МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.О. АУЭЗОВА

КолесниковА.С., АйтуреевМ.Ж.

ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ

СБОРНИК ЛЕКЦИЙ

для магистрантов специальности 6М075300 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материаловобучающихся, по Государственной программе индустриально-инновационного развития -2 Республики Казахстан (ГПИИР-2)

по дисциплине
«ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ:
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ»

Шымкент, 2016г.

УДК 541 (075)
ББК

КолесниковА.С.,АйтуреевМ.Ж.,Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие / Сборник лекций. -
Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, 2016. -90с.

ISBN_____

Сборник лекций посвящен описанию химических процессов протекающих при получении неорганических вяжущих материалов. Описанные в конспектах лекций данные необходимы для объективного представления о химических свойствах неорганических вяжущих материалов, что позволит будущим специалистам получить более глубокие базовые знания поосновным вяжущим веществам, применяемымв качестве компонентов современных строительных материалов.

Конспекты лекций предназначены для магистрантов, научно- и инженерно- технических работников, специализирующихся в областиспециальности 6М075300 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Рецензенты:

Худякова Т.М. – д.т.н., профессор кафедры «Технология цемента, керамики и стекла» ЮКГУ им. М. Ауэзова
БровкоИ.С. – д.т.н., профессор кафедры «Технология цемента, керамики и стекла» ЮКГУ им. М. Ауэзова
Нахимбеков М.А. – Председатель ОО «Локальный профсоюз» АО Шымкентцемент

Сборник лекций рекомендованы к изданию Учебно-методическим советом Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова, протокол № __ от «__» __ 2016г.

ISBN_____

©Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова

Содержание

Введение…… 4
Лекция №1. Современное состояние и тенденции развития промышленности строительных материалов Республики Казахстан.Общие сведения о строительных материалах и их основные свойства……... 6
Лекция №2. Природные каменные материалы…….. 14
Лекция №.3 Общие сведения о строительных растворах……. 20
Лекция №4. Общие сведения вяжущих материалов. Глина как вяжущее……... 22
Лекция №5. Гипсовые вяжущие вещества……. 29
Лекция №6. Магнезиальные вяжущие…… 35
Лекция №7. Растворимое стекло и кислотоупорный цемент... 45
Лекция№8. Воздушная известь……... 48
Лекция №9. Гидравлические известьсодержащие вяжущие… 54
Лекция №10. Производство, твердение и технические характеристики портландцемента…….. 57
Лекция №11. Разновидности портландцемента…… 62
Лекция №12. Портлавдцементы с минеральными добавками…….. 65
Лекция №13. Глиноземистый цемент. Свойства и области применения…… 67
Лекция №14. Расширяющиеся цементы……. 71
Лекция №15.Коррозия вяжущих строительных материалов……. 74

Введение

В современном производстве строительных материалов наблюдается постоянный и ежегодно увеличивающийся рост.

Развитие и переоснащение предприятий современной строительной продукции, позволили перепрофилировать действующие производства на выпуск новейших высококачественных материалов, которые уже давно пользуются огромным спросом на рынке. Так же производство строительных материалов развивалось благодаря налоговому стимулированию деятельности предприятий, механизмам предоставления долгосрочного кредитования, возможности по привлечению зарубежных инвестиций, а главное - это создание современного, цивилизованного строительного рынка.

Казахстан располагает богатыми сырьевыми возможностями для развития асбестоперерабатывающей, керамической, фарфорофаянсовой, керамзитовой, цементной, стекольной промышленности, а также развития производства извести, красок, теплоизоляционных материалов и т. д. Месторождения карбонатного сырья распространены по всей территории республики, их общие балансовые запасы превышают 3 миллиарда тонн. Государственным балансом учтены 8 месторождений известняка, пригодного для стекольной промышленности, общие его запасы по промышленным категориям составляют 15,2 миллиона тонн. Известняка, пригодного для выжига извести в республике, значительно больше, его суммарные запасы составляют 480,2 миллиона тонн. Разведано также 13 месторождений мела с совокупными запасами в 136,14 миллиона тонн. Его используют при производстве цемента и строительной извести. Казахстан отличается широким распространением кремнеземистых пород (опоки, диатомиты, трепелы), которые используются преимущественно для производства высококачественных цементов.

Государственным балансом учтены 29 месторождений бентонитовых глин, пригодных для использования в керамической, фарфорофаянсовой и стекольной промышленности. Их запасы по всем промышленным категориям превышают один миллиард тонн. Разведанные запасы основных

месторождений стекольных песков составляют около 40 миллионов тонн.

На территории Казахстана выявлено 429 месторождений нерудных материалов, пригодных для производства стенового камня, кирпичных блоков, облицовочных плит, микрокальцита, щебня, мраморной крошки, бутового камня.

В связи с этим изучение современного состояния и перспектив химии строительных материалов и вяжущих в Казахстане является актуальным направлением.

Лекция №1. Современное состояние и тенденции развития промышленности строительных материалов Республики Казахстан.Общие сведения о строительных материалах и их основные свойства.

1 Основные показатели деятельности строительных организаций.

2 Минерально-сырьевая база Казахстана для производства строительных материалов, изделий и конструкций.

3Общие сведения о строительных материалах

4Физические и химические свойства материалов

5Механические свойства материалов

Цементное тесто –смесь вяжущего вещества и воды.

Цементный камень – отвердевшее цементное тесто.

Растворная смесь – смесь вяжущего вещества, воды и мелкого заполнителя (песка).

Строительный раствор – отвердевшая растворная смесь.

Бетонная смесь – смесь вяжущего вещества, воды, крупного и мелких заполнителей (песка и гравия или щебня).

Бетон – отвердевшая бетонная смесь.

Железобетон – бетон в сочетании со стальной арматурой.*Свойство* – характеристика материала, проявляющаяся в процессе его обработки, применении или эксплуатации.

Качество – совокупность свойств материала, обуславливающих его способность удовлетворять определённым требованиям в соответствии с его назначением.

1 Крупной составляющей современной экономики любой страны выступает промышленность строительных материалов, изделий и конструкций. Являясь основной материальной базой для строительства, она существенно влияет на темпы роста в других отраслях экономики и социальное состояние общества в целом. В Казахстане, в состав промышленности строительных материалов входят около 600 предприятий, при этом лишь 30 из них являются крупными, а 100 – средними. Всего в

стройиндустрии Казахстана занято 268 тыс. человек (4 % от общего числа занятых), из них в отрасли производства строительных материалов 63753 человек. В большинстве развитых стран доля стройиндустрии в общей занятости варьируется от 5 до 7 % [1].

Тенденции в промышленности строительных материалов определяются, прежде всего, мерой инвестиционной активности в экономике республики, темпами реформирования отраслей и изменением структуры капитальных вложений.

Таблица 1 - Основные показатели деятельности строительных организаций [2].

Показатели	Годы				
	2002	2003	2004	2005	2006
Объем работ, выполненных по договорам строительного подряда, млн. тенге	388977	424994	527793	817821	1032151
Объем подрядных работ, выполненных собственными силами строительных организаций, млн. тенге	364700	393348	496347	756190	804004
Число подрядных строительных организаций	3773	4289	4924	5624	5441
Численность работников в строительстве без совместителей – всего, тыс. человек	125,6	131,7	149,9	179,6	206,2

Данные таблице 1 показывают, что сокращается количество убыточных предприятий, но при этом объем выполненных работ и численность работников имеют тенденцию к росту. Мониторинг минерально-сырьевой базы Казахстана свидетельствует о наличии достаточного количества эксплуатируемых месторождений основных видов сырья для производства строительных материалов, изделий и конструкций, в том числе и для продукции высокой степени переработки, соответствующих современным требованиям строительного комплекса. Однако количество резервных, не вовлеченных в разработку месторождений по сравнению сэксплуатируемыми в настоящее время превалирует, что свидетельствует о недостаточном использовании сырьевой базы и создает предпосылки для ее экстенсивного развития.

Таблица 2 - Минерально-сырьевая база Казахстана для производства строительных материалов, изделий и конструкций [1].

№ п/п	Сырьевые материалы	Количество месторождений			Запасы (включая балансовые и забалансовые), тыс. куб.м		
		Всего, в т.ч.	эксплуати-руемые	резерв-ные	Всего, в т.ч.	эксплуати-руемые	резервные
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Строительный камень	241	76	165	3576239,5	1656557,3	1919682,2
2	Строительный песок	186	61	125	1654088,4	685199,32	968889,1
3	Облицовочный камень	61	37	24	86382,24	45971,51	40410,73
4	Гипс и ангидрит	19	6	13	271282,0	175757,0	92525,0
5	Глины тугоплавкие	8	2	6	71724,04	18227,04	53497,0
6	Перлитовое сырье	3	-	3	22531,4	-	22531,4
7	Волластонит и полевой шпат	23	3	20	471617,4	3944,2	467673,2
8	Цементное сырье	45	17	28	4813236,3	2369902,3	2443334
9	Асбест	12	1	11	1514695,1	696838,0	817857,1
10	Песчано-гравийная смесь	283	94	189	2596091,7	870185,3	1725906,4
11	Кирпичное сырье	869	43	826	1310637,5	272430,4	1038207,1

На сегодняшний день отечественная промышленность строительных материалов способна удовлетворять лишь часть потребностей строительного комплекса Казахстана, и как следствие существенную долю на рынке занимает импортная продукция, не допуская дефицита практически по всем видам строительных материалов. Несмотря на то, что в последние годы в Казахстане появились производства по выпуску керамической плитки, пластмассовых труб, металлочерепицы, столярных изделий из пластика, сухих смесей и другой продукции, практически вся продукция отрасли стройматериалов Казахстана неконкурентоспособна на внешнем рынке (за исключением асбеста).

Экономически выгодным и вполне реальным для Казахстана в перспективе станет экспорт новых строительных технологий в

другие страны со всей сопутствующей документацией комплектной поставкой оборудования, а также с обучением местных кадров.

Новые технологии и материалы широко применяются в отделочных и инженерных работах, связанных с монтажом и ремонтом электрооборудования, водопроводов, отопительных систем, канализации, наружных сетей.

С каждым годом отмечается рост потребности в таких строительных материалах, как цемент, стекло, битум, деревянные изделия, стеновые и нерудные материалы, металлоконструкции и металлоизделия, теплоизоляционные и лакокрасочные материалы, сухие строительные смеси, природный камень, керамическая плитка, кровельные материалы, напольные покрытия.

2 Казахстан располагает богатыми сырьевыми возможностями для развития асбестоперерабатывающей, керамической, фарфорофаянсовой, керамзитовой, цементной, стекольной промышленности, а также развития производства извести, красок, теплоизоляционных материалов и т.д. Месторождения карбонатного сырья распространены по всей территории республики, их общие балансовые запасы превышают 3 миллиарда тонн. Государственным балансом учтены 8 месторождений известняка, пригодного для стекольной промышленности, общие его запасы по промышленным категориям составляют 15,2 миллиона тонн. Известняка, пригодного для выжига извести в республике, значительно больше, его суммарные запасы составляют 480,2 миллиона тонн. Разведано также 13 месторождений мела с совокупными запасами в 136,14 миллиона тонн. Его используют при производстве цемента и строительной извести. Казахстан отличается широким распространением кремнеземистых пород (опоки, диатомиты, трепелы), которые используются преимущественно для производства высококачественных цементов.

Государственным балансом учтены 29 месторождений бентонитовых глин, пригодных для использования в керамической, фарфорофаянсовой и стекольной промышленности. Их запасы по всем промышленным категориям превышают один миллиард тонн. Разведанные запасы основных

месторождений стекольных песков составляют около 40 миллионов тонн. На территории Казахстана выявлено 429 месторождений нерудных материалов, пригодных для производства стенового камня, кирпичных блоков, облицовочных плит, микрокальцита, щебня, мраморной крошки, бутового камня.

В Казахстане данная отрасль не отличается особой разветвленностью, многие товары, такие как санитарно-технические изделия, стекло листовое, многие виды лакокрасочных изделий, теплоизоляционных изделий и прочие не выпускаются отечественными производителями.

Низкими темпами осуществляется перевооружение предприятий по производству цемента, теплоизоляционных, стеновых, кровельных отделочных материалов и других изделий. Не развито собственное машиностроение, практически нет заводов по производству грузоподъемных машин, подъемно-транспортных механизмов, строительных машин и технологического оборудования.

В этих условиях возрастает роль государства, обеспечивающая механизмы модернизации и развития промышленности строительных материалов.

В Республике Казахстан принята Программа развития промышленности строительных материалов, изделий и конструкций, ее разработка обусловлена тем, что одним из основных направлений стратегического развития Казахстана является экономический рост на основе эффективного использования научно-технического потенциала республики и поэтапного замещения в валовом национальном продукте сырьевой составляющей на высокотехнологическую экспортоориентированную продукцию [1].

Целью Программы является обеспечение инновационного развития промышленности строительных материалов, изделий и конструкций Республики Казахстан.

3 Строительные материалы и изделия, применяемые при строительстве, реконструкции и ремонте различных зданий и сооружений, делятся на природные и искусственные, которые в свою очередь подразделяются на две основные категории: к первой категории относят: кирпич, бетон, цемент, лесоматериалы и др. Их применяют при возведении различных элементов зданий

(стен, перекрытий, покрытий, полов). Ко второй категории - специального назначения: гидроизоляционные, теплоизоляционные, акустические и др.

Основными видами строительных материалов и изделий являются: каменные природные строительные материалы из них; вяжущие материалы неорганические и органические; лесные материалы и изделия из них; металлические изделия. В зависимости от назначения, условий строительства и эксплуатации зданий и сооружений подбираются соответствующие строительные материалы, которые обладают определёнными качествами и защитными свойствами от воздействия на них различной внешней среды. Учитывая эти особенности, любой строительный материал должен обладать определёнными строительно-техническими свойствами. Например, материал для наружных стен зданий должен обладать наименьшей теплопроводностью при достаточной прочности, чтобы защищать помещение от наружного холода; материал сооружения гидромелиоративного назначения – водонепроницаемостью и стойкостью к попеременному увлажнению и высыханию; материал для покрытия дорого (асфальт, бетон) должен иметь достаточную прочность и малую истираемость, чтобы выдержать нагрузки от транспорта.

4Классифицируя материалы и изделия, необходимо помнить, что они должны обладать хорошими свойствами и качествами.

Свойства строительных материалов и изделий классифицируют на три основные группы: физические, механические, химические, технологические и др.

К химическим относят способность материалов сопротивляться действию химически агрессивной среды, вызывающие в них обменные реакции приводящие к разрушению материалов, изменению своих первоначальных свойств: растворимость, коррозионная стойкость, стойкость против гниения, твердение.

Физические свойства: средняя, насыпная, истинная и относительная плотность; пористость, влажность, влагоотдача, теплопроводность.

Механические свойства: пределы прочности при сжатии, растяжении, изгибе, сдвиге, упругость, пластичность, жёсткость, твёрдость.

Технологические свойства: удобоукладываемость, теплоустойчивость, плавление, скорость затвердевания и высыхания.

Физические и химические свойства материалов.

Средняя плотность ρ_0 массы m единицы объёма V_1 абсолютно сухого материала в естественном состоянии; она выражается в г/см^3, кг/л, кг/м^3.

Насыпная плотность сыпучих материалов ρн массы m единицы объёма Vн просушенного свободно насыпанного материала; она выражается в г/см^3, кг/л, кг/м^3.

Истинная плотность ρ массы m единицы объёма V материала в абсолютно плотном состоянии; она выражается в г/см^3, кг/л, кг/м^3.

Относительная плотность ρ(%) – степень заполнения объёма материала твёрдым веществом; она характеризуется отношением общего объёма твёрдого вещества V в материале ко всему объёму материала V_1 или отношением средней плотности материала ρ_0 к её истинной плотности ρ: , или .

Пористость П - степень заполнения объёма материала порами, пустотами, газо-воздушными включениями:

для твёрдых материалов: , для сыпучих:

Гигроскопичность - способность материала поглощать влагу из окружающей среды и сгущать её в массе материала.

Влажность W(%) – отношение массы воды в материале mв=m1-m к массе его в абсолютно сухом состоянии m:

Водопоглащение В – характеризует способность материала при соприкосновении с водой впитывать и удерживать её в своей массе. Различают массовое $В_м$ и объёмное $В_о$ водопоглащение.

Массовое водопоглащение (%) – отношение массы поглощённой материалом воды $m_в$ к массе материала в абсолютно сухом состоянии m:

Объёмное водопоглащение (%) – отношение объёма поглощённой материалом воды $m_в/\rho_в$ к его объёму в водонасыщенном состоянии V_2:

Влагоотдача – способность материала отдавать влагу.

5 Механические свойства материалов.

Предел прочности при сжатии R – отношение разрушающей нагрузки Р(Н) к площади сечения образца F ($см^2$). Он зависит от размеров образца, скорости приложения нагрузки, формы образца, влажности.

Предел прочности при растяжении $R_р$ - отношение разрушающей нагрузки Р к первоначальной площади сечения образца F.

Предел прочности при изгибе $R_и$ – определяют на специально изготовленных балочках.

Жёсткость – свойство материала давать небольшие упругие деформации.

Твёрдость – способность материала (металла, бетона, древесины) сопротивляться прониканию в него под постоянной нагрузкой стального шарика.

Контрольные вопросы:

1 Классификация о строительных материалах и изделиях.

2 Химические свойства строительных материалов.

3 Механические свойства строительных материалов.

4 Физические свойства строительных материалов..

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

Лекция №2. Природные каменные материалы.

1 Понятие о горных породах.
2 Магматические горные породы.
3 Осадочные горные породы.
4 Метаморфические горные породы.

Горные породы - природные минеральные агрегаты, возникшие в глубине земной коры или на ее поверхности в результате различных геологических процессов.

Петрография (гр. *petra*- скала, камень, *grapho*- пишу) - наука, изучающая горные породы.

Магма (от греч.*Magma*- тесто) - это огненно-жидкий (T=1000…1300^0C) сложный силикатный расплав, насыщенный газами, который поднимается из верхней мантии Земли.

*1Понятие о горных породах.*В настоящее время в земной коре известно более 1000 пород.

Классификация горных пород построена по генетическому принципу. По происхождению (генезису) различают породы *магматические, осадочные и метаморфические*.

Минеральный состав горных пород определяется содержанием главных породообразующих минералов. *Полиминеральные* горные породы состоят из нескольких минералов, например: гранит - из кварца, ортоклаза, роговой обманки, биотита. *Мономинеральные* породы - из одного минерала, например: мрамор - из кальцита.

Строение горных пород характеризуется структурой и текстурой. *Структура* породы определяется состоянием минерального вещества (*кристаллическое, аморфное, обломочное*), размером и формой ее минеральных зерен или обломков. *Текстура* породы обусловлена расположением в пространстве минералов, кристаллических зерен или обломков.

2 Магматические горные породы.Магматические породы образуются в результате кристаллизации магмы при её остывании в недрах земной коры или на ее поверхности.

Классификации магматических пород основаны на химическом составе пород и условиях образования.

Классификация пород по содержанию кремнеземаSiO_2,%:

- *кислые* при SiO_2> 65% (гранит, кварцевый порфир, обсидиан);
- *средние* при $SiO_2$65…52% (сиенит, трахит, диорит, порфирит, андезит);
- *основные* при $SiO_2$52…40% (габбро, базальт);
- *ультраосновные* при SiO_2< 40% (перидотит, пироксенит).

Классификация пород по условиям образования:
- *интрузивные* (глубинные);
- *эффузивные* (поверхностные).

Каждой интрузивной магматической породе соответствует эффузивный аналог с таким же химическим составом.

Главные породообразующие минералы магматических пород - это минералы класса силикатов и кварц из класса окислов.

Интрузивные породы. Эти породы формируются внутри земной коры в условиях высокого давления и медленного равномерного остывания магмы.

1 *Структура* - полнокристаллическая, т.е. все минералы находятся в кристаллическом состоянии.

По размеру минеральных зерен различают следующие структуры:

афанитовая - отдельные зерна неразличимы;

мелкозернистая - зерна менее 1 мм;

среднезернистая - зерна от 1мм до 5 мм;

крупнозернистая - зерна более5 мм.

По относительному размеру минеральных зёрен структуры: *равномернозернистая и неравномернозернистая.*

2 *Текстура* - массивная, т.е. минеральные зерна распределены в породе более или менее равномерно, без какой-либо ориентировки.

Эффузивные породы. Они образуются при излиянии магмы (*лавы*) на поверхность Земли при низких давлениях и температурах.

1 *Структуры* пород:

неполнокристаллическая - до 25% минералов находится в аморфном состоянии;

порфировая- на фоне нераскристаллизованной (скрытокристаллической) массы хорошо выделяются отдельные минеральные зерна, является разновидностью неполнокристаллической;

стекловатая - минералы в породе находятся в аморфном состоянии, в виде стекловатой массы.

2 *Текстуры* пород: пористая, массивная, флюидальная (течения).

*3 Осадочные горные породы.*Состав, строение, состояние и свойства осадочных пород формируются при геологических процессах, совокупность которых называется *литогенез*.

Стадии литогенеза:

гипергенез - разрушение пород, образование обломков пород и минералов;

седиментогенез - перенос и отложение материала, образование осадка;

диагенез - превращение осадка в осадочную породу;

эпигенез-(ката- и метагенез) изменения осадочной породы и образование метаморфической породы.

Классификация осадочных пород по условиям образования:

- обломочные;
- химические (хемогенные);
- органогенные;
- вулканогенные (пирокластические).

Обломочные породы образуются при разрушении пород и минералов различного происхождения при экзогенных процессах.

1 *Структура* обломочных пород определяется размером и формой обломков, наличием или отсутствием цемента между обломками.

Классификации пород по структуре:

- по размеру обломков:

крупнообломочная 2…200 мм и > 200 мм;

*среднеобломочная*2…0,05 мм;

мелкообломочная 0,05…0,005 мм;

тонкодисперсная< 0,005 мм.

- по форме обломков:

окатанная и угловатая.

- по наличию минерального цемента:

рыхлые и *сцементированные*.

Для сцементированных обломочных пород выделяют следующие типы цемента:

- по количеству и способу цементации обломков:

базальный - цемента много, обломочные частицы не соприкасаются друг с другом;

поровый - цемент заполняет поры в породе;

контактный - цемента мало и присутствует он на контакте частиц.

- по минеральному составу: *глинистый* (каолинит), *карбонатный* (кальцит, доломит), *кремнистый* (опал, кварц), *железистый* (окислы и гидроокислы железа).

2 *Текстура* обломочных пород:

- *слоистая* текстура определяется расположением слоев пород в массиве при природном залегании;

- *массивная* текстура характеризуется расположением обломков внутри слоев;

- *пористая* текстура обуславливается наличием пор в породе.

3*Минералого-петрографический состав пород* определяется составом исходных пород и минералов.

*Химические (хемогенные) и органогенные осадочные породы.*Эти породы образуются в результате осаждения в водной среде химических осадков и накопления и преобразования остатков жизнедеятельности организмов и растений.

Классификация пород по химическому составу:

- *карбонатные*;
- *кремнистые*;
- *галоидные*;
- *сульфатные*.

1 *Структура пород*:

для хемогенных пород - *кристаллически-зернистая*;

для органогенных пород - *органотипная*, т.е. порода состоит из целых и обломков раковин, скелетов организмов, соединенных между собой минеральным веществом.

2 *Текстура пород:* слоистая и пористая.

3 *Главные породообразующие минералы пород*: кальцит, опал, глинистые минералы, гипс и галит.

*Вулканогенные породы.*Вулканогенные породы образуются в результате выпадения из воздушной среды продуктов извержения вулканов.

1*Структура пород:по размеру обломков* - средне- и мелкообломочная, тонкодисперсная *по наличию цемента* - рыхлая и сцементированная.

2 *Текстурапород* - слоистая и пористая.

3 *Минералого-петрографический состав пород* - продукты вулканической деятельности (стекло, лава, пепел, кристаллы минералов).

*4Метаморфические горные породы.*Метаморфические горные породы образуются в результате преобразования ранее существовавших осадочных и магматических горных пород под воздействием высоких температур и давлений.

1 *Структурапород* – полнокристаллическая.

По размеру минеральных зерен выделяют следующие структуры:

мелкокристаллическая - зерна менее 0,25 мм;

среднекристаллическая зерна от 0,25 мм до 1 мм;

крупнокристаллическая - зерна более 1 мм.

2 *Текстура пород*:

сланцеватая - определяется параллельным расположением минералов чешуйчатого, листоватого, пластинчатого и таблитчатого габитуса;

полосчатая - чередуются полосы различного минерального состава и окраски;

плойчатая - в породе присутствуют мелкие складки;

массивная - закономерности в расположении минералов отсутствуют.

3 *Главные породообразующие минералы пород*: кварц, полевые шпаты, биотит, мусковит, роговая обманка, авгит, кальцит, тальк, серицит и хлорит.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику горным породам.

2 Назовите классификацию горных пород.

3 Каким образом определяется минеральный состав горных пород.

4 Чем характеризуется строение горных пород.

5 Дайте определение магматическим горным породам и классифицируйте их.

6 Дайте определение осадочным горным породам и

классифицируйте их.

7 Дайте определение метаморфическим горным породам и классифицируйте их.

Список литературы:

1 В.Ф. Тулинов «Концепции современного естествознания»: Учебник для вузов.- М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004 г.

2 Г.В. Войткевич «Основы теории происхождения Земли» - М Недра, 1988 г.

3 Физическая энциклопедия. Тт. 1-5. – М. Большая Российская энциклопедия, 1988-1998 .

4 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

5. Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

6 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

7 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

8 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

9 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

10 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

11 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

12 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999;2002. – 67 с.

Лекция №.3 Общие сведения о строительных растворах.

1 Строительные растворы
2 Гидроизоляционные растворы
3 Кладочные строительные растворы

Церезит – представляет массу белого или жёлтого цвета, получаемую из анилиновой кислоты, извести, аммиака.

Акустические растворы – лёгкие растворы, обладающие хорошей звукоизоляцией.

1 Строительные растворы представляют собой тщательно отдозированные мелкозернистые смеси, состоящие из неорганического вяжущего вещества (цемент, известь, гипс, глина), мелкого заполнителя (песка, дроблёного шлака), воды и в необходимых случаях добавок (неорганических или органических). В свежеприготовленном состоянии их можно укладывать на основание тонким слоем, заполняя все его неровности. Они не расслаиваются, схватываются, твердеют и набирают прочность, превращаясь в камневидный материал. Строительные растворы используют при каменных кладках, отделочных, ремонтных и др. работах. Их классифицируют по средней плотности: тяжёлые с средней ρ=1500кг/м^3, лёгкие со средней ρ<1500кг/м^3. По назначению: гидроизоляционные, талтопогенные, инъекционные, кладочные, отделочные и др.

Растворы приготовленные на одном виде вяжущего вещества, называют простыми, из нескольких вяжущих веществ смешанными (цементно-известковый). Строительные растворы приготовленные на воздушных вяжущих, называют воздушными (глиняные, известковые, гипсовые). Состав растворов выражают двумя (простые 1:4) или тремя (смешанные 1:0,5:4) числами, показывающие объёмное соотношение количества вяжущего и мелкого заполнителя. В смешанных растворах первое число выражает объёмную часть основного вяжущего вещества, второе – объёмную часть дополнительного вяжущего вещества по отношению к основному. В зависимости от количества вяжущего вещества и мелкого заполнителя растворные смеси подразделяют на *жирные* – с содержанием большого количества вяжущего

вещества. *Нормальные* – с обычным содержанием вяжущего вещества.*Тощие* – содержащие относительно небольшое количество вяжущего вещества (малопластичные).

Дляприготовления строительных растворов лучше использовать песок с зёрнами, имеющими шероховатую поверхность. Песок предохраняет раствор от растрескивания при твердении, снижает его стоимость.

2 Гидроизоляционные растворы (водонепроницаемые) – цементные растворы состава 1:1 – 1:3,5 (обычно жирные), в которые добавляют церезит, амоминат натрия, нитрат кальция, хлористое железо, битумную эмульсию.

Церезит – представляет массу белого или жёлтого цвета, получаемую из анилиновой кислоты, извести, аммиака. Церезит заполняет мелкие поры, увеличивает плотность раствора, делая его водонепроницаемым.

Для изготовления гидроизоляционных растворов используют портландцемент, сульфатостойкий портландцемент. В качестве мелкого заполнителя в гидроизоляционных растворах используют песок.

3 Кладочные строительные растворы – используют при кладке каменных стен, подземных сооружений. Они бывают цементно-известковые, цементно-глиняные, известковые и цементные.

Отделочные (штукатурные) растворы - подразделяют по назначению на наружные и внутренние, по расположению в штукатурке на подготовительные и отделочные.

Акустические растворы – лёгкие растворы, обладающие хорошей звукоизоляцией. Приготовляют эти растворы из портландцемента, шлакопортландцемента, извести, гипса и др. вяжущих веществ с использованием в качестве заполнителя лёгких пористых материалов (пемзы, перлита, керамзита, шлака).

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику строительным растворам.

2 Охарактеризуйте гидроизоляционные растворы.

3 Охарактеризуйте кладочные строительные растворы.

4 Дайте определение акустическим растворам.

5 Дайте характеристику простым, смешанным и воздушным растворам

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

7 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

8 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

9 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

Лекция №4. Общие сведения вяжущих материалов. Глина как вяжущее.

1 Общие сведения вяжущих материалов.

2 Глина как вяжущее.

Вяжущие вещества — вещества, способные затвердевать в результате физико-химических процессов.

Схватывание - явление, характерное для вяжущих, твердеющих по физико-химическому механизму (гипс, цементы).

Глина — осадочная горная порода, основные свойства которой определяются свойствами мельчайших частиц размером менее 5 мкм, которые принято называть глинами.

1 Вяжущими веществами называют материалы, способные в определенных условиях (при смешивании с водой, нагревании и др.) образовывать пластично-вязкое тесто, которое самопроизвольно или под действием определенных факторов со временем затвердевает.

Переходя из пластично-вязкого состояния в камневидное, вяжущие вещества могут скреплять между собой камни (например, кирпич) или зерна песка, гравия и щебня. Это свойство вяжущих используется для получения бетонов, строительных растворов различного назначения, силикатного кирпича, асбестоцемента и других безобжиговых искус¬ственных каменных материалов.

Начало использования человеком вяжущих открыло новую эпоху в строительстве: вместо обтесывания камней строители с помощью вяжущих и камней произвольной формы могли делать любые конструкции, не беспокоясь о плотном прилегании одного камня к другому.

Современные вяжущие вещества в зависимости от состава делят на:

- неорганические (известь, цемент, гипсовые вяжущие и др.), которые для перевода в рабочее состояние затворяют водой (реже водными растворами солей);
- органические (битумы, дегти, синтетические полимеры и олигомеры), которые переводят в рабочее состояние нагревом либо с помощью органических растворителей, либо сами они представляют собой вязкопластичные жидкости.

В строительстве в основном используют неорганические (минеральные) вяжущие вещества.

Подавляющее число неорганических вяжущих способно твердеть самопроизвольно, без создания каких-либо условий. Однако находят применение и вяжущие, которые твердеют при определенных условия и при введении специальных добавок, например вяжущие автоклавного твердения, способные твердеть

только в среде насыщенного водяного пара при температуре 150...200°С и при повышенном давлении (в автоклаве). К последним относятся известково-кремнеземистые, известково-зольные, известково-шлаковые и другие вяжущие.

Главным качественным показателем вяжущих является отношение к воздействию воды. По этому признаку их делят на воздушные и гидравлические.

Воздушные вяжущие способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе. По химическому составу можно выделить четыре группы воздушных вяжущих:

1 — известковые, состоящие, в основном, из гидрооксида кальция $Ca(OH)_2$;

2 — гипсовые, состоящие из сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ или $CaSO_4$);

3 — магнезиальные, главным компонентом которых служит MgO;

4 — жидкое стекло — раствор силиката натрия или калия. Последнее из-за способности сохранять прочность в кислых средах называют кислотоупорным вяжущим.

Гидравлические вяжущие способны твердеть и длительное время сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде. Причем, находясь в воде, они могут повышать свою прочность. По химическому составу гидравлические вяжущие представляют собой сложные систе¬мы, состоящие в основном из соединений четырех оксидов: CaO - SiO_2 - $A1_2O_3$ - Fe_2O_3. Эти соединения образуют основные типы гидравлических вяжущих (приводятся в исторической последовательности):

1) гидравлическая известь и романцемент;

2) силикатные цементы, состоящие преимущественно из силикатов кальция (портландцемент и его разновидности);

3) алюминатные цементы, состоящие в основном из алюминатов кальция (глиноземистый цемент и его разновидности);

4) вяжущие эттрингитового типа, основными компонентами которых являются алюминаты кальция и сульфат кальция (расширяющиеся и безусадочные цементы).

Общая классификация вяжущих веществ по *А.А.Пащенко* в зависимости от характера процессов происходящих при их твердении представлена в таблице 1.1.

Главнейшие показатели качества вяжущих как воздушных, так и гидравлических,- прочность и скорость твердения.

Таблица 1.1- Общая классификация вяжущих веществ по *А.А.Пащенко*

Группа вяжущего по основному характеру процессов твердения	Группа по химическому составу ВВ	Виды вяжущего вещества
I группа гидратационные вяжущие 1) воздушного твердения	неорганические	Гипсовые вяжущие (строительный гипс, высокопрочный гипс, формовочный гипс, медицинский гипс, ангидритовое вяжущее, высокообжиговый гипс, безобжиговый гипсовый цемент) Воздушная известь Магнезиальные вяжущие
2) гидравлического твердения	неорганические	Гидравлическая известь
		Романцемент
		Портландцемент и его разновидности Пуццолановые цементы (пуццолановый цемент, известково-пуццолановые, известково-зольные, известково-глинистые)
		Шлаковые цементы (шлакопортландцемент, сульфатно-шлаковые цементы, известково-шлаковый цемент, шлакощелочные вяжущие)
		Глиноземистый цемент
		Расширяющиеся цементы
3) автоклавного твердения	неорганические	Автоклавные вяжущие (известко-кремнезе-мистые, шлаковые, известково-нефелиновые, силикатно-гидрогранатные и др.)
II группа коагуляционные вяжущие	неорганические	Глина
	органические	Битум и деготь
III группа (поликондинсационные (полимеризационные) вяжущие	неорганические	Растворимое стекло и вяжущие на его основе
		Серный цемент
		Фосфатные цементы
	органические	Фенолформальдегидные, фурановые, полиэфирные, эпоксидные и др. смолы
	элементо-органические	Кремне-органические смолы Гидрализаторы этилсиликата Глетгрицериновый цемент
К *первой группе* относятся все традиционные вяжущие материалы, твердеющие после смешивания с водой. Для этой группы вяжущих материалов характерны реакции гидратации и гидролитической диссоциации: $A + aq \rightarrow A \cdot aq,$ $A + aq \rightarrow\!\!\cdot\ A' \cdot aq + A' \cdot aq,$ $A + B + aq \rightarrow\!\!\cdot\ AB \cdot aq.$		

Ко *второй группе* могут быть отнесены вяжущие, представляющие собой типичные коллоидные системы и твердеющие за счет коагуляционного структурообразования.
К *третьей группе* относятся вяжущие материалы, твердеющие за счет реакций полимеризации и поликонденсации. Для этой группы вяжущих материалов характерны следующие реакции:

$$n\,A \rightarrow [—A—]_n$$
$$nA \rightarrow [—A'—]_n + mA'',$$

Рассматриваемые группы вяжущих веществ отличаются как по своим свойствам, строению и типу химической связи, так и по процессам твердения. Вид химической связи (ионная, ковалентная) между отдельными атомами и группами атомов, а также размеры отдельных атомов и ионов или молекулярных групп и способность атомов к изменению координации определяют сложность строения веществ, используемых в качестве вяжущих.

Прочность вяжущих изменяется во времени, поэтому ее оценивают по прочности (обычно на сжатие и изгиб) стандартных образцов, твердевших определенное время в условиях, установленных стандартом. По этим показателям устанавливают марку вяжущего. Например, марка гипсовых вяжущих определяется по прочности образцов из гипсового теста спустя 2 ч после их изготовления, а портландцемента - по прочности образцов из цементно-песчаного раствора — через 28 суток твердения во влажных условиях при температуре (20 ± 2)°С.

Скорость твердения — другая не менее важная характеристика вяжущих. Очень высокой скоростью твердения обладают гипсовые вяжущие: они полностью затвердевают за несколько часов; очень медленно твердеет воздушная известь: процесс ее твердения длится сотни лет.

В процессе твердения строители различают две стадии: схватывание и набор прочности (собственно твердение). Такое членение процесса имеет весьма условный характер, но оно удобно для практических целей.

Схватывание — потеря тестом вяжущего пластично-вязких свойств и формирование структуры с молекулярными, ван-дер-ваальсовыми связями. Момент, когда появляются признаки загустевания теста, т. е. оно начинает терять пластичность, говорит о начале схватывания. Момент, когда тесто превращается в твердое тело, окончательно теряя пластичность, но не приобретая еще практически значимой прочности, называют

концом схватывания. Сроки схватывания гипса 4...30 мин, портландцемента — несколько часов. У простейших вяжущих (глина, известь), твердеющих в результате испарения воды, этап схватывания растягивается на очень длительный период времени, поэтому принято считать, что он просто отсутствует.

Сроки схватывания необходимо знать, так как все работы со смесями на основе вяжущих должны заканчиваться до начала их схватывания, пока они не потеряли пластичности. Повторное перемешивание после схватывания, особенно с добавлением воды, может привести к существенному снижению прочности материала на этом вяжущем.

2В минералогической энциклопедии глинами называют частицы размером менее 2мкм. Глинистые частицы обычно имеют пластинчатое строение и хорошо смачиваются водой (гидрофильны). Благодаря большой общей поверхности частиц глина способна поглощать и удерживать большое количество воды (до 20...30 % по массе). При этом она разбухает и переходит в вязкопластичное состояние.

При высыхании глиняное тесто уменьшается в объеме (10...20 %): частицы глины, сближаясь, начинают прочно удерживаться друг около друга силами поверхностного натяжения тончайших пленок воды, остающейся между ними. Происходит затвердевание глины. Прочность высохшей глины достаточно велика (до 10 МПа).

Глиняное тесто при высыхании из-за сближения частиц дает зна-чительную усадку. Чтобы уменьшить усадку и предотвратить растрескивание, в глиняное тесто добавляют более крупнозернистые матери¬алы (песок, опилки).

При повторном увлажнении глина вновь размягча¬ется, поэтому затвердевший глиняный материал необходимо предохра¬нять от воздействия воды.

Глину в качестве вяжущего применяют как местный материал в сельском строительстве для штукатурных и кладочных растворов. Особенно широко применяют глины для кладки печей. Из глины с добавлением соломы получают также материал для кладки стен - саман.

Благодаря высокой пластичности и способности удерживать воду на поверхности своих тонкодисперсных частиц глину

используют в качестве пластифицирующей добавки к цементу в строительных растворах.

Контрольные вопросы:

1Дайте определение вяжущим веществам.

2Перечислите простейшие вяжущие.

3Дайте определение воздушным вяжущим.

4 Дайте определение гидравлическим вяжущим.

5 Дайте определение скорости твердения.

6Дайте определение процессу схватывания.

7 Современные вяжущие вещества в зависимости от состава подразделяют?

8 Дайте определение глине как вяжущему веществу.

Список литературы:

1 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

7 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

8 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

9Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

Лекция №5. Гипсовые вяжущие вещества.

1Получение гипса.
2 Химизм твердения гипса.
3 Области применения гипса.
4 Вяжущие материалы из гипсосодержащих пород.

Гипсовое вяжущее — одно из немногих вяжущих, расширяющихся при твердении: увеличение в объеме достигает 0,2 %.

Гипс – минерал из группы сульфатов: сульфат кальция.

Гигроскопичность — способность поглощать влагу из воздуха.

Гипсовые вяжущие вещества — группа воздушных вяжущих веществ, в затвердевшем состоянии состоящих из двуводного сульфата кальция (CaSO4•2H2O), включает в себя собственно гипсовые вяжущие (далее для краткости — гипс) и ангидритовые вяжущие (ангидритовый цемент и эстрихгипс)

1 Гипс (в строительной практике иногда используют устаревший термин алебастр от гр. alebastros — белый) — быстротвердеющеевоздушное вяжущее, состоящее из полуводного сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, получаемого низкотемпературной (< 200° С) обработкой гипсового сырья.

Сырьем для гипса служит в основном природный гипсовый камень, состоящий из двуводного сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и различных механических примесей (глины и др.). В качестве сырья могут использоваться также гипсосодержащие промышленные отходы, например, фосфогипс, а также сульфат кальция, образующийся при химической очистке дымовых газов от оксидов серы с помощью известняка. Все это указывает на то, что проблем с сырьем для гипсовых вяжущих нет.

Получение гипса включает две операции:

- термообработку гипсового камня на воздухе при 150... 160°С; при этом он теряет часть химически связанной воды, превращаясь в полуводный сульфат кальция β-модификации:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

- тонкий размол продукта, который можно производить как до, так и после термообработки; гипс - мягкий минерал (твердость по шкале Мооса - 2), поэтому размалывается он очень легко.

Таким способом производится основное количество гипса; обычно для этого используют гипсоварочные котлы. Гипс β-модификации далее для краткости будем называть просто «гипс».

Доступность сырья, простота технологии и низкая энергоемкость производства (в 4...5 раз меньше, чем для получения портландцемента) делают гипс дешевым и привлекательным вяжущим.

2 Химизм твердения гипса заключается в переходе полуводного сульфата кальция при затворении его водой в двуводный:

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Внешне это выражается в превращении пластичного теста в твердую камнеподобную массу.

Причина такого поведения гипса заключается в том, что полуводный гипс растворяется в воде почти в 4 раза лучше, чем двуводный (растворимость соответственно 8 и 2 г/л в пересчете на $CaSO_4$). При смешивании с водой полуводный гипс растворяется до образования насыщенного раствора и тут же гидратируется, образуя двугидрат, по отношению к которому раствор оказывается пересыщенным. Кристаллы двуводного гипса выпадают в осадок, а полуводный вновь начинает растворяться и т. д. В дальнейшем процесс может идти по пути непосредственной гидратации гипса в твердой фазе.

Конечной стадией твердения, заканчивающегося через 1...2ч, является образование кристаллического сростка из достаточно крупных кристаллов двуводного гипса. Часть объема этого сростка занимает вода (точнее, насыщенный раствор $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в воде), не вступившая во взаимодействие с гипсом.

Если высушить затвердевший гипс, то прочность его заметно (в 1,5...2 раза) повысится за счет дополнительной кристаллизации гипса из указанного выше раствора по местам контактов уже сформированных кристаллов. При повторном увлажнении процесс протекает в обратном порядке, и гипс теряет часть прочности.

Причина наличия свободной воды в затвердевшем гипсе объясняется тем, что для гидратации гипса нужно около 20% воды от его массы, а для образования пластичного гипсового теста - 50...60% воды. После затвердевания такого теста в нем останется 30...40 % свободной воды, что составляет около половины объема материала. Этот объем воды образует поры, временно занятые водой, а пористость материала, как известно, определяет многие его свойства (плотность, прочность, теплопроводность и др.).

Разница между количеством воды, необходимым для твердения вяжущего и для получения из него удобоформуемого теста,— основная проблема технологии материалов на основе минеральных вяжущих.

Для гипса проблема снижения водопотребности и, соответственно, снижения пористости и повышения прочности была решена путем получения гипса термообработкой не на воздухе, а в среде насыщенного пара (в автоклаве при давлении 0,3...0,4 МПа) или в растворах солей ($CaC1_2 \cdot MgCl_2$ и др.). В этих условиях образуется другая кристаллическая модификация полуводного гипса — α-гипс, имеющая водопотребность 35...40 %.

Гипс α-модификации называют высокопрочным гипсом, так как благодаря пониженной водопотребности он образует при твердении менее пористый и более прочный камень, чем обычный гипс β-модификации. Из-за трудностей производства высокопрочный гипс не нашел широкого применения в строительстве.

Технические свойства гипса. Истинная плотность полуводного гипса - 2,65...2,75 г/см^3 (двуводного — 2,32 г/см^5); насыпная плотность полуводного гипса — 800... 1100 кг/м^3.

По срокам схватывания, определяемым на приборе Вика гипс делят на три группы (А, Б, В):

Вид гипса	Начало схватывания	Конец схватывания
Быстротвердеющий (А)	Не ранее 2 мин	Не позднее 15 мин
Нормальнотвердеющий (Б)	Не ранее 6 мин	Не позднее 30 мин
Медленнотвердеющий (В)	Не ранее 20 мин	Не нормируется

Замедляют схватывание гипса добавкой столярного клея, сульфит-носпиртовой барды (ССБ), технических лигносульфонатов (ЛСТ), кератинового замедлителя, а также борной кислоты, буры и полимерных дисперсий (например, ПВА).

Марку гипса определяют испытанием на сжатие и изгиб стандартных образцов-балочек 4 х 4 х 16 см спустя 2 ч после их формования. За это время гидратация и кристаллизация гипса заканчивается.

Установлено 12 марок гипса по прочности от Г-2 до Г-25 (цифра показывает нижний предел прочности при сжатии данной марки гипса в МПа):

В строительстве используется в основном гипс марок от Г-4 до Г-7.

По тонкости помола, определяемой максимальным остатком пробы гипса при просеивании на сите с отверстиями 0,2 мм, гипсовые вяжущие делят на три группы: грубый, средний, тонкий.

Плотность затвердевшего гипсового камня низкая (1200... 1500 кг/м^3) из-за значительной пористости (60...30 % соответственно).

Гипсовое вяжущее — одно из немногих вяжущих, расширяющихся при твердении: увеличение в объеме достигает 0,2 %. Эта особенность гипсовых вяжущих позволяет применять их без заполнителей, не боясь растрескивания от усадки.

При увлажнении затвердевший гипс не только существенно (в 2...3 раза) снижает прочность, но и проявляет нежелательное свойство — ползучесть — медленное необратимое изменение размеров и формы под нагрузкой. Характер водной среды во влажном гипсе — нейтральный (pH = 6,5...7,5), и она содержит ионы Ca^{+2} и SO^{-2}_4, поэтому стальная арматура в гипсе корродирует. Увлажнению гипса способствует его гигроскопичность — способность поглощать влагу из воздуха.

Гипс хорошо сцепляется с древесиной и поэтому его целесообразно армировать деревянными рейками, картоном или

целлюлозными волокнами и наполнять древесными стружками и опилками.

Гипсовые материалы не только являются негорючими материалами, но в силу своей пористости замедляют передачу теплоты, а при действии высоких температур в результате термической диссоциации выделяют воду, тем самым тормозя распространение огня.

В сухих условиях эксплуатации или при предохранении от действия воды (гидрофобизирующие покрытия, пропитки и т. п.) гипс очень перспективное с технической и экологической точек зрения вяжущее.

3 Области применения. Главнейшая область применения гипса -устройство перегородок. Они могут быть заводского изготовления в виде панелей «на комнату», из гипсовых камней или из гипсокартонных листов. Последние также широко применяют для отделки стен и потолков. Гипсоволокнистые материалы используют как выравнивающий слой под чистые полы. Из гипса делают акустические плиты. В различных вариантах его применяют для огнезащитных покрытий металлических конструкций. Небольшое по объему, но важное направление использования гипса: декоративные архитектурные детали (лепнина) и скульптура.

Гипс используют для изготовления форм (например, для керамики)

- формовочный гипс и в медицине для фиксации при переломах-медицинский гипс. Два последних вида гипса отличаются от строительного несколько повышенными требованиями к тонкости помола ихимическому составу.

4 Вяжущие материалы из гипсосодержащих пород. В районах Средней Азии и Закавказья применяют местные вяжущие — ганч и гажу. Их получают из пород, содержащих гипс (20...60 %) и глину (80...40 %). Ганч и гажа по свойствам напоминают обычный гипс, отличаясь от него более медленным схватыванием. Эти вяжущие используют для штукатурных и художественных работ.

Ангидритовое вяжущее и высокообжиговый гипс — медленносхва-тывающиеся и медленнотвердеющие вяжущие, состоящие из безводного сульфата кальция $CaSO_4$ и активизаторов твердения.

Безводный сульфат кальция существует в природе в виде минерала -ангидрита, однако даже в тонкоразмолотом состоянии он не обнаруживает вяжущих свойств.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают обжигом природного гипсового камня $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до высоких температур (800...950° С). При этом происходит его частичная диссоциация с образованием CaO. Последний служит активизатором твердения ангидрита. Окончательным продуктом твердения такого вяжущего является двуводный гипс, определяющий эксплуатационные свойства материала.

Технологические свойства эстрих-гипса существенно отличаются от свойств обычного гипса. Сроки схватывания эстрих-гипса: начало не ранее 2 ч, конец - не нормируется. Благодаря пониженной водопотребности (у эстрих-гипса она составляет 30...35 % против 50...60 % у обычного гипса) эстрих-гипс после затвердевания образует более плотный и прочный материал. Прочность образцов-кубов из раствора жесткой консистенции состава вяжущее: песок =1 :3 через 28 суток твердения во влажных условиях — 10...20 МПа. По этому показателю устанавливают марку эстрих-гипса: 100; 150 или 200 (кгс/см^2).

Эстрих-гипс применяли в конце XIX — начале XX вв. для кладочных и штукатурных растворов (в том числе и для получения искусственного мрамора), устройства бесшовных полов, оснований под чистые полы и т. п. В настоящее время это вяжущее применяют ограниченно. Весьма вероятно появление интереса к этому вяжущему в недалеком будущем.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику гипсовым вяжущим веществам.

2Дайте определение гипсу.

3Каким образом происходит получение гипса.

4 Химизм твердения гипса.

5Перечислите технические свойства гипса.

6 Области применения гипса.

7Дайте определение вяжущим материалам из гипсосодержащих пород.

8Перечислите основные технологические свойства эстрих-гипса

Список литературы:

1 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

7 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

8 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

9 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

Лекция №6. Магнезиальные вяжущие.

1 Магнезиальные вяжущие вещества. Описание и получение

2 Теоретические основы обжига магнезита и доломита

3 Производство магнезиальных вяжущих

4 Свойства магнезиального вяжущего.

Ксилолит (от гр. xelon - древесина) - бетон на магнезиальном вяжущем с наполнителем из древесных опилок.

Магнезиальные вяжущие вещества (каустический магнезит MgO и каустический доломит $MgO+CaCO_3$) — тонкодисперсные порошки, активной частью которых является оксид магния.

1 Магнезиальные вяжущие вещества. Описание и получение. К магнезиальным вяжущим веществам относят каустический магнезит (MgO) и каустический доломит (MgO + CaCO3) - это тонкодисперсные порошки, активной частью которых является оксид магния.

Получают магнезиальные вяжущие вещества умеренным (до 700-800°С) обжигом магнезита (реже доломита). При этом карбонат магния диссоциирует с образованием оксида магния

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

Карбонат кальция $CaCO_3$ (в доломите) остается без изменения и является балластной частью вяжущего. Обожженный продукт размалывают.

Будучи затворенный водным раствором магниевых солей, близких по составу к морским, каустический магнезит образует пластическую массу, обладающую вяжущими свойствами, которая в результате твердения образует высокопрочный эластичный цементный камень. Магнезиальные вяжущие принято затворять раствором хлорида или сульфата магния - бишофитом. В этом случае гидратация протекает значительно быстрее с образованием гидрата оксид хлорида магния ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), уплотняющего образующийся материал. При затворении каустического магнезита и доломита водой процессы гидратации протекают медленно и затвердевший камень имеет небольшую прочность.

Магнезит обжигают главным образом в шахтных или вращающихся печах, в то время как доломит обжигают обычно только в шахтных печах с выносными топками, хотя для этой цели могут быть использованы и печи других типов.

Сроки схватывания каустического магнезита зависят от температуры обжига и тонкости помола и обычно находятся в пределах: начало - не ранее 20 минут, конец - не позднее 6 часов.

Твердение начинается интенсивно, и через сутки вяжущее достигает прочности 10- 15 МПа, через 28 суток воздушного твердения прочность составляет 30-50 МПа. В жестких смесях прочность может достигать 100 МПа.

2 Теоретические основы обжига магнезита и доломита. Диссоциация магнезита, по данным А. А. Байкова, начинается уже при 400° С, но быстрое разложение происходит при температуре свыше 640° С:

$MgCO_3 = MgO + CO_2 + 29$ ккал.

А.А. Байков обнаружил, что при разложении карбоната магния площадки на термограммах получаются не горизонтальные, а наклонные, и высказал предположение, что $MgCO_3$образует твердые растворы с MgO. Упругость паров диссоциации $MgCO_3$можно с достаточной точностью определить по формуле

$$\lg P_{CO_2} = \frac{5710}{T} + 1{,}75 \lg T + 1{,}09$$

Таблица MgO в зависимости от температуры обжига получается в различном состоянии

Температура	Размер кристаллов MgO
650-800°С	0,05 мкм
1200°С	0,08 мкм
1400°С	1-4 мкм
1600-1800° С	9-11 мкм

При температуре 650-800° С получается рыхлый порошок, имеющий плотность 2,3 г/см^3. Гидратируется такой MgO очень активно. При повышении температуры обжига наблюдается рост кристаллов и происходят процессы их рекристаллизации. Возрастает плотность. Примеси существенно влияют на процесс рекристаллизации и размеры кристаллов. Примеси ионов железа Fe3+значительно ускоряют спекание. Активность MgO и скорость его гидратации с повышением температуры резко снижается. Об этом наглядно свидетельствует падение удельной электропроводности при растворении MgO, предварительно

измельченного до величины зерен менее 50 мкм, а также количества связанной воды.

Следовательно, для получения активного MgO, способного быстро гидратироваться, магнезит обжигают при температуре примерно 700-750°С. При повышении температуры обжига вяжущие свойства резко ухудшаются. А в процессе обжига при 1400° С получается так называемый намертво обожженный магнезит, который используется в металлургической промышленности для изготовления огнеупоров.

Плотность металлургического магнезита – 3,5- 3,6 г/см^3, твердость – 5,5.

Таблица 1.2- Степень гидратации MgO, обожженного при различных температурах (по количеству связанной воды, %)

Срок гидратации, сутки	800°С	1200°С	1300°С	1400°С	1800°С
1	75.4	66.48	14.62	4.72	3.95
3	100.0	-	38.15	9.27	14.12
30	99.82	94.76	69.50	32.80	36.40

Нужно отметить, что MgO получают не только из магнезита, но и из Mg(OH)2. Гидратная вода удаляется при температуре 385-410°С. На практике обжиг Mg(OH)2 рекомендуется проводить при температуре примерно 500°С. Оксид магния, выделенный из Mg(OH)2, более активен, чем из MgCO3. при изучении процессов получения MgO установлено, что в первоначальный период он сохраняет структуру исходного вещества. Так, при разложении Mg(OH)2 образуется MgO со слоистой структурой брусита, а при разложении MgCO3 своеобразные псевдоморфозы, сохраняющие внешние очертания магнезита.

Разложение доломита происходит в интервале температур 700-900°С, причем на термограмме есть два эндотермических эффекта: первый – в интервале температур 720-760°С, второй – при 895-910°С. Следовательно, процесс идет в две стадии. Относительно характера процессов, протекающих на каждой из стадий, существуют различные точки зрения. Наиболее вероятной, вследствие научных исследований, является диссоциация, на первой стадии которой образуются MgO и CaCO3:

$$CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2,$$

а на второй стадии $CaCO_3 = CaO + CO_2$

Существуют также предположения, что кроме MgO на первой стадии диссоциации образуется твердый раствор карбонатов $MgCO_3 \cdot nCaCO_3$ либо основный карбонат $CaCO_3 \cdot MgO$. Однако рентгенографически ни твердый раствор, ни основный карбонат обнаружить не удалось.

3 Производство магнезиальных вяжущих. Производство магнезиальных вяжущих состоит из предварительного измельчения сырья, обжига и помола.

В зависимости от конструкции печей дробление производится до кусков различных размеров. При обжиге сырья в шахтных печах средний размер кусков обычно составляет 50-60 мм, при обжиге во вращающихся - 10-15 мм.

Диссоциация магнезита и доломита – процесс эндотермический. Для разложения 1 кг магнезита необходимо 1440 кДж теплоты, а для полной диссоциации доломита немного больше.

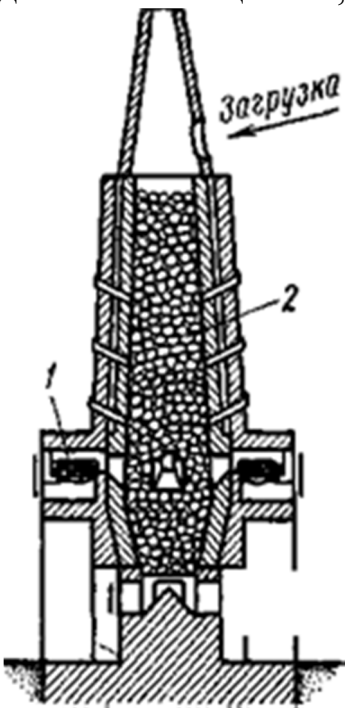
Для обжига магнезита применяют шахтные печи с выносными топками либо вращающиеся печи. В шахтных печах поддерживают температуру 700-800, вовращающихся – 900-1000°С. Более высокая температура обжига во вращающихся печах объясняется тем, что длительность пребывания материала в них значительно меньше. Производительность шахтных печей обычно составляет 20-30 т/сут, расход топлива – 10-15% массы готового продукта. Производительность вращающихся печей - 50-120 т/сут, расход топлива – 20-30%.

Обожженный материал дробят в шаровых мельницах. Если обжиг ведут в шахтной печи, то перед помолом производится дробление. Тонкость помола каустического магнезита должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 5%, а на сите № 008 – 25%. Магнезит упаковывают в металлические барабаны для предотвращения гидратации.

По ГОСТу каустический магнезит делится на 4 марки: ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83, ПМК-75, с содержанием MgO соответственно не менее 88, 87, 83 и 75 %. Магнезит ПМК-88 применяют для специальных целей, магнезит ПМК-87 и ПМК-83 предназначены для химической,энергетической и стекольной промышленности, магнезит ПМК-75 можно использовать в

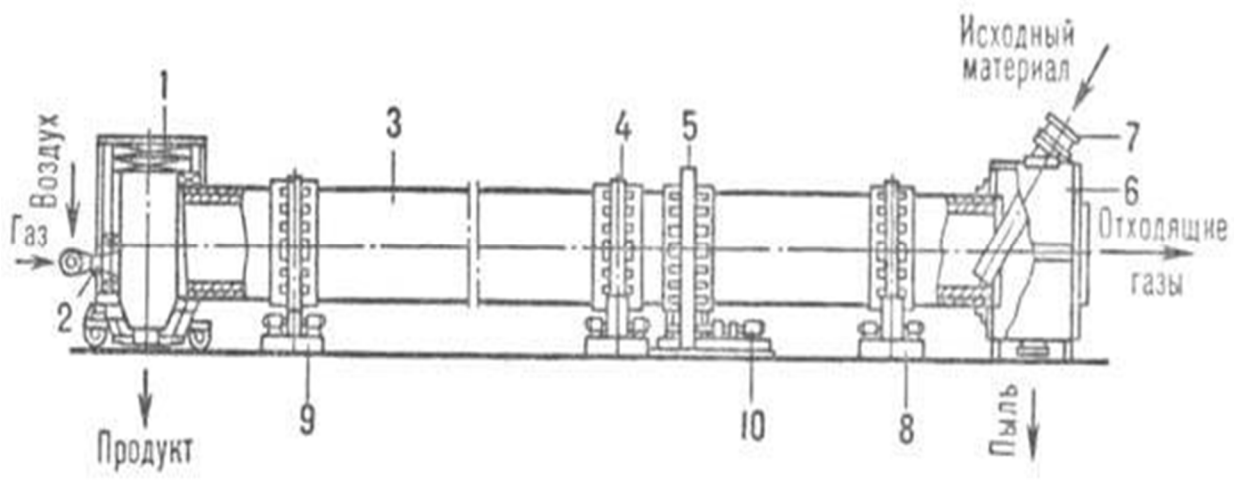
качестве вяжущего.

Процесс производства каустического доломита практически не отличается от производства каустического магнезита. В зависимости от температуры обжига из доломита можно получить материалы различного состава и назначения: при температуре ~750°С – каустический доломит, состоящий из MgO и CaCO3, при 800-850°С – доломитовый цемент, состоящий из MgO, CaO,



1 — топливо; 2 — сырье

Рисунок 2- Шахтная печь с выносными топками



1-откатная головка; 2-горелка; 3-барабан; 4-бандаж; 5-венцовая шестерня; 6-пыльная камера; 7-наклонная течка; 8-опорная станция; 9-опорно-упорная станция; 10-механизм привода.

Рисунок 3- Вращающаяся печь

и CaCO3, при 900-1000°С – доломитовую известь, состоящую из MgO и CaO, при 1400-1500°С –металлургический доломит, обжигаемый до спекания.

Для получения каустического доломита обжиг следует вести так, чтобы продукт содержал больше MgO и минимальное количество CaO. Плотность каустического доломита должна находиться в пределах 2,78- 2,85 г/см3. Более высокая плотность свидетельствует о высоком содержании свободной извести.

4 Свойства магнезиального вяжущего. Уникальность магнезиального вяжущего вещества заключается в сочетании его высоких вяжущих свойств и совместимости практически с любыми видами заполнителей, в том числе органического природного и искусственного происхождения.

Особенности магнезиальных вяжущих

достоинства:
- высокую скорость затвердевания
- прочность и надежность;
- высокую прочность сцепления с органическими и неорганическими заполнителями;
- стойкость к появлению трещин;
- огнеупорность;
- бактерицидность;

недостатки:
- низкий уровень теплопроводности.
- низкий уровень влагостойкости;
- высокий уровень коррозийной активности;
- агрессивность по отношению к арматуре из стали;
- высокую стоимость

Цементный камень, образующийся на основе магнезиального вяжущего вещества, является твердым раствором солей сложного состава. Именно на основе магнезиальных вяжущих получают различные камнеподобные материалы с заранее заданными свойствами под общим названием «магнолит».

В зависимости от того, какие наполнители используются, магнолит обладает следующими свойствами:

• механической прочностью при сжатии, на уровне самых высокопрочных бетонов, (а при изгибе прочность превосходит бетоны в 3-5 раз! без использования дополнительных армирующих материалов), а также короткими сроками ее набора.

Кроме того, это наиболее прочный из всех известных теплоизоляционных строительных материалов на минеральных вяжущих при равной с ними плотности;

• атмосферостойкостью на уровне большинства традиционных строительных материалов;

• абсолютной маслостойкостью и солестойкостью (при воздействие масел, нефтепродуктов, морской воды магнолиты только набирают прочность);

• декоративностью, то есть возможностью достоверно имитировать многие природные материалы (от дерева до малахита), чему способствует совместимость с различными пигментами, отличная полируемость, прозрачность вяжущего в тонком слое;

• пожаробезопасностью - при достаточной массивности конструкции из магнолита выдерживают пожар 5-й категории без деструкции материала и выделения каких-либо канцерогенных веществ;

• фунгицидностью, бактерицидностью и биоцидностью, что не позволяет развиваться грибкам и бактериям, а горько-соленый вкус бишофита препятствует также появлению насекомых и грызунов;

• обладает низкой диэлектрической проницаемостью и электропроводностью, стабильной во времени и мало зависящей от влажности окружающей среды. Для производства конструкций специального назначения, предназначенных для защиты от электромагнитных излучений, этот материал не заменим. Поверхности конструкций из магнезита не электризуются и исключают образование искр.

• магнезиальные напольные покрытия беспыльны, практически не имеют усадки, т.е. устраиваются сплошным покрытием не требуется нарезка деформационных швов, долговечны и высокопрочны, обладают высокой твердостью и низкой истираемостью, устойчивы к ударным нагрузкам. Обладают высокой адгезией практически ко всем видам органических и минеральных заполнителей в составе вяжущего, а также хорошим сцеплением к бетонным, кирпичным, деревянным основаниям.

Помимо прочих достоинств, консервирующие свойства магнолита позволяют применять даже токсичные заполнители

при производстве строительных изделий, которые впоследствии будут иметь фон, удовлетворяющий санитарным нормам. А значительное количество химически связанной воды в магнезиальном цементном камне делает магнолит лучшим из существующих бетонов для биологической защиты от радиационного поражения. Магнезиальное вяжущее вещество и изделия на его основе являются биологически инертными, то есть экологически безопасными.

Нет никаких сомнений в том, что у такого материала в России, где сосредоточено более половины мировых запасов магнезиального сырья, могут быть просто блестящие перспективы. И не случайно в последнее время наблюдается значительный всплеск интереса к нему.

Большинство препятствий на пути массового применения магнолита как строительного материала уже преодолены. Наряду с действующим предприятием по добыче магнезиального сырья разведаны и подготовлены к добыче ряд новых месторождений магнезитов на Урале и в Восточной Сибири, ведется промышленная добыча бишофита скважинным методом. Бишофит представляет собой уникальный по своему составу экологически чистый минерал - водный хлорид магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и является продуктом кристаллизации солей замкнутых водных бассейнов. Впервые выявлен Густавом Бишофом, в честь которого со временем этот минерал был и назван. Разработаны и эксплуатируются опытно-промышленные обжиговые агрегаты кипящего слоя, позволяющие получать недорогое магнезиальное вяжущее из самого распространенного магнезиального сырья доломита. Однако для широкого внедрения магнезиального вяжущего в строительную практику сегодня потребуется решить ряд проблем федерального масштаба: от разработки государственных стандартов и строительных норм касательно магнезиального вяжущего и строительных материалов на его основе - до организации добычи и переработки магнезиального сырья в промышленных объемах.

Контрольные вопросы:

1 Дать определение свойствам магнезиального вяжущего.

2 Дать определение производству магнезиальных вяжущих.

3 Дайте определение теоретическим основам обжига

магнезита и доломита.

4Опишите магнезиальные вяжущие вещества и их получение.

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979.

7 Пащенко А.А., Сербин В.П. Вяжущие материалы, изд. «Вища школа», 1985.

8 Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. –Л.: Стройиздат, 1974

9 Микульский В.Г., Сахаров Г.П. и др. Строительные материалы. Учебное издание. - М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2007

10 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

11 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

12 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

Лекция №7.Растворимое стекло и кислотоупорный цемент.

1 Растворимое стекло.
2 Кислотоупорный цемент.

Кислотостойкость — сохранение массы при испытании в кислоте (не менее 93 %).

Псефиты (от греч. psephos — мелкий камень, галька), грубообломочные горные породы, состоящие из крупных обломков, размером не менее 1 мм (в поперечнике).

1 Растворимое стекло — силикаты натрия ($Na_2O•mSiO_2$) или калия ($K_2O•mSiO_2$), где m — модуль стекла, находящийся в пределах для натриевого стекла 2,0...3,5, а для калиевого 3,5...4,5. Растворимое стекло получают сплавлением смеси кварцевого песка соответственно с содой Na_2CO_3 (или сульфатом натрия Na_2SO_4) и поташем K_2CO_3 в стекловаренных печах при 1300...1400°С. Образовавшийся расплав быстро охлаждают. При этом он распадается на полупрозрачные желто-зеленые куски, называемые силикат-глыбой.

В строительстве обычно используют раствор силикат-глыбы в воде - жидкое стекло (в быту такой раствор называют силикатный клей).

Растворение производится в автоклаве насыщенным паром. Плотность раствора 1,5...1,3 г/см3, что соответствует концентрации раствора 70...50 %.

При растворении в воде силикаты натрия и калия гидролизуются с образованием коллоидного раствора кремневой кислоты $Si(OH)_4$ и соответствующих щелочных гидроксидов. В этих условиях (pH = 12...13) раствор кремневой кислоты относительно стабилен. Жидкое стекло имеет повышенную вязкость из-за того, что кремнекислота в нем находится в полимеризованном виде. При обезвоживании (испарении или отсасывании воды) или при нейтрализации щелочей (на¬пример, углекислым газом воздуха) раствор теряет стабильность и переходит в гель, уплотняющийся со временем и приобретающий значительную прочность. Так, растворимое стекло проявляет вяжущие свойства. В обычных условиях этот процесс может идти

очень долго, поэтому используют добавки — ускорители твердения.

Жидкое стекло применяют для изготовления кислотоупорных и жаростойких замазок и бетонов, а также как связующее в силикатных красках (только калиевое стекло).

2 Кислотоупорный цемент изготовляют из тонко измельченной смеси кислотоупорного наполнителя (кварца, диабаза, андезита и т. п.) и ускорителя твердения — кремнефтористого натрия Na_2SiF_6. Название «цемент» для такого порошка имеет условный характер, так как сам он вяжущими свойствами не обладает и при смешивании с водой не твердеет. Вяжущим веществом в таких цементах является жидкое стекло, которым этот «цемент» и затворяют.

Ориентировочное количество Na_2SiF_6 от массы растворимого стекла (т. е. сухого вещества в составе жидкого стекла) в кислотоупорных растворах и бетонах составляет 10...15 %.

Сроки схватывания кислотоупорного цемента: начало — не ранее 20 мин., конец — не позднее 8 ч. У этого цемента нормируется предел прочности при растяжении после 28 суток твердения — не менее 2,0 МПа. Прочность при сжатии бетонов на кислотоупорном цементе составляет 20...60 МПа.

Основным достоинством и отличием кислотоупорного цемента от других неорганических вяжущих является способность работать в условиях действия большинства кислот (за исключением плавиковой и фосфорной).

Однако при длительном воздействии воды, пара и растворов щелочей бетоны и растворы на жидком стекле теряют прочность.

Контрольные вопросы:

1 Дайте определение силикат-глыбе.

2Дайте определение растворимому стеклу.

3Охарактеризуйтеповедение силикатов натрия и калия при растворении в воде.

4 Охарактеризуйте применениежидкого стекла.

5Охарактеризуйтеизготовлениекислотоупорного цемента.

6 Дайте определение срокам схватывания кислотоупорного цемента.

7 Дайте определение основным достоинствам и

отличиемкислотоупорного цемента от других неорганических вяжущих.

Список литературы:

1 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

7 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

8 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

9 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

10 Сулименко, Л. М. Технология минеральных вяжущих и материаловна их основе : учебник для вузов / Л. М. Сулейменко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1983.

11 Технология производства строительных материалов: учебник длявузов / А. Г. Комар, Ю. М. Баженов, Л. М. Сулименко. – М. : Высшаяшкола, 1990.

12 Трескова, Н. В. Разработка многокомпонентных минеральныхвяжущих веществ / Н. В. Трескова // Российский Химический Журнал. –2003. – Том XLVII. – №4. – С. 3-20.

Лекция№8. Воздушная известь.

1 Производство извести.
2 Виды воздушной извести.
3 Негашеная комовая известь.
4 Гашение извести.
5 Твердение извести.
6 Применение, транспортирование, хранение.

Известняк- широко распространенная мономинеральная порода, состоящая из кальцита; она легко определяется по бурной реакции с соляной кислотой.

Мергель- порода смешанного состава, состоящая на 50–75% из кальцита и на 25–50% из глинистых частиц.

Опока- твердая порода белого, серого или черного цвета, часто обладающая характерным раковистым изломом.

Трепел- внешне трудно отличим от диатомита, хотя состоит он не из органических остатков, а из мельчайших зерен опала, с незначительной примесью скорлупок диатомовых водорослей.

Диатомит- белая, легкая, пористая порода, пачкает руки, легко растирается в порошок, липнет к языку.

1 Известь известна человечеству не одно тысячелетие и все это время активно используется им в строительстве и многих других отраслях. Это объясняется доступностью сырья, простотой технологии и достаточно хорошими свойствами извести.

Сырьем для получения извести служат широко распространенные осадочные горные породы: известняки, мел, доломиты, состоящие преимущественно из карбоната кальция ($CaCO_3$). Если куски таких пород прокалить на огне, то карбонат кальция перейдет в оксид кальция:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

После прокаливания куски, теряя с углекислым газом 44 % своей массы, становятся легкими и пористыми. При смачивании водой они бурно реагируют с ней, превращаясь в тонкий порошок, а при избытке воды в пластичное тесто. Этот процесс,

сопровождающийся сильным выделением теплоты и разогревом воды вплоть до кипения, называют гашением извести. Образующееся при избытке взятой воды пластичное тесто используют в качестве вяжущего. При испарении воды тесто загустевает и переходит в камневидное состояние. Недостаток извести — медленное твердение: процесс набора прочности твердеющей известью растягивается на годы и десятилетия. В реальные сроки строительства прочность затвердевшей извести, как правило, не превышает 0,5...2 МПа.

Производство. Сырье — карбонатные породы (известняки, мел, доломиты), содержащие не более 6...8 % глинистых примесей, обжигают в шахтных или вращающихся печах при температуре 1000... 1200° С. В процессе обжига $CaCO_3$ и $MgCO_3$, содержащиеся в исходной породе, разлагаются на оксиды кальция CaO и магния MgO и углекислый газ. Неравномерность обжига может привести к образованию в извести недожога и пережога.

Недожог (неразложившийся $CaCO_3$), получающийся при слишком низкой температуре обжига, снижает качество извести, так как не гасится и не обладает вяжущими свойствами.

Пережог образуется при слишком высокой температуре обжига в результате сплавления CaO с примесями кремнезема и глинозема. Зерна пережога медленно гасятся и могут вызвать растрескивание и разрушение уже затвердевшего материала.

Куски обожженной извести — комовая известь — обычно подвергают гашению водой:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 1160 \text{ кДж/кг}$$

Выделяющаяся при гашении теплота резко повышает температуру извести и воды, которая может даже закипеть (поэтому негашеную известь называют кипелкой).

При гашении куски комовой извести увеличиваются в объеме и распадаются на мельчайшие (до 1 мкм) частицы.

В зависимости от количества взятой для гашения воды получают: гидратную известь - пушонку (35…40 % воды от массы извести, т. е. в количестве, необходимом для протекания реакции гидратации — процесса гашения); известковое тесто (воды в 3...4 раза больше, чем извести), известковое молоко (количество воды превышает теоретически необходимое в 8... 10 раз).

*2 Виды воздушной извести.*По содержанию оксидов кальция и магния воздушная известь бывает:

- кальциевая — MgO не более 5 %;
- магнезиальная — MgO >5...20 %;
- доломитовая — MgO >20...40 %.

По виду поставляемого на строительство продукта воздушную известь подразделяют на негашеную комовую (кипелку), негашеную порошкообразную (молотую кипелку) и гидратную (гашеную, или пушонку).

*3 Негашеная комовая известь*предстаатяет собой мелкопористые куски размером 5...10см, получаемые обжигом известняка. В зависимости от содержания, активных CaO + MgO и количества негасящихся зерен комовую известь разделяют на три сорта.

По скорости гашения комовая известь бывает:

Вид извести	Время достижения максимальной температуры, мин
Быстрогасящаяся	<8
Среднегасящаяся	8...25
Медленногасящаяся	>25

*Негашеную порошкообразную известь получают помолом комовой*в шаровых мельницах в тонкий порошок. Часто в известь во время помола вводят активные добавки (гранулированные доменные шлаки, золы ТЭС и т. п.) в количестве 10...20 % от массы извести. Порошкообразная известь, как и комовая, делится на три сорта.

Преимущество порошкообразной извести перед комовой состоит в том, что при затворении водой она ведет себя подобно гипсовым вяжущим: сначала образует пластичное тесто, а через 20...40 мин схватывается. Это объясняется тем, что вода затворения, образующая тесто, частично расходуется на гашение извести.

При использовании порошкообразной извести воды берут 100...150 % от массы извести в зависимости от качества извести и количества активных добавок в ней. Определяют количество воды опытным путем.

Гидратная известь (пушонка)— тончайший белый порошок, получаемый гашением извести, обычно в заводских условиях,

небольшим количеством воды (несколько выше теоретически необходимого). При гашении в пушонку известь увеличивается в объеме в 2...2,5 раза. Насыпная плотность пушонки — 400...450 кг/м^3; влажность — не более 5 %.

*4 Гашение извести*можно производить как на строительстве объекта, так и централизованно. В последнем случае гашение совмещается с мокрым помолом непогасившихся частиц, что увеличивает выход извести и улучшает ее качество.

На строительстве известь гасят в гасильных ящиках (творилах). В ящик загружают комовую известь не более чем на 1/3 его высоты (толщина слоя обычно около 100 мм), поскольку при гашении известь увеличивается в объеме в 2,5...3,5 раза. Быстрогасящуюся известь заливают сразу большим количеством воды, чтобы не допустить перегрева и кипения воды, медленногасящуюся — небольшими порциями, следя за тем, чтобы известь не охладилась. Из 1 кг извести в зависимости ох ее качества получается 2...2,5 л известкового теста. Этот показатель называют «выход теста».

Воздушная известь — единственное вяжущее, которое превращается в тонкий порошок не только размолом, но и путем гашения водой.

Колоссальная удельная поверхность частиц $Ca(OH)_2$ и их гидрофильность обусловливает большую водоудерживающую способность и пластичность известкового теста. После отстаивания известковое тесто содержит около 50% твердых частиц и 50% воды. Каждая частица окружена тонким слоем адсорбированной воды, играющей роль своеобразной смазки, что обеспечивает высокую пластичность известкового теста и смесей с использованием извести.

По окончании гашения жидкое известковое тесто через сетку сливают в известехранилище, где его выдерживают до тех пор, пока полностью не завершится процесс гашения (обычно не менее двух недель). Известковое тесто с размером непогасившихся зерен менее 0,6 мм можно применять сразу. Крупные непогасившиеся зерна опасны тем, что среди них могут быть пережженные зерна (пережог).

Содержание воды в известковом тесте не нормируется. Обычно в хорошо выдержанном тесте соотношение воды и извести около 1:1.

*5 Твердение.*Известковое тесто состоит из насыщенного водного раствора $Ca(OH)_2$ и мельчайших нерастворившихся частиц извести; По мере испарения из него воды образуется пересыщенный раствор $Ca(OH)_2$, из которого выпадают кристаллы, увеличивающие содержание твердой фазы. При этом происходит усадка твердеющей системы, которая в определенных условиях (например, при твердении известковой смеси на жестком основании — штукатурный слой) может вызвать растрескивание материала. Поэтому известь всегда применяют с заполнителями (например, известково-песчаные растворы) или в смеси с другими вяжущими для придания материалу пластичности.

Известковое тесто, защищенное от высыхания, неограниченно долго сохраняет пластичность, т. е. у такой извести «отсутствует» процесс схватывания. Затвердевшее известковое тесто при увлажнении вновь переходит в пластичное состояние (известь — неводостойкий материал).

Однако при длительном твердении (десятилетия) известь приобретает довольно высокую прочность и относительную водостойкость (например, в кладке старых зданий). Это объясняется тем, что на воздухе известь реагирует с углекислым газом, образуя нерастворимый в воде и довольно прочный карбонат кальция, т. е. как бы обратно переходит в известняк:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Процесс этот очень длительный, и полной карбонизации извести практически не происходит.

Существует мнение, что при длительном контакте извести с кварцевым песком в присутствии влаги между этими компонентами происходит взаимодействие с образованием контактного слоя из гидросиликатов. Это так же повышает прочность и водостойкость бетонов и кирпичной кладки на извести, имеющих возраст более 200...300 лет.

*6 Применение, транспортирование, хранение.*Воздушную известь применяют для приготовления кладочных и штукатурных растворов как самостоятельное вяжущее, так и в смеси с цементом; при производстве силикатного кирпича и силикатобетонных изделий; для получения смешанных вяжущих (известково-шлаковых, известково-зольных и др.) и для красок.

Негашеную известь, особенно порошкообразную, при транспортировании и хранении предохраняют от увлажнения. Порошкообразная известь - кипелка гасится даже влагой, содержащейся в воздухе. Максимальный срок хранения молотой извести в бумажных мешках 25 сут, в герметичной таре (металлические барабаны) — не ограничен.

Комовую известь транспортируют навалом в закрытых вагонах и автомашинах, порошкообразную — в бумажных мешках, а также в специальных автоцистернах. В таких же цистернах перевозят пушонку и известковое тесто.

Хранят комовую известь в сараях с деревянным полом, поднятым над землей на 30 см. Недопустимо попадание на известь воды, так как это может вызвать ее разогрев и пожар. На складах извести тушение пожара водой запрещается.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику производства извести.

2 Дайте характеристику видам воздушной извести.

3 Охарактеризуйте процесс гашения извести

4Охарактеризуйте процесс твердения извести

5 Дайте характеристику применению, транспортированию и хранению извести.

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

6 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

Лекция №9. Гидравлические известьсодержащие вяжущие

1 История получения водостойкого вяжущего на основе извести.

2 Смешанные вяжущие.

3 Строительная гидравлическая известь.

Строительная гидравлическая известь- продукт умеренного обжига при температуре 900... 1100° С мергелистых известняков (содержание глины 8..20 %).

Пемза -пористое вулканическое стекло, образовавшееся в результате выделения газов при быстром застывании кислых и средних лав.

Туф (через итал. tufo от лат. tūfus, tōfus) - легкая, сцементированная, пористая горная порода. Имея высокие декоративные свойства, представляет собой ценный отделочный строительный материал.

1 История получения водостойкого вяжущего на основе извести. Низкая водостойкость извести всегда побуждала людей искать пути ликвидации этого недостатка. Еще в Древнем Риме был найден способ получения водостойкого вяжущего на основе извести. Помогло римлянам в этом наличие вулкана Везувия. Они обнаружили, что при добавлении вулканического пепла к извести образующаяся смесь после твердения на воздухе в течение 7...14 дн. далее могла твердеть в воде (более того, именно влажные условия были обязательны для набора прочности!). Это было первое гидравлическое вяжущее. Добавки из вулканических пород (пепла, туфа и т. п.) впоследствии получили название гидравлические или пуццолановые (по названию местечка у подножия Везувия, где они добывались). Римские постройки (мосты, акведуки, бани-термы и т. п.) на таких смешанных вяжущих сохранились до сих пор.

В Древней Руси проблема придания извести водостойкости была решена несколько иным путем. Там в роли гидравлической добавки использовали молотый бой кирпича; такую смесь на Руси называли **цемянкой.**

Механизм твердения этих вяжущих заключается в образовании из смеси извести, активных кремнезема и глинозема (пепла, молотого кирпича и т. п.) и воды водонерастворимых гидросиликатов и гидроалюминатов:

$$nCa(OH)_2 + SiO_2 + mH_2O \rightarrow nCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$$

Другой путь получения водостойких вяжущих на основе извести также был найден очень давно. Он базировался на обжиге известняков, имеющих примесь глины от 6 до 20%. В этом случае в обожженном продукте помимо CaO появлялись низкоосновные силикаты и алюминаты (например, $2CaO \cdot SiO_2$), способные к твердению в воде. Естественно, механизм твердения этих вяжущих был расшифрован только в XXв. Все эти вяжущие в несколько измененном виде применяют до сих пор.

Современные известьсодержащие вяжущие гидравлического твердения — группа низкомарочных (малопрочных) так называемых местных вяжущих. В эту группу входят смешанные вяжущие (известково-пуццолановые и известково-шлаковые), а также гидравлическая известь.

*2 Смешанные вяжущие*получают совместным измельчением негашеной извести (10...30%), гидравлической добавки (85...70%) и гипса (до 5%). В качестве добавки используют горные породы, содержащие активный кремнезем: вулканический пепел, пемзу, туф, диатомит, трепел и др. Такие вяжущие называют известково-пуццолановыми. Если в качестве добавки взят доменный гранулированный шлак, такие вяжущие называют известково-шлаковыми.

Известьсодержащие гидравлические вяжущие на начальной стадии (около 7 дн) должны твердеть в сухих условиях, а затем во влажных. По пределу прочности при сжатии стандартных образцов через 28 суток твердения известьсодержащие вяжущие делятся на марки 50; 100; 150 и 200 (кг/см^2).

Известьсодержащие гидравлические вяжущие применяют для приготовления растворов для кладки подземных частей зданий и бетонов. Срок хранения таких вяжущих из-за наличия в них негашеной извести не должен превышать 30 суток, причем во время хранения их тщательно предохраняют от увлажнения.

3 Строительная гидравлическая известь— продукт умеренного обжига при температуре 900... 1100° С мергелистых известняков (содержание глины 8..20 %). В состав гидравлической извести входят свободные оксиды кальция и магния (50...65 %) и низкоосновные силикаты и алюминаты кальция, которые и придают извести гидравлические свойства.

Гидравлическая известь, смоченная водой, полностью гасится, образуя пластичное тесто. В отличие от воздушной она быстрее твердеет, приобретая со временем водостойкость. Однако первые 1...2 недели гидравлическая известь должна твердеть в воздушно-влажных условиях, и только после этого ее можно помещать в воду.

Предел прочности при сжатии затвердевшей гидравлической извести 2...5 МПа. Применяют ее для низкомарочных растворов и бетонов, используемых в том числе и во влажных условиях.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику способу получения водостойкого вяжущего на основе извести открытому в Древнем Риме.

2Охарактеризуйте смешанные вяжущие.

3 Охарактеризуйте строительную гидравлическую известь.

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Трескова, Н. В. Разработка многокомпонентных минеральных вяжущих веществ / Н. В. Трескова // Российский Химический Журнал. –2003. – Том XLVII. – №4. – С. 3-20.

Лекция №10. Производство, твердение и технические характеристики портландцемента.

1 Производство портландцемента
2 Твердение портландцемента.
3 Технические характеристики портландцемента

Портландцемент — гидравлическое вяжущее, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера и небольшого количества гипса.

Клинкер (в цементной промышленности) — промежуточный продукт при производстве цемента.

Гидравлическая известь обладает рядом недостатков. Главные из них: необходимость твердения на воздухе первые 7... 14 сут, низкие прочность, морозо- и воздухостойкость. Поэтому велись поиски более совершенного вяжущего вещества. Практически одновременно **(**1824— 1825) независимо друг от друга Егор Челиев в России и Джозеф Аспдин в Англии путем высокотемпературного обжига до спекания смеси известняков и глины получили вяжущее, обладающее большей водостойкостью и прочностью. Производство нового вяжущего, названного впоследствии портландцементом, совершенствовалось и быстро расширялось. Уже в началеXX в. портландцемент стал одним из основных строительных материалов.

1 Портландцемент — гидравлическое вяжущее, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера и небольшого количества гипса (1,5...3 %). Клинкер получают обжигом до спекания сырьевой смеси, обеспечивающей в портландцементе преобладание силикатов кальция. К клинкеру для замедления схватывания цемента добавляют гипс. Для улучшения некоторых свойств и снижения стоимости портландцемента допускается введение минеральных добавок.

Кроме портландцемента на основе портландцементного клинкера выпускают много других видов цементов.

*Производство.*Основные операции при получении портландцемента: приготовление сырьевой смеси, обжиг ее до получения цементного клинкера и помол клинкера совместно с добавками.

Соотношение компонентов сырьевой смеси выбирают с таким расчетом, чтобы полученный при обжиге клинкер имел следующий химический состав (%): CaO — 62...68, SiO_2 — 18..26, $A1_2O_3$ — 4...9, Fe_2O_3 — 2...6. В природе есть горная порода, обеспечивающая получение клинкера такого состава,— мергель, который представляет собой тесную смесь известняка с глиной. Но чаще используют известняк и глину (добываемые отдельно) в соотношении 3 : 1 (по массе). Кроме основных компонентов в сырьевую смесь вводят корректирующие добавки и промышленные отходы, обеспечивающие требуемый состав клинкера.

Тщательно подготовленную сырьевую смесь подают на обжиг во вращающуюся печь, которая представляет собой стальную трубу диаметром до 7 м и длиной до 185 м. Изнутри труба выложена огнеупорным кирпичом. Печь установлена под небольшим (3...4°) углом к горизонту и вращается (0,8... 1,3 мин$^{-1}$), благодаря чему сырьевая смесь перемещается в ней от верхнего конца к нижнему, куда подается топливо. Максимальная температура обжига 1450°С. При таких высоких температурах оксид кальция CaO, образовавшийся в результате разложения известняка, взаимодействует с кислотными оксидами SiO_2, $A1_2O_3$ и Fe_2O_3, образующимися при разложении глины.

Таблица 8.1. Минеральный состав портлацщементного клинкера

Минерал	Формула	Количество,
Трехкальциевый силикат (алит)	$3CaO• SiO_2 (C_3S)$	42...65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2CaO• SiO_2 (C_2S)$	12...35
Трехкальциевый алюминат	$3CaO• A1_2O_3 (C_3A)$	4...14
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4CaO•A1_2O_3•Fe_2O_3$ (C_4AF)	10...18

В скобках сокращенное обозначение клинкерных минералов.

Продукты взаимодействия, частично плавясь и спекаясь друг с другом, образуют так называемый портландцементный клинкер-плотные твердые куски серого цвета. В состав портландцементного клинкера входят четыре основных минерала (табл. 8.1) и небольшое количество стеклообразного вещества.

Как видно из таблицы, портландцементный клинкер в основном (на 60...80%) состоит из силикатов кальция, из-за чего портландцемент также называют силикатным цементом.

Для получения портландцемента клинкер размалывают в трубных или шаровых мельницах с гипсом и другими добавками. Свойства портландцемента зависят от его минерального состава и тонкости помола клинкера.

При взаимодействии с влагой воздуха активность портландцемента падает, поэтому его предохраняют от действия влаги. Портландцемент хранят в силосах (высоких цилиндрических емкостях из бетона или металла). На строительство его доставляют в специальных вагонах, автомобилях-цементовозах или упакованным в многослойные бумажные или полиэтиленовые мешки.

*2 Твердение.*При смешивании с водой частицы портландцементаначинают растворяться, причем одновременно может происходить гидролиз (разложение водой) и гидратация (присоединение воды) продуктов растворения с образованием гидратных соединений.

По этой схеме (гидролиз и гидратация) взаимодействуют с водой главные компоненты клинкера алит C_3S и белит C_2S:

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$$
$$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$$

Необходимо подчеркнуть особенности этих реакций:

•C_3S взаимодействует с водой намного активнее, чем C_2S;

•при взаимодействии силикатов кальция с водой выделяется

растворимый в воде компонент $Ca(OH)_2$ — воздушная известь, создающая щелочную реакцию в твердеющем цементе;

•C_3S выделяет $Ca(OH)_2$ в 3 раза больше, чем C_2S; общее количество $Ca(OH)_2$ достигает 15 % от массы цементного камня.

Алюминат кальция C_3A подвергается только гидратации, причем этот процесс идет очень быстро с образованием крупных кристаллов

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

Добавка гипса, вводимая при помоле клинкера, изменяет характер начального периода твердения C_3A и замедляет

схватывание цемента на несколько часов из-за образования эттрингита $3CaO \cdot A1_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (31 - 33)H_2O$.

Четырехкальциевый алюмоферрит C_4AF взаимодействует с водой медленнее, чем C_3A, образуя гидроалюминат и гидроферрит кальция.

Основной продукт твердения портландцемента — гидросиликаты кальция — практически нерастворимы в воде. Они выпадают из раствора сначала в виде геля (жесткого студня). Этот гель пронизывают, укрепляя его, кристаллы $Ca(OH)_2$. Гель гидросиликатов кальция со временем кристаллизуется. Остальные продукты взаимодействия клинкера с водой также участвуют в формировании структуры цементного камня и, естественно, влияют на его свойства.

Процесс гидратации зерен портландцемента из-за малой их растворимости растягивается на длительное время (месяцы и годы). Чтобы этот процесс мог протекать, необходимо постоянное присутствие воды в твердеющем материале. Однако нарастание прочности со временем замедляется. Поэтому качество цемента принято оценивать по прочности, набираемой им в первые 28 суток твердения.

*3 Технические характеристики портландцемента.*К основным характеристикам портландцемента относятся истинная и насыпная плотность, тонкость помола, сроки схватывания, равномерность изменения объема при твердении и прочность затвердевшего цементного камня.

Плотность портландцемента в зависимости от вида и количества добавок составляет 2900...3200 кг/м^3, насыпная плотность в рыхлом состоянии 1000... 1100 кг/м^3, в уплотненном — до 1700 кг/м^3.

Тонкость помола характеризуется количеством цемента, проходящим через сито с сеткой № 008 (размер отверстий 0,08 мм) и его удельной поверхностью. Согласно ГОСТу через сито с сеткой № 008 должно проходить не менее 95 % цемента, при этом удельная поверхность у обычного портландцемента должна быть в пределах 2900...3000 см^2/г и у быстротвердеющего портландцемента 3500...5000 см^2/г.

Сроки схватывания портландцемента, рассчитываемые от момента затворения, должны быть: начало — не ранее 45 мин; конец — не позднее 10 ч. Эти показатели определяют при

температуре 20°С. Если цемент затворяют горячей водой (более 40°С), может произойти очень быстрое схватывание.

Прочность портландцемента характеризуется его маркой. Марку портландцемента определяют по пределу прочности при сжатии и изгибе образцов-балочек 40х40х160 мм, изготовленных из цементно-песчаного раствора (состава 1 : 3) стандартной консистенции и твердевших 28 суток (первые сутки в формах на влажном воздухе и 27 сут. в воде при 20°С).

Промышленность выпускает портландцемент четырех марок: 400; 500; 550 и 600 (цифра соответствует округленной в сторону уменьшения средней прочности образцов при сжатии выраженной в кгс/см^2).

Тепловыделение при твердении. Твердение портландцемента сопровождается выделением большого количества теплоты. Так как эта теплота выделяется в течение длительного времени (дни, недели), заметного разогрева цементного бетона или раствора не происходит. Однако если объем бетона велик (например, при бетонировании плотин, массивных фундаментов), то потери теплоты в окружающее пространство будут незначительны по сравнению с общим количеством выделяющейся теплоты и возможен разогрев бетона до температуры 70...80° С, что приведет к его растрескиванию.

Равномерность изменения объема. При твердении цементное тесто уменьшается в объеме. Усадка на воздухе составляет около 0,5... 1 мм/м. При твердении в воде цемент немного набухает (до 0,5 мм/м). Однако изменение объема при твердении должно быть равномерным. Это свойство проверяют на лепешках из цементного теста, которые не должны растрескиваться после пропаривания в течение 3 ч (до пропаривания лепешки 24 ч твердеют на воздухе). Неравномерность изменения объема возникает из-за присутствия в цементе свободных CaO и MgO, находящихся в виде пережога.

Контрольные вопросы:

1Охарактеризуйте производство портландцемента.

2Охарактеризуйте процесс твердения портландцемента.

3 Охарактеризуйте технические характеристики портландцемента.

Список литературы:

1 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

Лекция №11. Разновидности портландцемента.

1 Быстротвердеющий портландцемент.
2 Пластифицированный портландцемент.
3 Гидрофобный портландцемент.
4 Сульфатостойкий портландцемент.
5 Белый портландцемент.

Каолин - глина белого цвета, она же белая глина, состоящая из минерала каолинита.

Сульфитно-спиртовая барда (ССБ, сульфитный щёлок)- отход лесохимических производств, образующийся при сульфитной варке древесной целлюлозы.

Для удовлетворения требований современного строительства к цементам промышленность на основе портландцементного клинкера выпускает различные виды портландцемента.

1 Быстротвердеющий портландцемент(БТЦ) отличается быстрым ростом прочности в первые дни твердения. Выпускают БТЦ двух марок: 400 и 500, которые в трехсуточном возрасте должны иметь предел прочности при сжатии соответственно не ниже 25 и 28 МПа.

В составе БТЦ преобладают активные минералы: трехкальциевый силикат C_3S — 50...55 % и трехкальциевый алюминат C_3A— 5... 10 %. Тонкость помола у БТЦ выше, чем у обычного портландцемента (удельная поверхность до 5000см^2/г), поэтому при хранении он, впитывая пары воды из воздуха, комкуется и быстро теряет активность. БТЦ применяют для бетонов сборных конструкций с повышенной отпускной прочностью и монолитных конструкций. Коррозионная стойкость у БТЦ пониженная.

*2 Пластифицированный портландцемент*получают, добавляя к клинкеру при помоле гидрофильные поверхностно-активные вещества (например, сульфитно-спиртовую барду ССБ) в количестве 0,15...0,25 %. Такой цемент повышает пластичность бетонных и растворных смесей по сравнению с обычным портландцементом при одинаковом расходе воды. Это позволяет уменьшить расход портландцемента, повысить прочность и морозостойкость бетонов и растворов.

*3 Гидрофобный портландцемент*получают, добавляя к клинкеру при помоле гидрофобные поверхностно-активные вещества ПАВ (0,05...0,5 % от массы цемента), образующие на зернах цемента водоотталкивающие пленки. В качестве таких добавок используют главным образом отходы переработки нефти (мылонафт, асидол).

Гидрофобный портландцемент благодаря наличию защитных пленок при хранении и транспортировании даже во влажных условиях не намокает, не комкуется и почти не теряет своей активности.

При перемешивании гидрофобного цемента с водой и заполнителями ПАВ сдирается с цементных зерен и переходит в состав бетона или раствора. Поэтому бетонные и растворные смеси на гидрофобном цементе отличаются повышенной пластичностью, а после затвердевания — повышенной морозостойкостью и водонепроницаемостью.

Применяется гидрофобный цемент в тех случаях, когда трудно обеспечить необходимые условия хранения обычного цемента.

*4 Сульфатостойкий портландцемент*изготовляют из клинкера с пониженным содержанием трехкальциевого силиката C_3S (не более 50 %) и трехкальциевого алюмината C_3A (не более

5%). При таком составе цемента уменьшается возможность образования в цементном камне гидросульфоалюмината кальция («цементной бациллы») и тем самым повышается стойкость бетона к сульфатной коррозии. Кроме того, сульфатостойкий цемент характеризуется пониженным тепловыделением при твердении. Сульфатостойкий цемент выпускают марок 300, 400, 500.

*5 Белый портландцемент*получают из белых каолиновых глин и чистых известняков или мела с минимальным содержанием окислов железа, марганца и хрома. В таком цементе практически нет алюмоферрита кальция C_4AF, имеющего серо-зеленый цвет. На основе белого цемента и щелочестойких пигментов (сурика, ультрамарина и др.) получают **цветные цементы.** Марки таких цементов 300, 400 и 500. Применяют белый и цветные цементы для отделочных работ.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику получению и применению быстротвердеющему портландцементу.

2Дайте характеристику получению и применению пластифицированному портландцементу.

3 Дайте характеристику получению и применению гидрофобному портландцементу.

4Дайте характеристику получению и применению сульфатостойкому портландцементу.

5 Охарактеризуйте получение и производство белого портландцемента.

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

Лекция №12. Портлавдцементы с минеральными добавками.

1 Шлакопортландцемент.

2 Пуццолановый портландцемент.

3 Цементы для строительных, растворов (кладочные цементы).

Опока-меловой известняк; известковый суглинок; белая сероватая глина, используется для обмазки щелей.

Доменный шлак — отход производства чугуна

Цементный клинкер — энергоемкий в производстве и дорогостоящий продукт. Поэтому во всех случаях, когда это допустимо, его заменяют более дешевыми природными продуктами или промышленными отходами. К таким смешанным цементам относятся шлакопортландцемент, пуццолоновый цемент и кладочные цементы.

*1 Шлакопортландцемент*получают путем совместного помола доменного гранулированного шлака (21...80 %), портландцементного клинкера (79...20 %) и гипса (не более 5 %).

Доменный шлак — отход производства чугуна (на 1 т чугуна приходится около 0,6 т шлака), поэтому шлакопортландцемент экономически выгоднее, чем портландцемент. Выпуск шлакопортландцемента в России составляет около 1/3 от общего выпуска цемента. Химический состав доменного гранулированного шлака близок к составу клинкера. К самостоятельному твердению шлак не способен, но в присутствии портландцемента и гипса он проявляет вяжущие свойства.

Шлакопортландцемент выпускают трех марок: 300, 400 и 500. По коррозионной стойкости и водостойкости он превосходит обычный портландцемент, но твердеет несколько медленнее и при этом выделяет меньше теплоты. Недостаток шлакопортландцемента — пониженная по сравнению с обычным портландцементом морозостойкость.

*2 Пуццолановый портландцемент*получают либо путем совместного помола портландцементного клинкера (79...60 %), активной минеральной добавки (21...40 %) и небольшого

количества гипса, либо тщательным смешиванием этих же компонентов, но предварительно каждый из них измельчают. К активным минеральным добавкам относятся: вулканические туфы, пеплы и пемзы, диатомит, трепел, опока, золы ТЭС и другие вещества. Активные добавки связывают выделяющийся при твердении цемента $Ca(OH)_2$ в нерастворимые гидросиликаты, благодаря чему повышаются водостойкость и коррозионная стойкость цементного камня. Пуццолановые цементы отличаются низким тепловыделением при твердении и пониженной скоростью твердения. Морозо-и воздухостойкость пуццолановых цементов ниже, чем портландцемента. Пуццолановый портландцемент выпускают марок: 300 и 400. Пуццолановый портландцемент применяют для гидротехнического строительства, а также для подземных и подводных сооружений.

Пуццолановый портландцемент и шлакопортландцемент, требуют увлажнения во время твердения.

3 Цементы для строительных, растворов (кладочные цементы)– это как бы разбавленный портландцемент. Содержание клинкера в таких цементах 20...30 %, а остальная часть цемента состоит из молотых активных и инертных (известняк, песок) добавок. Марка кладочных цементов 200. Такие цементы применяют для кладочных и штукатурных растворов и неармированных бетонов классов В12,5 и ниже. Использование кладочных цементов дает экономию цементного клинкера — наиболее дорогой части цементов.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристику доменному шлаку.

2 Дайте характеристику шлакопортландцементу.

3 Охарактеризуйте пуццолановый портландцемент.

4 Дайте характеристику цементам для строительных растворов.

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

Лекция №13. Глиноземистый цемент. Свойства и области применения.

1 Получение глиноземистого цемента.
2 Состав глиноземистого цемента.
3 Твердение глиноземистого цемента.
4 Свойства глиноземистого цемента.
5 Области применения глиноземистого цемента.

Бокситы — горная порода, состоящая из гидратов глинозема ($A1_2O_3 \cdot nH_2O$) и примесей (в основном Fe_2O_3, SiO_2, CaO и др.).

Глиноземистый цемент — быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, состоящее преимущественно из моноалюмината кальция (CaO·A12O3).

Глиноземистый цемент — быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, состоящее преимущественно из моноалюмината кальция ($CaO \cdot A1_2O_3$). Свое название этот цемент получил от технического названия оксида алюминия $A1_2O_3$ — «глинозем».

Промышленное производство глиноземистого цемента началось во Франции в 1912 г. под названием «цемент Фондю» (в Европе этот цемент до сих пор носит это название).

*1 Получение.*Сырьем для глиноземистого цемента служат бокситы и чистые известняки. Бокситы — горная порода, состоящая из гидратов глинозема ($A1_2O_3 \cdot nH_2O$) и примесей (в

основном Fe_2O_3, SiO_2, CaO и др.). Бокситы широко используются в различных отраслях промышленности: для получения алюминия, абразивов, огнеупоров, адсорбентов и т.п., а месторождений с высоким содержанием $A1_2O_3$ очень немного.

Производство глиноземистого цемента более энергоемко, чем производство портландцемента. Клинкер глиноземистого цемента получают либо плавлением в электрических или доменных печах (при 1500...1600° С), либо спеканием (при 1200...1300° С). Размол клинкера затруднен из-за его высокой твердости. В целом из-за того, что производство глиноземистого цемента очень энергоемко, а сырье (бокситы) — дефицитно, его стоимость в несколько раз выше, чем стоимость портландцемента.

*2 Состав.*Химический состав глиноземистого цемента, получаемого разными методами, находится в следующих пределах: CaO - 35...45 %; $A1_2O_3$ - 30...50 %; Fe_2O_3 - 0...15 %; SiO_2 - 5...15 %. В минеральном составе клинкера глиноземистых цементов преобладает однокальциевый алюминат $CaO \cdot A1_2O_3$ (CA), определяющий основные свойства этого вяжущего. Кроме того, в нем присутствуют алюминаты — CA_2, $C_{12}A_7$; двухкальциевый силикат C_2S, отличающийся, как известно, медленным твердением, и в качестве неизбежной балластной примеси — геленит - $2CaO \cdot A1_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

3 Твердение. Процесс твердения глиноземистого цемента и прочность образующегося цементного камня существенно зависят от температуры твердения. При нормальной температуре (до + 25° С) основной минерал цемента — Са взаимодействует с водой с образованием кристаллического гидроалюмината кальция и гидроксида алюминия в виде гелевидной массы:

$$2(CaO \cdot A1_2O_3) + 11H_2O = 2CaO \cdot A1_2O_3 \cdot 8H_2O + 2A1(OH)_3 + Q$$

Суммарное тепловыделение (Q) у глиноземистого цемента немного ниже, чем у портландцемента (около 300...400 кДж/кг), но протекает оно в очень короткие сроки (в первые сутки выделяется 70...80 % от общего количества теплоты). Поэтому возможен перегрев бетонов на глиноземистом цементе в случае больших объемов бетонирования.

4 Свойства. У глиноземистого цемента удивительное сочетание свойств.

Сроки схватывания почти такие же, как у портландцемента: начало — не ранее 30 мин, конец — не позднее 12 ч (реально 4...5 ч).

После окончания схватывания прочность нарастает очень быстро (лавинообразно). Уже через сутки глиноземистый цемент набирает до 90 % от марочной прочности, которая у него определяется в 3-суточном возрасте. Марки у глиноземистого цемента такие же, как у портландцемента: 400; 500 и 600

Усадка глиноземистого цемента при твердении на воздухе ниже, чем у портландцемента, в 3...5 раз. Пористость цементного камня также ниже (приблизительно в 1,5 раза). Это связано с тем, что при одинаковой с портландцементом водопотребности глиноземистый цемент при твердении химически связывает 30...45 % воды от массы цемента (портландцемент — около 20 %).

*5 Области применения.*Глиноземистый цемент целесообразно использовать при аварийных и срочных работах, при зимних работах и в тех случаях, когда от бетона требуется высокая водостойкость и водонепроницаемость. Кроме того, глиноземистый цемент является компонентом многих расширяющихся цементов.

Специальная область использования глиноземистых цементов — жаростойкие бетоны. Объясняется это тем, что, во-первых, в продуктах твердения этого цемента нет $Ca(OH)_2$, и, во-вторых, при температуре 700...800°С между продуктами твердения цемента и заполнителями бетона начинаются реакции в твердой фазе, по мере протекания которых прочность бетона не падает, а повышается, так как бетон превращается в керамический материал (опасность присутствия $Ca(OH)_2$ заключается в том, что при нагреве он переходит в CaO, который при любом контакте с водой гасится, разрушая при этом бетон).

Контрольные вопросы:

1Охарактеризуйте процесс получения глиноземистого цемента.

2 Дайте определение и характеристику химическому составу глиноземистого цемента.

3 Дайте характеристику процессу твердения глиноземистого твердения.

4 Охарактеризуйте свойства глиноземистого цемента.

5 Перечислите области применения глиноземистого цемента.

Список литературы:

1 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1988.

7 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

8 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов: учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск: УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

9 Трескова, Н. В. Разработка многокомпонентных минеральных вяжущих веществ / Н. В. Трескова // Российский Химический Журнал. –2003. – Том XLVII. – №4. – С. 3-20.

10 Сулименко, Л. М. Технология минеральных вяжущих и материаловна их основе : учебник для вузов / Л. М. Сулейменко. – 2-е изд., пере-раб. и доп. – М. : Высшая школа, 1983.

11 Технология производства строительных материалов: учебник длявузов / А. Г. Комар, Ю. М. Баженов, Л. М. Сулименко. – М. : Высшаяшкола, 1990.

Лекция №14. Расширяющиеся цементы.

1Безусадные цементы.
2 Напрягающие цементы.

Портландцемент и материалы на его основе при твердении на воздухе обнаруживают усадку. Так, тесто на портландцементе при В/Ц = 0,45 имеет усадку на воздухе около 2,5 мм/м, а раствор на том же цементе ~1 мм/м. Из-за этого при бетонировании протяженных конструкций, например, покрытий полов, на них появляются трещины. В то же время растрескивание бетона абсолютно недопустимо, например, для конструкций, работающих под давлением воды, таких, как трубы, резервуары и т. п. Для этих целей применяют специальные расширяющиеся и безусадочные цементы.

*Расширяющиеся цементы*даже при твердении на воздухе имеют небольшое увеличение в объеме при твердении. *Безусадочные цементы* это расширяющиеся цементы, у которых расширение только компенсирует усадку. Поэтому такие цементы как бы сами уплотняют себя, делая бетон водонепроницаемым. В случае, если расширяющиеся цементы используются в железобетонных конструкциях, эффект расширения вяжущего может вызывать натяжение арматуры и сжатие самого бетона, что дополнительно защитит бетон от образования трещин. Такие цементы называют *напрягающими.*

Для строительных целей в основном используют цементы, в которых расширение достигается с помощью образования эттрингита — гидросульфоалюмината кальция $3CaO \cdot A1_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (31 - 32)\ H_2O$. Образование эттрингита возможно при взаимодействии алюминатов и сульфатов кальция в водной среде. Как видно из формулы, в состав эттрингита входит большое количество воды. Именно это обстоятельство обеспечивает эффект расширения: исходные твердые продукты, взаимодействуя друг с другом и гидратируясь (т. е. присоединяя воду), увеличиваются в объеме в 2...2,5раза.

В твердеющем материале на расширяющемся цементе протекают два процесса — расширение, обусловленное процессом кристаллизации эттрингита с увеличением объема новообразований и ростом внутренних растягивающих

напряжений, и препятствующий расширению процесс — рост прочности самого цементного камня.

Если образование эттрингита будет протекать раньше, чем у цементного камня появится хотя бы небольшая прочность, то эттрингит будет сжимать податливую гелеобразную массу и заметного расширения не произойдет.

Если эттрингит будет образовываться в то время, когда цементный камень набрал достаточно высокую прочность, то напряжения, обусдовленные ростом кристаллов эттрингита в ограниченном объеме, могут вызвать падение прочности и даже разрушение цементного камня, как это имеет место при сульфатной коррозии.

Таким образом, главная задача при разработке составов расширяющихся и безусадочных вяжущих - правильный выбор не только **количества образующегося эттрингита, но и момента его образования**относительно процесса формирования структуры цементного камня. Для различных видов расширяющихся цементов период наиболее интенсивного и безопасного расширения цементного камня составляет от 12 ч до 3…7 суток в зависимости от свойств основного структурообразующего вяжущего.

При изготовлении железобетонной конструкции на напрягающем цементе энергия расширения вяжущего частично идет на создание растягивающих напряжений в арматуре. Реакция арматуры вызывает в бетоне сжимающие напряжения. Таким образом, получаются самонапряженные железобетонные конструкции высокой плотности и трещиностойкости. Такой метод самонапряжения используется при бетонировании емкостей для хранения газов и жидкостей, устройстве гидроизоляционных слоев. Например, при бетонировании чаши стадиона в Лужниках, которая одновременно является и крышей для помещений внизу, и полом, на котором находятся скамьи для зрителей, для обеспечения водонепроницаемости использовалась смесь на основе напрягающего цемента.

Перспективная область применения бетонов и растворов на расширяющихся и безусадочных вяжущих — бесшовные тонкослойные стяжки или лицевые покрытия полов большой площади. С помощью полимерных модификаторов таким смесям придают свойство самовыравнивания, а эффект безусадочности

гарантирует трещиностойкость. Быстрое твердение и защитные полимерные добавки обеспечивают необходимое количество воды для протекания полной гидратации без какого-либо специального ухода.

Контрольные вопросы:

1 Дайте характеристикурасширяющимся цементам.

2Охарактеризуйте бузусадочные цементы.

3 Охарактеризуйте напрягающие цементы.

4 Охарактеризуйте область применения бетонов и растворов на основе расширяющихся и безусадочных цементах.

Список литературы:

1 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

2 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

3 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

4 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

5 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

6 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

7 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

8 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

9 Петрова, Л. В. Химия вяжущих строительных материалов : учебноепособие / Л. В. Петрова, Е. С. Гиматова. – Ульяновск : УлГТУ, 1999; 2002. – 67 с.

Лекция №15. Коррозия вяжущих строительных материалов.

1 Механизм и кинетика коррозии строительных материалов.

2 Кислотная коррозия

3 Углекислотная коррозия.

4 Действие солей.

5 Магнезиальная коррозия.

6 Сульфатная коррозия.

7 Щелочная коррозия.

8 Термодинамика коррозии строительных материалов.

9 Защита строительных материалов.

10 Повышение коррозионной стойкости бетона.

11 Особенности коррозии стальной арматуры

12 Защита стальной арматуры

Бетон – искусственный камень, который получают в результате твердения рационально подобранной смеси.

Ингибиторные смазки – это густые, консистентные смазки типа солидола, конталина с добавками ингибиторов используют при перевозке и хранении арматуры.

Флюатирование — обработка поверхности бетона водными растворами кремнефтористоводородной кислоты.

При эксплуатации строительных железобетонных конструкций особое значение имеют процессы коррозии бетонов.

Бетон – искусственный камень, который получают в результате твердения рационально подобранной смеси. Эта смесь состоит из вяжущего вещества, воды и заполнителя (песка и щебня или гравия). Чаще всего для сборных, монолитных бетонных и железобетонныхконструкций используют тяжелый бетон. В качестве вяжущего вещества применяют различные цементы, например портландцемент, шлакопортландцемент.

Цементный камень состоит из соединений, которые образуются в процессе его твердения. Процесс гидратации протекает медленно, и полная гидратация цемента может не закончиться даже через несколько лет или десятилетий. Также в цементе имеются закрытые и открытые поры и капилляры,

заполненные водой или воздухом. В целом затвердевший цемент представляет собой микроскопически неоднородную гетерогенную систему.

Цементный камень как бетонных, так и других строительных сооружений не остается неизменным в окружающей среде. Он постепенно разрушается под действием факторов среды. Этот процесс происходит быстрее, чем процесс разрушения природных пород. Именно такой процесс разрушения называют коррозией строительных материалов.

1 Механизм и кинетика коррозии строительных материалов. Современная теория строительных материалов основывается на классификации видов коррозии бетона В.М. Москвина. В соответствии с этой теорией все физико-химические процессы делятся на три вида.

1. Коррозия первого вида или коррозия выщелачивания. Некоторые водные растворы солей и вода с малой жесткостью способны растворять цементный камень, не вступая с ним в химическое взаимодействие. Образующиеся растворенные компоненты цементного камня (например, $Ca(OH)_2$) выносятся во внешнюю среду, делая его пористым и менее прочным.

Как и в любом гетерогенном процессе, процесс коррозии протекает на поверхности раздела фаз или в непосредственной близости от нее. Скорость в этом случае определяется процессом диффузии агрессивных компонентов вглубь цементного камня (или диффузией гидроксида кальция к поверхностному слою).

В результате такого действия составы внутреннего и внешнего слоев различаются. Это приводит к возникновению процессов выравнивания состава всей фазы. При отсутствии дополнительных внешних факторов (например, перемешивание или сила давления воды), процесс протекает медленно, только на самой поверхности раздела равновесие может быть достигнуто довольно быстро.

Если бетонное сооружение находится в контакте с водой, то скорость коррозионных процессов будет определяться скоростью диффузии гидроксида кальция из глубины бетона к его наружнойповерхности, контактирующей с водой, составом и концентрацией действующей агрессивной среды, степенью напора воды.

Рассмотрим процесс коррозии портландцемента,

включающего в себя четыре основных клинкерных минерала: трехкальциевый силикат (алит), двухкальциевый силикат (белит), трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит.

При затворении цемента водой происходит его твердение и образуются новые гидратные соединения, практически нерастворимые в воде.

Процесс гидролиза в упрощенном виде можно записать так:

$$2(3CaO \cdot Al_2O_3) + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

Образующийся гидроксид кальция, контактирует с водой и начинает частично растворяться в первую очередь из поверхностного слоя.

Уменьшение гидроксида кальция приводит к гидролизу гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. На поверхности бетона при этом создается слой продуктов коррозии цементного камня. Если он сохраняются на месте, например на бетонных фундаментах, находящихся в грунте, или в резервуарах, работающих при постоянном заполнении водой, скорость коррозии со временем быстро падает, так как возрастает диффузное сопротивление слоя образовавшихся продуктов. При медленной фильтрации, когда скорость поступления воды мала, образуется пересыщенный раствор гидроксида кальция. Из этого раствора гидроксид кальция выпадает в осадок, заполняя поры бетона, тем самым упрочняя его.

Скорость коррозии замедляется еще и потому что продукты коррозии препятствуют дальнейшей диффузии гидроксида кальция из цементного камня.

При удалении продуктов коррозии с поверхности, например при большой скорости движения воды или при механическом действии насосов, скорость процесса может оставаться постоянной.

Наиболее опасны растворение и вынос гидроксида кальция для бетонных и железобетонных, в особенности тонкостенных, конструкций при напорном действии воды. При постоянной фильтрации воды $Ca(OH)_2$ из бетона будет выноситься в количестве, пропорциональном количеству профильтровавшейся воды (в расчете на единицу объема бетона) и средней концентрации гидроксида в этой воде. При удалении $Ca(OH)_2$ до

20% от общего первоначального содержания в портландцементе его прочность значительно снижается.

2. Коррозия второго вида. Процессы коррозионного разрушения связаны с химическим взаимодействием цементного камня и агрессивных компонентов. В результате происходит образование легко растворимых продуктов, выносимых из бетона во внешнюю среду, или аморфных веществ, не обладающих вяжущими свойствами и не способных препятствовать дальнейшему развитию коррозии.

Как правило, такие явления наблюдаются в кислых средах и протекают они гораздо интенсивнее, чем коррозия выщелачивания.

2 Кислотная коррозия связана с взаимодействием гидроксида кальция с кислотами (р.нейтрализация). Скорость процесса коррозии определяется, прежде всего, продуктами реакции. Если в результате образуются растворимые соли, то скорость возрастает.

Например: в результате взаимодействия с уксусной кислотой образуется растворимый ацетат кальция, который легко вымывается из бетона.

$$Ca(OH)_2 + 2\,CH_3COOH \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2H_2O.$$

Взаимодействие с азотной кислотой также сопровождается образованием растворимого нитрата кальция:

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Если образуются трудно растворимые соли, то они выпадают в порах цементного камня и создают препятствия для развития корро-ионного процесса.

$$H_2SiF_6 + 3Ca(OH)_2 = SiO_2 + 3CaF_2 + 4H_2O.$$

Образующиеся фторид кальция и оксид кремния – трудно растворимые соединения, способствующие замедлению коррозии.

3 Углекислотная коррозия. Вода, содержащая избыточное количество свободной углекислоты (агрессивная углекислота)

над равновесной концентрацией является агрессивной. Агрессивная углекислота, реагируя с карбонатом кальция и гидроксидом кальция бетона, превращает их в растворимые гидрокарбонаты, чем способствует быстрому разрушению бетонных сооружений.

Протекающие при разрушении бетона реакции можно выразить следующими уравнениями:

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$;
$Ca(OH)_2 + 2CO_2 = Ca(HCO_3)_2$.

Нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат кальция.

Действие органических веществ. Органические вещества природных вод в основном представлены гуминовыми, гумусовыми кислотами и их солями. Они образуются при разложении отмершихрастений или окислении углей и других продуктов органического происхождения. Это слабые электролиты, образующие малорастворимые соли кальция. Влияние таких природных вод на коррозионные процессы невелико. Так плотные бетоны гарантируют достаточную стойкость железобетонных сооружений, например, в болот-ных водах.

Такие органические соединения, как масла, содержащие кислоты жирного ряда (льняное, хлопковое, рыбий жир и т.п.), продукты, содержащие фенол могут увеличивать скорость коррозионных процессов.

4 Действие солей. Для данного вида коррозии наиболее характерны обменные реакции. Скорость коррозии зависит, как от состава этих солей, так и от продуктов их взаимодействия.

Например, в сточных водах может быть довольно высоким содержание аммонийных солей, имеющих кислую реакцию среды при гидролизе:

$NH_4NO_3 + H_2O \rightarrow NH_4\,OH + H\,NO_3$
$NH_4{+}{+} H_2O \rightarrow NH_4\,OH + H{+}$ $pH < 7$.

При взаимодействии гидроксида кальция с этими солями образуются растворимые соли, которые вымываются из бетона:

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O \rightarrow Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2\ NH_3\uparrow$$

Не всегда соли вступают в обменные реакции с компонентами цементного камня. Например, хлориды натрия, калия.

В присутствии хлорида калия (натрия), за счет его большой гигроскопичности, увеличивается растворимость гидроксида кальция, что приводит к ускорению коррозии.

5 Магнезиальная коррозия. Взаимодействие солей магния с компонентами цементного камня характеризуется тем, что в результате образуется практически нерастворимый гидроксид магния:

$$MgSO_4 + Ca\ (OH)_2 + 2\ H_2O \rightarrow Mg\ (OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Образующийся гидроксид магния представляет собой белую рыхлую массу, которая накапливается в порах, трещинах и дефектах бетона, тем самым, понижая его прочность. Аналогично протекают процессы и с другими растворимыми солями магния.

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg\ (OH)_2 \downarrow$$

Соединения дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и хлорид кальция $CaCl_2$ достаточно хорошо растворяются в воде, вымываются и уносятся фильтрующейся водой.

Действие газообразных веществ на процессы коррозии бетона зависят от природы и химической активности этих веществ. Такиегазы, как азот, кислород не являются агрессивными по отношению к бетону. Газы, которые при растворении в воде образуют кислоты, увеличивают скорость коррозии, т.к. происходит понижение уровня pH цементного камня, а образующиеся растворимые соединения постепенно вымываются.

При растворении оксида серы (IV) в воде образуется слабая двухосновная сернистая кислота:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3.,$$

которая вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция:

$H_2SO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca\ SO_3 + 2H_2O$.

Сульфит кальция малорастворимое соединение. Однако для сернистой кислоты и ее солей характерны реакции диспропорциони-рования, в результате образуются сульфаты. В этом случае начинается сульфатная коррозия (коррозия третьего вида).

Неоднозначно действие и углекислого газа. Его содержание в воздухе составляет около 0,03%. При растворении этого газа в воде образуется слабая двухосновная угольная кислота. Оксид углерода (IV) и угольная кислота образуют свободную углекислоту. При длительном действии этой формы углекислоты в поверхностном слое протекают следующий процесс:

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$.

Образующийся карбонат кальция практически нерастворим и за счет него происходит увеличение плотности поверхностного слоя. Этот процесс называется карбонизацией. Карбонизация может способствовать упрочнению бетона. Особенно это характерно для бетонов с малой плотностью. В плотных бетонах этот процесс малоэффективен.

В железобетонных конструкциях во влажном воздухе может усилиться коррозия арматуры. Это связано с тем, что бетон теряет свои защитные свойства, если карбонизация захватывает весь защитный слой и распространяется до арматуры.

3. Коррозия третьего вида. Этот вид коррозии связан с накоплением и действием новообразований в порах и капиллярах бетона. При заполнении таких пространств в толще бетона может возникать внутреннее напряжение, которое приводит к разрушению.

Такими новообразованиями могут быть вода, трудно растворимые вещества, выпадающие в осадок в результате химических реакций.

Чаще всего такие процессы происходят при взаимодействии с сульфатами.

6 Сульфатная коррозия. При взаимодействии растворенного

гипса с трехкальциевым гидроалюминатом образуется трудно растворимый, обладающий большой гигроскопичностью гидросульфоалю-минат кальция. Поглощая большое количество воды, он значительно увеличивается в объеме (~ в 2,5 раза).

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3CaSO_4 + n\,H_2O \rightarrow$$
$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31\,H_2O$$

Образующиеся кристаллы напоминают тонкие и длинные иглы. Сначала они уплотняют цементный камень, но затем, накапливаясь, приводят к его разрушению.

Гидросульфоалюминат кальция называют «цементной бациллой», так как вслед за разрушением бетона, происходит коррозия стальной арматуры и разрушение конструкции в целом.

7 Щелочная коррозия. В цементном клинкере всегда присутствуют щелочные металлы, а в качестве заполнителей могут присутствовать породы, содержащие аморфный кремнезем. В присутствии воды начинается процесс гидролиза, в результате которого образуются щелочные растворы NaOH, KOH. Уже при обычных температурах между кремнеземом и растворами щелочей происходят химические реакции, в результате которых образуются аморфные силикаты калия и натрия. В бетоне появляется сеть трещин, поверхность вспучивается и шелушится. Поэтому при использовании в заполнителе различных форм реакционноспособного кремнезема, необходимо применять цемент с содержанием щелочей не более 0,6% (в пересчете на $Na_2O + K_2O$).

Рассматривая процессы коррозии необходимо помнить о том, что снижение прочности бетона может происходить и при многократном попеременном замораживании и оттаивании в воде. Этот вид разрушения называется морозным разрушением. Он связан с гидравлическим давлением воды, отжимаемой из пор и капилляров, в которых образуется лед. В бетоне с хорошо сформированной структурой, где резервные поры распределены равномерно морозное разрушение практически не происходит.

8 Термодинамика коррозии строительных материалов. Для оценки самопроизвольности процесса необходимо знать энтальпии образования как исходных, так и образующихся веществ. Самопроизвольно будут протекать те процессы, которые

сопровождаются обра-зованием более стойких веществ (с более отрицательными значениями энтальпии образования) по сравнению с исходными.

Таким образом, долговечность строительных материалов зависит, как от их свойств, так и от агрессивности окружающей среды. Поэтому при оценке самопроизвольности коррозионного разрушения необходимо знать составные части бетона, химический состав окружающей среды. Для этого необходимо написать уравнения всех предполагаемых и протекающих реакций, в изучаемой термодинамической системе, рассчитать свободную энергию Гиббса и константы равновесия. В том случае, если константа равновесия очень мала, т.е. реакция не осуществляется до конца, то этим процессом можно пренебречь.

Введение поташа (K_2CO_3) в цементное тесто понижает температуру замерзания раствора и способствует карбонизации гидроокиси кальция, являясь переносчиком углекислого газа в цементном камне. Включение в строительные растворы или бетоны солей, которые не связываются в труднорастворимые соединения, возможно только после тщательного анализа возможных химических процессов.

9 Защита строительных материалов. Для защиты строительных материалов от коррозии используют различные пленочные материалы, химически стойкие замазки, лакокрасочные материалы.

Тип и состав защиты определяется функциональным назначением, условиями эксплуатации.

Материалы для противокоррозионной защиты подземных сооружений следует выбирать с учетом их химической стойкости в данной агрессивной среде и экономической целесообразностью. Так в среде растительных масел наиболее стойкими материалами являются фурановая мастика, эпоксидная мастика армированная стеклотканью, керамическая плитка, диабазовая плитка, в кислых средах – кислотостойкий силикатный раствор, битумная замазка.

Для противокоррозионной защиты стен, колонн, потолков и других несущих и ограждающих конструкций применяют в основном лакокрасочные материалы.

Для защиты арматуры и закладных деталей применяют комплексные меры защиты. Они включают выбор вяжущего для изготовления конструкции; выбор соответствующих классов

арматурных сталей; обеспечение необходимой толщины защитного слоя бетона и его плотности; введение в бетонную смесь ингибиторов коррозии стали.

10 Повышение коррозионной стойкости бетона. При выборе основных материалов для бетона необходимо учитывать будущие условия эксплуатации конструкций. Так кварцевый песок характеризуется высокой стойкостью при любых видах коррозионного воздействия, а карбонатные заполнители могут существенно снижать кислотостойкость бетонов.

С помощью химических добавок можно менять структурные характеристики цементного камня. Например, кремнийорганические жидкости улучшают структуру затвердевшего бетона, смесь натриевых солей нерастворимых в воде органических кислот способствует уменьшению трения между цементными зернами и одновременно повышает однородность бетонной смеси.

Защитным действием обладают нерастворимые соединения, образующиеся при обработке поверхности бетона или цементного камня в объеме газами. Например, в результате реакции между фторидом кремния (IV) и гидроксидом кальция образуется нераствори-мый устойчивый фторид кальция и кремнезем:

$$SiF_4 + 2Ca(OH)_2 = 2CaF_2 + 2H_2O + SiO_2.$$

Такая обработка называется ократированием.

При правильно подобранной рецептуре кислота не только не разрушает бетон, но создает на его поверхности устойчивый слой, который повышает стойкость бетона к действию агрессивных сред.

Соединения фтора используют для придания стойкости бетону, потому, что они образуют газообразные или растворимые соединения с кремнием, которые в щелочной среде цементного камня легко переходят в нерастворимые соединения, которые и повышают стойкость бетона.

Также для повышения коррозионной стойкости многих видов железобетонных конструкций используют пропитку их различными химически стойкими веществами (битумом, метилметакрилатом, стиролом), серой. Благодаря этому резко

возрастает непроницаемость, а, следовательно, и устойчивость к разрушению.

От коррозии выщелачивания цементный камень предохраняют карбонатные выделения, образующиеся на поверхности бетона в результате взаимодействия между гидроксидом кальция и углекислым газом воздуха:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Произведение растворимости для $CaCO_3$ при стандартных условиях составляет 4,8·10-9, а для $Ca(OH)_2$ 2,2·10-2, т.е растворимость карбоната кальция гораздо меньше растворимости гидроксида кальция.

Введение гидравлических добавок также повышает прочность цементного камня:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + (n\text{-}1)H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$$

Для защиты цементного камня от коррозии, которая протекает по второму типу используют различные минеральные добавки, которые связывают свободный гидроксид кальция в другие, труднорастворимые соединения.

11Особенности коррозии стальной арматуры. Железобетонные конструкции со временем теряют свои свойства. Прежде всего, это связано с процессами, происходящими при участии внешней среды. К таким процессам относятся карбонизация, выщелачивание, нарушение целостности бетонных и железобетонных конструкций.

Рассмотрим, какие процессы происходят при карбонизации. Бетон представляет собой капиллярно – пористое тело с активной и гидрофильной внутренней поверхностью. При соприкосновении с воздухом, происходит поглощение некоторых газов, например, углекислого газа. Этот газ проникает в поры и капилляры бетона, растворяется в поровой жидкости, вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция, образуя малорастворимый карбонат кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

При этом происходит понижение кислотности поровой жидкости, что в свою очередь приводит к потере пассивности арматуры.

Однако, при карбонизации процесс коррозии может и замедляться, т.к. образующийся малорастворимый карбонат кальция постепенно закрывает поры бетона.

В процессе выщелачивания кислотность поровой жидкости также понижается, что приводит к активизации процессов коррозии стали. Но понижение величины pH при этом связано с просачиванием воды через поры бетона. Гидроксид кальция постепенно вымывается. В кислых водах этот процесс идет с большей скоростью. Кроме того, воды могут содержать растворенные химически активные вещества, разрушающие бетон, например, сульфаты кальция, натрия, магния.

Появление трещин в бетоне также приводит к снижению защитных свойств. Трещины в бетоне могут появляться в процессе изготовления, в процессе эксплуатации. Они увеличивают проницаемость бетона, способствуя таким видам коррозии как язвенная, питтинговая.

В общем случае, влажный бетон можно рассматривать как проводник второго рода и для понимания сущности коррозионных процессов использовать представления об электрохимическом механизме коррозии металлов. Однако, при этом необходимо учитывать некоторые особенности бетона, которые нехарактерны для электролитов: электрохимическая гетерогенность на поверхности арматуры, различная плотность и влажность, состав электролита в пористом теле бетона зависит от вида и химического состава исходных компонентов и может изменяться с течением времени под действием окружающей среды, обменные процессы у поверхности арматуры идут в основном за счет диффузии жидкости и газов в порах и капиллярах.

Процессы диффузии являются лимитирующими и скорость коррозии стальной арматуры в бетоне будет определяться скоростью поступления кислорода к металлу, обеспечивающего катодную реакцию, созданием пассивной пленки на аноде, а также систематическим восстановлением этой пленки.

Коррозия стали в плотном бетоне протекает с анодным контролем. Анодный процесс, протекающий в порах пленки,

приводит к образованию малорастворимых оксидов или гидроксидов, которые закрывают поры, тем самым снижая скорость коррозии. Сама пленка является катодом, так как имеет более положительный потенциал.

Вещества, увеличивающие анодную поляризацию стали будут эффективно тормозить процесс коррозии. Эти вещества (нитрат натрия, дихромат калия) способствуют образованию и сохранению защитной пленки. Вещества, разрушающие защитные пленки, увеличивают скорость коррозионного процесса. Например, анионы галогенов, особенно анионы хлора. Хлориданион или молекулярный хлор могут выступать в качестве катодного деполяризатора.

В присутствии хлора деполяризация катода происходит в основном за счет реакции восстановления хлора, а не кислорода:

½ Cl2 + e- → Cl-, φ = 1,36В

В воде хлор гидролизуется с образованием хлороводородной и хлорноватистой кислот:

$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$

Хлорноватистая кислота является более сильным окислителем:

$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow ½\ Cl_2 + H_2O$; φ0 = +1,63 В;
$HClO + H^+ + 2\ e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$; φ0 = +1,49В.

Оксид серы (IV) также обладает способностью увеличивать скорость коррозии. Это связано с тем, что при взаимодействии оксида серы (IV) образуется слабая сернистая кислота, которая восстанавливается на катоде наряду с кислородом:

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
$H_2SO_3 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 3\ H_2O + S\downarrow$
Ф(pH=3) = + 0,285В,
$2H_2SO_3 + 2\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 3\ H_2O + S_2O_3^{2-}$
Ф(pH=3) = + 0,235 В.

При взаимодействии сернистого газа с железом образуется сульфид и гидроксид железа (II):

$$Fe + H_2O + SO_2 \rightarrow FeS\downarrow + 2\ Fe(OH)_2.$$

Железобетонные конструкции часто эксплуатируются в условиях периодического увлажнения электролитами. При этом увеличивается обмен среды у поверхности арматуры и проникновение деполяризаторов через защитный слой бетона.

В результате пассивность стали нарушается, и ускоряется развитие коррозионного процесса с увеличением частоты увлажнения.

С проникновением влаги уменьшается и омическое сопротивление бетона, что способствует более эффективному действию макрогальванических пар. ЭДС этих пар складывается из разностей потенциалов трех элементарных гальванопар:

1. Дифференциальной аэрации (участки с меньшим доступом кислорода выступают в роли анода), например, при карбонизации.

2. Дифференциальной щелочности. Причиной образования коррозионных пар является разность значения pH электролита между участками под нарушенным защитным слоем бетона и в зоне дефектов, например, трещин.

Потенциал стали зависит от pH раствора: в местах понижения щелочности потенциал становится меньше, т.е. в зоне дефекта образуется анод. Интенсивность коррозии в этом случае ограничивается скоростью катодных процессов.

3. Дифференциального растягивающего напряжения. Потенциал стали в электролите с ростом растягивающего напряжения уменьшается. Например, разность потенциалов, вызванная перепадом напряжения в стали в зоне трещины в бетоне достигает 0,05 – 0,1 В.

12 Защита стальной арматуры. В условиях обычного атмосферного воздействия арматура в бетоне практически не корродирует, если защитный слой бетона надней не менее 10 – 15 мм, а бетон хорошо уложен, не имеет глубоких трещин и полостей.

Стальная арматура в бетоне находится в пассивном состоянии, если pH поровой жидкости имеет щелочную реакцию

среды от11 до 13 единиц.

Для увеличения сроков эксплуатации железобетонных конструкций необходимо проводить мероприятия с целью защиты в двух направлениях. Это защита собственно стальной арматуры и мероприятия связанные с бетоном.

Для защиты стали применяют обмазки. Их наносят на арматуру до производства бетонных работ в виде равномерного плотного слоя.

Применяют обмазки на основе полистирола с заполнителем, на основе цемента и битума, цементно-казеиновые, цементно-латексные и т. д.

Кроме обмазок используют лакокрасочные покрытия, ингибиторные смазки, летучие ингибиторы.

Лакокрасочные покрытия могут выполнять не только барьерную функцию, но и пасивирующую.

Летучие ингибиторы – карбонат аммония, нитрит натрия, моноэтаноламин. Защищают арматуру от атмосферной коррозии. Также целесообразно применение таких ингибиторов для защиты предварительно напряженной арматуры в мостах.

Мероприятия, связанные с защитой бетоном, это, прежде всего технологические мероприятия. Необходимо обеспечить высокую плотность, однородность и непроницаемость бетона. Для этого в бетон, например, вводят кольматирующие добавки (глины, органические коллоиды, алюминат натрия, соли железа). При гидролизе этих соединений образуются коллоиды, которые набухают и закупоривают поры. Введение небольших количеств полимеризующихся органических веществ, которые затрудняют проникновение влаги и кислорода воздуха к поверхности арматуры.

Таким образом, высокая плотность и непроницаемость бетона в значительной мере гарантируют защиту арматуры от бетона.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте механизм и кинетику коррозии строительных материалов

2 Дайте характеристику кислотной коррозии.

3 Дайте характеристику углекислотной коррозии.

4 Охарактеризуйте способы повышения корозиоустойчивости бетонов.

5 Какие процессы происходят при карбонизации

6Дайте определение дифференциальной аэрации.

7 Дайте определение дифференциальной щелочности..

8Дайте определение дифференциальному растягивающему моменту.

9 Дайте характеристикузащите стальной арматуре находящейся в железобетонных конструкциях.

Список литературы:

1 Семенова И.В. и др. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.

2 Андреев И.Н. Введение в коррозиологию: учебн. пос. - Казань: изд-во Казанского государственного технологического ун-та, 2004. - 140 с.

3 Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия - М.: Высш. шк., 1990. – 487 с.

4 Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. - Изд. 2-е, испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 319 с. : ил.

5 Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб.пособие. - 6-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1991. - 527 с.

6 Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. - М.: Высш. шк., 1989. - 384 с.

7 Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. Учеб.пособие. – Пенза: изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. - 211 с.

8 Ратинов В.Б. Химия в строительстве. - Изд. 2-е, доп. и перераб. - М.: Стройиздат, 1977. - 220 с.

9 Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия 5-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2003. - 527 с.

10 Хохлов А.Р. Лекции по физической химии полимеров. - М.: Мир, 2000. - 192 с.

11 Лугинина И.Я. Химия и химическая технология неорганических вяжущих веществ. В 2ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2004. – Ч.1. – 240с., Ч.2. – 199с.

12 Шмитько Е.И. и др. Химия цемента и вяжущих веществ: Учебник. – СПб: Проспект науки, 2006. – 206с.

13 Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. – 444с.

14 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368с.

15 Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. – Братск ГОУ ВПО «БрГУ», 2007.- 224 с.

16 Мчедлов – Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988.

17 Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. – М. : Высшая школа, 1990. – 495 с.

18 Общий курс строительных материалов : учебное пособие для строит.спец. Вузов / И. А. Рыбьев, Т. И. Арефьева, Н. С. Баскаков, Е. П. Казенова, Б. Д. Коровников. – М. : Высшая школа, 1987. – 584 с.

Александр Сергеевич Колесников

Мурат Жарылкасынович Айтуреев

Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие

Сборник лекций

Редактор Колесников А.С .

Подписано в печать «__».____.2016г.
Формат бумаги $X^{x}Y$ 1/16
Бумага типографская. Печать офсетная. Объем 5,75 п.л.
Тираж….. экз. Заказ №3……*

© Издание Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова

Издательский центр ЮКГУ им. М.Ауезова, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5