 3%).

Согласно ГОСТ 10060 морозостойкость бетона определяют одним из трех методов:

- первый используется для тяжелых и легких цементных бетонов (кроме бетонов для дорожных и аэродромных покрытий) и плотных силикатных бетонов;
- второй применяют для бетонов дорожных и аэродромных покрытий и для ускоренного контроля других бетонов;
- третий – ускоренный низкотемпературный для бетонов всех видов.

Морозостойкость бетона определяют на образцах-кубах, размер которых зависит от крупности заполнителя (табл. 1). Для испытаний берут восемнадцать образцов-кубов, шесть из которых служат контрольными, а двенадцать используют для испытания на морозостойкость. Для испытаний по низкотемпературному ускоренному методу берут двенадцать образцов-кубов (шесть для контроля и шесть для испытаний) размером 70×70×70 мм.

Таблица 1

**Размер образцов-кубов в зависимости
от крупности заполнителя**

Наибольший размер зерен заполнителя, мм	20	40	70
Наименьший размер образ- ца, мм	100×100×100	150×150×150	200×200×200

Все образцы, в том числе и контрольные, перед испытанием насыщают водой (по первому методу) или 5%-ным водным раствором хлорида натрия (по второму и третьему методам) при температуре $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Для этого образцы сначала погружают в воду (или солевой раствор) на 1/3 их высоты и выдерживают 24 ч; за-

тем уровень жидкости доводят до $2/3$ высоты образцов и также выдерживают 24 ч. После чего образцы полностью погружают в жидкость таким образом, чтобы она окружала их со всех сторон слоем не менее 20 мм, и в таком состоянии выдерживают еще 48 ч.

Массу образцов определяют с погрешностью не более 0,1%.

Контрольные образцы испытывают на сжатие через 2–4 ч после извлечения из ванны, где проводилось их насыщение.

Режим проведения испытаний на морозостойкость зависит от принятого метода испытаний и вида бетона.

Согласно первому методу образцы бетона, подлежащие испытанию, после насыщения водой в течение 96 ч загружают в морозильную камеру. В течение всего цикла замораживания температуру в камере поддерживают в интервале минус $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Продолжительность одного замораживания в морозильной камере образцов составляет, ч, не менее: размером $100 \times 100 \times 100$ мм – 2,5; размером $150 \times 150 \times 150$ мм – 3,5; размером $200 \times 200 \times 200$ мм – 5,5. При одновременном замораживании в морозильной камере образцов разных размеров время замораживания принимают таким, как для образцов с наибольшими размерами.

Оттаивание образцов производят в воде с температурой $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Продолжительность одного оттаивания зависит от размера образцов и составляет для образцов, ч: размером $100 \times 100 \times 100$ мм – $(2 \pm 0,5)$; размером $150 \times 150 \times 150$ мм – $(3 \pm 0,5)$; размером $200 \times 200 \times 200$ мм – $(5 \pm 0,5)$.

Через каждые 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания воду в ванне меняют.

Через 2–4 ч после проведения соответствующего числа циклов замораживания и оттаивания (табл. 2) основные образцы осматривают и взвешивают, после чего испытывают на сжатие.

Для установления соответствия марки бетона по морозостойкости требуемой (проектной) марке среднюю прочность серии основных образцов сравнивают со средней прочностью на сжатие серии контрольных образцов. Марку бетона по морозостойкости принимают за соответствующую требуемой, если среднее значение прочности на сжатие основных образцов больше, равно или уменьшилось, но не более чем на 5%, по сравнению со средним значением прочности на сжатие контрольных образцов. Если среднее значение прочности на сжатие основных образцов снизилось более чем на 5%, то морозостойкость испытываемого бетона не соответствует требуемой.

Таблица 2

Число циклов замораживания-оттаивания для бетона различных марок по морозостойкости

Метод испытания	Вид бетона	Число циклов замораживания-оттаивания для бетона марок по морозостойкости												
		F25	F35	F50	F75	F100	F150	F200	F300	F400	F500	F600	F800	F1000
Первый	Все виды бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий	<u>15</u> [*] 25	<u>25</u> 35	<u>35</u> 50	<u>50</u> 75	<u>75</u> 100	<u>100</u> 150	<u>150</u> 200	<u>200</u> 300	<u>300</u> 400	<u>400</u> 500	<u>500</u> 600	<u>600</u> 800	<u>800</u> 1000
Второй	Все виды бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и легких со средней плотностью менее D1500	–	–	<u>8</u>	<u>13</u>	<u>20</u>	<u>20</u> 30	<u>30</u> 45	<u>45</u> 75	<u>75</u> 110	<u>110</u> 150	<u>150</u> 200	<u>200</u> 300	<u>300</u> 450
Третий	Бетоны дорожных и аэродромных покрытий	–	–	–	2	3	4	5	8	12	15	19	27	35
Второй	Бетоны дорожных и аэродромных покрытий	–	–	<u>35</u> 50	<u>50</u> 75	<u>75</u> 100	<u>100</u> 150	<u>150</u> 200	<u>200</u> 300	<u>300</u> 400	<u>400</u> 500	<u>500</u> 600	<u>600</u> 800	<u>800</u> 1000
Третий		–	–	–	–	5	10	20	37	55	80	105	155	205

* Над чертой указано число циклов, после которого производится промежуточное испытание, под чертой – число циклов, соответствующее марке бетона.

Отличие второго метода от первого состоит в том, что образцы бетона, подлежащие испытаниям на морозостойкость, насыщают и в процессе испытаний оттаивают не в воде, а в 5%-ном водном растворе хлорида натрия. Для дорожных и аэродромных бетонов замораживание и оттаивание в солевой среде правильно моделируют условия их эксплуатации, так как зимой для очистки покрытий дорог и аэродромов ото льда используют различные соли. Для конструкционных бетонов этот метод является ускоренным (табл. 2). Температурные и временные режимы испытаний по второму методу и оценка результатов испытаний такие же, как и при испытаниях по первому методу.

Третий (низкотемпературный) метод применяют для испытания бетонов всех видов. Перед испытаниями образцы насыщают 5%-ным водным раствором хлорида натрия, замораживают, а также размораживают в среде этого раствора. Режим замораживания образцов в камере установлен следующий: загрузка при температуре минус 10°C; снижение температуры до минус (50–55)°C в течение 2–3 ч; выдержка при этой температуре 2–3 ч; повышение температуры до минус 10°C в течение 1–2 ч.

Резкое и глубокое охлаждение образцов, находящихся в среде солевого раствора, и последующее размораживание в таком же растворе в течение 2–3 ч при температуре (18 ± 2)°C создает условия для быстрого разрушения структуры бетона. Так, одна и та же степень разрушения конструкционного бетона с морозостойкостью F200 при обычном (первом) методе испытаний достигается после 200 циклов замораживания-оттаивания, а при низкотемпературном методе – всего после 5 циклов (табл. 2).

Контроль марки бетона по морозостойкости при испытании низкотемпературным методом ведут так же, как и другими методами, по снижению прочности на сжатие образцов (не более 5% по сравнению с прочностью контрольных образцов). Кроме того, нормируется потеря массы образцов, которая должна составлять не более 3% от первоначального значения. Потерю массы Δm вычисляют с погрешностью не более 0,1% по формуле

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \quad (40)$$

где m – масса образца в насыщенном состоянии до испытаний на морозостойкость, г; m_1 – масса образца в насыщенном состоянии после соответствующего числа циклов замораживания-оттаивания, г.

Стойкость бетона к коррозии в значительной степени зависит от его пористости. Чем меньше площадь поверхности соприкосновения бетона с водой и фильтрация ее через бетон, тем меньше скорость протекания коррозии. Увеличение стойкости бетона может быть достигнуто обработкой его растворами солей и кислот слабой концентрации, если в результате такой обработки на поверхности образуется малорастворимый или нерастворимый слой.

Бетоны на портландцементе подвергают обработке слабым раствором гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 или ее солей ($MgSiF_6$, $CaSiF_6$, $ZnSiF_6$), насыщенным раствором $Ca(H_2PO_4)_2$ и др. При обработке бетона раствором H_2SiF_6 или солей указанной кислоты на поверхности, в фильтрующих порах и капиллярах образуется пленка, состоящая из малорастворимого фторида кальция и геля кремневой кислоты, в результате чего плотность и прочность цементного камня повышается в 2–2,5 раза, а это в свою очередь влечет за собой улучшение других эксплуатационных свойств (снижение водопоглощения, повышение морозостойкости и др.).

Обработка бетона щавелевой кислотой переводит $Ca(OH)_2$ в малорастворимый щавелевокислый кальций, а $Ca(H_2PO_4)_2$ в фосфат кальция, что также способствует увеличению плотности и прочности.

Повысить защиту бетона от коррозии можно и технологическими методами, в частности снижением водоцементного отношения путем редуцирования с применением добавок или специальных методов уплотнения.

Таким образом, в данном задании преподавателем задается состав бетонной смеси, в которую могут вводиться воздухововлекающие (ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94) и пластифицирующие добавки (ГП-1, С-3), водоцементное отношение, время твердения образцов, режим поверхностной обработки бетонных образцов (концентрация растворов, кратность пропитки).

Полученные результаты позволят установить влияние различных факторов на морозостойкость цементного камня.

Контрольные вопросы

1. Коррозия цементного камня, факторы коррозионного воздействия.
2. Типы коррозионных процессов.
3. Физическая коррозия.
4. Коррозия выщелачивания.

5. Кислотная коррозия.
6. Сульфатная коррозия и ее виды. Магнезиальная коррозия.
7. Химическая коррозия под действием органических веществ, коррозия под действием газов, щелочная коррозия.
8. Методы защиты цементного камня от коррозии.

Литература

1. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 212 с.
3. Пащенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1985. – 439 с.
4. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
5. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин [и др.]. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
6. Теория цемента / под ред. А. А. Пащенко. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: усвоить теоретические представления о гидратации и твердении гипсовых вяжущих веществ, изучить влияние различных факторов на процессы схватывания и твердения гипсовых вяжущих веществ.

Задания к лабораторной работе

Задание 1. Исследование влияния химических добавок на сроки схватывания гипсового теста.

Задание 2. Изучение линейной деформации и предела прочности при сжатии гипсового камня при его твердении в различных условиях.

Краткие теоретические сведения о твердении гипсовых вяжущих веществ

В основе механизма схватывания и твердения полуводного сульфата кальция лежит процесс его перехода при взаимодействии с водой в дигидрат сульфата кальция по схеме



Этот процесс протекает на воздухе и сопровождается отвердением гипсового теста и превращением его в плотную камнеподобную массу.

Известны различные теории твердения гипсовых вяжущих веществ.

По теории А. Ле Шателье, при смешении с водой полугидрат сульфата кальция растворяется с образованием насыщенного водного раствора. В растворе он взаимодействует с водой и переходит в дигидрат сульфата кальция. Так как растворимость полугидрата сульфата кальция в воде составляет около 8 г, а дигидрата – примерно 2 г на 1 л, то раствор становится пересыщенным по отношению к последнему. Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выпадения их из раствора. Это вызывает уменьшение концентрации полугид-

рата сульфата кальция в жидкой фазе и создает условия для растворения новых порций этого вещества и образования пересыщенного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы дигидрата сульфата кальция растут, переплетаются, срастаются, обуславливая схватывание и твердение смеси. Нарушение структуры твердеющего вяжущего после начала схватывания приводит к резкому снижению его прочности.

В. Михаэлис полагал, что в результате проникновения молекул воды в поверхностный слой частиц вяжущего вещества образуется коллоидная масса из мельчайших частиц гидрата, а сам процесс происходит топомхимически. Выделяющийся в коллоидном состоянии дигидрат сульфата кальция затем переходит в кристаллическую форму. При этом потеря подвижности и начало схватывания гипсовой смеси вызывается образованием большого количества кристаллов дигидрата и трением, возникающим при их соприкосновении. Эта теория называется коллоидальной.

По теории А. А. Байкова, твердение полугидрата сульфата кальция (также как и других вяжущих) происходит в три периода: растворение полугидрата сульфата кальция в воде и образование его насыщенного раствора; взаимодействие воды с полугидратом с прямым присоединением ее к твердому веществу, что приводит к возникновению $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде высокодисперсных кристаллических частичек и образованию коллоидной массы в виде геля и сопровождается схватыванием массы; перекристаллизация тонкодисперсных частичек дигидрата сульфата кальция с образованием более крупных кристаллов, что обеспечивает твердение и рост прочности.

Гидратация основной массы гипсового вяжущего и кристаллизация дигидрата сульфата кальция заканчиваются практически одновременно (через 20–40 мин после затворения). К этому же времени достигается и максимальная прочность системы во влажном состоянии. При этом прочность затвердевшего вяжущего по мере высыхания значительно возрастает, что объясняется уже не дальнейшими процессами гидратации, а удалением воды. Из водного раствора при этом выделяется $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, способствующий упрочнению контактов между кристаллическими сростками. При полном высыхании рост прочности прекращается. Нарастание прочности можно ускорить путем сушки. Во избежание процесса дегидратации температура сушки не должна превышать 65°C .

В последующие годы эти теории получили дальнейшее развитие в трудах многих ученых (П. П. Будников, А. В. Волженский,

И. П. Выродов, В. А. Лащенко, А. Ф. Полак, В. Б. Ратинов, П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Е. Эйпельтауэр и др.). Особого внимания заслуживает гипотеза, по которой механизм образования гидратных соединений в реальных условиях протекает по смешанной схеме, т. е. одновременно по схеме А. Ле Шателье (с растворением части вещества в воде, с последующей гидратацией его и переходом в осадок гидрата) и топохимически, т. е. по схемам В. Михаэлиса и А. А. Байкова (с прямым присоединением воды к твердой фазе).

Гидратация полуводного гипса – процесс экзотермический, сопровождающийся выделением теплоты (133 кДж на 1 кг полуводного гипса). Выделение при твердении теплоты зависит от состава гипсового вяжущего, тонкости его помола и условий твердения.

С химической точки зрения твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих протекает одинаково. Однако высокопрочное вяжущее на основе $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеет более крупные кристаллы по сравнению с $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Поэтому в случае затворения первого водой требуемую удобоукладываемость теста можно получить при меньшем содержании воды, чем при затворении $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В результате затвердевший камень из $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ приобретает повышенную плотность и прочность.

Сроки схватывания гипсовых вяжущих можно регулировать, применяя различные добавки. Короткие сроки схватывания гипса неудобны для некоторых видов работ и вызывают необходимость их замедления. Как правило, для этого в гипсовое вяжущее вводят следующие добавки: СДБ, столярный клей, известково-клеевой и кератиновый замедлители в количестве 0,1–0,3%. Добавки, адсорбируясь на частицах полугидрата и двуводного гипса, образуют защитные пленки, тормозящие взаимодействие гипса с водой, и уменьшают скорость роста кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что приводит к увеличению сроков схватывания до 30 мин. Для замедления схватывания применяют также фосфаты и бораты щелочных металлов и борную кислоту в количестве 0,1–0,5%. В ряде случаев необходимо не замедлять, а, наоборот, ускорять схватывание гипса, например для быстрого извлечения изделий из форм. В этом случае используют NaCl в количестве 2–3%, которая повышает растворимость полуводного гипса примерно в 1,5–2 раза и сокращает сроки схватывания. Для ускорения схватывания часто применяют тонкоизмельченные $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые выполняют роль центров кристаллизации, что также ускоряет твердение.

Высокообжиговое гипсовое вяжущее состоит в основном из нерастворимого CaSO_4 . Чтобы эта соль проявила способность к гидратации, применяют активаторы твердения – Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 и др., а также добавки, содержащие определенное количество свободного оксида кальция (доменный шлак, обожженный доломит, известь и т. д.). Активаторы вводятся в ангидритовое вяжущее в количестве 0,5–2,0%, известь – 2–3%, обожженный доломит – 5–8%, основной доменный шлак – 10–15%.

В эстрих-гипсе помимо нерастворимого ангидрита содержится соединение типа $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{CaO}$, образующееся за счет разложения части CaSO_4 . Соединение $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{CaO}$ является активатором твердения за счет входящей в его состав извести.

Твердение высокообжиговых гипсовых вяжущих, по данным П. П. Будникова, обусловлено тем, что в присутствии воды и активатора на поверхности частиц ангидрита образуются неустойчивые ассоциаты, которые затем распадаются с выделением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в коллоидном состоянии.

В процессе образования значительного количества коллоидного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сопровождающегося выделением тепла, происходит схватывание. Протекающие в дальнейшем процессы перекристаллизации ведут к твердению. Более быстрому протеканию процесса твердения способствует добавление до 10% полуводного гипса.

В первые часы прочность вяжущего вещества повышается, затем наблюдается ее снижение, которое обусловлено тем, что неустойчивые ассоциаты распадаются, затем прочность опять растет. В результате твердения количество связанной воды в камне постепенно возрастает.

Однако даже спустя 3 месяца количество гидратной воды составляет лишь 8–14%. Это свидетельствует о том, что гидратация ангидрита протекает не полностью (при полной гидратации количество гидратной воды составляет около 21%).

Ангидритовое вяжущее по сравнению со строительным гипсом имеет более высокую водостойкость, что объясняется наличием негидратированного CaSO_4 и повышенной плотностью камня. Коэффициент размягчения такого материала 0,5–0,6, в то время как у строительного гипса эта величина не более 0,4. Водостойкость вяжущего можно повысить, применяя доменный шлак, каолиновую глину, обожженную при 700–800°C, фторид натрия.

Задание 1. Исследование влияния химических добавок на сроки схватывания гипсового теста

Схватывание – начальная стадия твердения, в результате которой пластичная масса затворенного водой вяжущего превращается в твердое тело.

Начало схватывания – первый момент твердения, в течение которого тесто, изготовленное из вяжущего, теряет пластичность, постепенно загустевает.

Конец схватывания – момент твердения, когда схватывающаяся масса окончательно теряет пластичность и постепенно превращается в твердое тело, не имеющее еще заметной прочности.

Сущность метода по ГОСТ 23789 состоит в определении времени от начала контакта гипсового вяжущего с водой до начала и конца схватывания гипсового теста.

Для определения конца текучести и сроков схватывания теста используют прибор Вика с иглой (рис. 1).

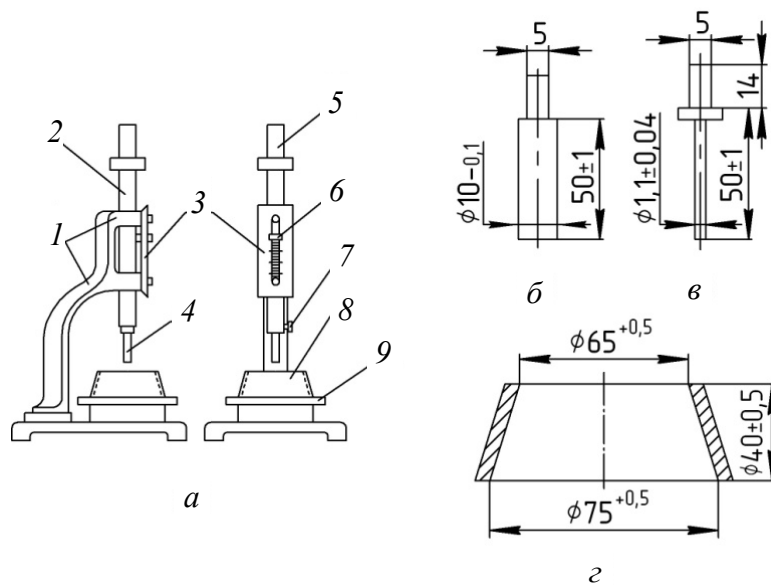


Рис. 1. Прибор Вика:

- a* – общий вид: 1 – станина; 2 – стержень; 3 – шкала; 4 – игла;
5 – пестик; 6 – указатель; 7 – винт; 8 – кольцо; 9 – стеклянная пластина;
б – пестик; *в* – игла; *г* – кольцо

Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое положение подвижной части, приводя иглу в соприкосновение с пластинкой, на которой расположено кольцо. Масса подвижной части прибора Вика – (300 ± 5) г.

Для приготовления гипсового теста в чашку наливают количество воды, которое соответствует нормальной густоте для 300 г гипса, затем всыпают отвешенные 300 г строительного либо высокопрочного гипса и фиксируют время затворения, равномерно перемешивая смесь в течение 30 с ручной мешалкой.

Для определения сроков схватывания высокообжигового гипса тесто готовят путем затворения 400 г ангидритового вяжущего или эстрих-гипса 120 мл воды, т. е. при дозировке воды затворения 30% от массы вяжущего вещества. Смесь тщательно непрерывно растирают в чашке в течение 5 мин.

Полученным тестом заполняют стандартное кольцо прибора, предварительно протертое, смазанное минеральным маслом и установленное на металлической пластинке. Для удаления попавшего в тесто воздуха кольцо с пластинкой встряхивают 4–5 раз путем поднятия и опускания одной из сторон пластинки примерно на 10 мм.

После этого излишки теста срезают линейкой или ножом, выравнивают поверхность и заполненное кольцо на пластинке устанавливают на основание прибора Вика под иглу.

Подвижную часть прибора с иглой приводят в соприкосновение с поверхностью гипсового теста в центре кольца, закрепляют стержень стопорным устройством и опускают иглу через каждые 30 с (для строительного и высокопрочного гипса) и через каждые 20 мин (для высокообжигового гипса). После каждого погружения иглу тщательно вытирают, а пластинку вместе с кольцом передвигают так, чтобы игла при новом погружении попадала в другое место поверхности теста.

При этом выделяют четыре момента: 1) начало контакта вяжущего с водой – τ_1 ; 2) время, когда отверстие после извлечения иглы из теста перестанет заплывать – τ_2 ; 3) время, когда игла начинает не доходить до дна на 1 мм – τ_3 ; 4) время, когда игла опускается в тесто на глубину не более 1 мм – τ_4 . Соответственно, промежуток времени ($\tau_2 - \tau_1$), мин, называют концом текучести; ($\tau_3 - \tau_1$) – началом схватывания, а ($\tau_4 - \tau_1$) – концом схватывания.

По указанию преподавателя в воду затворения могут вводиться химические добавки NaCl (1–3%), суперпластификаторы (0,1–0,7%), CaSO₄ · 2H₂O (1–3%), Na₂HPO₄ (0,1–3,0%), Al(H₂PO₄)₃ (0,1–3,0%), C₁₂H₂₂O₁₁ (0,1–3,0%), H₃BO₃ (0,1–0,5%), Na₂SO₄ (0,1–1,0%), K₂SO₄ (0,1–1,0%), Fe₂SO₄ (0,1–1,0%).

Влияние указанных химических добавок на скорость твердения определяют по пределу прочности при сжатии образцов в возрасте 2 ч, 1, 2, 7, 14, 28 суток.

Прочность затвердевшего гипсового теста (гипсового камня) определяют согласно ГОСТ 23789. Сущность метода заключается в определении минимальных нагрузок, разрушающих образец.

Для изготовления образцов берут пробу гипсового вяжущего (строительный, высокопрочный гипс) массой 1 кг и в течение 5–20 с при непрерывном перемешивании засыпают в чашку с водой, взятой в количестве, необходимом для получения теста нормальной густоты. Затем смесь интенсивно перемешивают ручной мешалкой в течение 60 с до получения однородного теста, которым заливают форму для изготовления образцов-балочек размерами 40×40×160 мм (рис. 2), смазанную предварительно минеральным маслом. Отсеки формы наполняют одновременно.

Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают, поднимая и опуская ее за торцовую сторону на высоту 8–10 мм. После наступления начала схватывания излишки гипсового теста снимают линейкой или ножом, передвигая их по верхним граням формы перпендикулярно к поверхности образцов. Через (15 ± 5) мин после конца схватывания образцы извлекают из формы, осматривают, маркируют и хранят в помещении для испытаний.

Испытания проводят через указанные преподавателем промежутки времени после контакта гипсового вяжущего с водой. Образцы сначала испытывают на изгиб.

Определение предела прочности при изгибе производят испытанием трех образцов-балочек на приборе МИИ-100 или на другом испытательном приборе. Образец устанавливают на опоры прибора таким образом, чтобы грани, которые были горизонтальными при изготовлении, находились в вертикальном положении. Включают прибор и доводят образец до разрушения. На шкале прибора фиксируют числовые значения предела прочности при изгибе (кгс/см^2 или МПа). Предел прочности при изгибе вычисляют как среднее арифметическое результатов трех испытаний и переводят в МПа.

Полученные после испытания на изгиб шесть половинок балочек сразу подвергают испытанию на сжатие. Для этого каждую

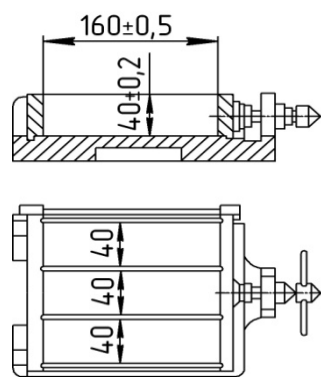


Рис. 2. Форма для изготовления образцов-балочек

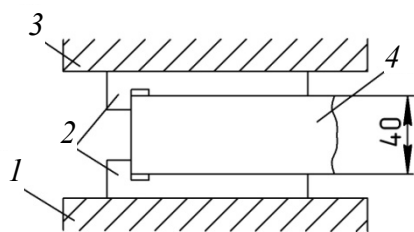


Рис. 3. Схема
испытания на сжатие:
1 – нижняя плита пресса;
2 – пластинки; 3 – верхняя
плита пресса; 4 – половина
образца-балочки

половинку балочки помещают между двумя пластинами таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегали к продольным стенкам форм, находились на плоскостях пластин, а упоры пластин плотно прилегали к торцовой гладкой стенке образца. Образец вместе с пластинами подвергают сжатию на прессе (рис. 3).

Время от начала равномерного нагружения образца до его разрушения должно составлять от 15 до 30 с; средняя скорость нарастания усилия при испытании должна быть $(1 \pm 0,5)$ МПа в секунду.

Расчет предела прочности на сжатие (МПа) производят по формуле

$$R_{\text{сж}} = \frac{F}{A}, \quad (42)$$

где F – разрушающее усилие, Н; A – рабочая площадь пластины, равная 2500 мм^2 .

Предел прочности на сжатие вычисляют как среднее арифметическое результатов испытаний без наибольшего и наименьшего результатов.

Образцы для испытания прочности ангидритового вяжущего и эстрих-гипса изготавливают из теста с В/Ц = 0,3 (для эстрих-гипса) и 0,35–0,40 (для ангидритового вяжущего). В качестве активаторов твердения ангидритового вяжущего по указанию преподавателя применяют известь (2–5%), обожженный доломит (3–8%), гранулированный доменный шлак (до 10%), водорастворимые активаторы твердения Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , NaF , которые вводят в воду затворения в количестве 0,1–2,0% от массы ангидритового вяжущего.

Эстрих-гипс или ангидритовое вяжущее тщательно смешивают с водой в течение 10 мин до образования пластичной массы. Затем тесто укладывают в формы (образцы-кубики размером $2 \times 2 \times 2$ см) шпателем и оставляют твердеть на воздухе в течение 1 суток, после чего образцы освобождают от форм и выдерживают в помещении с относительной влажностью не менее 70–80% при температуре 15–25°C до момента испытания. После твердения

образцы из высокообжигового гипсового вяжущего испытывают на предел прочности при сжатии.

Предел прочности при сжатии одного образца определяют как частное от деления величины разрушающей нагрузки на рабочую площадь поверхности образца, равную 4 см^2 . Предел прочности при сжатии вычисляют как среднее арифметическое результатов испытания.

По результатам испытаний строят график, по оси абсцисс которого наносят время твердения образцов, а по оси ординат – предел прочности при сжатии.

***Задание 2. Изучение линейной деформации
и предела прочности при сжатии гипсового камня
при его твердении в различных условиях***

Поведение затвердевшего гипсового вяжущего вещества изучают на образцах-балочках размером $40 \times 40 \times 160$ мм, изготовленных из теста нормальной густоты. В торцы при формовании закладывают металлические или пластмассовые штыри для определения их деформации при твердении с помощью индикатора часового типа или другого прибора.

Через 2 ч после изготовления и хранения на воздухе при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ образцы для твердения помещают в следующие условия (по указанию преподавателя):

- твердение в воздушной среде при относительной влажности воздуха 50%;
- твердение в воздушной среде при относительной влажности воздуха 65–70% – в эксикатор над растворами кислот;
- твердение в воздушной среде при относительной влажности воздуха 98–100% – в эксикатор над водой;
- твердение при переменном увлажнении и высушивании;
- твердение в воде.

Твердение при переменном увлажнении и высушивании образцов осуществляют по режиму: увлажнение – погружением образцов на $1/3$ их высоты в воду комнатной температуры на 16 ч, высушивание – в лабораторном шкафу при температуре до 65°C в течение 8 ч.

Первые замеры длины призм выполняют прежде, чем помещают их для хранения в указанных выше условиях.

Измеряют деформации образцов через 1, 2, 3, 7, 14 и 28 суток их твердения. После завершения определения линейных деформа-

ций образцы-балочки испытывают на изгиб, а образующиеся половинки – на сжатие.

По результатам испытания линейных деформаций строят график зависимости деформации образцов (мм/м или % от времени хранения образцов в сутках).

Контрольные вопросы

1. Теоретические основы твердения гипсовых вяжущих веществ.

2. Твердение водостойких гипсовых вяжущих веществ (гипсоцементнопуццолановые и гипсоцементношлакопуццолановые).

3. Особенности твердения гипсовых вяжущих веществ из гипсосодержащих отходов.

4. Структура затвердевших неводостойких и водостойких гипсовых вяжущих веществ и ее влияние на прочность, деформативность и долговечность.

5. Влияние добавок на процесс схватывания, твердения и формирование структуры неводостойких и водостойких гипсовых вяжущих веществ.

Литература

1. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 212 с.

2. Пашенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1985. – 439 с.

3. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

4. Волженский, Л. В. Минеральные вяжущие вещества / Л. В. Волженский, Ю. С. Буров. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

5. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник / под общ. ред. А. В. Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 488 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: закрепить теоретические представления о гидратации и твердении строительной извести, изучить влияние различных факторов на процессы схватывания и твердения известковых вяжущих веществ.

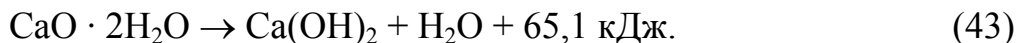
Задания к лабораторной работе

Задание 1. Установление влияния тонкости помола, водоизвесткового отношения и добавок на время гашения и объемные изменения извести при схватывании и твердении.

Задание 2. Изучение влияния различных факторов на процесс гидросиликатного твердения извести.

Теоретические сведения о твердении известковых вяжущих веществ

Взаимодействие кальциевой извести с водой и превращение ее в гидроксид принято называть гашением. В первый момент смешения порошок извести впитывает воду, что сопровождается хорошо заметным его уплотнением. Этот процесс связан с образованием промежуточного продукта типа оксигидрата – $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем плотная гомогенная масса начинает бурно превращаться в кипящий порошкообразный продукт. При этом выделяется большое количество тепла, ведущее к разогреву массы и парообразованию. Этот процесс соответствует самопроизвольному разложению оксигидрата кальция по реакции



Сначала $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется в коллоидном состоянии, которое может сохраняться длительное время. Поскольку кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями, происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков. Взаимное притяжение кристаллитов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к образованию хлопьев. На этом этапе отдельные хлопья превращаются в более крупные и плотные частицы.

Объем образовавшейся гидратной извести в 2–2,5 раза превышает объем исходной негашеной извести. Однако такое увеличение объема является только кажущимся, фактически же объем получаемого гидроксида кальция меньше.

При гашении извести большим количеством воды кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ могут притягивать на себя до 8 молекул воды, имеющих кристаллогидратный характер. Медленной сушкой можно получить продукты состава $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Гидраты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ существуют лишь при температурах ниже 100°C .

Механизм взаимодействия оксида кальция с водой зависит от свойств извести, агрегатного состояния воды (жидкость или пар), водоизвесткового отношения и многих других факторов.

Чрезмерно быстрая кристаллизация в отсутствие избытка воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к возникновению таких больших внутренних напряжений внутри частиц гидрата кальция, что вызывает химическое диспергирование (саморассыпание). Интенсивное парообразование, сопровождающее гашение, разрыхляет структуру исходного продукта, ускоряет процесс гашения и также способствует саморассыпанию.

Топохимически присоединение воды идет и при гашении извести паром. Причем скорость гашения паром зависит от того, в каких условиях этот процесс происходит. Если заглаживание производится в автоклавах или специальных гасильных барабанах, то процесс идет достаточно быстро с образованием высококачественной тонкодисперсной извести. В случае гидратации паром на воздухе реакция гашения замедляется вследствие того, что плотность водяного пара более чем на три порядка меньше плотности воды.

При гашении извести в присутствии избыточной воды в тесто или молоко идут те же процессы, что и при гашении в пушонку. В этом случае образуется водная суспензия с коллоидными свойствами. Снижение пересыщений приводит к образованию чрезвычайно мелких кристаллитов. Однако частицы гидроксида кальция внешне имеют несколько большие размеры, так как кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из-за отсутствия внутренних напряжений и парообразования представляют собой частицы, окруженные большим количеством воды.

Теоретически для гашения извести необходимо 32,13% воды от массы CaO . Однако практически при гашении CaO в порошок ее количество увеличивают в 2–2,5 раза, так как часть воды испаряется, а некоторое количество ее (3–5%) расходуется на смачивание образовавшегося порошка гидроксида кальция.

Поскольку реакция гашения извести является обратимой и экзотермической, то при повышении температуры реагирующей среды равновесие реакции сдвинется в обратную сторону, т. е. начнется дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Установлено, что полная дегидратация гидроксида кальция наступает при 547°C и атмосферном давлении. Однако протекание этого процесса возможно при более низких температурах ($300\text{--}350^\circ\text{C}$) с образованием вторичного оксида кальция, имеющего большую плотность и медленно гасящегося впоследствии.

Повышение температуры влияет на процесс гашения двояко. С одной стороны, увеличение температуры вызывает повышение скорости реакции, но затем на частицах еще не загашенной извести образуются толстые пленки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, препятствующие диффузии воды, что замедляет реакцию. С другой стороны, при гашении извести в пушонку происходит укрупнение и упрочнение агрегатов образующегося гидроксида кальция. Такие образования в дальнейшем не способны в смеси с водой распадаться на тончайшие частички и давать пластичное тесто. Поэтому при гашении извести целесообразно устанавливать температуру гасящейся массы в пределах $60\text{--}80^\circ\text{C}$, с тем чтобы, с одной стороны, не было перегрева материала, а с другой, чтобы процесс гидратации шел достаточно интенсивно.

На скорость гидратации извести существенное влияние оказывает и дефектность кристаллов CaO . Так, например, монокристалл CaO , выращенный из расплава, практически не гидратируется даже в течение очень длительного времени, что обусловлено почти полным отсутствием дислокаций и других дефектов в его структуре.

Гидрат оксида кальция представляет собой тонкий белый аморфный порошок. В сухом состоянии порошок обладает определенной гигроскопичностью и на поверхности частиц всегда содержится некоторое количество адсорбированной воды, которая удерживается очень прочно.

Тонкое измельчение кусков негашеной извести сокращает время ее гашения, так как в этом случае резко увеличивается поверхность контакта с водой.

На процесс гашения извести также сильно влияют примеси, образующие при обжиге различные соединения, например $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, которые замедляют ее гидратацию. Наиболее быстро процесс гашения происходит при использовании чистой извести,

обожженной при умеренной температуре, с высоким содержанием CaO. Наличие пережога, значительного количества MgO и глинистых примесей замедляет гашение. Длительное хранение извести на складах также отрицательно сказывается на ее качестве и скорости гашения, так как в этом случае происходит самопроизвольная карбонизация ее за счет углекислоты воздуха с образованием малопроницаемого для воды слоя CaCO₃. Оксид магния, как правило, входящий в состав извести, хотя и в небольшом количестве, будучи пережженным (из-за более низкой температуры декарбонизации), не гидратируется в обычных условиях и остается в извести в виде крупных нераспавшихся зерен. Он гасится только в измельченном виде в автоклавах под давлением насыщенного пара 0,8–1,2 МПа.

Установлено, что вещества, которые при взаимодействии с известью повышают ее растворимость или образуют с ней более растворимые соединения, оказывают ускоряющее действие на процесс гашения. В частности, гидратация CaO ускоряется при введении в воду затворения 0,2–1,0% некоторых хлоридов и нитратов (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, Ca(NO₃)₂ и др.). Добавки, которые при взаимодействии с известью образуют на ее поверхности труднорастворимые вещества или блокируют доступ воды, замедляют гашение извести. К числу таких добавок относятся сернокислые соли (CaSO₄ · 2H₂O, Na₂SO₄ и др.), а также поверхностно-активные вещества (ССБ, СДБ). Их тормозящее действие объясняется тем, что они образуют на поверхности зерен извести адсорбированный слой, затрудняющий доступ воды во внутренние слои зерен. Кроме того, ПАВ оказывают модифицирующее действие на кристаллы образующегося Ca(OH)₂, препятствуя их чрезмерному росту.

Для полного и быстрого гашения необходимо применять интенсивное перемешивание гасящейся извести. Это обусловлено тем, что на поверхности зерен извести образуется тестообразный слой Ca(OH)₂, замедляющий нуклеофильную атаку (проникновение воды). Этот процесс может быть ускорен вибрационным воздействием либо ультразвуковыми колебаниями.

В зависимости от вида и условий, в которых происходит твердение извести, различают три типа твердения – гидратное, карбонатное и гидросиликатное.

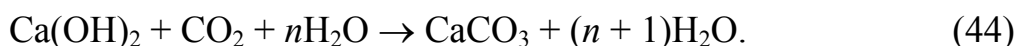
Гидратное твердение – это постепенное превращение молотой негашеной извести при гидратации ее водой в камневидное тело. При гидратации негашеной извести вначале происходит превра-

щение ее в $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Как указывалось выше, этот процесс может протекать либо топохимически с образованием геля $\text{Ca}(\text{OH})_2$, либо через стадию растворения. При затворении молотой негашеной извести водой вначале образуется насыщенный, а затем пересыщенный (так как растворимость извести с повышением температуры падает) ионами Ca^{2+} раствор. Пересыщению способствует отсасывание воды еще не погасившейся внутренней частью зерен извести. Из перенасыщенного раствора выпадает коллоидно-дисперсная фаза $\text{Ca}(\text{OH})_2$, способная к коагуляционному и кристаллизационному структурообразованию. Вначале образуется небольшое количество кристаллических зародышей, но постепенно оно увеличивается. Затем наступает процесс роста отдельных кристаллов и на определенном этапе происходит взаимное сцепление и срастание некоторых из них. Отсос воды внутренними слоями зерен извести, а также ее испарение способствует уплотнению и упрочнению образовавшейся структуры. В основе твердения извести лежат два противоположных процесса: создание устойчивого и прочного кристаллического сростка и возникновение внутренних напряжений, появляющихся вследствие дальнейшего роста крупных кристаллов за счет термодинамически неустойчивых мелких кристаллов. Если первый процесс приводит к повышению прочности твердеющего конгломерата, то второй может вызвать разрушение структуры и снижение прочности. В местах, где кристаллическая решетка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ искажена, происходит растворение мелких кристаллов и нарушение контактов в уже сформировавшейся структуре, что приводит к возникновению внутренних напряжений и необратимому снижению прочности. При применении молотой негашеной извести процесс гидратационного твердения осложняется значительным тепловыделением и интенсивным парообразованием.

Кроме этого, внешнее увеличение объема твердой фазы при переходе CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также разрыхляет формирующуюся структуру. Интенсивный и равномерный отвод тепла, выделяющегося при твердении, использование жестких форм, не допускающих увеличения объема твердеющей массы, а также введение специальных добавок, замедляющих гашение извести, позволяют в условиях гидратационного твердения получить изделия с плотной и прочной структурой ($R_{\text{сж}} = 80\text{--}100$ МПа). Медленное и слабое пересыщение раствора ионами Ca^{2+} при применении гашеной извести приводит к образованию кристаллитов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, слабо связанных между собой,

кроме этого, гель $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержит слишком много воды и клеящая способность его невелика. Незначительное увеличение прочности известкового камня из гашеной извести объясняется испарением воды и карбонизацией. Поэтому принцип гидратационного твердения не получил практического распространения.

Карбонатное твердение – постепенное затвердевание смесей из гашеной извести за счет диоксида углерода, поступающего из воздуха. Этот процесс связан с образованием карбоната кальция по реакции



Образование CaCO_3 приводит к повышению прочности и водостойкости изделий. Этот процесс протекает в первую очередь в поверхностных слоях. Во внутренних слоях карбонизация происходит медленно, что обусловлено низкой проницаемостью пленки CaCO_3 и небольшой концентрацией CO_2 в воздухе.

Гидросиликатное твердение – взаимодействие извести с кремнеземом и водой, приводящее к образованию гидросиликатов кальция. В естественных условиях этот процесс идет очень медленно. Взаимодействие извести с кремнеземом можно ускорить тепловлажностной обработкой в автоклавах насыщенным паром под давлением 0,8–1,6 МПа при температуре 174–200°C. Процессы, протекающие при автоклавной обработке, условно можно разделить на три стадии.

Первая стадия включает период с момента пуска пара в автоклав до заданной температуры обработки изделий (174,4–200,0°C). Вторая стадия характеризуется постоянством температуры и заданного давления пара в автоклаве – изотермическая выдержка изделий. Третья стадия – спуск давления и охлаждение изделий. Кинетика химического взаимодействия извести и кремнезема, характер и последовательность получаемых цементирующих новообразований, их структура на этих этапах определяются температурой пара и компонентов силикатной смеси, ее составом, влажностью и другими факторами.

В процессе гидротермальной обработки в системе «известь – кремнезем – вода» происходит непрерывное изменение состава жидкой фазы. В первый период твердения, когда жидкая фаза сильно пересыщена, выкристаллизовываются высокоосновные гидросиликаты кальция в виде мелких кристаллов. Рост как мелких, так и крупных кристаллов происходит за счет растворения

новых порций извести и кварца. Рост кристаллов приводит к появлению контактов между ними, срастанию отдельных кристаллов в общий каркас. Кристаллы новообразований заполняют промежутки между частицами кремнезема. По мере увеличения количества кристаллов и их размера упрочняется кристаллический сросток, причем он постепенно связывает непрореагировавшие частицы исходных компонентов. Поэтому чем длительнее гидротермальная обработка (до известного предела), тем выше прочность изделий.

По мере увеличения продолжительности гидротермальной обработки образуется жидкая фаза такого состава, в которой первоначально возникший гидросиликат кальция становится нестабильным и начинается его перекристаллизация в менее основной гидросиликат. Растворение гидросилката кальция начинается в местах контактов отдельных кристаллов. Это приводит к падению прочности и разрыхлению как сростка, так и изделий в целом. Разрыхление сростка вызывает увеличение открытой пористости и, как следствие, водопоглощения. В последующий промежуток времени, когда вся известь связана, концентрация SiO_2 в растворе повышается, причем новообразования появляются вблизи нерастворившихся частиц кварца, где концентрация кремнезема наиболее высока. Затем в процесс вовлекаются более удаленные от зерен кварца гидросиликаты. Процесс идет до образования стабильных в данных условиях соединений. Если гидротермальная обработка изделий продолжается и после возникновения стабильного гидросилката кальция, то мелкие частицы новообразований перекристаллизуются в более крупные. Поскольку этот процесс сопровождается растворением контактов кристаллических сростков, прочность изделий может упасть, но незначительно, так как гидросиликатный каркас приобретает к этому времени достаточно высокую плотность и прочность.

Образование коллоидной и кристаллической структуры, препятствующей доступу воды и диффузии растворенных веществ внутрь образца, а также различие в скоростях процессов в отдельных участках сформированного изделия приводят к тому, что описанные выше стадии твердения следуют не последовательно, а параллельно, т. е. могут накладываться одна на другую.

Длительность автоклавной обработки должна быть такой, чтобы количество образовавшегося гидросилката кальция было достаточным для полного связывания частиц песка в монолит. Полный переход кварца в гидросиликаты практически невозможен

и нежелателен, так как кварц имеет более высокую прочность, чем кристаллический сросток гидросиликатов. Причем чем тоньше прослойки новообразований между зёрнами песка, тем выше прочность изделий. В то же время при автоклавной обработке следует добиваться такого состава гидросиликатной связки, который обеспечит максимальную прочность изделий. К настоящему времени идентифицировано более 20 гидросиликатов кальция, которые образуются при гидротермальной обработке.

При обычных режимах автоклавирования (температура 174,5–203,0°C, давление 0,8–1,3 МПа) вначале образуется $C_2SH(A)$, который в процессе изотермической выдержки переходит в $CSH(B)$. Дальнейшее увеличение времени автоклавной обработки приводит к появлению тоберморита – $C_4S_5H_5$. Гидротермальная обработка при более высоких температурах или в течение длительного времени сопровождается образованием ксонотлита – C_6S_6H . Конечным продуктом гидротермального синтеза может быть гиролит – $C_4S_6H_5$.

На третьей стадии твердения, т. е. при снижении давления пара в автоклаве в теле изделий возникает интенсивное парообразование, что при чрезмерно быстром сбросе давления может нарушить структуру цементирующих веществ и снизить прочность изделий. Вместе с тем испарение избыточной влаги приводит к ускорению кристаллизации гидросиликатов кальция, находящихся в растворе.

Задание 1. Установление влияния тонкости помола, водоизвесткового отношения и добавок на время гашения и объёмные изменения извести при схватывании и твердении

Навеску комовой извести 300–400 г измельчают в лабораторной мельнице до указанной преподавателем тонкости помола: грубого, среднего, тонкого. Например, при грубом помоле известь измельчают так, чтобы навеска для рассева проходила без остатка через сито № 05 и не проходила через сито № 02; при среднем – без остатка просеивалась через сито № 02 и давала остаток на сите с сеткой № 008 25–30%; при тонком измельчении – без остатка проходила через сито с сеткой № 008.

Массу навески извести M , г, рассчитывают по формуле

$$M = \frac{1000}{A}, \quad (45)$$

где A – активность извести, %.

Для определения времени гашения извести используют термос вместимостью 500 мл (рис. 4).

В соответствии с ГОСТ 22688 для установления активности извести (суммарного содержания оксидов кальция и магния) используется метод титрования, основанный на реакции нейтрализации извести соляной кислотой.

Навеску извести массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, наливают 150 мл дистиллированной воды, закрывают стеклянной воронкой или часовым стеклом и нагревают 5–7 мин до температуры кипения. Раствор охлаждают до температуры 20–30°C, промывают стенки колбы и стеклянную воронку (или часовое стекло) кипяченой дистиллированной водой, добавляют 2–3 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют при постоянном взбалтывании 1 н. раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора. Титрование считают законченным, если в течение 8 мин при периодическом взбалтывании раствор останется бесцветным.

Титрование следует производить медленно, добавляя кислоту по каплям.

Содержание активных оксидов кальция и магния A (%) для негашеной извести вычисляют по формуле

$$A = \frac{V \cdot T_{\text{CaO}}}{Q} \cdot 100, \quad (46)$$

где V – объем раствора 1 н. соляной кислоты, пошедший на титрование, мл; T_{CaO} – титр 1 н. раствора соляной кислоты, выраженный в граммах CaO ($T_{\text{CaO}} = 0,02804$ г); Q – масса навески извести, г.

Для определения титра 1 н. раствора соляной кислоты, выраженного в CaO, навеску около 1 г углекислого натрия, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 250–270°C, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют дистиллированной водой до 80–100 мл.

Полученный раствор титруют устанавливаемым 1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода желтой окраски раствора в оранжево-розовую.

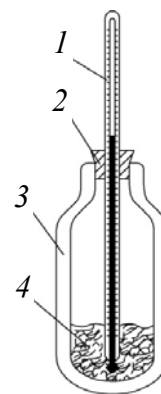


Рис. 4. Прибор для определения времени гашения:
1 – термометр;
2 – пробка;
3 – термос;
4 – навеска извести

Титр 1 н. раствора соляной кислоты, выраженный в граммах СаО ($T_{\text{СаО/НСл}}$), вычисляют по формуле

$$T_{\text{СаО/НСл}} = \frac{Q \cdot 0,02804}{V \cdot 0,053}, \quad (47)$$

где Q – масса навески углекислого натрия, г; V – объем 1 н. раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл; 0,053 – количество натрия углекислого, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора соляной кислоты, г.

Навеску извести 4 (рис. 4, с. 61), рассчитанную по формуле (45), помещают в термос 3, вливают 25 мл воды, имеющей температуру 20°C, и быстро перемешивают деревянной палочкой. Колбу закрывают пробкой 2 с плотно вставленным термометром 1 на 100°C и оставляют в покое. Ртутный шарик термометра должен быть полностью погружен в реагирующую смесь. Отсчет температуры реагирующей смеси ведут каждые 30 с, начиная с момента добавления воды.

Определение считается законченным, если в течение 4 мин температура не повышается более чем на 1°C. За время гашения принимают время с момента добавления воды до начала периода, когда рост температуры не превышает 0,25°C в минуту.

Исследование влияния водоизвесткового отношения на скорость гашения извести осуществляют по вышеописанной методике. Навеску извести 10–15 г с заданной тонкостью помола помещают в термос и заливают ее водой комнатной температуры в количестве, соответствующему водоизвестковому отношению, которое задается преподавателем в пределах 0,6–1,5.

Объемное расширение извести при схватывании и твердении определяют на приборе Ле Шателье. Навеску 100 г молотой негашеной извести затворяют количеством воды, соответствующим заданному водоизвестковому отношению. Известковое тесто в кольцо прибора загружают в два слоя, проштыковывая каждый из них 10 раз стеклянной палочкой, и затем заглаживают поверхность.

Тесто в кольце закрывают стеклянной пластинкой и измеряют расстояние между концами игл прибора в течение 1,0–1,5 ч через каждые 10 мин от начала затворения извести водой. Если при схватывании и твердении известь будет расширяться, то иглы разойдутся, и по величине их расхождения можно установить величину объемного расширения:

$$\lambda_{об} = \frac{x}{2 \cdot \pi \cdot l} \cdot 100, \quad (48)$$

где $\lambda_{об}$ – объемное расширение, %; x – расхождение концов игл прибора, мм; l – длина игл от центра кольца, мм.

По заданию преподавателя в известь вводятся добавки молодого природного гипса (3–5% от массы извести), пластификаторы (0,01–0,50%) и др.

Задание 2. Изучение влияния различных факторов на процесс гидросиликатного твердения извести

В качестве исходных сырьевых материалов используют комовую строительную известь и кварцевый песок.

Известково-песчаное вяжущее готовят путем совместного помола в лабораторной мельнице 1 части извести и 1,0–1,5 части кварцевого песка. Вяжущее измельчают до остатка на сите № 008 0–15%. Точные соотношения компонентов и тонкость помола вяжущего задаются преподавателем.

Известково-песчаное вяжущее смешивают с кварцевым песком, а затем загашивают и увлажняют. Активность силикатной смеси и ее влажность задаются преподавателем.

Из полученной силикатной смеси формируют 9 образцов-цилиндров с размерами $h = 0,015$ м и $d = 0,035$ м с помощью пресс-формы на прессе МС-500. Удельное давление прессования – 15–20 МПа; давление снимается сразу после достижения заданной нагрузки.

Сформованные образцы помещают в автоклав. Режим автоклавной обработки задается преподавателем: подъем давления до 0,8–1,2 МПа – 0,5–1,0 ч, выдержка при заданном давлении – 2–8 ч и снижение давления – 0,5–1,0 ч. Охлажденные образцы измеряют штангенциркулем с точностью до 0,1 мм, взвешивают с точностью до 0,1 г и определяют площадь их поверхности и объемную массу.

Предел прочности при сжатии образцов определяют на прессе, скорость увеличения нагрузки – $(2,0 \pm 0,5)$ МПа/с.

Предел прочности при сжатии $R_{сж}$ отдельного образца (МПа) вычисляют по формуле

$$R_{сж} = \frac{F}{A}, \quad (49)$$

где F – разрушающая нагрузка, Н; A – площадь поперечного сечения образца, мм².

Предел прочности образцов при сжатии вычисляют как среднее арифметическое четырех наибольших результатов испытаний из шести. Результат вычисления округляют до 0,1 МПа.

Оставшиеся три образца из девяти подвергают испытаниям на водопоглощение. Для этого образцы высушивают при температуре 105–110°C в лабораторном сушильном шкафу до постоянной массы; взвешивают их на технических весах и записывают первоначальную массу сухого материала (m_1). Затем образцы помещают в ванну и заливают водой до 1/4 их высоты и выдерживают в течение 5 мин; через 5 мин доливают воду до 1/2 высоты, еще через 5 мин – до 3/4 их высоты, а еще через 5 мин образцы полностью заливают водой и выдерживают в таком положении еще 5 мин.

При этом после каждого пятиминутного насыщения образцы вынимают из воды, слегка обтирают тряпкой и немедленно взвешивают (m_2, m_3, m_4, m_5). По полученным данным судят о кинетике насыщения материала водой.

Водопоглощение по массе определяют по формуле

$$V_{\text{мас}} = \frac{m_5 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (50)$$

а по объему

$$V_{\text{об}} = \frac{m_5 - m_1}{V} \cdot 100, \quad (51)$$

где V – объем образца, см³.

При приготовлении силикатной смеси в нее могут вводиться добавки-активаторы двух видов. В качестве добавок первой группы используют Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др., а в качестве добавок второй группы – тонкоизмельченный бой автоклавных известково-песчаных образцов либо специально приготовленные кристаллические гидросиликаты. Количество вводимой добавки первой группы варьируют в пределах от 0 до 0,5%, второй – 0–5%. Добавки первой группы вводят в смесь с водой затворения, второй – при помоле вяжущего. Вид и количество добавки студенту задает преподаватель.

По результатам выполнения лабораторной работы по заданию преподавателя строятся графики зависимости предела прочности при сжатии, водопоглощения от тонкости помола вяжущего вещества, активности вяжущего и силикатной смеси, содержания добавки-активатора твердения, давления пара в автоклаве и времени изотермической выдержки.

Контрольные вопросы

1. Твердение воздушной строительной извести. Гидратное и карбонатное твердение.
2. Гидросиликатное твердение строительной извести.
3. Влияние различных факторов на процессы гидратации, твердения и формирование структуры известковых вяжущих веществ.

Литература

1. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 212 с.
2. Пащенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1985. – 439 с.
3. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
4. Волженский, Л. В. Минеральные вяжущие вещества / Л. В. Волженский, Ю. С. Буров. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТВЕРДЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: усвоить теоретические представления об особенностях гидратации и твердения магнезиальных вяжущих веществ, изучить влияние различных факторов на процессы их схватывания и твердения, исследовать влияние различных добавок на водостойкость цементного камня.

Задания к лабораторной работе

Задание 1. Изучение влияния различных факторов на процессы схватывания и твердения магнезиальных вяжущих веществ.

Задание 2. Исследование влияния различных добавок на водостойкость цементного камня.

Краткие теоретические сведения о твердении магнезиальных вяжущих веществ

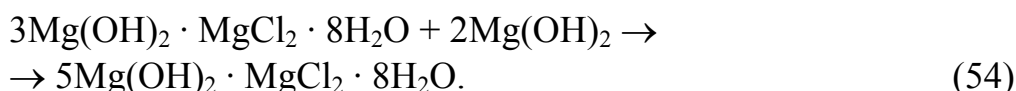
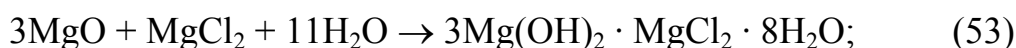
Магнезиальные вяжущие вещества в отличие от других видов минеральных вяжущих затворяются не водой, а водным раствором $MgCl_2$. В настоящее время это вяжущее широко известно под названием цемента Сореля. Оно не требует влажных условий для твердения, характеризуется высокой огнестойкостью, низкой теплопроводностью. Кроме этого, оно обладает хорошей адгезией по отношению к различным органическим (древесные опилки) и неорганическим заполнителям, имеет высокую прочность в ранние сроки твердения, является инсектицидным, упругим, легковесным материалом, который не поддается действию смазочных материалов, нефтепродуктов и красок.

Одна из важнейших причин ограниченного использования цемента Сореля состоит в том, что он разрушается при длительном контакте с водой. Однако в последние годы разработаны добавки, повышающие его водостойкость. Проявление вяжущих свойств цемента Сореля может быть представлено следующим образом. При затворении MgO водой он начинает медленно гидратироваться с образованием плохо растворимого гидроксида магния:



Процесс этот экзотермический, и через 3–4 ч температура достигает максимума. Начинается кипение и испарение воды, которая еще не успела вступить в реакцию, после чего гидратация прекращается. Растворимость в воде MgO и Mg(OH)₂ близка и весьма мала. Вследствие этого гидратация MgO затрудняется в связи с образованием на поверхности пленок Mg(OH)₂, препятствующих проникновению воды в глубь частиц. Однако при гидротермальной обработке гидратация MgO и твердение вяжущего происходят достаточно быстро, при этом вначале образуется гель Mg(OH)₂, который потом кристаллизуется, обеспечивая изделиям достаточную прочность. Коллоидный гидрат оксида магния, который играет в магнезиальных вяжущих основную роль, содержит, как и подобные ему вещества, некоторое количество адсорбированной воды. Удаление этой воды обуславливает уплотнение геля, его частичную кристаллизацию и приводит к твердению вяжущего. Отделение воды может происходить двумя путями: сушкой и адсорбцией. При сушке коллоидный Mg(OH)₂ теряет большую часть воды. В результате получается непрочный гидрогель, который имеет большую пористость из-за испарения значительного количества воды, и, следовательно, невысокую прочность.

Если удаление воды из геля Mg(OH)₂ происходит путем адсорбции, коллоидный гидроксид магния твердеет и приобретает значительную прочность. Адсорбцию воды возможно осуществить двумя способами: гидротермальной обработкой, когда отсос воды идет во внутреннюю часть еще не прореагировавших частиц магнезиального вяжущего, или путем введения специальных добавок: тонкоизмельченного MgO, слабопрокаленного CaO, BaO, Al₂O₃, доломита. При обычных температурах эти вещества быстро связывают коллоидную воду, при этом гель уплотняется и кристаллизуется. Затвердевшие вяжущие состоят из Mg(OH)₂ либо из смеси гидроксида магния и гидроксидов кальция, бария или алюминия. Они обладают значительной прочностью и водостойкостью. Этот тип гидравлических вяжущих веществ называют гелевым цементом. Значительное ускорение твердения и высокую прочность магнезиальных вяжущих можно получить, затворяя их растворами сульфата магния, хлористого магния, кислотосодержащими и травильными отходами химических производств, а также рапой. В присутствии солей магния образуются гидрооксихлориды магния по реакциям:



В ходе этих процессов из раствора выводится $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что является движущей силой для растворения новых порций MgO . Реакция гидратации и образования октагидрата гидрооксихлорида магния (первый период твердения) начинается вскоре после затворения магнезиального вяжущего и продолжается очень долго.

Второй период твердения – схватывание, или коллоидация. Получившиеся в результате реакций соединения образуют пересыщенный раствор и выделяются в виде геля. Схватывание начинается и заканчивается сравнительно быстро, коллоидное состояние затвердевшей массы сохраняется долгое время.

Третий период – кристаллизация. Образующиеся кристаллы чрезвычайно малы, и их величина остается близкой к коллоидной.

Октагидрат тригидрооксихлорида магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде игл и волокон, которые, срастаясь между собой, придают жесткость каркасу в ранние сроки. Выделяющийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при гидратации частично кристаллизуется в брусит. Кристаллы и гель $\text{Mg}(\text{OH})_2$ уплотняют кристаллическую решетку, образованную оксихлоридом магния, придавая системе повышенную прочность.

При длительном хранении изделий на воздухе оксихлориды магния могут переходить в оксихлоркарбонаты магния состава $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При затворении раствором MgSO_4 образуется $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который при температуре 35°C переходит в $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что указанные процессы протекают не строго последовательно, а накладываются друг на друга. Это приводит к тому, что в затвердевшем камне присутствуют продукты реакций, протекающих и на первой стадии, и на второй.

При твердении каустического доломита, состоящего преимущественно из MgO и CaCO_3 и небольшого количества (до 2%) CaO , проходят аналогичные реакции с образованием гидратов гидрооксихлоридов магния.

Наличие избыточного количества свободного CaO является нежелательным, так как приводит к снижению водостойкости цементного камня. Отрицательное действие CaO в системе можно нейтрализовать путем введения в раствор хлористого магния добавки

сульфата магния. Последний реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя CaSO_4 , а его последующее взаимодействие с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ приводит к образованию гидроокисульфата магния, обладающего вяжущими свойствами.

Магнезиальные вяжущие, затворенные MgCl_2 , более гигроскопичны и менее водостойки, вследствие чего на поверхности изделий могут появиться «высолы». При использовании MgSO_4 прочность вяжущего и изделий на их основе несколько ниже, но высолы не образуются.

Повысить водостойкость и уменьшить склонность к высолообразованию магнезиальных вяжущих можно введением минеральных добавок, содержащих аморфный кремнезем (опока, трепел, диатомит). В этом случае образуются водостойкие соединения типа $\text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Задание 1. Изучение влияния различных факторов на процессы схватывания и твердения магнезиальных вяжущих веществ

Навеску ~1 кг каустического магнезита или доломита подвергают помолу совместно с химическими добавками (если они указываются преподавателем) в лабораторной мельнице до заданной тонкости помола.

В качестве жидкости затворения используются растворы хлорида магния с плотностью 1,08–1,26 г/см³, сульфата магния с плотностью 1,10–1,29 г/см³, сульфата железа с плотностью 1,09–1,15 г/см³, 5–15%-ные растворы соляной и серной кислоты.

Сроки схватывания магнезиальных вяжущих веществ определяют с помощью прибора Вика (см. задание 1 лабораторной работы № 3).

Предел прочности при сжатии определяют в разные сроки твердения, для чего из цементного теста изготавливают образцы-кубики с размером ребра 20 мм.

Жидкость затворения и ее плотность, вид и количество химической добавки задается преподавателем.

По результатам испытания строят график зависимости предела прочности при сжатии образцов (МПа) от времени твердения образцов (сутки).

Задание 2. Исследование влияния различных добавок на водостойкость цементного камня

Как правило, водостойкость характеризуют коэффициентом водостойкости или размягчения, который представляет собой

отношение предела прочности при сжатии образцов, насыщенных водой, к пределу прочности при сжатии образцов в сухом состоянии.

Для определения водостойкости магниезальных вяжущих веществ из теста нормальной консистенции изготавливают шесть образцов-кубиков с размером ребра 2 мм. Три образца в течение 48 ч насыщают водой и одновременно три образца высушивают в сушильном шкафу при температуре $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$. После этого образцы извлекаются, сухие необходимо охладить в эксикаторе, водонасыщенные вытереть влажной тканью и испытать на сжатие.

Коэффициент (размягчения) (водостойкости) вычисляют по формуле

$$K_{\text{разм}} = \frac{R_{\text{нас}}}{R_{\text{сух}}}, \quad (55)$$

где $R_{\text{нас}}$ – средний предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа; $R_{\text{сух}}$ – средний предел прочности при сжатии сухих образцов, МПа.

С целью повышения коэффициента размягчения вводят специальные добавки – фосфаты различных металлов, сульфат железа, сульфоалюминаты и др. Вид и количество добавки задается преподавателем.

Контрольные вопросы

1. Особенности гидратации и твердения магниезальных вяжущих веществ.
2. Затворители для магниезальных вяжущих и характеристика продуктов гидратации.
3. Факторы, влияющие на прочность и водостойкость магниезальных вяжущих веществ.

Литература

1. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 212 с.
2. Пащенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1985. – 439 с.
3. Вайвад, А. Я. Магниезальные вяжущие вещества / А. Я. Вайвад. – Рига: Наука, 1971. – 315 с.
4. Каминаскас, А. Ю. Технология строительных материалов на магниезальном сырье / А. Ю. Каминаскас. – Рига: Мокслас, 1987. – 342 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
<i>Лабораторная работа № 1. Исследование кинетики твердения и степени гидратации портландцемента</i>	5
<i>Лабораторная работа № 2. Изучение коррозии цементного камня.....</i>	21
<i>Лабораторная работа № 3. Исследование процессов твердения гипсовых вяжущих веществ</i>	43
<i>Лабораторная работа № 4. Изучение процесса гашения известковых вяжущих веществ.....</i>	53
<i>Лабораторная работа № 5. Исследование особенностей твердения магнезиальных вяжущих веществ.....</i>	66

Учебное издание

Мечай Александр Анатольевич
Хотянович Оксана Евгеньевна
Сакович Андрей Андреевич

**ГИДРОЛИЗ И ТВЕРДЕНИЕ
МИНЕРАЛЬНЫХ
ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 21.09.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 4,3.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛИ № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.