

## Основы химии вяжущих веществ

Неорганическими вяжущими веществами называют материалы, способные в виде тонких порошков при смешивании с водой образовывать пластично - вязкую массу, которая постепенно затвердевает, превращаясь в прочное камневидное тело.

Для ускорения твердения применяют, как правило, тепловлажностную обработку (в пропарочной камере).

Неорганические вяжущие - цемент, гипс, известь. В отличие от органических вяжущих веществ (битум, гудрон, деготь, смола.) неорганические вяжущие гидрофильны, а те гидрофобны.

Большая часть неорганических вяжущих применяется для приготовления: Бетонов (смесь: цемента + вода + мелкий заполнитель - песок + крупный заполнитель - щебень, гравий).

Строительных растворов (смесь без крупного заполнителя).

По условиям твердения и водостойкости продуктов твердения вяжущие вещества разделяются на **воздушные и гидравлические**.

**Воздушные вяжущие вещества** — те, которые после замешивания с водой твердеют на воздухе и продукты - твердения которых недостаточно стойки по отношению к воде.

Воздушная известь CaO, гипсовые.

Вяжущие  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - природный гипс.

$\text{CaSO}_4$  - ангидрит

$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  - строительный гипс.

$\text{CaSO}_4 + \text{CaO}$  - эстрих-гипс.

**Гидравлические вяжущие вещества** - те, которые после замешивания с водой и начального затвердения на воздухе, могут в дальнейшем твердеть и под водой и продукты твердения которых способны длительно сохранять свою прочность в воде. Это портландский цемент.

В химии цементов введены обозначения:

CaO - C,  
SiO<sub>2</sub> - S,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - A,  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - F,  
H<sub>2</sub>O - H.

CaO - 62 - 68%  
SiO<sub>2</sub> - 18-26%  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 4-9%  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,3 - 0,6%

Пример:

$\text{CaO}_3\text{SiO}_2 = \text{CS}_3$  и т.д.

Сюда же относится гидравлическая известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с большим содержанием силикатов и алюминатов.

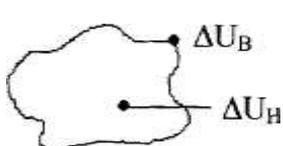
## Общие физико-химические свойства вяжущих веществ

### 1. Дисперсность вяжущих веществ

Вяжущие вещества - дисперсные материалы, в цементе - 60-80% частиц имеют размеры от 1 до 40 мкм.

Вяжущие вещества имеют высокую степень дисперсности, так как на начальной стадии технологического процесса необходимо быстрое и полное взаимодействие вяжущего с водой. Чем больше степень дисперсности, тем больше гидравлическая активность вяжущего.

Мы знаем, что  $\Delta U$  - величина внутренней энергии зависит не только от вида вещества, но и от степени дисперсности.



$U_{\text{в}}$  - верхний поверхностный слой.

$U_{\text{н}}$  - нижний внутренний слой.

$U_{\text{в}} > U_{\text{н}}$

$$\Delta U = \Delta U_{\text{в}} - U_{\text{н}}$$

Чем больше  $\Delta U$ , тем выше химическая активность вяжущего.

Кроме того, при всех видах разрушения структуры вещества (при дроблении) нарушается правильная кристаллическая структура вещества - это также усиливает химическую активность вяжущего.

$$P_{\text{н}} \gg P_{\text{к}}$$

Аморфного тела.      Кристаллического тела.

Пример: практического значения степени дисперсности вяжущих веществ:

Еще 75 лет назад К.Г.Дементьев провел опыт с цементами, полученными из одного и того же клинкера, но размолотыми до разной степени дисперсности:

Прочность на сжатие $\tau$ кг/см <sup>2</sup> через 3 года эксплуатации бетонных образцов	Степень дисперсности		Примечание
	грубо	тонко	
	140	420	

Увеличение прочности цемента, достигаемое повышением степени его дисперсности, имеет большое технико-экономическое значение:

Из 1т цемента марки «400» можно получить 3,75 м<sup>3</sup> бетона.

А из 1т цемента марки «500» можно получить 4,5 м<sup>3</sup> бетона той же прочности.

Увеличение тонкости помола достигается удлинением срока пребывания материала в работающих мельницах, в последнее время добавлением ПАВ, понижающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз (при этом предотвращаются слипание частиц и достигается полная интенсификация помола).

**2. Пластичность вяжущего теста** - способность деформироваться под влиянием внешних механических воздействий (без нарушения сплошности) и сохранять полученную форму после прекращения действия внешней силы.

Чем пластичнее вяжущее тесто, тем легче перемешивать, укладывать и уплотнять бетонные и растворные смеси.

Что бы увеличить пластичность бетонной смеси надо:

1. Увеличить объем вяжущего теста в бетонной смеси (неэкономично!) т.к. лишний цемент.
2. Добавить больше воды т.е. увеличить В/ц соотношение. (прочность бетона снизится), т.к. лишняя вода химически не усваивается вяжущим веществом, испаряется из бетона, с образованием пор и микротрещин.
3. Добавление ПАВ. Для увеличения пластичности вяжущего теста добавляют ПАВ.

Различают 3 группы ПАВ по характеру действия на свежизготовленные бетонные смеси:

1) Воздухововлекающие добавки - для легких бетонов - натриевые мыла смоляных кислот:

$C_{19}H_{22}COONa$  – абиетат Na (соль абиетиновой кислоты), получается омылением NaOH канифоли.

При перемешивании с этими добавками образуется пена, вовлеченный воздух увеличивает объем вяжущего теста и повышает пластичность бетонной смеси.

2) Гидрофилизирующие добавки

ССБ - сульфитно-спиртовая барда, отход сульфитных щелоков на ЦБК. Это, в основном, кальциевые соли лигносульфоновых кислот. Лигнин - природный полимер, содержащийся в древесине, наряду с целлюлозой.



R - лигниногруппа.

ССБ способствует смачиванию частиц вяжущего водой и снижает силы взаимного сцепления частиц.

3) Гидрофобизирующие добавки - нафтенновые кислоты, водорастворимые

нафтенаты, высшие синтетические жирные кислоты и их соли.

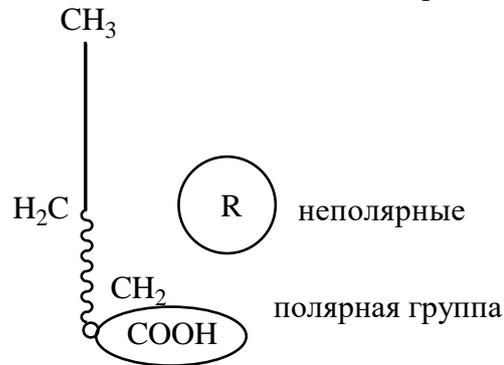
Их общая формула:  $C_nH_{2n-1}COOH$ , где  $8 \leq n \leq 13$

Остатки дистилляции нефти обрабатывают  $NaOH$ , получают нафтенаты ("Мылонафт").

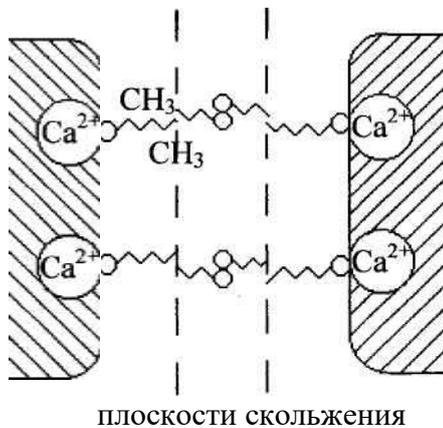
Из мылонафта получают нафтеновые кислоты ("асидол").

СЖК (синтетические жирные кислоты) получают окислением парафина.

Их общее строение:



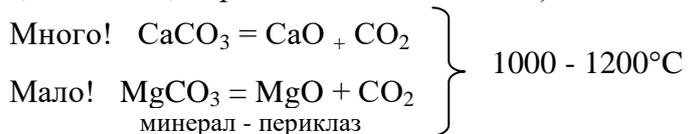
### Механизм действия



Между концами углеводородных радикалов, построенных из метальных групп, слабые силы сцепления, поэтому возникают плоскости "скольжения" и пластичность смеси возрастает.

### Известь

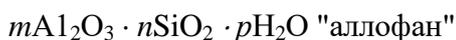
1. Получается обжигом кальциево-магниевых карбонатных горных пород (известняков, мела, доломита, мергелистых известняков).



Теоретически: При  $p = 101,3 \text{ кПа}$  (1 атм)  $t_{\text{дис}} = 827^\circ C$   
 $CaCO_3$   
 $t_{\text{дис}} = 640^\circ C$   
 $MgCO_3$

В результате масса материала уменьшается  $\sim$  в 2 раза, т.к.  $M_{CaCO_3} = 100$   
 $M_{CaO} = 56$

Претерпевают изменения и глинистые примеси - гидросиликаты алюминия:



Они насыщаются CaO за счет твердофазных реакций:



Вяжущее из извести получается ее гашением (т.е. без помола!)



\*Сначала вода впитывается в поры, а затем идет гидратация.



периклаз содер-

жится в извести

"вредность MgO" (периклаза)

Твердение известкового вяжущего: (песчаный строительный раствор)



из воздуха



т.е. идет карбонизация и перекристаллизация извести.

Наличие песка в извести облегчает доступ  $CO_2$  в толщу материала. В сухой среде известь практически не карбонизируется, поэтому известковые штукатурки и побелку нельзя наносить на сухое основание в жаркую погоду.

### Портландский цемент

П.Ц. - гидравлическое вяжущее, твердеющее в воде и на воздухе. Получают П.Ц. на цементном заводе во вращающейся печи обжига.

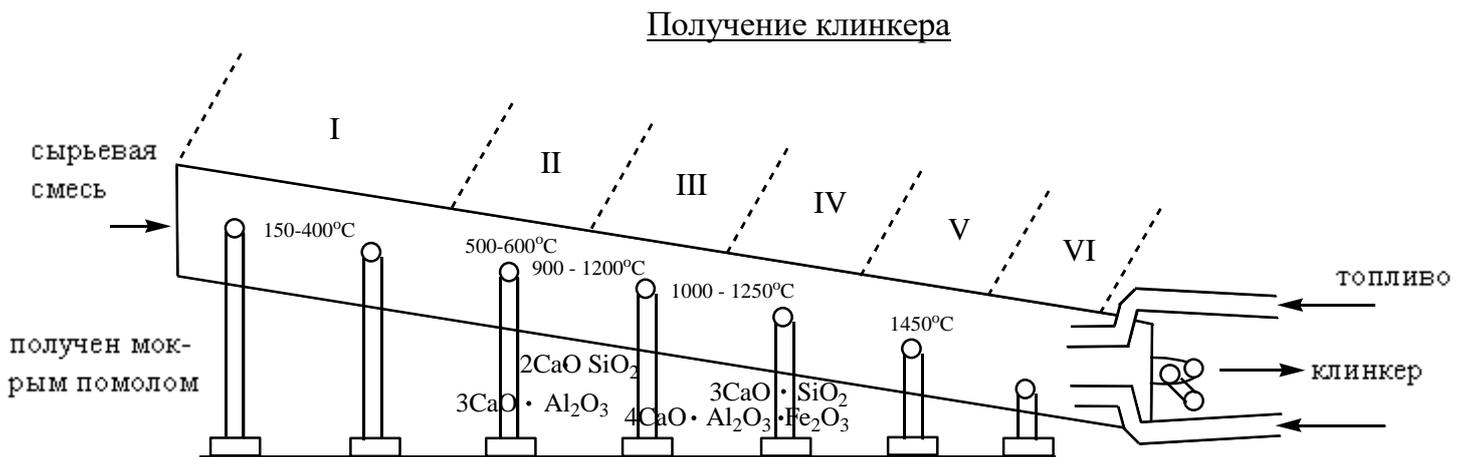
Сначала изготавливают сырьевую смесь из глины и известняка требуемого состава, потом ее обжигают до спекания (получают цементный клинкер) и размалывают в тонкий порошок.

Элементарный химический состав клинкера:

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
% масса	62-68	18-26	4-9	0,3-6,0

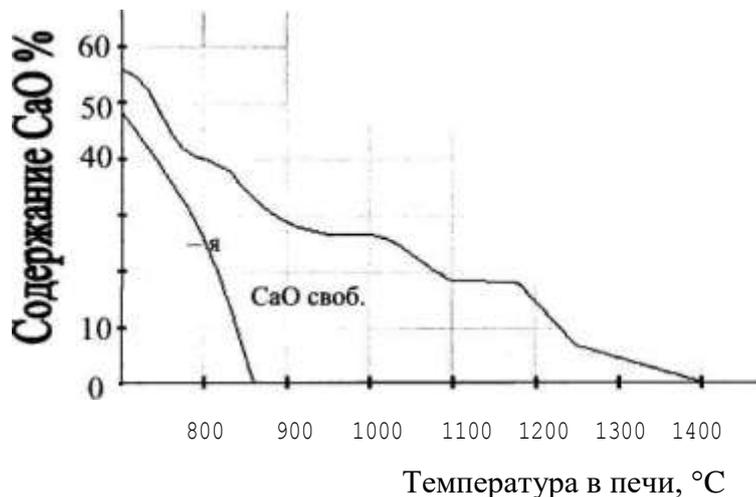
### Минералогический состав клинкера портландцемента

Название минерала	Формула	Условное обозначение	Содержание
Трехкальциевый силикат "Алит"	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	40 -65%
Двухкальциевый силикат "Белит"	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	15-40%
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	5-15%
Четырехкальциевый алюмоферрит "Целит "	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{AF}$	15-20%

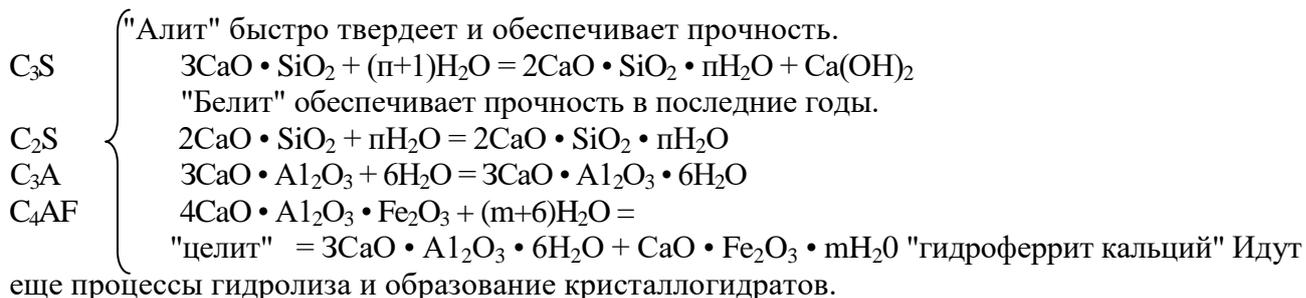


- I – подсушивание;  
 II – дегидратация минералов глины;  
 III – диссоциация  $\text{CaCO}_3$  с образованием  $\text{CaO}$ ;  
 IV – образуется  $2\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2$ ;  
 V – плавление материала, завершение реакций;  
 VI – зона охлаждения.

Оксид кальция в процессе обжига цемента связывается следующим образом:

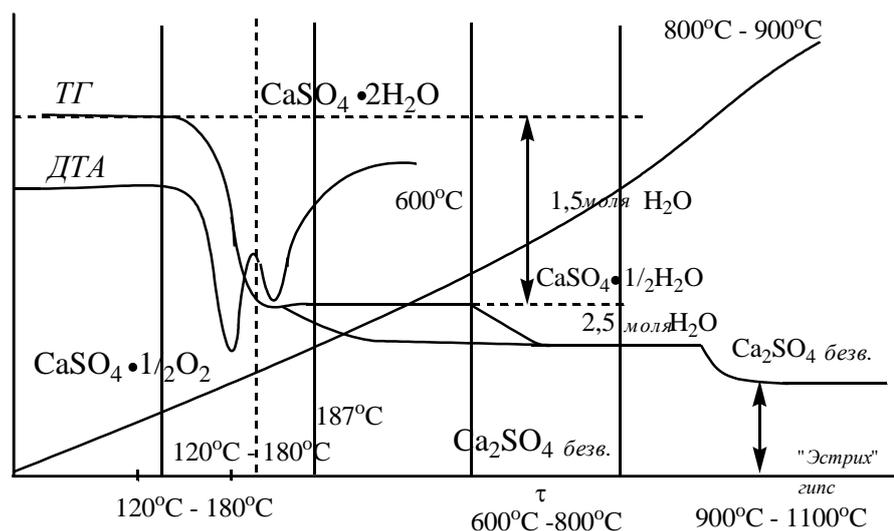


После охлаждения клинкер размалывают и добавляют гипс. Цементный клинкер представляет собой систему из нескольких искусственных минералов - тонкозернистых кристаллов. Процессы твердения — это в первую очередь процессы гидратации (сложные!)



### Гипсовые вяжущие вещества

Их получают из природного гипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) или из природного ангидрита ( $CaSO_4$ ). Все гипсовые вещества относятся к воздушным вяжущим. В зависимости от рода сырья и условий его тепловой обработки получают различные виды гипсовых вяжущих веществ. Это связано со ступенчатым характером дегидратации двуводного сульфата кальция.



Обожженный гипсовый камень при  $t \sim 140^\circ C$  в печах или варочных котлах называется **строительным гипсом**  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$

Ангидритовые вяжущие  $CaSO_4$  безв. получают при обжиге гипсового камня при 600-800°C. При обжиге до  $t = 900-1100^\circ C$  получают "эстрих-гипс" ( $CaSO_4$  безв. +  $CaO$ ).

### Твердение гипсовых вяжущих веществ

1. Заключается в реакции присоединения воды с образованием двуводного

сульфата кальция.



При применении строительного гипса обычно требуется замедлить процесс его схватывания. Для этого в воду затворения добавляют ПАВ, которые адсорбируются на частицах гипса, замедляя процесс его растворения. В качестве ПАВ берут животный клей, ССБ и полимерные добавки.

2. Ангидритовое вяжущее твердеет по аналогичному механизму, только гидратация идет медленно:



Для ускорения твердения применяют добавки  $\text{Na}_2\text{HSO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

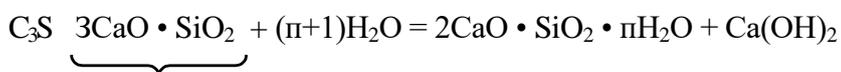
Т.к. для получения пластичной массы приходится брать воду в значительно большем количестве, чем по уравнению гидратации полуводного или безводного сульфата кальция, то гипсовые изделия обычно сушат при  $t \text{ не } > 60-70^\circ\text{C}$ .

### Коррозия бетонов и способы защиты

Общие сведения о коррозии бетона.

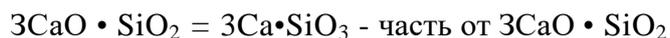
Коррозия бетона начинается всегда с цементного камня, стойкость которого меньше, чем каменных заполнителей.

Затвердевший цементный камень состоит из соединений, образовавшихся в процессе его твердения:



"Алит" основная часть цемента.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется также из-за гидролитического расщепления части  $\text{C}_3\text{S}$



$\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3$ , где  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - сильное основание и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  -слабая кремниевая кислота.

В цементном камне есть еще гидроалюминаты кальция и гидроферриты кальция.

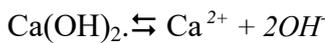
### Пористость цементного камня

Существенным фактором, приводящим к коррозии бетона, является наличие в цементном камне пор, заполненных водой или воздухом, т.к. при затвердении бетонных смесей всегда берут воды больше, чем требуется для реакции твердения.

### Основные виды коррозии бетона (по В.М. Москвину):

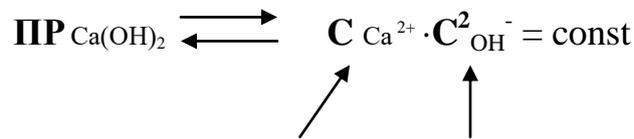
1. Разложение составляющих цементного камня водой, а также вымывание ("выщелачивание") образующейся или уже ранее имевшейся  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
2. Образование легко растворимых солей в результате взаимодействия составляющих цементного камня с веществами, находящимися в окружающей среде, и вымывание этих солей.
3. Образование в цементном камне (под влиянием проникающих в него веществ) соединений, имеющих больший объем, чем исходные продукты реакции, что приводит к внутренним напряжениям и образованию трещин в бетоне.

1) Коррозионные свойства первого типа идут при фильтрации воды через бетон. Бетон становится высокопористым, "ноздреватым" и теряет прочность.



Растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $18^\circ\text{C}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  равна 0,17г на  $100\text{cm}^3$  воды.

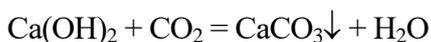
Если в воде есть вещества, связывающие ионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{OH}^-$ , то растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  увеличится.



Очень вредно действует поваренная соль  $\text{NaCl}$ , т.к.  
 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$   
 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CaCl}_2 \downarrow$

Если эти ионы связать, то будут растворяться новые порции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Препятствует 1 типу коррозии образование в порах поверхности бетонных изделий  $\text{CaCO}_3$  за счет карбонизации извести.



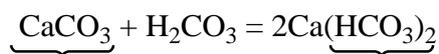
из воздуха

Бетонные блоки для подводных гидротехнических сооружений несколько месяцев для этого выдерживают на воздухе, а уж затем под воду.

2) Из коррозионных процессов второго типа особое практическое значение имеют углекислотная и магниезильная коррозии.

### Углекислотная коррозия

В воде имеется растворенная  $\text{CO}_2$ .  $\text{pH}_{\text{теорH}_2\text{O}} = 7$   $\text{pH}_{\text{пракмH}_2\text{O}} = 6$

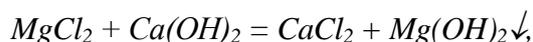
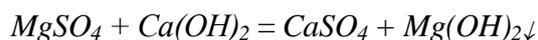


Карбонатная по-  
верх-  
ностная пленка бетона  
при этом разрушается.

Растворимая соль  
- гидрокарбонат

### Магнезиальная коррозия

За счет растворимых в морской и речной воде магниевых солей.



Образующаяся гидроокись магния малорастворима и выпадает в осадок в виде рыхлой, проницаемой для воды пленки.

При действии магнезиальных солей образуется наряду с гидроокисью магния также хлорид и сульфат кальция.

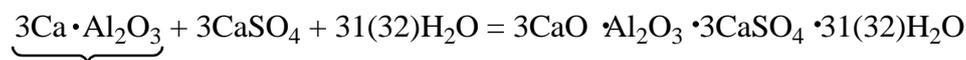
Об агрессивном влиянии сульфата кальция (см.ниже).

Хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  повышает растворимость извести и ускоряет коррозионные процессы первого вида.

### Сульфатная коррозия

3) Основной из третьего типа коррозии бетонов является **сульфатная** коррозия.

Действует на гидроалюминат Ca.



Составная часть  
цементного камня.

Высокосульфатная форма гидроалюмината кальция.

Объем продукта реакции велик, так как кристаллизуется он с 31 -32 молекулами воды.

Рост кристаллов высокосульфатной формы гидроалюмината кальция вызывает разрушение цементного камня и бетона.

Поэтому при строительстве зданий и сооружений необходимо учитывать возможность коррозии бетона и предусматривать меры защиты. Нужно знать характер среды (pH и химический состав) грунтов, вод, газовой среды.

## Методы защиты бетона

Методы защиты бетона от коррозии разнообразны, но их можно свести в следующие группы:

1. Выбор цемента.
2. Изготовление особо плотного бетона.

Применение защитных покрытий.

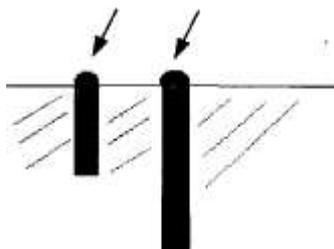
*2 и 3 методы не будем рассматривать, посмотреть в учебнике.*

1. В виде примера: Возможна сульфатная коррозия. Применяем **сульфатостойкий** портландцемент, он отличается от обычного - портландского пониженным содержанием трехкальциевого гидроалюмината:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (менее 5%).

Если в цементе мало трехкальциевого гидроалюмината, то гидросульфоалюминат кальция:



Образовавшийся в небольших количествах, распределяется равномерно в порах бетона, вытесняя оттуда воду или воздух. Внутренних напряжений при этом не возникает. В этом случае гидросульфоалюминат натрия даже полезен, так как уплотняет бетон.



## Органические вяжущие.

Органические вяжущие используются для производства асфальтобетона и кровельных материалов.

Это гидрофобные материалы: битумы, дегти, смолы.

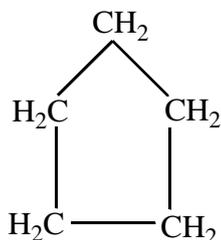
Битумы состоят из 3 фракций: асфальтенов, смол и масел. Их состав мало изучен, так как в основном зависит от происхождения нефти.

Асфальтены - твердые вещества черного цвета. Состоят из углеводородов и их производных с гетероатомами (S, O, N).

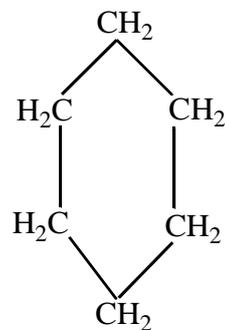
ММ асфальтенов 2000 - 15000.

ММ смол и масел 500 - 900.

В зависимости от месторождения нефти все углеводороды принадлежат к различным классам. В одной нефти преобладают **парафиновые**  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , в других **нафтеновые**:



циклопентан



циклогексан

Это простейшие представители нафтенов.

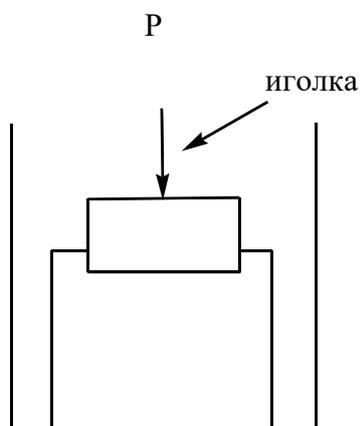
В битумах содержатся нафтены с более высокой молекулярной массой. Общая формула:

$C_nH_{2n-x}$ , где  $x$  - число циклов в молекуле.

Химические свойства битумов устойчивые, наиболее распространенная реакция при эксплуатации - это окисление "старение" битума.

Из технических характеристик наиболее важны:

1. Пенетрация.



$t = 20^\circ$

Марки: БНД 90/130. БНД 40/60

2.  $t$  размягчения по КиШ в  $^\circ\text{C}$ . Стальной шарик  $\phi 9,35$  мм продавливается через битум, залитый в латунное кольцо  $\phi 15,7$  мм и  $h = 6,35$  мм. при нагревании.

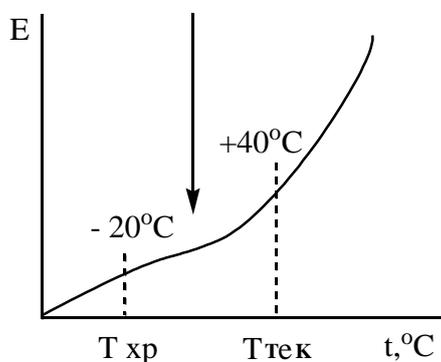
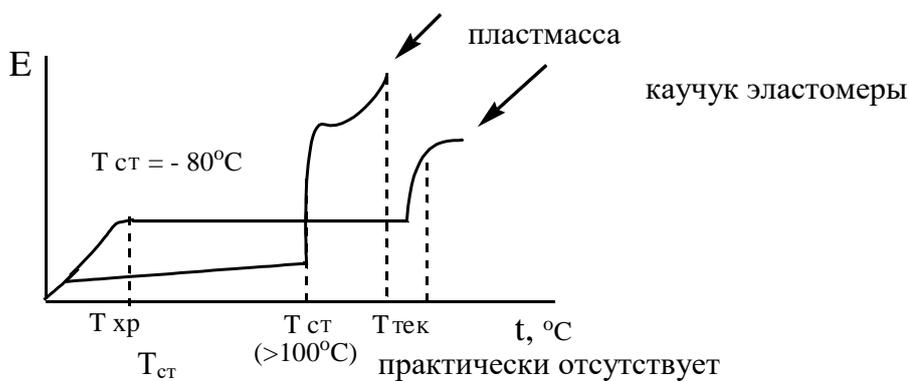
3.  $t_{\text{xp}}$  по Фраасу.

4. Вязкость при  $60^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ . Условная вязкость  $C^{5(\text{ммФ})}_{60(^\circ\text{C})} = 10\text{с}$ .

5. Сцепляемость с мраморной крошкой или песком.

## Принцип подбора добавок в битумы, улучшающих эксплуатационные свойства материала

С некоторой степенью приближения битумы можно уподобить термопластичному полимеру:



У битумов характер термомеханической кривой менее яркий.

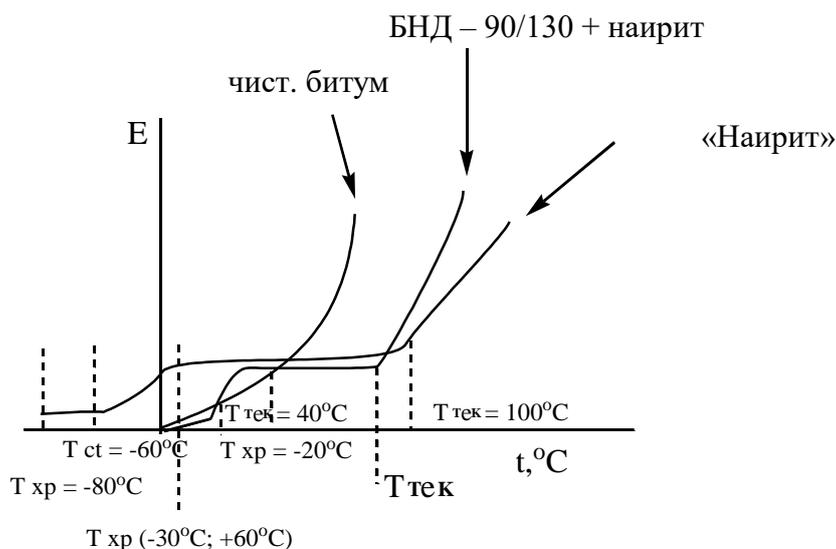
$T_{\text{хр}}$  – температура хрупкости характеризует морозостойкость битума.

$T_{\text{тек}}$  – теплостойкость битума.

$T_{\text{ст}}$  – температура стеклования

Для модификации свойств органических вяжущих используют полимерные добавки -

отходы промышленных предприятий. На основании термомеханических кривых можно обоснованно регулировать структурно - механические свойства вяжущих, используя свойства компонентов:



Асфальтобетон получается более стойким к погодным условиям.



интервал

$-20^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$        $T_{разл} = +200^\circ\text{C}$

Получается асфальтобетон термостойкий с низкой деформативностью, высокой прочностью к удару. Для заливки полов в горячих цехах.