

Методы получения, свойства и области применения нитридов. Рига, 1980. 10. Г у р и н В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов. — Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 24, № 3, 1979. — 212 с. 11. М е р ж а н о в А.Г., Б о р о в и н с к а я И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. — Докл. АН СССР, 1972, 204, № 2, с. 366—369. 12. М е р ж а н о в А.Г. Проблемы горения в химической технологии металлургии. — Успехи химии, 1976, 45, вып. 5, с. 827—848. 13. Ц и е л е н У.А., М и л л е р Т.Н. Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. — Новосибирск, 1971.

УДК 666.94:666.97

В.Ф. ДОВНАР, Н.И. ДОВНАР (БИСИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ

Тепловая обработка цементсодержащих систем, как метод ускорения твердения цемента, известна давно. Способ же тепловой обработки с разогревом смеси в смесителе или в специальном устройстве перед укладкой ее в формы с последующей паротепловой обработкой предложен сравнительно недавно [1].

Вместе с тем имеются сведения [2], из которых следует, что использование на заводах предварительного электроразогрева бетонных смесей приводило к браку изделий из-за недостаточной прочности бетона или ее нестабильности. Это указывает на необходимость продолжения и расширения исследований. Наши исследования проводились на портландцементе Волковыского завода М500, Нг-27 % с минералогическим составом клинкера: C_3S — 56,0 %; C_2S — 21,8 %; C_3A — 4,6 %; C_4AF = 15,5 %. Водоцементное отношение теста было принято равным 0,27; 0,35; 0,445. При каждом В/Ц изготавливалось четыре серии образцов: первые три серии формовались на виброплощадке при одинаковых параметрах уплотнения — частоте 50 Гц и амплитуде 0,40 мм. Причем температурные условия твердения в первой серии были нормальными, во второй — пропаривание осуществлялось по режиму 2+4+12+2. В третьей и четвертой серии свежеприготовленное тесто разогревалось до 80 °С. Формование образцов четвертой серии производилось с более интенсивными параметрами уплотнения: $f = 96$ Гц, $A = 0,45$ мм; условия твердения образцов этих серий были идентичны и соответствовали непосредственной пропарке после формовки при температуре 80 °С.

Разогрев цементного теста производился в течение 3 мин электротоком промышленной частоты регулируемого напряжения. Продолжительность формования до получения одинаковой степени уплотнения образцов подбиралась экспериментально и составила для теста при В/Ц-0,27—100 с, при В/Ц-0,35—60 и при В/Ц-0,445—20 с. Время пропаривания образцов всех серий, за исключением первой, принималось одинаковым и составляло 1200 град·ч. Дальнейшее хранение образцов-кубиков с ребром 3 см осуществлялось до испытания в нормальных условиях. По истечении 28 сут образцы испытывались. Помимо определения прочности для диагностики характера

новообразований, проводились рентгенографический и термогравиметрический анализы. Изучение микроструктуры цементного камня осуществлялось косвенным методом на электронном микроскопе УЭМВ — 100 К.

Анализируя результаты испытания цементного камня на прочность (рис. 1), можно сделать заключение, что прочность цементного камня, подвергнутого тепловой обработке, независимо от способа ее осуществления и параметров уплотнения образцов при всех значениях В/Ц, за исключением случаев при $В/Ц < 0,4$ с более интенсивными параметрами уплотнения, оказалась ниже по сравнению с прочностью камня нормального твердения.

В работах [3,4] прочность цементного камня связывается функциональной зависимостью со степенью гидратации цемента в нем. Повышение степени гидратации цемента предполагает снижение доли пространства капиллярных и воздушных пор, заполняемых продуктами гидратации. При этом характер этих продуктов, по мнению авторов [3,4], не оказывает влияния на показатели прочности.

Однако некоторые исследователи [5,6,8] придерживаются мнения, что на прочность цементного камня в большей степени влияет тип образующихся в процессе твердения кристаллов, а также связи между отдельными частицами, и считают, что нельзя объяснить низкую прочность термообработанных образцов меньшей степенью гидратации цемента.

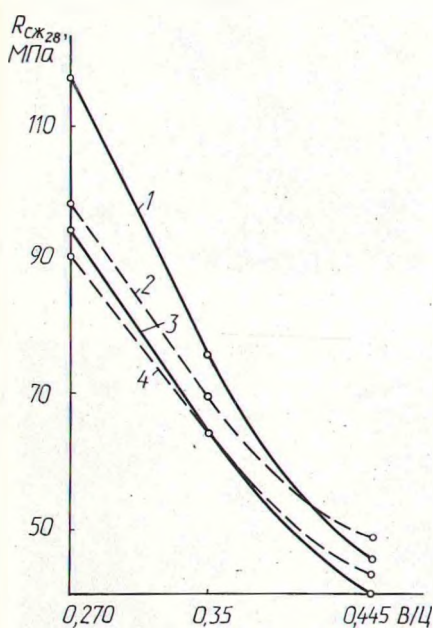


Рис. 1. Прочность цементного камня в зависимости от водоцементного отношения и условий твердения:

1 — образцов серии IV; 2 — серии I; 3 — серии II; 4 — серии III.

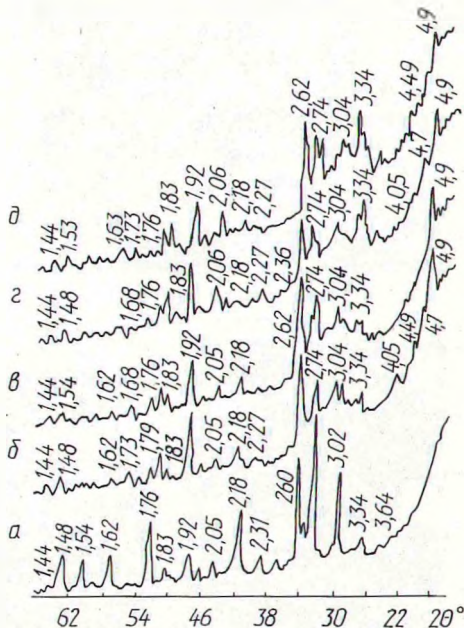


Рис. 2. Рентгенограммы цементного камня:

а — негидратированный цемент; б — при $В/Ц=0,27$, серия IV; в — то же, серия I; г — при $В/Ц=0,445$, серия IV; д — то же, серия I.

Проведенные рентгенографические исследования (рис. 2) показали, что общим для всех рентгенограмм цементного камня являются четко прослеживаемые линии гидроокиси кальция ($d = 4,9; 3,11; 2,62; 1,92$ и $1,79 \text{ \AA}$) и гидросиликата типа C-S-H, линии которого с $d = 3,04; 2,80$ и $1,83 \text{ \AA}$ перекрываются линиями негидратированного исходного цемента. Интенсивность линий негидратированного цемента с увеличением водоцементного отношения, независимо от условий твердения, уменьшается. На рентгенограммах образцов из предварительно разогретого теста (рис. 2, б, г) линия этtringита с $d = 4,7 \text{ \AA}$ отсутствует. Интенсивность линий, характерных для гидрата окиси кальция, а также линии с $d = 3,04; 2,27; 1,83$ и $1,73 \text{ \AA}$ увеличивается по сравнению с образцами нормального твердения, что характеризует большее количество кристаллических новообразований. Этот результат согласуется с выводами исследователей [6], проводивших опыты с тестом из чистого C_3S и установивших: основность гидросиликатной фазы повышается при увеличении температуры. При этом отмечается, что при равной степени гидратации прочность камня при повышенных температурах ниже.

Из данных рентгенографического анализа по количеству остаточного негидратированного алита (линия с $d = 1,76 \text{ \AA}$) по методике [7] определялась степень гидратации цемента. Соответственно для серий образцов I, II, III,

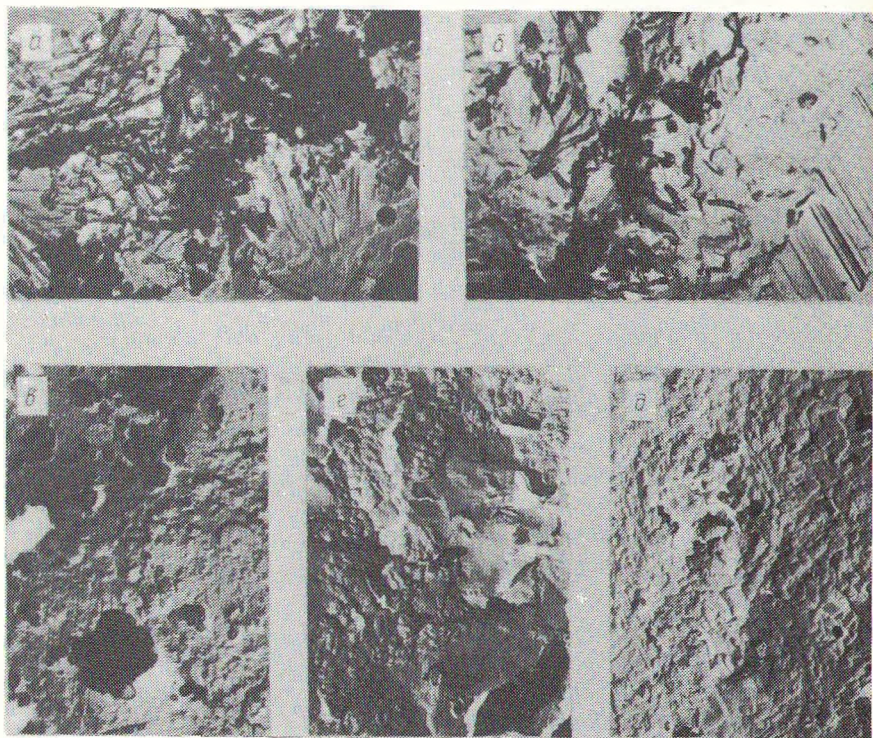


Рис. 3. Электронные микрофотографии цементного камня, 15000:
а — при В/Ц-0,445, серия I; б — то же, серия IV; в, г — при В/Ц-0,27, соответственно, серии I-IV.

IV при В/Ц-0,27 степень гидратации равнялась 58,5 %; 61,2; 60,8; 62,0 %, при В/Ц-0,445— 93,3 %; 89,6; 88,0 % и 87,8 %. Эти результаты согласуются со значениями степени гидратации, определенной с помощью ДТА.

Анализ полученных результатов прочности и гидратации цемента у образцов, твердевших по различным режимам, исключаящих в образцах физические деструктивные явления, показывает, что функциональной зависимости между степенью гидратации и прочностью камня не прослеживается. Это можно объяснить некоторыми различиями в морфологии образовавшихся продуктов твердения цемента в различных температурных условиях и их неодинаковой степени закристаллизованности.

Для выявления связи между прочностью цементного камня и морфологией образующихся продуктов твердения исследовалась микроструктура камня под электронным микроскопом. В объеме цементного камня одного образца встречаются участки с разной полнотой гидратации цемента. Наиболее распространенные структуры у исследованных объектов приведены на рис. 3.

В структуре цементного камня с В/Ц-0,445 нормального твердения (рис. 3,а) просматривается очень много гелеобразной массы $C-S-H(I)$, как бы прилипшей к негидратированным частицам; пористые участки камня содержат неупорядоченные игольчатые образования гидросиликатов кальция $C-S-H(II)$, выступающие в поровое пространство. Согласно данным [8], структура с длиноволокнистыми силикатами кальция образуется при медленной гидратации цемента и обладает большей прочностью по сравнению со структурой той же степени гидратации и пористости, но полученной при быстрой гидратации цемента. Структура камня из разогретого теста при В/Ц-0,445 (рис. 3,б) представляет конгломерат, где наряду с аморфной массой имеются более короткие игольчатые образования, чем на рис. 3,а а также встречаются кристаллы $Ca(OH)_2$.

Микроструктуры цементного камня с В/Ц-0,27 более плотные. Видно, что гидратация проходила в стесненных условиях (рис. 3,в), поэтому наблюдается преобладание сферолитовых образований, как бы покрытых гелеобразной массой, которая имеет повышенную плотность у негидратированных поверхностей клинкерных частиц. Продукты гидратации в структурах цементного камня из разогретого теста (рис. 3, г,д) более закристаллизованы, чем при нормальном твердении. На снимках просматриваются плотно упакованные гроздевидные скопления призматических высокоосновных кристаллов гидросиликатов, а также закристаллизованные тоберморитовые пластинки. Структура образцов серии III (рис. 3,г) имеет неоднородные образования и неравномерное их распределение. Сравнение структур показывает, что наиболее однородная и плотная структура образуется из разогретого теста с низким В/Ц при повышенных параметрах формования образцов (рис. 3,д). Это объясняется тем, что при повышенных температурах и низком В/Ц образование первичной структуры происходит очень быстро, и приложенные близко к началу схватывания теста интенсивные механические воздействия разрушают сформировавшиеся пленки на зернах вяжущего, тем самым усиливая химический процесс в системе и уплотняя ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. М а л и н и н Л.А. Современное состояние и пути дальнейшего развития тепло-влажностной обработки бетона. — В сб.: Тепловая обработка бетона. М., 1973, с. 3—14.
2. Б а б к и н Л., Б о б ы л е в Г., Г о л о с о в к е р В. Экспериментальная проверка метода горячего формования. — На стройках России, 1968, № 2, с. 7—9.
3. Л и Ф.М. Химия цемента и бетона. — М., 1961, с. 249—250.
4. Я н ч и к о в В.Ф. Зависимость прочности цементного камня от степени развития процессов гидратации. — В сб.: Повышение эффективности применения цементных и асфальтовых бетонов в Сибири. Омск, 1975, с. 115—122.
5. В о л ж е н с к и й А.В., Б у р о в Ю.С., К о л о к о л ь н и к о в В.С. Минеральные вяжущие вещества. — М., 1973.
6. Б у д н и к о в П.П. Исследование процессов гидратации портландцемента при тепловлажностной обработке до 100 °С. — Тр. Международн. конф. по проблемам ускорения твердения бетона. М., 1968, с. 33—40.
7. М а л и н и н Ю.С., М а я н ц Н.М., Р я з и н В.П. Определение степени гидратации минералов портландцементного клинкера методом количественного рентгенографического анализа. — Науч. сообщ. НИИЦемент, 1963, № 16, 47, с. 11—14.
8. Л о х е р Ф.В., Р и х а р т ц В. Исследование механизма гидратации цемента. — VI Международн. конгресс по химии цемента. М., 1976, т. 2, кн. I, с. 122—133.

УДК 666.965.2.002.68

В.И. ПИЛЕЦКИЙ, канд. техн. наук,
А.Г. ГУБСКАЯ (Минск. НИИСМ)

О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ ПРИРОДНОГО ГИПСА ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Одним из значительных резервов получения гипса являются шламы, получаемые при нейтрализации кислых растворов от химической полировки ванн стекольных заводов.

Утилизация этих отходов будет способствовать как решению вопросов охраны окружающей среды, так и более полному удовлетворению потребности предприятий стройматериалов Белоруссии в гипсе.

В Минском НИИСМ работа по решению проблемы велась по двум направлениям: 1) исследование возможности получения из отходов гипсовых вяжущих; 2) исследование возможности замены природного гипса отходами при производстве плотного и ячеистого силикатных бетонов.

По химическому составу отходы близки к природному гипсовому камню. Содержание основных окислов стабильно (табл. 1).

Полученный из отходов полуводный гипс представляет собой смесь зерен неправильной формы обломочного характера, имеющих ноздреватое, губчатое строение. Для придания гипсовому тесту рабочей консистенции требуется большое количество воды (150 % воды от массы гипса), в то время как для обычного гипса эта потребность составляет 60—80 и для высокопрочного гипса 35—45 [1]. На химическую реакцию расходуется всего 18,6 % воды. Избыточное количество воды, оставшееся в порах затвердевшего изделия (гипсового камня), в дальнейшем испаряется и вызывает характерную для гипсовых изделий пористость, которая для обычного гипсового камня составляет 50—60 % объема затвердевшего гипса. Для гипса, полученного из отходов, пористость равна 70—75 %, что приводит к уменьшению плотности и прочности изделий.