МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.АУЭЗОВА

Кафедра «Технология цемента, керамики и стекла»

КОЛЕСНИКОВ А.С., АЙТУРЕЕВ М.Ж.,

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к практическим занятиям по дисциплине
“ Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие ”
для магистрантов специальности 6М075300 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов обучающихся, по Государственной программе индустриально-инновационного развития -2 Республики Казахстан
(ГПИИР-2)

Шымкент – 2016г.

УДК 541 (075)

Составители: Колесников А.С., Айтуреев М.Ж. Методические указания к практическим (семинарским) занятиям по дисциплине «Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие». - Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2016, 68с.

Методические указания составлены в соответствии с требованиями учебного плана и учебной программой дисциплины «Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие» и включают все необходимые сведения по выполнению тем практических (семинарских) занятий.

Предлагаемые методические указания отражают связь теоретической части с ее прикладной частью в области химии строительных материалов и неорганических вяжущих и охватывают наиболее важные и трудоемкие разделы дисциплины.

В данных методических указаниях определены требования к разделам практических (семинарских) занятий, приводятся конкретные методические рекомендации и все необходимые расчетные формулы, а также литература. По каждой теме практических (семинарских) занятий приведены контрольные вопросы.

Методические указания к практическим (семинарским) занятиям по дисциплине «Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие» разработаны для магистрантов специальности 6М075300 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Рецензент: Альжанова А.Ж. – к.т.н., доцент зав. кафедрой «Технология цемента, керамики и стекла» ЮКГУ им. М. Ауэзова

Рассмотрено и рекомендовано к печати заседанием кафедры «Технология цемента, керамики и стекла» (протокол № __, от «__» ____ 2016г.) и комитетом по инновационным технологиям обучения и методической обеспеченности высшей школы «Химическая инженерия и биотехнология» (протокол №__ от « » ___2016г.)

Рекомендовано к изданию Методическим советом ЮКГУ им. М.Ауэзова, протокол №__, от «___» _____2016г.

© Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, 2016г.

Ответственный за выпуск Колесников А.С.

Содержание

Введение……. 4
Практическое занятие № 1. Основные сведения о вяжущих веществах…… 5
Практическое занятие № 2. Физико-химические свойства вяжущих веществ……... 10
Практическое занятие №3 Магнезиальные вяжущие и растворимое стекло..... 20
Практическое занятие №4. Цементные материалы…… 25
Практическое занятие №5. Известковые и гипсовые вяжущие вещества. ……... 34
Практическое занятие №6. Коррозия вяжущих строительных материалов…… 43
Практическое занятие №7. Методы защиты от коррозии строительных материалов……. 57

Введение

Методические указания к практическим занятиям по дисциплине «Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие» разработаны для магистрантов специальности 6М075300 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Количество заданий определяется преподавателем в зависимости от количества часов, выделенных на самостоятельную работу студентов.

Подготовка магистрантов в системе образования предусматривает самостоятельное изучение дисциплин. Работы выполняются с целью закрепление знаний, полученных при изучении настоящей дисциплины и приобретения навыков работы с технической литературой при расчете различных нормативов для неорганических вяжущих

Практическое занятие № 1. Основные сведения о вяжущих веществах.

Цель занятия: дать понятия о вяжущих веществах, их классификации и сырьевых материалах

Форма проведения занятия: семинар обсуждение с использованием основных понятий о вяжущих веществах, их классификации и сырьевых материалов

План проведения занятия:

1 Знакомство с магистрантами;

2 Ознакомление с типовой программой курса, его объемом, видами занятий и СРМ;

3 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия;

4 Выдача задания;

5 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Понятие о вяжущих веществах. Вяжущими строительными веществами называют порошкообразные материалы, способные при смешивании с водой образовывать пластичную удобообрабатываемую массу, со временем затвердевающую в прочное, камневидное тело.

Строительные вяжущие вещества в зависимости от происхождения делятся на две группы:

1. Неорганические (минеральные) вяжущие вещества;

2. Органические вяжущие вещества, в основном продукты перегонки нефти и каменного угля (битумы, дегти).

В дальнейшем рассмотрены неорганические вяжущие вещества. На основе вяжущих веществ создают искусственные материалы, при меняемые в строительстве. В строительстве применяют различные смеси, которые в зависимости от состава называют:

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.

Классификация вяжущих веществ. Минеральные вяжущие вещества классифицируются в зависимости от состава, условий твердения, основных свойств, области применения.

Наиболее обширную группу составляют гидравлические вяжущие вещества, которые после смешивания (затворения) с водой начинают твердеть на воздухе и продолжают набирать прочность под водой. Благодаря этой способности гидравлические вяжущие вещества применяют как в наземных, так и в подземных гидротехнических сооружениях, подверженных действию воды.

К гидравлическим вяжущим веществам относят следующие:

1. Известковые: слабогидравлические, сильногидравлические;

2. Роман-цемент;

3. Портландцемент и его разновидности (портландцемент быстротвердеющий, БТЦ, пластифицированный, гидрофобный, сульфатостойкий, с умеренной экзотермией, декоративный и др.);

4. Пуццолановые цементы (пуццолановый портландцемент, известково- пуццолановые цементы);

5. Шлаковые цементы (шлакопортландцемент, известково-шлаковые цементы);

6. Глиноземистый цемент;

7. Специальные цементы (расширяющиеся и безусадные, жароупорные, кислотостойкие цементы и др.).

Воздушные вяжущие материалы после смешивания с водой переходят в камневидное состояние, твердеют, повышая свою прочность только на воздухе. К воздушным вяжущим материалам относят:

1. Известковые (негашеная молотая, гашеная (гидратная) известь, известковое тесто);

2. Гипсовые (низкообжиговые: строительный, формовочный, высокопрочный гипс; высокообжиговые: ангидритовое вяжущее, эстрих-гипс);

3. Магнезиальные (каустический магнезит, каустический доломит);

4. Растворимое стекло.

Сырье для производства вяжущих материалов. Исходным материалом для производства вяжущих веществ являются различные горные породы и вторичное сырье. Из природных материалов используют: гипсовые – гипсовый камень, богатый двуводным сернокислым кальцием CaS04•2H20, или ангидрит, состоящий в основном из безводного сульфата кальция CaSO4; карбонатные – известняк, мел CaCO3, магнезит MgCO3, доломит MgCO3•CaCO3; глинистые – глины и мергели с небольшим количеством CaCOз и MgCO3 . Сюда же относят боксит с содержанием до 70% и более оксида алюминия; кремнеземистые – кварцевый песок, диатомит, трепел и др., состоящие в основном из оксида кремния.

Сырье для производства вяжущих веществ измельчается в мельницах. Интенсификация помола осуществляется физико-химическими методами, в частности введением ПАВ (поверхностно-активных веществ), которые препятствуют слипанию частиц размалываемого материала и налипанию их на стенки мельниц.

Экономически целесообразно применение вторичного сырья. Вторичное сырье представляет собой побочные продукты некоторых отраслей промышленности (металлургической, энергетической, химической и др.). К ним относят шлак, золу, активные кремнеземы и т. п. По составу они близки к вяжущим веществам и, по сравнению с природными, обладают большей химической активностью. Их химическая активность обусловлена термической обработкой, в результате которой промышленные отходы переходят в стеклообразное (аморфное) состояние и приобретают избыточную энергию.

Краткие сведения о развитии производства. минеральных вяжущих веществ.

Необожженная глина – первое вяжущее вещество, которым пользовался человек. Сооружения из искусственных вяжущих веществ – гипса и извести, полученных путем обжига горных пород, существовали за 2000-3000 лет до н. э.

В России вяжущие вещества применялись в глубокой древности. Так, в Киеве использовали известь еще в 990 году. В конце XVIII – начале XIX вв. интенсивно систематизируется опыт производства и применения вяжущих веществ.

В трудах академика В. М. Севергина, опубликованных в 1807 г., описаны некоторые свойства вяжущих веществ. Работа Шарлевиля, опубликованная в 1822 г., посвящена результатам специальных

опытов, проведенных группой русских ученых. В книге Е. Челиева, изданной в 1820 г., рассмотрен способ производства вяжущего вещества из смеси извести с глиной. К первой мировой войне в России существовало 60 цементных заводов с ежегодной производительностью 1.6 млн т. цемента. Сооружались многочисленные известковые и гипсовые предприятия. В XIX и начале XX вв. русские ученые во главе с Д. И. Менделеевым продолжили изучение свойств вяжущих веществ. А. Р. Шуляченко (1841-1903) изучил процессы твердения вяжущих веществ и основал журнал «Цемент, его производство и применение» в 1901 г..

Н. Н. Лямин (1870-1912) провел физико-химическое исследование в области твердения и разрушения цемента морской водой.

Ученые А. А. Байков, С. И. Дружинин, В. А. Кинд, В. Н. Юнг и др. внесли большой вклад в науку и практику производства вяжущих веществ.

А. А. Байков разработал теорию твердения вяжущих веществ и исследовал причину разрушения цемента. С. А. Дружинин (1872-1935) исследовал влияние добавок на стойкость цемента.

В. А. Кинд предложил методику расчета минералогического состава портландцемента. В. Н. Юнг совместно с сотрудниками разработал технологию изготовления ряда цементов.

В. Ф. Журавлев установил периодичность вяжущих свойств силикатов, алюминатов, ферритов и других соединений металлов II группы системы Д. И. Менделеева в зависимости от их положения в четных и нечетных рядах. Общеизвестны труды П. П. Будникова по гипсовым вяжущим веществам.

В настоящее время ученые продолжают изыскания в области вяжущих веществ, которые способствуют развитию цементной промышленности. Материалом будущего являются комбинированные конструкции, обладающие достоинствами своих компонентов и лишенные их недостатков. Непосредственно на стройплощадках будут решаться вопросы об изготовлении, например, полимерноцементных композиций, омоноличевании бетона.

Контрольные вопросы:

1 Какие вещества называют вяжущими?

2 Как называют строительные растворы в зависимости от состава?

3 Как классифицируют вяжущие вещества в зависимости от условий твердения?

4 Какие строительные материалы относят к воздушным вяжущим? Приведите примеры.

5 Какие строительные материалы относят к гидравлическим вяжущим? Приведите примеры.

6 Какие виды сырья используют для получения вяжущих строительных материалов?

7 Какими преимуществами обладают отходы промышленности по сравнению с природным сырьем?

8 Какие ИСК используются в настоящее время?

Список рекомендуемой 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 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.

Практическое занятие № 2. Физико-химические свойства вяжущих веществ.

Цель занятия: дать понятия об физико-химических свойствах вяжущих веществ.

Форма проведения занятия: семинар-обсуждение.

План проведения занятия:

1 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия
2 Выбор «научных пар» и подвопросов.
3 Проведение обсуждения.
4 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Основными физико-химическими свойствами вяжущих веществ являются: дисперсность, пластичность, способность к твердению.

Дисперсность. Для производства строительных материалов необходимо, чтобы используемые вяжущие вещества обладали высокой гидравлической активностью, т. е. активно взаимодействовали с водой. Гидравлическая активность возрастает в соответствии с законом действия масс применительно к гетерогенным системам, с увеличением степени дисперсности вяжущих веществ, размер частиц которых колеблется от 1 до 40 мк. Один из основоположников химии вяжущих веществ – В. К. Дементьев в начале 20 века экспериментально подтвердил, что с увеличением степени дисперсности повышается прочность строительных материалов. По его данным, прочность на сжатие образцов из тонкомолотого цемента достигла через три года 420 кг/см2, а из грубомолотого – лишь 175 кг/см2. Современные исследования показали, что достаточно увеличить удельную поверхность вяжущих веществ на 500-1000 см /г, как прочность бетона в суточном возрасте повышается в два раза, но при этом увеличиваются усадки, развивающие трещины в панелях.

Пластичность. Пластичность это способность деформироваться под влиянием внешнего механического действия, без нарушения сплошности, и сохранять приданную форму при отсутствии внешнего воздействия.

Пластичность вяжущего теста, образованного при смешивании с водой вяжущих веществ, обусловлена особыми свойствами поверхностных слоев воды. Свойства воды, непосредственно прилегающей к частицам вяжущего вещества, аналогичны ее свойствам в кристаллическом состоянии. Вода в связанном состоянии, обладая толщиной слоя в несколько долей микрона, выдерживает давление в несколько граммов на 1 см2. Полутвердые водные оболочки являются одновременно и связывающим веществом, и смазкой. Благодаря этому возможно скольжение твёрдых веществ и их деформация. Для получения пластичных и хорошо формируемых смесей следует вводить больше воды, чем это требуется для затворения вяжущего материала. Однако несвязанная вода, испаряясь, образует воздушные поры, которые снижают прочность и долговечность материала. С помощью ПАВ, изменения формы и размера кристаллов, их удельной поверхности и др. можно снизить количество требуемой воды, уменьшить расход вяжущих веществ и одновременно сохранить достаточную пластичность.

Способность к твердению. Процесс твердения вяжущих веществ это одна из сложных проблем. В результате физико-химических процессов пластичное вяжущее тесто превращается в твердое камневидное тело. В процессе твердения различают два этапа: схватывание (потеря пластичности теста) и собственно твердение (набор прочности). Укладка и уплотнение бетонных смесей производится в тот момент, когда смесь еще не потеряла пластичности, поэтому следует учесть сроки начала и конца схватывания. Продолжительность схватывания характеризует структурообразование вяжущего теста. Постепенно материал твердеет и прочность его нарастает. Различают три вида твердения: гидратационное, карбонатное, гидросиликатное.

Рассмотрим механизм гидратационного твердения, происходящего при взаимодействии вяжущего вещества с водой. Так, одна из первых, кристаллизационная теория Ле-Шателье (1882 г.) объясняет твердение как результат образования насыщенного раствора и выделения из него кристаллических продуктов гидратации.

Согласно коллоидной теории Михаэлиса (1892 г.), молекулы воды постепенно проникают в кристаллическую решетку минералов исходного вяжущего вещества. При этом образовавшиеся гели затвердевают, так как обезвоживаются в результате связывания воды.

А. А. Байков (1923 г.) рассматривал процесс твердения по стадиям: насыщение (подготовительная), коллоидация и кристаллизация.

В стадии насыщения частицы вяжущего вещества, растворяясь на границе фаз вода/твердое тело, образуют насыщенный раствор и гидратируются. В стадии коллоидации гидратные новообразования, менее растворимые в воде, чем исходные соединения, образуют пересыщенный раствор. Из пересыщенного раствора, который можно считать пересыщенным гелем, медленно выделяется кристаллический сросток. Одновременно гель обезвоживается и освободившаяся вода гидратирует частицы исходного вяжущего.

В стадии кристаллизации происходит окончательное твердение и образование твердого камневидного тела. Все три стадии не следуют одна за другой, но накладываются одна на другую. Карбонатное твердение, характерное для воздушной гидратной извести, и гидросиликатное, которое происходит при автоклавной обработке известково-песчаных смесей, рассмотрены ниже.

В настоящее время с появлением новых методов исследования, таких как рентгенография, электронная микроскопия и др. – процесс твердения представляется более сложным. Однако до сих пор единой теории твердения не существует. Наиболее значительными являются работы П. А. Ребиндера и его сотрудников, посвященные физико - химическим основам структурообразования.

С термодинамической точки зрения вяжущие вещества обладают избытком свободной энергии и в воде самопроизвольно переходят в гидратные новообразования с меньшим запасом энергии. Термодинамика учитывает начальное и конечное состояние системы независимо от пути реакции.

Кинетика твердения. Кинетика изменения концентрации вещества (в виде ионов) в воде при затвердевании вяжущих представляет большой теоретический и практический интерес, так как позволяет установить, какая стадия и в какой момент времени определяет процесс твердения. Ускоряя эту стадию, можно ускорить процесс твердения.

При гидратационном твердении вяжущего вещества последовательно происходит растворение исходной фазы и кристаллизация из перенесенных растворов конечной фазы по следующей схеме:

$$А \rightarrow Б \rightarrow В,$$

где А – исходное вещество; Б – ионы вещества, растворяющегося в воде; В – гидратные новообразования. Кинетические кривые изменения концентрации исков при затворении вяжущего вещества носят типичный характер независимо от рода вяжущего и представлены на рис. 2.1.

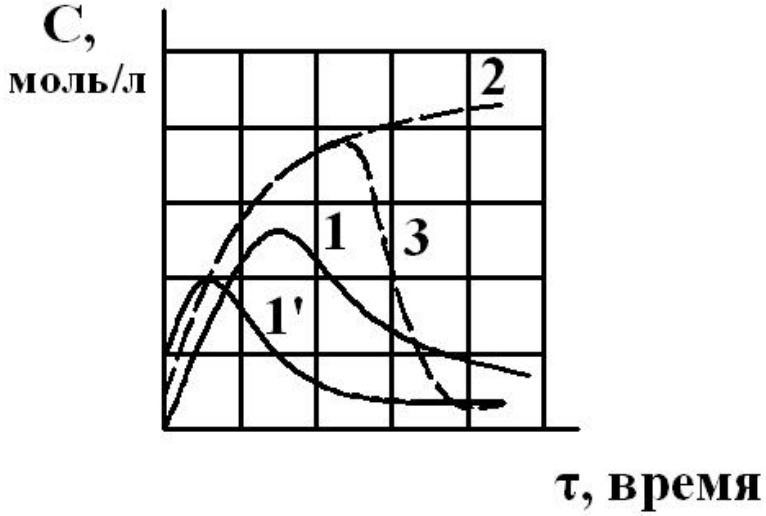


Рис. 2.1. Характер кинетических кривых изменения концентрации при гидратации мономинерального вяжущего вещества (1 и 1'), его растворения без кристаллизации новообразований (2), кристаллизации без восполнения раствора (3)

Максимум кривой 1' сдвигается при повышении температуры влево, при понижении – вправо. При отсутствии кристаллизации процесс выражает кривая 2. При связывании ионов и выкристаллизации их кинетика изображается кривой 3. Максимум на кривой 2 свидетельствует, что растворение вяжущего обеспечивает поступление в жидкую фазу большего количества вещества, чем то, которое необходимо для образования новой фазы.

Правее максимума на кривой 3, растворяющееся вяжущее не в состоянии полностью восполнить количество вещества, ушедшего на кристаллизацию.

В точке максимума 3 наблюдается равенство между суммарным поступлением вещества в жидкую фазу вследствие растворения вяжущего, и его уводом при кристаллизации.

Баланс (в пересчете на безводные вещества) между количеством растворившегося вяжущего и количеством вещества, находящимся в растворе и выпавшим из него в виде новообразований, выражается формулой:

$$\Delta m_1 + \Delta m_2 + c_\tau = const,$$

где c_τ , – концентрация вяжущего вещества в момент времени τ, $\Delta m_i = m_1 - m_{1.0}$; $\Delta m_2 = \Delta m_2 - m_{2.0}$; m_1 и m_2 – соответственно масса вяжущего и новой фазы гидрата в момент времени τ ; $m_{1.0}$, $m_{2.0}$ – то же в начале опыта. Содержание исходного и конечного продуктов, а также концентрация растворенного вещества изменяется в соответствии с рис. 2.2.

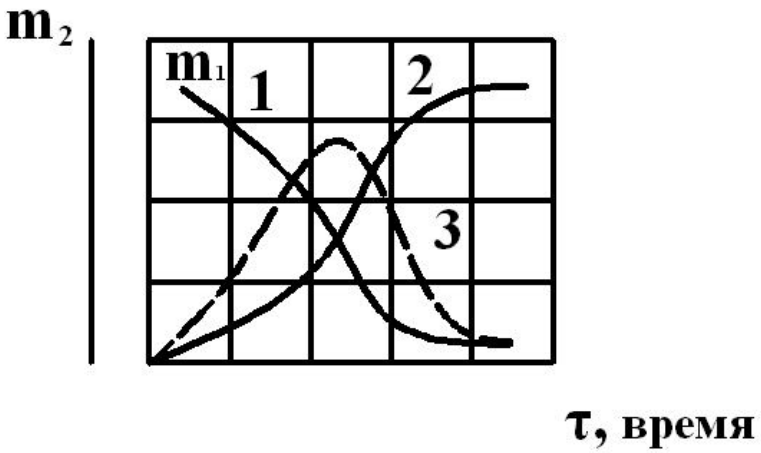


Рис. 2.2. Типичные кинетические кривые убыли исходного вещества (1), образования нового соединения (2) и изменение концентрации вещества в растворе (3) ля последовательно протекающей реакции гидратации вяжущего.

Растворимость вяжущих. Процесс гидратационного твердения состоит из двух стадий: растворения исходных веществ и выделения соединений в форме гидратов. Процесс ускоряется, как и при растворении твердых веществ, с увеличением дисперсности материала, т. е. тонкости помола вяжущих, и с ростом температуры.

Многие вяжущие вещества малорастворимы и диссоциируют в растворе на ионы: Ca^{2+}, Al^{3+}, SiO_3^{2-}, SO_4^{2-}, AlO_2 - и т. д., которые в в воде гидратируются или одновременно с гидратацией гидролизуются (ионы Al^{3+}, SiO_3^{2-}, $A1O_2^-$).

Под растворимостью вяжущего вещества понимают максимально возможную концентрацию вещества в растворе, соответствующую равновесию с метастабильной твердой фазой при определенных условиях.

Экспериментально найденные величины растворимости некоторых вяжущих веществ и продуктов их гидратации представлены в таблице 1.

Таблица 1- Растворимость вяжущих и продуктов их гидратации

Вещество	Температура,°С	Растворимость,моль/л
Гипс $CaS0_4 \cdot 2H_20$	20 40	0.0153 0.0154
Полугидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	20 40 60	0.06 0.05 0.04
Трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_20_3$	20 40 60	0.0071 0.0076 0.0078
Трехкальциевый силикат $3CaO\ Si0_2$	10 20	0.0015 0.0015
Двухкальциевый силикат $2CaO\ Si0_2$	20 40	0.0011 0.0012
Гиллебрандит $2CaO \cdot Si0_2 \cdot aq$	20	0.0001
Ксонотлит $CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$	25	0.0002
Тоберморит $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot aq$	25	0.0002

По данным таблицы растворимость вяжущих превышает растворимость термодинамически устойчивых при данных условиях новообразований, поэтому процесс растворения идет самопроизвольно, увеличиваясь с ростом температуры, при этом свободная энергия системы уменьшается.

У некоторых вяжущих, например $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, растворимость пони жается с повышением температуры, что следует учитывать при анализе процессов их гидратационного твердения. Растворенные вяжущие вещества кристаллизуются, превращаясь в гидратные новообразования с высокой степенью дисперсности.

Характер связи в новообразованиях. В процессе твердения вяжущего вещества образуются новые структуры, которые П. А. Ребиндер подразделяет следующим образом:

1) Коагуляционные структуры. Они возникают за счет сил межмолекулярного взаимодействия и обладают свойством

тиксотропии1 и высокой эластичностью. Коагуляционные структуры не прочны, но период их существования можно удлинить добавлением ПАВ. В стадии образования коагуляционных структур выгодно производить уплотнение, так как для этого требуется наименьшая энергия.

2) Условно-коагуляционные структуры. Они образуются за счет механического переплетения в виде «хвоста» или «войлока» частиц удлиненной формы, между которыми отсутствует жидкая прослойка. При смачивании прочность этих структур снижается, а затем восстанавливается при вторичном высушивании. Подобной структурой обладает гипс.

3) Кристаллизационные структуры. Они возникают при химическом взаимодействии кристаллов соответствующих гидратов, не обладают эластичностью и разрушаются необратимо.

Сначала вяжущее вещество имеет коагуляционную структуру, затем в процессе твердения появляются условно–коагуляционные и кристаллизационные структуры. Прочность кристаллизационной структуры, по данным П. А. Ребиндера, Е. Е. Сегаловой, А. Ф. Полака и др., является результирующей двух разных по эффекту процессов: увеличения прочности вследствие возникновения кристаллизационных контактов и уменьшения прочности за счет развития внутренних напряжений. Внутренние напряжения появляются при повышении плотности образцов, увеличении перенапряжения и роста числа кристаллизационных контактов.

Итак, прочность вяжущего материала зависит от его плотности, химико-минералогического состава, от внутренних напряжений и кинетики кристаллизации новообразований.

Одновременно с кристаллизацией новообразований происходит перекристаллизация за счет большей растворимости мелких кристалликов по сравнению с крупными того же химического состава и модификации.

Процесс перекристаллизации неизбежен, так как мелкие кристаллы, обладая избытком свободной поверхностной энергии, стремятся к укрупнению за счёт этой энергии. Процесс перекристаллизации снижает прочность материала, что может затормозить уплотнение смеси. Механическая прочность вяжущего материала зависит, кроме того, от дефектов структуры исходного вяжущего и заполнителя, от контактов между ними.

Добавки к вяжущим веществам. Качество и свойства строительных материалов улучшают с помощью различных добавок. Условно добавки классифицируют на:

А) Добавки, изменяющие растворимость вяжущих и не вступающие с ними в химическую реакцию. Сюда относят соли калия и натрия (хлориды, сульфаты, нитриты), которые ускоряют твердение силикатных составляющих цемента, повышая их растворимость за счет изменения ионной силы раствора. Хлориды и нитраты кальция, напротив, понижают растворимость вяжущих, в результате чего увеличивается скорость кристаллизации новообразований.

Б) Добавки, реагирующие с вяжущими с образованием трудно-растворимых или малодиссоциирующих соединений.

Добавки группы Б (кислоты, нитриты, алюмосиликаты, фториды натрия, хлориды, сульфаты, нитраты кальция) ускоряют твердение вяжущих путем изменения pH среды и кристаллизации двойных солей гидратов:

$$Ca(NO_3)_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 + 10H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$$

добавка — компонент цемента — гидронитроалюминат кальция

В случае одновременного присутствия нескольких добавок решающее влияние оказывает та, которая образует наиболее труднорастворимые соли с компонентами цемента, способствует наибольшему пересыщению и кристаллизуется с максимальной скоростью. Остальные добавки, например, хлорид или нитрат кальция, ускоряют твердение силикатных компонентов подобно добавкам группы А. Добавки группы Б способствуют уплотнению вяжущих веществ, уменьшению фильтрации и диффузии через них жидкостей и газов.

В) Добавки – готовые центры кристаллизации.

Добавки-затравки используют как дешевые и сильные ускорители твердения. Эффективность их возрастает с увеличением удельной плотности. Оптимальное количество добавки составляет обычно 3-5% к весу цемента и устанавливается экспериментально.

Г) Добавки, адсорбирующиеся на зернах – поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В отличие от других добавок, ПАВ замедляют твердение вяжущих, но пластифицируют их, гидрофобизуют и оказывают

воздухововлекающее действие. ПАВ состоят из неполярного органического радикала и полярной функциональной группы типа —SO_3H, —COOH, —COOMe. Полярные группы адсорбируются на зернах вяжущих и создают на них мономолекулярную пленку. В результате коэффициент внутреннего трения между зернами уменьшается и вяжущий материал пластифицируется. При этом расход вяжущего снижается на 8-10%, повышается его прочность, морозостойкость, непроницаемость.

Воздухововлекающие добавки (ССБ-сульфитно-спиртовая барда, кубовые остатки – карбоновые кислоты с числом атомов углерода более 18, их мыла, например, соли кальция, мылонафт и др.) способствуют захвату пузырьков воздуха при перемешивании, повышая морозостойкость и подвижность смеси.

Гидрофобизующие добавки (кремнийорганические соединения типа ГКЖ-94 – гидролизованный этилдихлорсилан, ГКЖ-10, ГКЖ-11 – метилэ-тилсиликонаты натрия) препятствуют смачиванию водой, пластифицируют, замедляя процессы схватывания и твердения. Гидрофобность объясня ется тем, что неполярные группы молекул обращены наружу, а полиси-локсановые (—O—Si —O—) – в сторону частиц вяжущего.В настоящее время применяются комплексные добавки с тем, чтобы отрицательное действие одних веществ компенсировалось положительными качествами других.

Контрольные вопросы:

1 В результате каких процессов пластичное вяжущее тесто превращается в камневидное тесто?

2 Из каких стадий состоит процесс гидратационного твердения?

3 Почему вяжущие вещества самопроизвольно образуют с водой гидратные новообразования?

4 Что понимают под растворимостью вяжущих веществ?

5 Какие факторы влияют на растворимость вяжущих веществ?

6 Какова кинетика процесса твердения?

7 Какие структуры образуются в процессе твердения вяжущего вещества?

8 Какие силы взаимодействия частиц возникают в коагуляционных, условно – коагуляционных и кристаллизационных структурах?

9 Какие добавки изменяют растворимость вяжущих веществ?

10 Какие добавки образуют с вяжущими веществами труднорастворимые или малодиссоциирующие соединения?

11 Какое действие оказывают на твердение вяжущих веществ добавкизатравки?

12 Какие добавки адсорбируются на зернах вяжущего вещества и какова их роль?

Список рекомендуемой 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 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.

9 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.

Практическое занятие №3. Магнезиальные вяжущие и растворимое стекло.

Цель занятия: дать понятия об магнезиальных вяжущих и растворимом стекле.

Форма проведения занятия: традиционное практическое (семинарское) занятие семинар- обсуждение.

План проведения занятия:
1 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия.
2 Разбор теоретических вопросов.
3 Выдача раздаточного материала.
4 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Магнезиальные вяжущие и их применение. Магнезиальные вяжущие вещества (каустический магнезит и каустический доломит) – воздушные вяжущие, получаемые из природных магнезита MgCO3 и доломита CaCO3 путем их обжига с последующим измельчением. Технология их производства сводится к трем основным операциям: дроблению сырья, его обжигу и помолу продукта обжига.

Дробление магнезита и доломита осуществляют в щековых или молотковых дробилках. Обжигают каустический магнезит в шахтных или вращающихся печах. При обжиге магнезит декарбонизируется и превращается в оксид магния по эндотермической реакции:

$$MgCO3 \leftrightarrow MgO+CO2.$$

Разложение MgCO3 заметной скорости достигает лишь при 600÷650°С. Слишком высокая температура нежелательна, так как по мере ее повышения плотность продукта обжига увеличивается, а его вяжущие свойства ухудшаются. При температуре 1500÷1600°С получается практически полностью спекшийся магнезит. В заводских условиях обжиг магнезита ведут при 800÷1000°С, а доломита – при 750÷850 С, добиваясь по возможности полного разложения MgCO3 и не допуская разложения CaCO3. После обжига каустический доломит и каустический магнезит размалывают в шаровых мельницах.

Характерной особенностью каустического магнезита является то, что при взаимодействии MgO с водой его вяжущие свойства не обнаруживаются.

В отличие от других вяжущих магнезиальные затворяют не водой, а растворами хлористых и сернокислых солей (FeSO4,NaHSO4, FeCl2, ZnCl2 и др). Лучший и наиболее распространенный затворитель – раствор хлорида магния MgCl2•6H2O.

Средняя дозировка компонентов магнезиального цемента: 62÷67% MgO, 33÷38% MgCl2•6H2O с плотностью 1,8÷1,25 г/см3.

Чем выше плотность затворителя, тем медленнее протекает схватывание и твердение и тем выше конечная прочность.

Иногда для затворения каустического магнезита используют растворы HCl или H2SO4, что сокращает расход затворителя и упрощает производство. Затворение оксида магния раствором хлорида магния повышает растворимость MgO и ускоряет выделение из раствора гелеобразной Mg(OH)2, которая в дальнейшем перекристаллизовывается одновременно с затвердеванием всей системы. Одновременно возможно протекание реакции взаимодействия между каустическим магнетитом и раствором хлорида магния:

$$3MgO+MgCl_2•6H_2O \rightarrow 3MgO•MgCl_2•6H_2O.$$

Каустический магнезит твердеет сравнительно быстро. Схватывание его должно наступать не ранее 20 мин, а конец – не позднее 6 ч с момента затворения. При испытании в образцах из пластичного теста каустический магнезит, затворенный MgCl2, через сутки имеет прочность на растяжение не менее 1,5 МПа, а через 28 сут. – 3,5÷4,5 МПа. В трамбованных образцах из раствора с песком через 28 сут. прочность на сжатие 40÷60 МПа.

Каустический доломит – вяжущее вещество более низкого качества.

Образцы из трамбованного раствора состава 1:3 на этом вяжущем имеют прочность при сжатии 10÷30 МПа. Сроки схватывания каустического доломита растянуты. Обычно начало схватывания наступает через 3÷10 ч, а конец – через 8÷20 ч.

Магнезиальные вяжущие, являясь воздушными, слабо сопротивляются действию воды. Их можно использовать только при

твердении на воздухе с относительной влажностью не более 60%. Магнезиальные вяжущие вещества применяют для изготовления ксилолита, фибролита, теплоизоляционных материалов, штукатурных растворов, искусственного мрамора, лестничных ступеней, подоконников.

Фибролит – искусственный камень, изготовленный из древесной шерсти или стружки, связанной магнезиальным вяжущим. Изготавливают фибролитовые плиты, затворяя каустический магнезит раствором хлорида магния или другой соли и затем тщательно смешивая с древесной шерстью. Приготовленную фибролитовую массу загружают в металлические или деревянные формы, прессуют под давлением 0,04÷0,05 МПа и направляют в камеры сушки.

В зависимости от плотности различают несколько типов фибролита.

Применяют теплоизоляционный фибролит для утепления стен, полов, перекрытий; конструктивный – для заполнения стен, перегородок, перекрытий каркасных зданий, а фибролитовую фанеру – в качестве штукатурки.

Ксилолит – затвердевшая смесь древесных опилок и магнезиального вяжущего, затворенного раствором хлорида магния. В ксилолит можно вводить также добавки: асбест, трепел, кварцевый песок и красители.

Растворимое стекло. Растворимое (жидкое) стекло применяют в виде вязкой жидкости тем-но-желтого или коричневого цвета. Оно представляет из себя коллоидный раствор диоксида кремния в щелочах, по химическому составу оно соответствует растворимым в воде натриевым или калиевым солям кремниевой кислоты – $R_2O \cdot nSiO_2$, где R-Na или К. Значение n называют модулем жидкого стекла: чем он меньше, тем легче жидкое стекло растворяется в воде (обычно n=2,5÷4).

До растворения стекло представляет собой твердые полупрозрачные куски стеклообразной массы, которую называют силикат-глыба (в воде практически нерастворима).

Силикаты натрия или калия, являющиеся основной частью жидкого стекла в воде, как соли очень слабой кислоты, гидролизуются. Выделяющийся при этом гель $Si(OH)_4$ обладает вяжущими свойствами. Самостоятельное отвердевание жидкого стекла происходит медленно, поэтому к нему добавляют вещества,

ускоряющие выпадение геля, например, кремнефтористый натрий, и производят подогрев.

Важнейшим свойством жидкого стекла является его клеящая способность. При твердении натриевого стекла на воздухе идет реакция:

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2 + mH_2O \rightarrow Na_2CO_3 + nSiO_2 \cdot mH_2O$$

Выделившийся аморфный кремнезем проявляет адгезионные (клеящие) свойства, которые еще более усиливаются при высыхании.

Твердение жидкого стекла, применяемого в силикатных красках, связано с тем, что при нанесении краски на поверхность свежего бетона (цементной или цементно-известковой штукатурки) часть силиката калия непосредственно реагирует с $Ca(OH)_2$, выделяющимся при твердении бетона или штукатурки по схеме:

$$K_2O \cdot nSiO_2 + Ca(OH)_2 + mH_2O = CaO \cdot SiO_2 + (n-1)SiO_2 \cdot mH_2O + KOH$$

Одновременно трепел, диатомит и подобные им кремнеземистые добавки, вводимые в краску, связывают едкую щелочь жидкого стекла и пленка силикатной краски становится малорастворимой.

Растворимое стекло применяют:

• для изготовления суперлегких заполнителей на различных связующих веществах – этим достигается повышение эффективности теплоизоляционных материалов; для силикатизации грунтов, каменной и бетонной кладки;

• для изготовления кислотоупорных материалов (цемента, бетонов, растворов);

• для огнезащитных обмазок, жаро- и огнеупорных бетонов.

Кислотоупорный цемент – это порошкообразный материал, изготовляемый совместным помолом кварцевого песка и K_2SiF_6 и затворяемый растворимым стеклом. Для получения берется обычно 25-30% растворимого стекла с модулем 2,6-3,0 и 70-75% порошкообразного цемента. Такой цемент твердеет лишь на воздухе под действием углекислоты при температуре не ниже 10°С . Начало схватывания – 20-40 мин, а конец – не позднее 8 ч после начала затворения.

Кислотостойкость выражается в том, что полученный материал поддается разрушающему действию только HF, H2SiF6 и H3PO4. Такой цемент, однако, теряет прочность в воде, а в щелочах разрушается. Поэтому даже при перевозке цемент предохраняют от воздействия влаги и загрязнения.

Применяют кислотоупорный цемент в кислотоупорных замазках и растворах, используемых для связки химически стойких изделий при защите ими химической аппаратуры (резервуаров, травильных ванн, башен).

Контрольные вопросы:

1. К какому виду вяжущих относят каустический магнезит и каустический доломит?
2. Какой характерной особенностью обладают магнезиальные вяжущие?
3. Какие свойства характерны для каустического магнезита?
4. Какие свойства характерны для каустического доломита?
5. Где применяют магнезиальные вяжущие?
6. Каков состав фибролита? Ксилолита?
7. Какие соединения входят в состав растворимого стекла?
8. Как происходит твердение растворимого стекла на воздухе? Составьте уравнение реакции.
9. В каких случаях применяют растворимое стекло?
10. Каков состав и свойства кислотоупорного цемента?

Список рекомендуемой 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.

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

Практическое занятие №4. Цементные материалы.

Цель занятия: дать основные понятия об особенностях, свойствах, характеристиках и химических и минералогических составов цементных материалов

Форма проведения занятия: Семинар- обсуждение

План проведения занятия:

1 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия.

2 Разбор теоретических вопросов.

3 Обсуждение теоретических вопросов.

4 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Вяжущие свойства цементов в зависимости от состава. Процесс получения следующий: измельчение сырья, смешивание, гомогенизация его компонентов, обжиг и образование клинкера, охлаждение и размол с добавлением различных веществ. Клинкер – зернистая спёкшаяся масса, размер частиц которой 4-20 мм.

Свойства и назначение цемента определяются его составом. Согласно закономерности В. Ф. Журавлева, оксиды A12O3 , Cr2O3, Mn2O3, Fe2O3, SiO2 и другие при спекании с оксидами щелочно-земельных металлов четных рядов периодической системы Д. И. Менделеева образуют вяжущие вещества.

Соединения с оксидом элементов нечетного ряда не обладают вяжущими свойствами. Отсутствие вяжущих свойств у низкоосновных силикатов, станнитов, хроматов кальция, бария, калия и стронция, ионный радиус которых $R \leq 0{,}103$ мм, объясняется особенностями кристаллохимического строения. Дефектные структуры с искаженной координацией ионов и нарушенными связями термодинамически неустойчивы.

Причиной гидратации клинкерных минералов и появления вяжущих свойств является их переход в равновесное состояние при взаимодействии с водой. Структуры, имеющие законченное строение, обладают минимумом энергии и инертны в воде.

Цемент в основном состоит из оксидов алюминия, кремния, железа, связанных с оксидом кальция в различных соотношениях. В качестве примесей присутствуют свободные оксиды магния, кальция и др.

Портландский цемент – гидравлическое вяжущее вещество, которое широко применяют для изготовления бетона и железобетона.

Элементарный химический состав клинкера, условно выраженный в пересчете на соответствующие оксиды, представлен в таблице 4.1.

Минералогический состав клинкера портландцемента представлен в таблице 4.2.

По микроструктуре клинкер представляет собой сложную, тонкозернистую смесь многих кристаллических фаз и небольшого количества стекловидной фазы (6-10%). В клинкере содержится небольшое количество алюминатов и алюмоферритов кальция. Свойства цемента обусловлены свойствами его компонентов.

Алит – C3S – обуславливает высокою прочность, быстроту твердения и другие свойства цемента.

Белит – C2S – отличается медленным твердением, но придаёт цементу высокую прочность, которая возрастает со временем.

C3A – быстро твердеет, но продукты его твердения имеют низкую прочность.

Целит – C4AF – твердеет медленно, но прочность его продуктов выше, чем у продуктов гидратации.

Таблица 4.1- Химический состав портландцементного клинкера

Оксид	Массовая доля,%
CaO	62-68
$Si0_2$	18-26
$A1_20_3$	4-9
Fe_20_3	0,3-0,6

Таблица 4.2- Минералогический состав клинкера портландцемента

Название минерала	Формула	Условное обозначение	Массовая доля, %
Трехкальциевый силикат (алит)	$3CaO\cdot SiO_2$	C_3S	40-65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2CaO\cdot SiO_2$	C_2S	15-40
Трехкальциевый алюминат	$3CaO\cdot Al_2O_3$	C_3A	5-15
Четырехкальциевый алюмоферрит (целит)	$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$	C_4AF	10-20

Гидролиз и гидратация цементного клинкера. Минералы цементного клинкера представляют собой безводные соединения, так как образовались при высоких температурах. При обычной температуре они могут реагировать с водой, образуя почти нерастворимые гидратные соединения.

Минералы клинкера – силикаты и алюминаты кальция – соли сильного основания и слабой кислоты. Полный гидролиз в воде можно выразить уравнениями реакций:

C3S+nH2O= 3CH + H(n-3) S
C2S+nH2O= 2CH+H(n-2)S

На практике не происходит полного гидролиза, так как возникает насыщенный относительно Ca(OH)2 раствор.

При гидролизе C3S одновременно происходит гидратация продуктов (труднорастворимого двухкальциевого силиката) и выделение свободной извести:

$$3CaO•SiO2 + (n+1)H2O = ↓CaO•SiO2•nH2O + Ca(OH)2$$

C2S подвергается гидролизу в меньшей степени, чем C3S, преобладает процесс гидратации:

$$2CaO•SiO2 + nH2O = ↓2CaO•SiO2•nH2O$$

Из компонентов цемента в первую очередь реагирует с водой C3A, который образует смесь гексагональных гидроалюминатов кальция:

$$3CaO•A12O3 + 6H2O = ↓2CaO•A12O3•6H2O$$

Процесс гидратации идет очень быстро, что затрудняет перемешивание, укладку и уплотнение смеси. Поэтому процесс гидратации с помощью гипса – регулятора сроков схватывания – замедляют на 4-6 часов. Гипс с гидратированным CзA образует малорастворимый гидросульфоалюминат кальция:

$$3CaO•Al2O3•6H2O + CaSO4 + 25(26)H20 = =3CaO•Al2O3•3CaSO4•31(32)H2O$$

Роль сульфоалюмината заключается в образовании экранирующей пленки на зернах 3CaOA12O3, которая тормозит их гидратацию. Через 4-6 часов, когда весь гипс израсходуется, начинает выделяться чистый гидроалюминат и цемент схватывается.

Взаимодействие C4AF с водой приводит к образованию гидроалюмината и гидроферрита кальция по схеме:

$$4CaO•Al2O3•Fe2O3 + (m+6)H2O = =3CaO•Al2O3•6H20 + CaO•Fe2O3•mH2O$$

Затем из гидроферрита кальция и свободной Ca(OH)2 образуется более основной гидроферрит кальция 3(4)CaO•Fe203•nH2O.

Итак, взаимодействие портландцемента с водой начинается немедленно с гидратации и гидролиза отдельных составляющих его минералов и фаз. Состав гидратированных соединений зависит от условий взаимодействия с водой, концентрации раствора и наличия добавок.

Процесс твердения и состав новообразований. В результате взаимодействия минералов цементного клинкера с водой образуется цементный камень, который состоит из: гидроксида кальция Ca(OH)2, гидросиликата кальция (2CaO•SiO2•nH2O), гидроалюмината кальция (3CaO•A12O3•6H2O), гидроферрита кальция (CaO•Fe2O3•mH2O).

Поры в цементном камне заполнены воздухом или водой, которая подразделяется на химически связанную, адсорбционную, капиллярную и свободную. Для придания пластичности строительным смесям воды расходуют больше, чем необходимо для твердения. В воде, находящейся в порах цементного камня, содержатся в растворённом состоянии гидроксиды кальция, натрия, калия и др.

В первые дни твердения содержание гидроксида кальция достигает 1,4-1,5 г/л (в пересчете на CaO), что свидетельствует о перенасыщении его растворов. Наличие этих соединений обуславливает высокую щелочность (pH=12÷13). Это важно для защиты от коррозии.

Частички новообразований связаны ван-дер-ваальсовыми и электростатическими силами, обуславливающими начальный эффект твердения. В то же время возникают и химические связи. Со временем твердения химические связи способствуют нарастанию прочности, укрупнению частичек и образованию агрегатов.

Дисперсность частиц новообразований, с одной стороны, обеспечивает повышенную связывающую способность, а с другой – влияет отрицательно из-за адсорбции значительного количества воды. Водные оболочки снижают прочность твердеющего цемента, уменьшают концентрацию твердой фазы и увеличивают ползучесть цементного камня.

По мере высыхания твердеющего вяжущего все большую роль в повышении прочности начинают играть ван-дер-ваальсовые силы. Возникновение частичек новообразований сопровождается

процессом их укрупнения за счет новых порций вещества из раствора, или за счет перекристаллизации более мелких из них. Чем выше растворимость новых соединений и температура системы, тем интенсивнее процесс перекристаллизации.

Таким образом, при твердении вяжущих возникает система, состоящая из новых веществ и частично из непрореагировавших с водой исходных частиц.

В начальный период твердения механическая прочность нарастает и определяется количеством новообразований, возникающих преимущественно в виде гелей. Со временем взаимодействие вяжущего с водой уменьшается, например, из-за возникновения экранирующих пленок на частичках исходного материала, из продуктов гидратации. Связующая способность новообразований снижается и при этом падает прочность затвердевшей системы. После дегидратация затухает в результате постепенного исчезновения в затвердевшей массе наиболее дефектных по структуре гидратированных частичек, а также прогрессивного нарастания химических связей в массе новообразований. Процесс твердения может быть ускорен или замедлен с помощью: 1) добавок. Так, хлорид кальция CaCl2 в количестве 1-2% от веса цемента значительно ускоряет твердение. Хлорид кальция со свободным Ca(OH)2 образует малорастворимый гидроксохлорид CaOHCl, что ускоряет гидролиз C3 S. В качестве замедлителей схватывания используют нитраты калия натрия, аммония и другие увеличивающие растворимость свободной извести в воде. При этом повышается концентрация ионов кальция и гидролиз C3S замедляется. С этой же целью применяют клееподобные вещества, которые затрудняют диффузионные процессы. 2) повышения температуры в условиях влажной среды при пропаривании до 80-90°C, при автоклавной обработке до 170-200°C в среде, насыщенной водяным паром, и давлении 8-12 атм.

Глиноземистые цементы. Особенностью глиноземистых цементов является быстрое нарастание прочности в течение первых суток при обычных условиях твердения и повышенная жаропрочность. Для производства глиноземистых цементов используют бокситы и известняки, которые обжигают при температурах выше 1500°C до плавления или при более низких температурах (1250-1300°) до спекания.

По первому способу получают сплав в виде мелкозернистого плотного камня, который измельчают в порошок. По второму – клинкер, поступающий в шаровые мельницы для помола. Стоимость глиноземистых цементов в 3-4 раза выше, чем портландцемента, что обусловлено использованием дефицитного сырья – боксита и повышенным расходом топлива.

Для затворения глиноземистых цементов необходимо больше воды, чем для портландцемента. Гидратные соединения, образующиеся при твердении глинозёмистых цементов, содержат больше химически связанной воды, чем новообразования портландцемента.

Химический состав глиноземистых цементов представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3- Химический состав глиноземистых цементов в пересчете на оксиды (массовая доля, %)

Оксиды	Глиноземистые цементы	
	Обычные	Высокоосновные
A_2O_3	40	70
CaO	40	26
SiO_2	10	2
Fe_2O_3	10	2

Минералогический состав глинозёмистых цементов представлен преимущественно низкоосновными алюминатами кальция, при этом главной составной частью является одноосновный алюминат (CaO•A12Oз), который обуславливает быстрое твердение и высокую прочность. Процесс твердения глиноземистых цементов происходит аналогично твердению портландцемента. Однокальциевый алюминат (CA) сначала гидратируется по схеме:

$$CaO•Al2O3+ 10H2O = CaO•A12O3•10H2O$$

Образовавшийся гидроалюминат кальция быстро переходит в более устойчивый кристаллический двухкальциевый гидроалюминат с выделением гидроксида Al(OH)3:

$$2(CaO•A12O3 •10H2O) + H2O= 2\ CaO•A12O3 •8H2O+ 2A1(OH)3$$

Прочность цементного камня нарастает с большой скоростью. Через 24 часа от момента затворения вяжущего водой достигается 75-90% от марочной прочности, а в трехсуточном возрасте – марочная прочность.

Наиболее благоприятные условия для твердения глиноземистого цемента – высокая влажность и температура не более 25°С. При более высокой температуре идет перекристаллизация двухкальциевого алюмината в трёхкальциевый, что приводит даже к разрушению цементного камня. На основе глиноземистых цементов получен ангидритглиноземистый цемент (введением 20-30% CaSO4) и расширяющиеся цементы. Расширение цемента происходит за счет увеличения объема при взаимодействии гидроалюминатов кальция с гипсом:

$$4CaO•A12O3•14H20 + 3(CaSO4•2H2O) + nH2O =$$
$$= 3CaO•Al2O3•3CaSO4•nH2O + Ca(OH)2$$

Глиноземистые цементы и смешанные вяжущие на основе гипса применяют для изготовления жаростойкого и жаропрочного бетона при выполнении аварийных и ремонтных работ.

Недопустим глиноземистый цемент в бетонных конструкциях, подвергающихся действию щелочной среды, в которой он разрушается, образуя растворимые алюминаты.

Контрольные вопросы:

1 Оксиды каких элементов обладают вяжущими свойствами?

2 Какие оксиды входят в состав портландцемента?

3 Какие свойства проявляют различные компоненты портландцемента?

4 Как происходит гидратация и гидролиз компонентов портландцемента? Составьте уравнения реакций.

5 Какие соединения входят в состав цементного камня?

6 Какие формы связанной воды могут находиться в порах цементного камня?

7 Какие доставки могут ускорить или замедлить процесс твердения цемента?

8 Как влияет температура на процесс твердения цемента?

9 Какой оксид является основным в составе глиноземистого цемента?

10 Как происходит гидратация компонентов глиноземистого цемента? Составьте

уравнения реакций.

11 Какие условия благоприятны для твердения глиноземистого цемента?

12 Какие цементы получены на основе глиноземистого цемента?

Список рекомендуемой 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.

10 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.

Практическое занятие №5. Известковые и гипсовые вяжущие вещества.

.

Цель занятия: дать понятия об известковых и гипсовых вяжущих веществах

Форма проведения занятия: Групповое обсуждение-семинар

План проведения занятия:

1 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия
2 Разбор теоретических вопросов.
3 Постановка конкретной ситуации.
4 Анализ информации.
5 Выявление ключевых проблем и выбор путей их решения
6 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Получение извести. Известь получают из осадочных кальциево-магниевых пород при обжиге. Вяжущие этого типа характеризуются воздушным твердением, но при наличии в исходном сырье кислотных примесей, например, глинистых соединений, получают гидравлическое вещество. Процесс образования извести $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$ обратим: при давлении свыше 1 атм., создаваемом в замкнутой системе углекислотой, замедляется и протекает в обратном на-правлении. Необходим отвод углекислоты. С повышением температуры в замкнутом объеме увеличивается степень разложения карбоната кальция, одновременно растет содержание углекислоты и повышается температура разложения (рис. 3.1). CaCOз начинает разлагаться в вакууме при температуре 600°С, поэтому обжиг в промышленных установках ведется при 1000-1200°С. Для обжига 1 кг извести необходимо 101,6 кДж. При этом объем материала уменьшается на 12-16%. Теоретически объем исходного известняка должен уменьшаться почти в 2 раза за счет выделения углекислого газа. Данные свидетельствуют, что при обжиге карбоната кальция получают оксид кальция в виде пористого материала.

При температуре ниже 900°С продукт обжига имеет дефектную структуру с очень мелкими кристаллами. С повышением температуры происходит перестройка структуры,

сопровождаемая ростом кристаллов, объемной массы и уменьшением удельной поверхности и пористости, как видно из рис. 3.2.

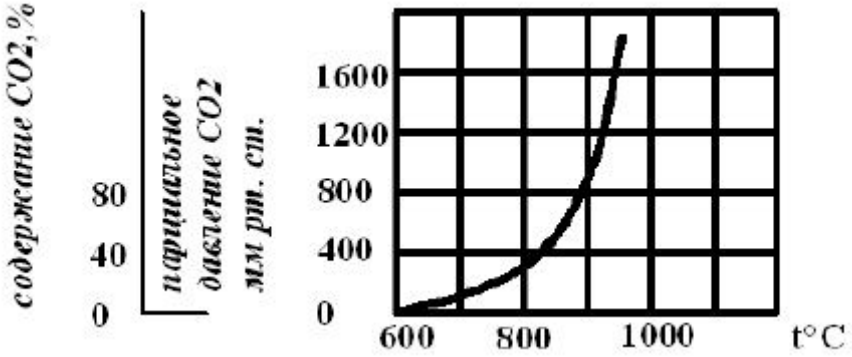
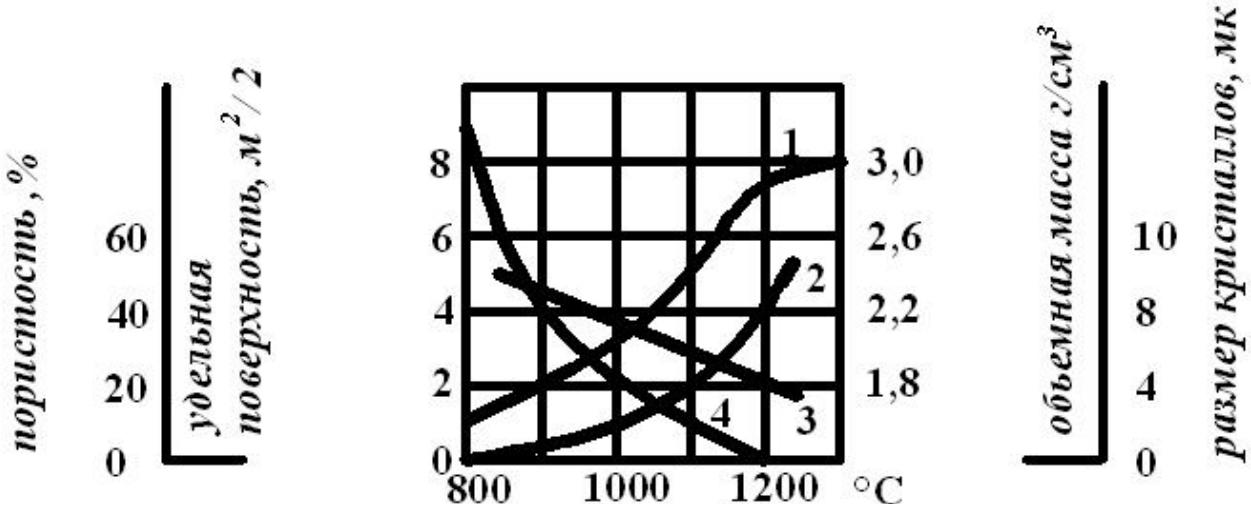


Рис. 3.1. График зависимости температуры разложения $CaCO_3$ от парциального давления С02 в окружающей среде

При обжиге чистого известняка образуется продукт с большим запасом энергии. Из пород, содержащих глинистые примеси, в основном гидросиликаты алюминия, например, каолинит – AI2O3 • 2SiO2 • 2H2O , при температуре обжига более 1200°С образуется более инертная крупнокристаллическая известь. Между щелочными (MgO, CaO) и кислотными оксидами возможно взаимодействие в твердом состоянии. Частицы кристаллической решетки (ионы, атомы, молекулы) перемещаются при нагревании с большей скоростью; при этом количество новообразований в единицу времени прямо пропорционально степени дисперсности.



1 – объемная масса, 2 – размер кристаллов, 3 – пористость, 4 – удельная поверхность

Рис. 3.2. Графики зависимости свойств извести от температуры обжига карбонатов кальция

Реакции, происходящие в твердом состоянии (1000-1200°С), приводят к образованию, главным образом, низкоосновных соединений алюмината и силиката кальция: $CaO•AlO_3$ и $2CaO•SiO_2$. При 1200°С соединения насыщаются известью и получаются высокоосновные алюминаты: $2CaO•7A1_2O_3$, $3CaO•A1_2O_3$.

Что касается высокоосновных силикатов типа 3CaO•SiO2, то при твердофазных реакциях они практически не образуются.

Вяжущие на основе извести. Обожженную известь размельчают гашением или помолом. К воздушной извести относят: негашеную комовую, негашеную молотую, гидратную (пушонку), известковое тесто, карбонатную известь. Негашеная комовая известь состоит из свободных оксидов кальция и магния с неразложившимися примесями карбоната, алюмината, феррита кальция и магния. Она представляет собой смесь кусков различной величины с мелкими частицами. Негашёная молотая известь – порошковидный продукт тонкого измельчения комовой извести. Гидратная известь – высокодисперсный сухой порошок, который получают при гидратации (гашении) негашёной извести. Преимущественно гидратная известь состоит из гидроксидов кальция и магния. Известковое тесто содержит 50-55% гидроксидов кальция и магния и 45-50% механически и адсорбционно связанной воды. Известковое тесто представляет собой пластичную массу. Карбонатная известь – порошкообразная смесь негашёной извести и известково-магнезиальной с содержанием свободных оксидов кальция и магния не менее 30%. Активность извести зависит от количества содержащихся в ней свободных оксидов кальция и магния. Чем выше их содержание, тем выше качество извести. В негашеной извести 1-го сорта оксидов должно быть не менее 85%, 2-го сорта – не менее 70%.

Гидратация и твердение известковых вяжущих. Негашеная комовая известь является полупродуктом. В строительстве ее обычно используют в гашеном виде. Физико-химический процесс гидратации извести заключается в растворении исходного вещества и его взаимодействии с водой:

$$CaO+H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2+65{,}3 \text{ кДж}$$

При обычной температуре известь растворяется в воде незначительно (0,022 г/л при 20°С). Её растворимость уменьшается

с увеличением температуры. Оптимальная температура гашения 50-80°С (при 50°С растворимость извести составляет 0,917 г/л, при 80°С – 0,657 г/л).

Реакция гидратации гидроксида кальция – обратимый процесс, направление которого зависит от температуры и парциального давления водяных паров в окружающей среде. При этом куски извести самопроизвольно распадаются на тонкодисперсные частицы размером не более 5-20 мк.

По скорости гашения известь подразделяют на быстрогасящуюся (до 20 мин) и медленногасящуюся (свыше 20 мин). За скорость гашения принимается время от момента смешивания порошка извести с водой до момента достижения максимальной температуры.

Гидратацию негашеной извести можно ускорить введением некоторых хлоридов (0,2-1% CaC12, NaCl и др.) или замедлить с помощью сульфатов (CaSO4, Na2SO4 и др.), ПАВ (ССБ, мылонафт и др.). Теоретически для гашения извести нужно 32,13% воды от массы CaO. Практически количество воды увеличивают в 2-2,5 раза, так как часть воды испаряется при гашении, а часть расходуется на смачивание образующегося Ca(OH)2. Со временем раствор высыхает и известь твердеет, выделяя кристаллы Ca(OH)2, которые срастаются в прочную структуру. Не растворившиеся частицы коллоидных размеров уплотняются под действием капиллярных сил.

За счет углекислоты воздуха происходит карбонизация Ca(OH)2, что также способствует уплотнению материала:

$$Ca(OH)2+CO2+nH2O = CaCO3 + (n+1)H2O$$

Карбонизация невозможна в сухой среде: при избытке влаги скорость процесса снижается, так как в соответствии с принципом Ле-Шателье карбонизация происходит в случае удаления воды из системы.

В известково-песчаных смесях гидроксид кальция, реагируя с диоксидом кремния, образует гидросиликаты кальция, которые обуславливают высокую прочность изделий. При автоклавной обработке происходит гидросиликатное твердение извести по схеме:

$Ca(OH)2+SiO2 +nH2O = CaO•SiO2•(n+l)H2O$

При обычных условиях этот процесс требует сотен лет. По сравнению с воздушной гидравлическая известь более прочная, но менее пластичная. Ее получают при обжиге (900°-1100°С) известняков, содержащих от 6 до 20% глины. При этом образуются: силикаты ($2CaO•SiO2$), алюминаты ($CaO•Al2O3$, $5CaO•3Al2O3$), ферриты ($2CaO•Fe2O3$), которые гидратируются при твердении, обуславливая способность извести сохранять прочность в воде.

При работе с известью следует помнить о правилах техники безопасности, так как гидроксид кальция – сильное основание.

Применение известковых вяжущих. Известь является местным вяжущим веществом и поэтому широко применяется в строительстве. Из воздушной извести получают: растворы для наземной части зданий и штукатурки, бетоны низких марок для наземных конструкций, плотные и ячеистые силикатные изделия, блоки, панели, известковые красочные составы и др. Гидравлическая известь используется наряду с воздушной для изготовления штукатурных и кладочных растворов, смешанных цементов и др.

Модификации гипса. Сырьем для производства гипсовых вяжущих является природный гипс $CaSO4•2H2O$, ангидрит $CaSO4$, глиногипс и некоторые отходы промышленности. $CaSO4•2H2O$ обладает слоистой структурой. Отдельные слои состоят из $SO42-$ и $Ca2+$ с молекулами воды на внешних поверхностях.

Каждая молекула воды связана с ионами кальция и кислородом сульфатного иона, а также кислородом соседнего слоя.

Наиболее слабыми являются связи О-Н•••О. При нагревании вода испаряется, координация ионов нарушается и структура гипса становится метастабильной (неустойчивой). С повышением температуры растворимость гипса сначала повышается, а затем понижается в соответствии с рис. 3.3.

При обезвоживании (дегидратации), которая энергично идет при 107°С, гипс превращается в полугидрат (α или β). При дальнейшем нагревании выше 200°С полугидраты переходят в безводные модификации – ангидриты.

Эндотермические реакции ступенчатой дегидратации протекают следующим образом (при условной температуре 25°С):

$$CaS04•2H2O = CaSO4•0,5H2O(α)+1,5H2O-17,17 кДж$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O(\beta) + 1{,}5\ H_2O - 19{,}23\ кДж$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O - 16{,}87\ кДж$$

Термическая обработка гипса ведется при 140-190°С. При нормальном давлении и 107°С образуется полугидрат β - $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$; под давлением 1,3 атм. и 115°С образуется полугидрат α - $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

β – модификация состоит из мелких кристаллов с нечетко выраженными гранями и плотностью 2,67-2,68 г/см3, обладает повышенной водопроницаемостью.

α – форма состоит из крупных кристаллов в виде игл или призм с плотностью 2,72-2,73 г/см3 и обладает пониженной водопотребностью и повышенной прочностью.

Кристаллы α – полугидрата обладают меньшим запасом энергии и поэтому менее реакционноспособные. β – $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ при низких температурах растворяется лучше, чем α – форма.

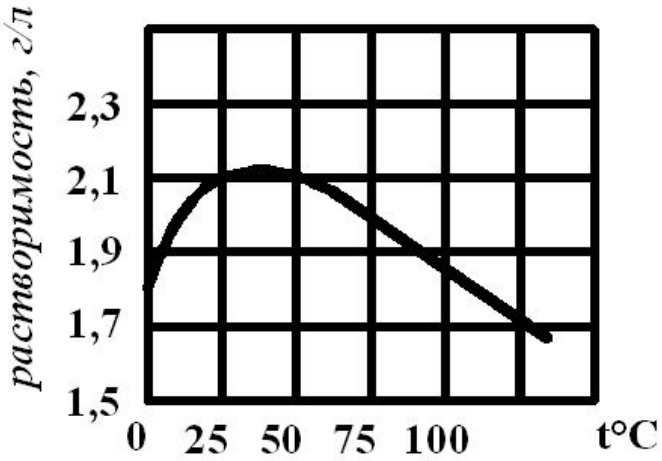


Рис. 3.3. График зависимости растворимости $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ от температуры

С повышением температуры свойства гипса изменяются. α – форма обезвоживается при 200-210°С, β – форма обезвоживается при 170-180°С, но структура не изменяется. Полученные продукты неустойчивы и на воздухе превращаются в исходные вещества.

При нагревании гипса выше 450°С образуется нерастворимый ангидрит $CaSO_4$, который при 750-1000°С разлагается на CaO и SO_3.

Химический состав разновидностей гипса приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2- Химический состав разновидностей гипса

Разновидность гипса	Массовая доля, %		
	CaO	SO_3	H_2O
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	32,56	46,51	20,93
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	38,63	55,16	6,21
$CaSO_4$	41,12	58,88	-

Вяжущие на основе гипса. Гипсовые вяжущие подразделяют на две группы:

низкообжиговые и высокообжиговые. Низкообжиговые или гипсовые вяжущие получают при 110-180°С. Они состоят, в основном, из полугидрата CaSO4•0,5H2O и характеризуются быстрым твердением (строительный гипс, формовочный, высокопрочный и др.). Высокообжиговые или ангидритовые вяжущие получают при 600-900°С. Они состоят из ангидрита CaSO4 и отличаются медленным твердением (ангидритовый цемент и эстрих-гипс).

Кроме того, на основе гипса получают сложные вяжущие: гипсо-известковые, гипсоглиняные, гипсоцементно-пуццолановые и др.

Строительный гипс (β – CaSO4•0,5H2O) получают при термической обработке гипсового камня с предварительным или последующим его измельчением. Это наиболее быстро схватывающее вяжущее. Строительный гипс применяют как раствор для штукатурных работ, для изготовления плит, перегородок, искусственного мрамора, декоративных изделий.

Формовочный гипс отличается от строительного более мелким помолом, однородностью химического и минералогического состава, большей прочностью. Его используют для получения форм, моделей в строительной, керамической, машиностроительной и других отраслях промышленности.

Высокопрочный гипс (α – CaSO4•0,5H2O) характеризуется прочностью при сжатии не менее 250-300 кг/см2 благодаря особой кристаллической модификации α – формы.

Ангидритовый цемент CaSO4 является низкоактивным, его получают при 450-750°С обжигом природного CaSO4•2H2O. Активизатором для ангидритового цемента может быть известь,

гранулированный шлак, полуводный гипс и др. При более высокой температуре обжига (800-1000° С) получают вяжущее, способное затвердеть без катализаторов.

Ангидритовый цемент применяют для устройства бесшовных полов, легких бетонов с органическими и неорганическими заполнителями, тяжелых бетонов и др.

Эстрих-гипс получают при 800-1000°С из природного гипса. Эстрих-гипс состоит из $CaSO_4$ и CaO, образующейся на поверхности частиц ангидрита за счёт восстановления гипса коксом при обжиге по реакции:

$$CaSO_4 + C = CaO + SO_2 + CO$$

От других вяжущих он отличается повышенной водостойкостью и морозостойкостью. Эстрих-гипс применяют для изготовления полов с пониженной тепло- и звукопроводностью, облицовочных плиток и т. п.

Твердение гипса и гипсовых вяжущих. Полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ представляет собой дефектную структуру с активными местами вследствие удаления воды из решетки $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Благодаря этому он активно реагирует с водой с образованием устойчивого дигидрата: $2(CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O) + 3H_2O \rightarrow 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$– это основная реакция, происходящая при твердении гипса.

Растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ меньше, чем у $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (таблица 1), поэтому образуется пересыщенный раствор, из которого выпадает в твердом виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Механизм реакции гидратации до сих пор полностью не ясен. Исходя из работ П. А. Ребиндера, Е. Е. Сигаловой, В. В. Ратинова и др., можно считать, что гидратация и твердение $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ происходят по кристаллизационному механизму.

Процесс твердения может быть замедлен некоторыми веществами, например, животным клеем, ССБ, которые адсорбируются на частицах гипса, уменьшая растворимость исходных компонентов.

Упруговодонапорный режим характерен для всех залежей, приуроченных к элизионным водонапорным системам.

Проявлению упруговодонапорного режима способствует залегание пласта-коллектора на большой площади за пределами залежи. Так же, как и при водонапорном режиме, обязательным условием является превышение начального пластового давления над давлением насыщения.

Контрольные вопросы:

1 Из каких пород получают известь?

2 Каков процесс образования извести?

3 К воздушным или гидравлическим вяжущим веществам относятся известковые вяжущие?

4 Какие виды воздушной извести используют на практике?

5 Чем отличается известь первого сорта от извести второго сорта?

6 Как происходит: а) гидратация извести; б) карбонизация гашеной извести; в) гидросиликатное твердение гашеной извести? Составьте уравнения реакций.

7 Почему известь находит широкое применение в строительстве?

8 Из какого сырья получают гипсовые вяжущие вещества?

9 Как происходит дегидратация двуводного гипса? Составьте уравнения реакций.

10 Какими свойствами характеризуются α − и β − формы полуводного гипса?

11 Какие виды гипсовых вяжущих веществ относят к низкообжиговым?

12 Какие виды гипсовых вяжущих веществ являются высокообжиговыми?

13 Какая основная реакция происходит при твердении гипса?

Список рекомендуемой 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 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.

9 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.

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

Практическое занятие №6. Коррозия вяжущих строительных материалов.

Цель занятия: дать понятия об особенностях и разновидности коррозии вяжущих строительных материалов.

Форма проведения занятия: традиционное практическое (семинарское) занятие с использованием обсуждения

План проведения занятия:

1 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия.

2 Разбор теоретических вопросов.

3 Просмотр видеоролика

4 Выдача раздаточного материала.

5 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Стойкость цементного камня – особо важное свойство, поскольку бетон в сооружениях в процессе эксплуатации подвержен агрессивному воздействию внешних сред.

Коррозия – процесс разрушения материала, потери его полезных свойств, вызываемый, как правило, комплексом различных внешних воздействий.

Факторы коррозионного воздействия. Степень воздействия агрессивных сред на бетоны определяется:

для газовой среды – видом и концентрацией газов, их растворимостью в воде, влажностью, температурой;

для твердой (соли, аэрозоли, пыль, грунты) – дисперсностью, растворимостью в воде, гигроскопичностью и т. п.;

для жидкой – наличием и концентрацией агрессивных агентов, температурой, величиной напора или скоростью движения жидкости у поверхности конструкций.

Анализ явлений, лежащих в основе процессов разрушения строительных конструкций, показывает, что они протекают обычно под воздействием различных факторов, среди которых следует выделить: физические – перепады температур (попеременное замерзание и оттаивание), изменение фазового состава частей материала и среды (кристаллизация солей, испарение воды); химические – действие кислот, щелочей, солей, органических соединений; электрохимические – возникновение и работа микро- и макро-гальванопар в токопроводящей среде; биологические – воздействие бактерий и микроорганизмов (особенно тех, которые в результате жизнедеятельности выделяют кислоты); физико-химические – явления усадки и набухания, возникновение вредных напряжений за счет капиллярных сил и осмотических явлений (например, при взаимодействии щелочей цемента с активным кремнеземом); механические – истирание, вибрация и т. п.

Из многовекового строительного опыта известно, что практически все материалы на основе неорганических вяжущих корродируют, например, подвергаются гидролизу и вымыванию даже в чистой воде.

Скорость коррозии зависит не только от свойств среды, но и от вещественного состава и структуры материала.

Сравнивая структуры естественных горных пород, затвердевших вяжущих и коагуляционных структур (типа высушенных глин), можно придти к важному выводу о том, что во всех случаях прочность и долговечность материала определяются видом структуры (кристаллизационная или коагуляционная), количеством и видом контактов, а также суммарной плотностью упаковки частиц новообразований.

Для цементного камня характерны необратимые кристаллизационные структуры. Контакты между отдельными их элементами состоят, в основном, из гидросиликатов кальция, в основе структуры которых лежат неорганические полимерные анионы (Si12O31)14-. Значительное количество затвердевшего цементного геля придает бетону характерные свойства, в сильной мере определяющие его долговечность.

При высыхании цементного геля происходит необратимое уменьшение его объема и гель частично теряет свои коллоидные свойства. Поскольку усадка цементного камня происходит неравномерно по всей массе (больше снаружи и меньше внутри), то возникают внутренние напряжения, уменьшающие когезионные и адгезионные силы сцепления.

Таким образом, в бетоне сразу же после изготовления начинают действовать две противоположно направленные тенденции связанные с нарушением равновесного состояния микроструктуры: первая – созидательного характера (продолжающиеся процессы гидратации и твердения), вторая – разрушительного.

Долговечность цементного камня и бетона определяется в конечном итоге степенью сохранности кристаллизационной структуры, находящейя в насыщенном растворе.

Более высокая стойкость полимеров (силикатов, алюмосиликатов) к растворению и действию всевозможных химических веществ в растворах и на воздухе объясняется тем, что с повышением молярной массы соединения уменьшается подвижность и реакционная способность их молекул; связи Si - O; Al - O и O - H, которые определяют прочность, являются окисленными и находятся в атмосферных условиях в устойчивом состоянии.

Физико-химический анализ материалов после многовекового твердения выявил в них известковые новообразования. При большом разнообразии рецептур долговечных известковых растворов состав продуктов их твердения весьма единообразен и характеризуется, в

основном, CaCOз и MgCO3, которые образовались в результате взаимодействия окружающей средой.

Эксперимент подтвердил также, что использование белковых добавок (яичного белка, творога и т. п.) не является критерием долговечности древних сооружений.

Поведение неорганических материалов в агрессивных средах зависит от вида содержащихся в них оксидов, количества отдельных минералов и от их химических свойств. При наличии в них нерастворимых силикатов и алюмосиликатов, содержащих в своей основе кремнезем, они являются кислотостойкими. Щелочестойки породы, в которых оксиды, отвечающие сильным основаниям, соединены с оксидами, соответствующими слабым кислотам, например, карбонаты кальция и магния. Для приближенного суждения о химической стойкости материала можно воспользоваться оценкой модуля основности, %

$$M_0 = \frac{CaO + MgO + Na_2O(K_2O)}{SiO_2 + Al_2O_3}.$$

Например, жидкое стекло (М0=1/4÷1/2) вместе с кварцевым песком (М0 очень мал) образует кислотоупорную массу, нестойкую к щелочам; цементный камень (содержит ≈2/3 CaO; М0 ≈ 1,5) кислоты за отдельным исключением разрушают, щелочи на него не действуют; известняк, мрамор, доломит (М0 очень высок) легко разрушаются кислотами. В железобетоне удачно сочетаются свойства как металлов, так и неорганических неметаллических материалов, в связи с чем долговечность конструкции из железобетона является повышенной по сравнению с долговечностью чисто металлических материалов.

Стальная арматура в железобетоне находится в специфических условиях, характеризующихся щелочной средой с pH = 12...13, кроме того, защитный слой бетона служит значительным препятствием для диффузии агрессивных агентов. В связи с этим скорость коррозии арматуры в основном будет определяться скоростью понижения щелочности межфазовой поровой жидкости в контакте ее с арматурой и скоростью разрушения самого бетона за счет коррозионных процессов.

Типы коррозионных процессов. Кинетика процессов коррозии прежде всего связана с особенностями капиллярно-пористой

структуры бетона, где происходит диффузия и химическая реакция. Характер процессов обусловлен фазовым составом бетона, ионным составом порового электролита и физико-химическими свойствами среды. Анализируя с этих позиций бетон и эксплуатационные среды, где он чаще всего работает, можно сделать вывод, что основную роль в химизме процессов коррозии играют следующие ионы и соединения: в бетоне – из твердых фаз – тоберморитьі и другие гидратные формы, ионы Ca2+ и OH- ; в окружающих бетон средах – H+, OH- , SO42- , CO32- и HCO3- , CI- ,Mg2,Al3+, NH4+ , газы – CO2, SO2 и H2S, различные органические соединения.

Проблемы долговечности строительных материалов изучались еще в конце XIX в. Им посвящены работы отечественных ученых: А. Р. Шуляченко, В. И. Чарномского, А. А. Байкова, В. А. Кинда, В. Н. Юнга и др.

Известны оценки долговечности бетона, основанные на гипотезе преобладания процессов определенного вида по классификации В. М. Москвина, например, при действии газообразных или жидких сред, в основном фильтрующихся через бетон или контактирующих с его поверхностью.

Стойкость бетона определяется его проницаемостью и реакционной способностью его составляющих. Согласно В. М. Москвину при внешних воздействиях возможны следующие процессы:

коррозия 1 вида происходит при растворении продуктов гидратации, т. е. выщелачивании их;

коррозия 2 вида осуществляется реакциями обмена между продуктами гидратации и кислотами, солями, растворенными в воде; при этом образуются рыхлые, не обладающие вяжущими свойствами продукты, которые ослабляют структуру цементного камня и уносятся водой;

коррозия 3 вида (солевая) образуется за счет накапливания в порах, трещинах и капиллярах бетона солей, не обладающих прочностью, но значительно увеличивающих объем, что приводит к разрушению бетона вследствие сильного давления кристаллов на стенки пор и возникновения деструктивных напряжений.

Отложение солей может вызвать как химическую форму коррозии (в этом случае особенно опасны сочетания SO42- с катионами NH4

+; Mg2+; Zn2+; Al3+; Fe3+ в окружающей среде; растворы этих солей по степени агрессивности можно сравнить с H2 SO4), так и физическую. В чистом виде солевая форма физической коррозии проявляется в том случае, когда благодаря капиллярному подсосу солевые растворы систематически проникают в поры цементного камня при одновременном испарении из них воды. Концентрация солевых растворов постепенно возрастает до насыщенного состояния, после чего начинается выделение кристаллов, до предела заполняющих поры.

По данным А. И. Минаса при подсосе растворов разных солей 5%-ной концентрации в течение 3 мес. кристаллизационное давление может достигать: при Na2SO4 – 4.4 Мпа; при MgSO4 – 3.6 Мпа; при NaCl – 2.7 МПа; при CaSO4 – 0,09 МПа.

Основными условиями, приводящими к возникновению этого вида физической коррозии, по А. И. Минасу являются:

1) наличие в грунте водорастворимых солей (особенно Na2SO4, MgSO4, Na2SOз) в количестве более 1% или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3 г/л;

2) теплота и сухость климата (дневные температуры в июне-августе 28-30°С и выше при относительной влажности воздуха 30% и менее).

В этих условиях происходят подсосы водных растворов через те части фундаментов и цоколей зданий, которые находятся в грунте. Испарение воды и разрушение стен наблюдаются на высоте 10-50 см от поверхности земли.

Попеременное увлажнение и высыхание, отложение в порах растворимых солей, циклическое замерзание и оттаивание вызывает деформацию и набухание материалов. Например, при переходе воды в лед, в первую очередь, в крупных порах объем фазы увеличивается на 9%, что влечет за собой появление трещин. Требуемая морозостойкость бетона достигается в том случае, когда объем сквозной пористости минимален, а мелкие основные поры являются сферическими и гидрофобизированными изнутри (с помощью ПАВ).

Химическая коррозия. В. А. Кинд предложил подробное разделение основных видов коррозии бетона под действием природных (а также промышленных сточных) вод, основываясь на химической природе агрессивных факторов и обусловленной процессами растворения свободной извести и выносом ее из

стройматериала. Все компоненты бетонов в той или иной степени растворимы.

В первую очередь растворяется Ca(OH)2, образующийся при гидратации трехкальциевого силиката, имеющий растворимость при 20°C≈1,3г/л.

Растворимость гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений кальция значительно меньше и их вымывание происходит медленнее.

Коррозия выщелачивания. Растворение Ca(OH)2 и унос его вызывает нарушение структуры материала, уменьшение его плотности и прочности. В случае притока воды растворение Ca(OH)2 идет до конца и начинается гидролиз гидратированных новообразований в соответствии с их растворимостью. Если же вода неподвижна, то процесс растворения вскоре прекращается, т. к. вода быстро насыщается известью. Агрессивность воды зависит от растворенных в ней веществ. Так, дикарбонаты кальция и магния уменьшают растворимость Ca(OH)2. При высокой временной жесткости образуется малорастворимый карбонат кальция:

$$Ca(OH)2 + Ca(HCO3)2 \leftrightarrow 2CaCO3 \downarrow + H2O.$$

Образование карбонатной пленки на поверхности бетона повышает плотность и коррозийную стойкость материала. Присутствие в воде хлоридов и сульфатов натрия повышает растворимость Ca(OH)2 в воде и его вымывание. Коррозия выщелачивания происходит интенсивнее под действием слабоминерализованных вод, действующих под напором. Чем меньше водонепроницаемость бетона и толщина слоя, через который фильтруется вода, тем быстрее он разрушается.

Кислотная коррозия. Это процессы разрушения цементного камня под действием ионов H+ сильных кислот, угольной кислоты H2CO3, органических кислот, растворов солей.

Отрицательное воздействие кислых вод на бетон нормальной плотности в безнапорных сооружениях становится заметным при pH ≤ 6.5, а на особоплотный бетон – при pH ≤ 4,9...4.

Компоненты вяжущих относятся, как правило, к высокоосновным соединениям и энергично реагируют не только с кислотами, но и с теми сульфатами и хлоридами, которые в случае слабого катиона гидролизуются с выделением сильных кислот.

При действии неорганических кислот (HCl, HNO3, H2SO4 и др.) образуются кальциевые соли и аморфные вещества: SiO2•aq, A1(OH)3, Fe(OH)3.

При избытке кислоты A1(OH)3, Fe(OH)3 взаимодействуют с ней. Например, при действии HCl на гидроксид кальция в составе цементного камня происходит следующее:

$$3CaO•2SiO_2•3H_2O+mHCl \rightarrow 3CaCl_2+2SiO_2•aq+nH_2O\ .$$

Хлорид кальция легко вымывается водой. Нерастворимые продукты коррозии остаются в виде рыхлых масс.

Защищать бетон от действия сильных кислот очень трудно. С этой целью его готовят на специальных кислотостойких цементах с использованием соответствующих наполнителей.

Углекислая коррозия обусловлена наличием в воде растворенного CO2:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Присутствие Ca(OH)2 в бетоне делает возможной следующую реакцию с образованием малорастворимого карбоната кальция, который способствует уплотнению материала:

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

Уплотнение материала происходит в результате того, что объем CaCO3 больше объема Ca(OH)2. Увеличение объема твердого вещества при карбонизации составит: ≈ 11% . Этот простейший пример показывает, что процессы разрушения и укрепления материала находятся в диалектическом единстве. Однако со временем происходят нежелательные явления в результате образования более растворимого гидрокарбоната:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2,$$

который легко вымывается водой.

Процесс обратим и появление в растворе сверхравновесного количества кислоты приводит к образованию Ca(HCO3)2. Избыточная углекислота и является агрессивной. При наличии в воде

Ca(HCO3)2, Mg(HCO3)2 углекислотная коррозия замедляется в соответствии с принципом Ле-Шателье для равновесных систем.

Наиболее стоек в углекислых водах глиноземистый цемент, пуццолановый. Уменьшает углекислую агрессию введение в бетон тонкомолотого известняка в количестве примерно 25% от массы бетона.

По общекислотной схеме протекает процесс коррозии бетона и железобетона в растворах некоторых типов солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты. К таким солям относятся: сернокислый алюминий, сернокислое железо, хлорное железо. Воздействие на бетон концентрированных растворов сернокислого алюминия вызывает диффузию ионов H+, SO42- , Al+3 и приводит к значительному снижению pH поровой жидкости. Кроме того, на поверхности бетона выпадают гидроксид алюминия и двуводный гипс, постоянно удаляющийся в результате гидрохимических воздействий на бетон.

Из органических кислот очень агрессивно влияют на портландцементы и бетоны уксусная, молочная (CH3-CH(OH)-COOH), винная и масляная (C3H7COOH) кислоты, содержащиеся обычно, наряду с другими, в пищевых продуктах и отходах от их приготовления. В таких маслах и жирах, как льняное, хлопковое, рыбий жир и др. содержатся высокомолекулярные кислоты жирного ряда, насыщенные и ненасыщенные (стеариновая, пальмитиновая, олеиновая), в виде сложных эфиров и свободные. Под их воздействием разрушается цементный камень, т. к. Ca(OH)2 омыляет жиры и масла, образуя соответствующие многоатомные спирты и кальциевые соли.

Агрессивность органических кислот возрастает с увеличением их молярной массы и понижением растворимости их кальциевых солей.

Сульфатная коррозия

Различают три вида сульфатной коррозии:

а) сульфоалюминатная коррозия под действием ионов SO42- при их концентрации от 250 до 1000 мг/л;

б) сульфоалюминатно-гипсовая коррозия под действием ионов SO42- с концентрацией выше 1000 мг/л;

в) гипсовая под действием воды, содержащей большое количество сульфатов натрия или калия.

В ходе сульфоалюминатной коррозии при небольшой концентрации Ca(OH)2 разлагаются гидратированные соединения, вначале гидроалюминаты кальция, а затем, с уменьшением концентрации Ca(OH)2 в среде, – алюмоферриты.

Более устойчивыми являются гидратированные C2S к C3S.

В кислой среде сульфатная коррозия протекает аналогично выше рассмотренной кислотной.

Сульфоалюминатная коррозия происходит по схеме:

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH,$$

а затем протекает за счет взаимодействия гипса с высокоосновными алюминатами кальция:

$$3CaO\text{-}Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3CaSO_4 + 25H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$$

При этом образуется малорастворимый гидросульфоалюминат кальция, так называемая «цементная бацилла», который, кристаллизуясь, увеличивается в объеме в 2,86 раза. В материале возникают внутренние напряжения, которые могут превысить предел прочности и вызвать появление трещин в бетоне.

Гипсовая коррозия – результат отложения $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в порах и капиллярах цементного камня, при этом повышается давление в кристаллах, что приводит к изменению его структуры и разрушению. При действии ионов SO_4^{2-} на бетоны образуется гипс, объем которого в 2,24 раза больше по сравнению с исходным веществом, в результате возникают напряжения и цементный камень разрушается.

Магнезиальная коррозия. Магнезиальная коррозия возникает при действии на цементный камень растворимых солей магния. Так, например, идет реакция:

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2$$

Гидроксид магния – малорастворимое вещество, не проявляющее вяжущих свойств, не обладающее прочностью. Следовательно, структура цементного камня нарушается. При действии сульфата магния на Ca(OH)2 наряду с рыхлым осадком Mg(OH)2 образуются кристаллы двуводного гипса, что особенно тяжело отражается на целостности структуры:

$Ca(OH)2+ MgSO4+2H2O= CaSO4• 2H2O+Mg(OH)2$

Связывание OH- в Mg(OH)2 снижает pH поровой жидкости до 10.

Гидросиликаты и гидроалюминаты тоже разлагаются солями магния:

$3CaO•Al2\ O3•6H2O+3MgSO4 +6H2O=$

$= 3(CaSO4•2H2O)+3Al(OH)3+3Mg(OH)2$

Это и есть опасная магнезиально-гипсовая коррозия. Но если концентрация ионов магния не превышает 500мг/л, раствор не агрессивен.

Химическая коррозия под действием органических веществ. Такие продукты, как нефть, нефтяные дистилляты, практически не разрушают затвердевший бетон, но отрицательно влияют на твердение свежеуложенного бетона.

Продукты возгонки каменнугольных смол, содержащие фенолы, крезолы также агрессивно влияют на бетон и другие стройматериалы. Степень разрушения под действием масел зависит от их вязкости и усугубляется при их окислении. Не столько растворы глицерина, сколько растворы сахаров губительны для цементного бетона, т. к. и глицераты, и сахараты кальция хорошо растворяются в воде.

Коррозия под действием газов. Степень агрессивности газовой среды определяется: видом и концентрацией газов, их растворимостью в воде, влажностью и температурой среды.

Взаимодействие с газами может протекать как гетерогенная реакция.

Зная активность ионов в растворе и парциальное давление газов; можно предсказать возможность (или невозможность) взаимодействия цементного камня и бетона и с $SO2$, и с $CO2$, и с $H2S$.

Анализ термодинамических расчетов для реакций взаимодействия составных частей цементного камня и бетона с кислотными газами позволяет сделать некоторые выводы:

Устойчивость составных частей цементного камня к этим газам падает в ряду

$CaCO3>C5S6H5,5>C4AH19>...>Ca(OH)2>C3AH6>C2AH8>CAH10.$

1. Продукты гидратации глиноземистого цемента больше подвержены воздействию кислых газов по сравнению с аналогичными портландцементами.
2. Карбонатные породы более стойки к кислым газам, чем составные части цементного камня, следовательно, их целесообразно применять в качестве заполнителей для бетона.
3. Применение сульфатостойких цементов (содержание C3A<6%) более целесообразно по сравнению с обычными и тем более с высоко-алюминатными цементами, если бетонные конструкции должны эксплуатироваться в условиях атмосферы, например промышленного района, где концентрация кислотных газов обычно велика.

Коррозия, вызываемая щелочами. Этот тип разрушения протекает как бы в неагрессивной среде. Деструктивные процессы развиваются не только в наружных, но и во внутренних слоях бетона через некоторое время после возведения сооружения.

Причина – щелочи, которые со временем начинают взаимодействовать с активным кремнеземом заполнителя.

Активные разновидности кремнезема встречаются в гравии, гальке, сланцах, доломитизированных известняках. Разрушение начинается с расширения бетона, появляются трещины. Вокруг реакционно способного за-полнителя образуются каемки геля. Известно, что в водной среде реакция у поверхности кремнезема слабокислая. Под действием же щелочей она нейтрализуется:

$$-Si-OH + Na^+ + OH^- \rightarrow -Si-O-Na^+ + H_2O$$

При более высокой концентрации щелочей разрываются связи Si-O-Si, что ведет к диспергированию кремнезема. При определенных концентрациях щелочей создаются условия для образования гидросиликатов щелочных металлов. Расширение и потом появление трещин вызывается набуханием продуктов реакции и осмотическими явлениями, т. к. цементный камень полупроницаем по отношению к продуктам реакции.

Предупредить этот тип коррозии можно, вводя тонкомолотые добавки, а также воздухововлекающие и гидрофобизирующие вещества. Для бетона опасны концентрации OH^- более 50 г/л.

В результате действия на бетон таких растворов растворимость $Ca(OH)_2$ значительно понижается, но одновременно резко возрастает

растворимость кремнезема и полуторных оксидов. Наиболее агрессивны растворы NaOH, затем следуют растворы KOH, NH4OH и Na2CO3.

Контрольные вопросы:

1. Какой процесс называют коррозией?

2 Какие факторы агрессивно влияют на строительные конструкции?

3 От каких факторов зависит скорость коррозионного процесса?

4 Какие процессы происходят в строительных материалах под влиянием внешних факторов?

5 В чем суть химической коррозии вяжущих веществ?

6 Какие типы солей влияют на разрушение строительных конструкций?

7 Какие виды сульфатной коррозии вы знаете?

8 В чем заключается опасность магнезиально-гипсовой коррозии?

9 Какие газообразные соединения могут агрессивно влиять на вяжущие строительные материалы?

10 Какие компоненты вяжущих веществ наиболее устойчивы к коррозии?

Список рекомендуемой 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.

Практическое занятие №7. Методы защиты от коррозии строительных материалов.

Цель занятия: дать понятия об основных методах защиты от коррозии строительных материалов.

Форма проведения занятия: традиционное практическое (семинарское) занятие с элементами научного обсуждения.

План проведения занятия:

1 Ознакомление с темой, целями и формой проведения занятия.
2 Разбор теоретических вопросов.
3 Выдача раздаточного материала.
4 Обсуждение материала.
5 Подведение итогов занятия.

Теоретическая часть:

Предотвращение и снижение степени химической коррозии. В предыдущем разделе уже указывались отдельные способы борьбы с коррозией, используемые в целях предупреждения разрушения материала.

Для их эффективности необходимо знать суть процессов коррозии. Следует отметить также, что коррозия бетонов и железобетонов, например, может протекать по электрохимическому механизму. Поэтому для защиты применяют ингибиторы анодного типа (нитриты, хроматы, бензоаты натрия или калия), которые поляризуют анодные участки материала, понижая скорость коррозии, т. к. потенциал анода приближается по величине к потенциалу катодного участка.

Эффективность действия ингибиторов зависит от их количества ($NaNO_2$ – 1÷2%, $K_2Cr_2O_7$ – 2÷4% от массы цемента). Меньшие концентрации могут оказать и вредное воздействие. Например, 0,5% $NaNO_2$ сначала повышает величину потенциала до положительных значений, пассивируя металл арматуры, но при изменении плотности коррозионного тока потенциал снижается снова и металл активно начинает окисляться.

С учетом условий эксплуатации бетонов создаются материалы заданных структур. Достигается это активным воздействием на

процессы структурообразования на стадиях проектирования бетонной смеси, ее приготовления и твердения.

Выбор технологических режимов. На стойкость к коррозии, согласно В. С. Горшкову, влияет тонкость помола. Увеличение тонкости способствует повышению сульфатостойкости цементного камня. При этом для белитовых цементов увеличение стойкости весьма заметно, а для цементов с повышенным содержанием алита эта закономерность неоднозначна и зависит от соотношения C3A:G4AF.

В целом же увеличение тонкости помола сопровождается формированием плотного цементного камня с высокой водонепроницаемостью, исключающей возможность миграции ионов из агрессивной среды.

На сопротивляемость коррозии влияет и режим тепловлажностной обработки. Обычное пропаривание цементного камня ниже 100°С мало сказывается на стойкости. Однако увеличение времени обработки сопровождается снижением количества макропор в камне, что обуславливает увеличение его стойкости.

Обработка цементного камня при температуре выше 100°С обеспечивает хорошие результаты. При автоклавной обработке под высоким давлением Ca(OH)2 реагирует с SiO2 с образованием низкоосновных гидросиликатов, что повышает сульфатостойкость цемента, поскольку прекращается реакция:

$$Ca(OH)2+Na2SO4 \rightarrow CaSO4•2H2O+2NaOH.$$

Гидросиликаты кальция, образующиеся при автоклавной обработке, устойчивы к воздействию агрессивных сред. В процессе обработки образуется C3AH6 и 3CaO(Al,Fe)2O3• 3H2O•2SiO2, обладающие высокой устойчивостью к действию сульфатов натрия.

На стадии приготовления бетонной смеси можно использовать специальные режимы перемешивания (например, с применением вибро– или струйных смесителей, пароразогрева), специальные режимы уплотнения (например, вибровакуумирование или повторное вибрирование).

При тепловой обработке изделий в период интенсивного тепловыделения бетона желательно ограничить приток внешнего

тепла. В период прекращения тепловыделения тепло подводить снова, чтобы не возникли температурные напряжения в бетоне.

Правильно выбранные технологические приемы способствуют значительному повышению стойкости бетонов. Иногда целесообразно применять комплекс мероприятий по защите бетона от агрессивных воздействий.

Введение добавок. В материалах, изготовленных из негашеной извести, коррозия протекает значительно медленнее, чем в материалах из гашеной извести. Следует добиться, чтобы свободная известь или не выделялась при твердении, или оставалась в незначительном количестве.

Химический метод повышения водостойкости цементного камня – пуццоланизация – связывание Ca(OH)2 активным кремнеземом, содержащимся в кислых активных минеральных добавках, называемых иногда пуццоланами, происходит по схеме:

$$xCa(OH)2 + SiO2 + yH2O = xCaO \cdot SiO2 \cdot yH2O$$

Образующиеся гидросиликаты примерно в 20 раз менее растворимы в воде, чем Ca(OH)2 , и не вступают в реакцию с сульфатами. Особенно важно, что при пуццоланизации связывание извести происходит во всей твердеющей массе. Это не только технически самый совершенный, но и экономически наиболее оправданный прием повышения водостойкости бетона.

Однако пуццоланизации эффективна лишь в отношении действия пресных и сульфатных вод.

При работе изделий в кислых, углекислых и магнезиальных водах химические методы защиты не пригодны. Наиболее целесообразный способ борьбы с коррозией – придание бетону высокой плотности.

Получение особоплотных материалов. В материалах плотной конструкции устойчивость арматуры значительно выше, чем в ячеистых. Разрушение конструкций после незначительного срока эксплуатации происходит за счет истончения защитного слоя или выхода арматуры наружу.

Защита бетонных и железобетонных изделий и конструкций от вымывания растворимых продуктов бетона водой состоит в повышении плотности и водонепроницаемости бетона, применении объемной гидрофобизации, препятствующей вымыванию извести из

бетона или поверхностной защите бетона. В основном это поверхностная гидроизоляция или пропитка защитными веществами. Объемная гидрофобизация осуществляется различными способами.

Существующие методы пропитки пористых цементных строительных материалов принято классифицировать в зависимости от характера взаимодействия пропиточного состава с компонентами цементного камня на физико-механические, физико-химические и химические.

Подобная классификация способов пропитки не является строгой, ибо все указанные классы включают методы, основу которых составляют процессы проникновения жидких или газообразных веществ в поровое пространство полидисперсного материала (цементного бетона) с последующей фиксацией в его структуре.

Эти процессы включают комплекс физико-химических явлений (диффузия, капиллярная конденсация, адсорбция и т. д.), сопровождающихся в ряде случаев хемосорбционным либо химическим взаимодействием. Цементный камень характеризуется высокой степенью дисперсности, поэтому следует считать адсорбцию из растворов основным процессом, происходящим в материале при его пропитке. Целесообразно учитывать природу пропиточных веществ и особенности их взаимодействия с компонентами цементного материала.

Для водных растворов неорганических веществ характерно интенсивное взаимодействие с составляющими пропитываемого материала или между собой даже при нормальной температуре. При пропитке неорганическими веществами достигается существенное повышение химической стойкости вследствие превращения компонентов цементного камня в более устойчивые химические соединения. При этом часто наблюдается улучшение физико-механических характеристик. Значительно повысить непроницаемость пропитанного этими веществами слоя не удается, так как основной объем пропиточной композиции составляет вода, содержание же самого неорганического вещества колеблется в пределах нескольких процентов. Поэтому для достижения требуемого антикоррозийного эффекта приходится пропитку повторять несколько раз, что не всегда экономически оправданно.

Органические вещества естественного и искусственного происхождения являются высоковязкими, а по химической природе в

основном это растворы смолоподобных кислородсодержащих соединений в высокомолекулярных углеводородах (маслах). При повышенных температурах такие вещества переходят в жидкое состояние, что позволяет успешно применять их для пропитки строительных изделий. В результате пропитки в расплавах термопластиков наблюдается гораздо меньшее изменение вещественного состава цементного камня, чем в случае пропитки неорганическими веществами, зато непроницаемость повышается.

Пластические массы во многих случаях – наиболее предпочтительный материал, поскольку они весьма стойки в кислых и щелочных средах и даже в средах с переменной величиной pH. В связи с этим для борьбы с коррозией бетона и железобетона успешно применяется полиизобутилен, полиэтилен, эпоксидные и фуриловые смолы и др.

Некоторые способы обработки материалов и изделий

Гидроизоляция бетонного сооружения является эффективным способом, предотвращающим проникновение воды в бетон. С этой целью сооружение покрывают различными непроницаемыми покрытиями. Однако прием очень трудоемкий и дорогой. В последние годы для повышения водонепроницаемости бетонов используют расширяющиеся цементы и полимерные композиции на их основе.

В качестве полимерных добавок применяют дивинилстирольный латекс СКС-65ГП, водноспиртовые растворы кремнийорганических жидкостей ГКЖ-10 или ГКЖ-11 (силиконаты или алюмосиликонаты натрия), фуриловый спирт, водорастворимые алифатические смолы.

Для защиты ячеистых бетонов применяют различные обмазки: неорганические, органические и смешанные. Некоторые из них вступают в химическое взаимодействие с арматурой. В качестве компонентов обмазок используют поливинилацетат, полистирол, этиленовый лак с цементом, ПАВ. Например, цементно-полистирольная обмазка состоит из 15%-ного раствора полистирола в толуоле, к которому добавляют портландцемент в количестве 70-75% от суммарной массы полистирола с растворителем.

Покрытие на основе жидкого стекла готовят из смеси песка и стекла в отношении 1:1 с добавлением 1-4% Na_2SiF_6.

Цементно-казеиновая обмазка состоит из 5 массовых частей казеинового клея, 40 массовых частей воды и 100 массовых частей портландцемента.

Для того, чтобы предотвратить проникновение воды в толщу стройматериалов, применяют гидроизоляционные материалы, например асбестовый картон. Используют также специальные цементные штукатурки.

Традиционно применяют химические способы обработки. Создан способ ократирования, позволяющий получать бетоны плотной структуры с механической прочностью вдвое больше, чем у обычного бетона. Готовые изделия подвергают обработке под давлением газоообразного SiF4. Происходит взаимодействие SiF4 со свободной известью по схеме:

$$2Ca(OH)2 + SiF4 = 2CaF2 + Si(OH)4.$$

Растворимость фторида кальция меньше, чем у гидроксида кальция.

В свою очередь образовавшийся Si(OH)4 взаимодействует по схеме:

$$Si(OH)4 + Ca(OH)2 = CaSiO3 + 3H2O.$$

Гидросиликат кальция $CaO \cdot SiO2 \cdot xH2O$ в 20 раз менее растворим, чем Ca(OH)2.

Аналогичен процесс флюатирования. Готовые изделия обрабатывают кремнефтористоводородной кислотой H2SiF6 или ее солями.

При действии на Ca(OH)2 образуется нерастворимый фторид кальция и кремнезем:

$$2Ca(OH)2 + MgSiF4 = 2CaF2 + MgF2 + Si02 + 2H2O$$

Образование нерастворимых соединений приводит к необратимости процесса, уплотнению материала и увеличению химической стойкости.

Коррозионная устойчивость бетонов и растворов повышается при естественном или искусственном создании на поверхности сооружения корки

CaCO3, образующейся при взаимодействии Ca(OH)2 с углекислым газом, т.е. карбонизации. CaCO3 вследствие малой растворимости не выщелачивается пресной водой и не взаимодействует с сульфатами.

Недостатком является то, что эта корка имеет небольшую толщину (не более 5-10 мм) и легко разрушается при механическом воздействии.

Влияние минеарологического состава клинкера и выбор вяжущего. Один из решающих факторов обеспечения коррозионной устойчивости цементного бетона – изготовление плотного водонепроницаемого бетона путем предварительного подбора его состава с учетом условий эксплуатации. Так, например, стойкость портландцемента в пресных водах можно повысить, уменьшив в нем содержание трехкальциевого силиката – минерала, твердеющего с выделением большого количества свободной извести.

Для повышения стойкости в сульфатных водах нужно уменьшить содержание трехкальциевого алюмината и повысить количество алюмоферритов кальция. Поэтому C4AF более устойчив против сульфатной коррозии, хотя он также в состоянии образовывать гидросульфоалюминат и анологичный ему гидросульфоферрит кальция, вызывающие деформацию цементного камня.

Согласно В. С. Горшкову, клинкерные минералы по скорости связывания гипса могут быть расположены в ряд:

C3A>C6A2F>C4AF>C6AF2>C2F.

По мере повышения содержания алюмоферритов кальция за счет снижения содержания C3A при постоянном содержании C3S и C2S сульфатостойкость цементов значительно повышается. Стандарт на сульфатостойкий цемент предусматривает следующие требования: C3A не более 5%, сумма C3A + C4AF – не более 22%, C3S – не более 50%.

Однако в ряде случаев наблюдается отклонение от этого общего положения. Цемент, содержащий C3A и C3S менее 5% и 50% соответственно, оказывается менее сульфатостойким.

Причиной такого явления могут быть плотность цементного камня, присутствие в сульфатных водах ионов хлора, концентрации ионов SO42- в агрессивной среде. Так, например, в морской воде

присутствие хлоридов замедляет или прекращает расширение бетона под действием сульфатных растворов. Это связано с повышением растворимости гипса и гидросульфоалюмината кальция в растворах хлоридов.

С учетом этих данных для сред малой и средней агрессивности разработан низкоалюминатный сульфатостойкий портландцемент, в котором содержание C3S допускается до 60% и C3A до 8% при обязательном содержании в цементе до 10% активных минеральных добавок.

Скорость действия сульфатных растворов зависит от вида катионов в растворе. Различие в действии MgSO4 и Na2SO4 зависит также от состава цемента. Сульфат магния оказывает более сильное действие на низкоалюминатные цементы, а сульфат натрия на высокоалюминатные. Это объясняется различным химизмом их действия. C3S разрушается быстрее в растворе MgSO4, чем в растворе Na2SO4; C2S разрушается под действием MgSO4, а в растворах других сульфатов устойчив; C3A и C4AF не устойчивы в сульфатных средах, но C4AF реагируют с ними очень медленно.

В цементах с высоким содержанием шлаков по сравнению с портландцементом отмечается отсутствие четырехкальциевого алюмината. При полном погружении цементы очень слабо подвергаются действию даже морской воды.

В соответствии с представлениями проф. Лафюма, «цементная бацилла», которая будет образовываться при контакте с сульфатами, не даст эффект набухания, потому что она образуется между соединениями, находящимися в растворе. При этом происходит кристаллизация (без разрушения), и образующийся сульфат участвует в увеличении механической прочности.

В заключение следует подчеркнуть, что вид цемента – один из факторов, который следует учитывать.

Контрольные вопросы:

1 Какое влияние на коррозионную устойчивость вяжущих веществ оказывает режим обработки?

2 Какие добавки и как изменяют коррозионную устойчивость вяжущих веществ?

3 Какие методы пропитки строительных материалов применяют в настоящее время?

4 Какой процесс называют гидрофобизацией?

5 Какие неорганические соединения используют для антикоррозийной пропитки?

6 Как придать гидроизоляционные качества строительным конструкциям?

7 Какие химические способы обработки вяжущих строительных материалов сущест-
вуют?

8 В чем суть ократирования, флюатирования?

9 Следует ли учитывать состав вяжущих веществ в зависимости от условий эксплуатации? Приведите примеры.

10 Какие вяжущие строительные материалы обладают наибольшей коррозионной устойчивостью?

Список рекомендуемой 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

Методические указания по практическим (семинарским) занятиям
по дисциплине
«Химия строительных материалов: Неорганические вяжущие»

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

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