Структурообразование. Минеральные вяжущие

Гипсовые вяжущие

Гипс относится к т.н. воздушным вяжущим (такие вяжущие вещества, тесто на основе которых способно затвердевать только на воздухе .
При гидратационном твердении полугидрат присоединяет полторы молекулы воды, превращаясь в дигидрат:

$$CaSO_4 * 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O = CaSO_4 * 2H_2O \quad (1)$$

1. Стадия *растворения* (или *насыщения*), происходящая в процессе технологической стадии затворения вяжущего вещества водой и заключающаяся в образовании насыщенного водного раствора:

$$B(тв) + H_2O(ж) \rightarrow \text{насыщ. р-р B в } H_2O \quad (2\text{-}1)$$

Растворимость в воде некоторых мономинеральных вяжущих веществ и продуктов их твердения (при 25°С).

Система	Исходные минералы		Продукты твердения	
	Формула	Растворимость, моль/л	Формула	Растворимость, моль/л
Известь	$Ca(OH)_2$	0,021	$CaCO_3$	0,00007
Гипсовые вяжущие	$CaSO_4$	0,026	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,012
	α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	0,051		
	β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	0,056		
Портланд-цемент	$3CaO \cdot SiO_2$	0,01	Тоберморит[1]	0,0004
			Дженнит[1]	0,002

2. Стадия *коллоидации*, которая по срокам соответствует начальному периоду технологической стадии схватывания. На этой стадии из раствора, насыщенного по отношению к исходному вяжущему веществу и пересыщенного по отношению к продукту его гидратации, выпадает гидратированный продукт в виде микрокристаллов или аморфных частиц коллоидного размера (1-100 нм):

$$B * nH_2O \text{ (пересыщенный раствор)} \rightarrow B * nH_2O \text{ (коллоидные частицы)} \quad (2\text{-}2)$$

Образовавшиеся частицы гидрата организуют особым образом (структурируют) прилегающие слои молекул воды, придавая раствору свойства геля, т.е. скоагулированного коллоидного раствора, вследствие чего теряется пластичность вяжущего теста. В то же время, структура, образованная частицами новообразований, взаимодействующими через гидратные оболочки (она называется *коагуляционной*), не способна противостоять механическим нагрузкам и схватившееся тесто не обладает прочностью.

В случае гипса, в уравнениях

В соответствует $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$,

$B * nH_2O$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ а величина n равна 1,5

Стадия *кристаллизации*, соответствующая поздним этапам схватывания и стадии собственно твердения и заключающаяся в росте кристаллов гидратных новообразований:

$$B * nH_2O \text{ (гель)} \rightarrow B * nH_2O \text{ (крист.)} \qquad (2\text{-}3)$$

Такой рост происходит благодаря тому, что новые порции гидрата, выделяющиеся из пересыщенного раствора, не образуют новых кристаллов, а достраивают решетку тех, что уже образовались на предыдущей стадии. Постепенно увеличивающиеся кристаллы сближаются, срастаются и переплетаются.

Коагуляционная структура постепенно переходит в *кристаллизационную*, способную воспринимать механические нагрузки, что и приводит к окончательному затвердеванию камня.

В связи с тем, что растворимость исходного вяжущего вещества здесь почти в три раза превышает растворимость продукта твердения (см. табл.), процесс схватывания и твердения идет весьма быстро и строительный гипс является одним из самых быстротвердеющих вяжущих веществ.

Модификаторы гипса и их адсорбция

В ряде случаев оказывается полезным несколько удлинить сроки схватывания, и тогда применяют добавки - *замедлители схватывания*: крахмал, желатин, органические клеи. Механизм их действия заключается в том, что они обволакивают частицы полугидрата, тормозят стадию насыщения и, следовательно, отодвигают начало коллоидации (схватывания) на более поздние сроки.

Портландцемент

ПЦ относится к гидравлическим вяжущим - веществам, способным, после замешивания с водой и начального затвердевания (“схватывания”) на воздухе, окончательно затвердевать как на воздухе, так и под водой - с образованием водостойких продуктов твердения.

Портландский цемент, или портландцемент - важнейшее гидравлическое вяжущее вещество, которое одновременно является наиболее универсальным и широко применяемым среди всех минеральных вяжущих веществ. Основу его составляет *клинкер* - продукт спекания смеси известковых и глинистых пород, состоящий из различных силикатов, алюминатов и ферритов кальция. Таким образом, портландцемент является полиминеральным вяжущим веществом.

Химические процессы, сопровождающие производство портландцемента, происходят в четверной системе $CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – Fe_2O_3$.

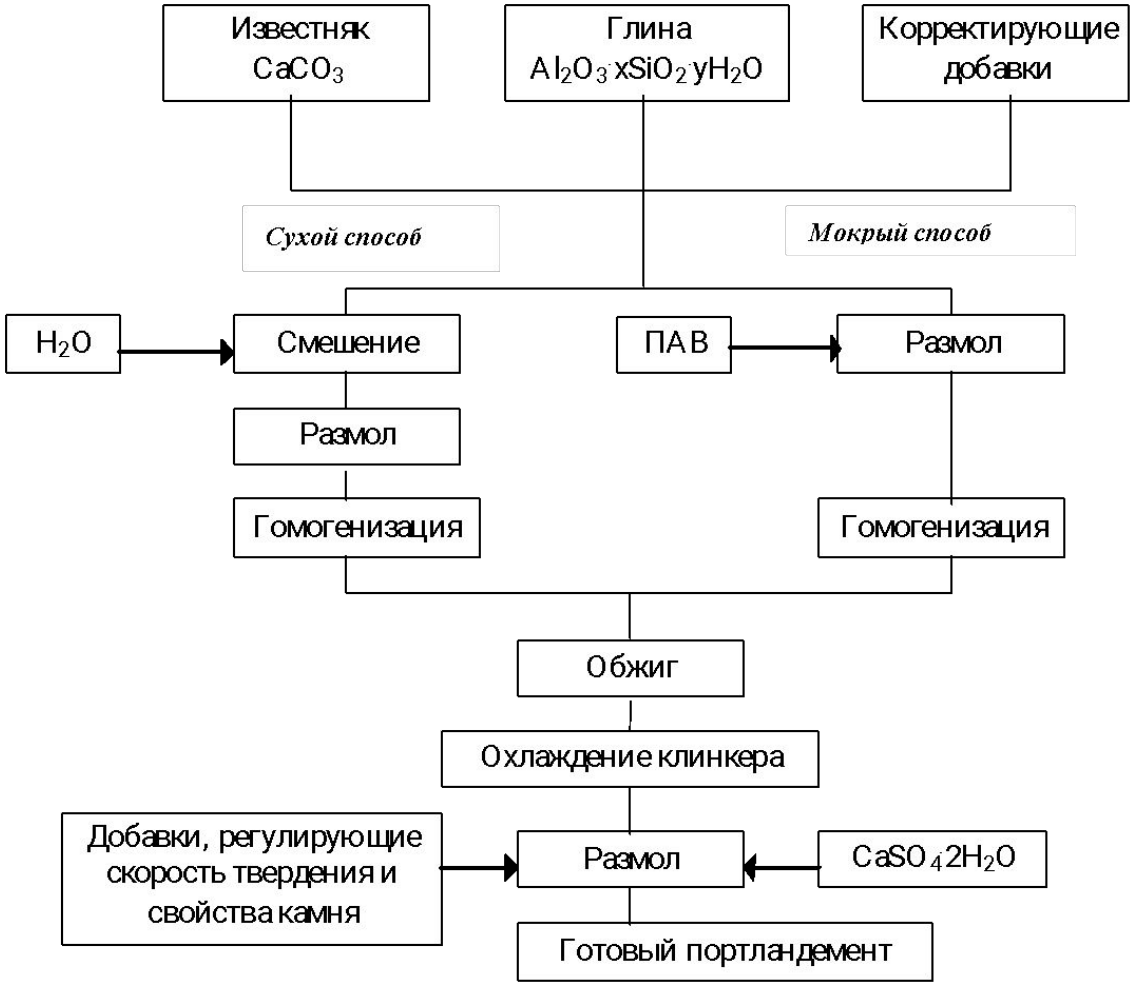


Рис. Схема производства портландцемента

Важнейшие компоненты минералогического состава портландцементного клинкера

Название		Формула			Содержание в клинкере, масс.%
Услов-ное	Полное	Краткая	Стехиометрическая	Рациональная	
Алит	Трехкальциевый силикат	C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	$Ca_3(SiO_4)O$	40 - 65
Белит	Двухкальциевый силикат	C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	β-Ca_2SiO_4	15 - 40
-	Трехкальциевый алюминат	C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$Ca_3(AlO_3)_2$	5 - 15
Целит	Четырех-кальциевый алюмоферрит	C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$Ca_2(Al_2O_5)$ + + $Ca_2(Fe_2O_5)$ (тв. раствор)	10 - 20

Портландцемент относится к медленнотвердующим вяжущим веществам. При обычных условиях схватывание цементного теста наступает через 2-4 часа после затворения, а марочную прочность цементный камень набирает к 28 суткам твердения.

Твердение цемента

Наиболее активным по отношению к воде компонентом клинкера является С3А и поэтому реакция коллоидации в цементном тесте в нормальных условиях связана с участием именно этого минерала, а также растворившегося гипса:

$$3CaO.Al_2O_3 + 3(CaSO_4.2H_2O) + 26H_2O = 6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O \quad (3)$$

Образующийся труднорастворимый гидросульфоалюминат кальция осаждается на поверхности частиц цемента в виде водонепроницаемой гелевидной пленки и, таким образом, тормозит гидратацию цементных минералов.
Постепенно, в течение 3-4 час, весь гипс вступает в реакцию, количество свободной воды в тесте из-за расходования ее по реакции (3) заметно убывает, а взаимодействие между частицами цемента усиливается. Начинается схватывание теста, которое затем продолжается и переходит в собственно твердение за счет реакций гидратации и гидролиза минералов клинкера, которые на этой стадии активизируются в связи с потерей сплошности защитной пленки из-за кристаллизации в ней минерала *эттрингита* того же состава, что и продукт реакции (3),

т.е. $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3.26H_2O$.

Наиболее активным по отношению к воде минералом на этой стадии становится алит, подвергающийся гидролизу (как соль сильного основания $Ca(OH)_2$ и слабой кислоты H_4SiO_4) с образованием свободной щелочи и слабо закристаллизованных *гидросиликатов кальция* C-S-H (I) и C-S-H (II):

$$3CaO.SiO_2 + 3H_2O = 2Ca(OH)_2 + CaO.SiO_2.H_2O \qquad (3\text{-}2)$$
$$3CaO.SiO_2 + 3H_2O = Ca(OH)_2 + 2CaO.SiO_2.2H_2O \qquad (3\text{-}3)$$

Такие же продукты образуются и при гидратации белита

Выделяющийся гидроксид кальция (минерал *портландит*) быстро насыщает воду и, таким образом, предотвращает гидролиз остальных компонентов клинкера.

После завершения гидратационного твердения портландцементный камень состоит из четырех основных компонентов:

- Портландит, или $Ca(OH)_2$.
- Фаза гидросиликатов кальция, или C-S-H-фаза.
- Гидроалюмоферритная фаза, состоящая, главным образом, из $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$, $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$ и $CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}xH_2O$.
- Гидросульфоалюминатная фаза, состоящая, главным образом, из эттрингита (с частичным превращением на поздних стадиях твердения в менее обводненный сульфоалюминат $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SO_3{\cdot}12H_2O$).

Продукты твердения неорганических вяжущих в цементе

Название	Стехиометрическая формула	Кристаллохимическая формула	Внешняя форма	CaO/SiO_2	Где встречается
Гиролит	$4CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}4H_2O$	$Ca_8(OH)_4[Si_{12}O_{30}]{\cdot}6H_2O$	Чешуйки	0,67	СК
Тоберморит	$5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}9H_2O$	$Ca_5\,[H_2Si_6O_{18}]{\cdot}8H_2O$	Волокна	0,83	СК, Ц, ПЦ
Ксонотлит	$6CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}\,H_2O$	$Ca_6(OH)_2[Si_6O_{17}]$	Волокна	1	СК, Ц (T^o)
Дженнит	$9CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}11H_2O$	$Ca_9(OH)_8[H_2Si_6O_{18}]{\cdot}6H_2O$	Волокна	1,5	Ц
Гиллебрандит	$2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$	$Ca_6(OH)_6[Si_3O_9]$	Волокна	2	Ц (T^o)
α-C_2SH	$2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$	$Ca_2(OH)[HSiO_4]$	Пластинки	2	СК, Ц (T^o)

Прочность цемента обусловлена:

- образования ковалентных силоксановых связей ≡Si−O−Si≡ внутри полимерных цепочек гидросиликатов кальция.
- образованием связей между волокнами гидросиликатов за счет кристаллизационных мостиков в зонах контакта.
- формированием водородных связей между волокнами гидросиликатов за счет гидроксильных групп, входящих в их состав.
- наличием Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между волокнистыми и пластинчатыми структурами новообразований.

Цемент, добавки

1. ускорители схватывания и твердения (или только схватывания) цементного теста.

Используются добавки $CaCl_2$ и других солей – считается, что механизм коллоидно-химический (высаливание частиц). Хлор вызывает коррозию бетона, более приемлимой добавкой является формиат кальция, также часто используется сода

2. замедлители схватывания и твердения цементного теста.

Из неорганических добавок используются например соли цинка и свинца, образующие нерастворимые гидроксидные пленки

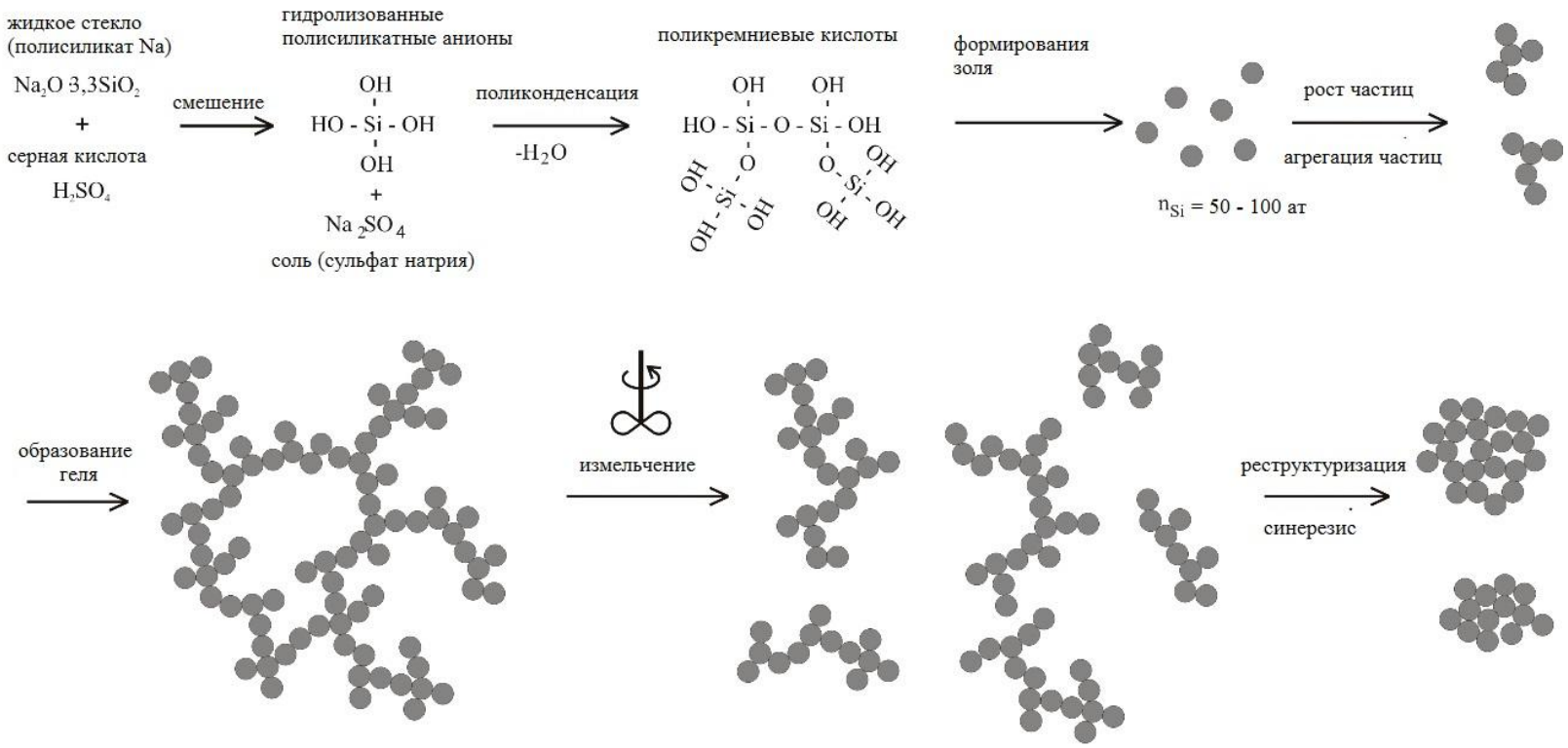
Органические: меласса - отход производства сахара, абиетат натрия и лигносульфонаты кальция - отходы лесохимии и производства бумаги, продукты щелочного омыления малярного и столярного клеев и другие органические продукты со средней и высокой молярной массой. Суперпластификатор С3 и пр.

Пластификаторы цементного теста

Пластификаторы, представляющие собой поверхностноактивные (ПАВ) вещества, адсорбирующиеся на поверхности твердых частиц, ослабляющит взаимодействие между ними и, таким образом, снижающие внутреннее трение в тесте и повышают его пластичность.

Традиционные пластификаторы позволяют снизить водоцементное отношение (в/ц) на 5-15%, а более сильные водопонижающие добавки (*суперпластификаторы*) - на 30%. В качестве пластификаторов обычно используют такие ПАВ, как лигносульфонаты кальция и натрия, технические мыла, продукты гидролиза белков и углеводов, а в качестве суперпластификаторов - водорастворимые соли сульфонированных полимеров, например, соединения типа Na-O-SO_2-R, где R - цепь нафталин- или меламинформальдегидного полимера, присоединенная через атом углерода.

Вяжущие на основе жидкого стекла. Поликремниевые кислоты. Полисиликаты



Условные стадии твердения минерального вяжущего (жидкого стекла). Синтез частиц аморфного диоксида времния (кремнезема)

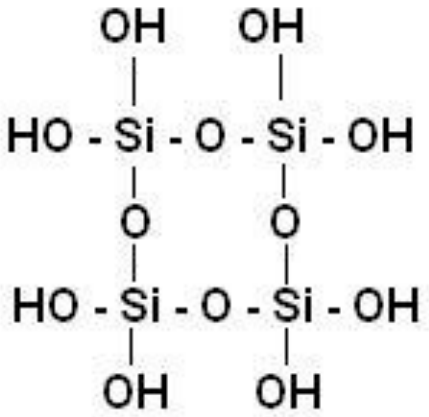
Поликонденсация мономеров

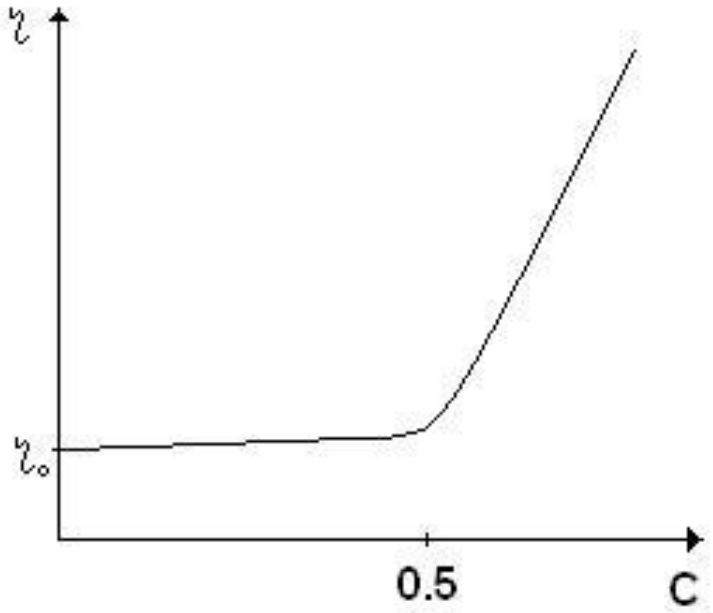
$$2H_3SiO_4^- \rightarrow H_4Si_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$H_PSi_mO_q^{-x} + H_zSi_nO_s^{-y} \rightarrow H_{p+r-2}Si_{m+n}O_{q+s-1}^{-(x+y)} + H_2O$$

$$H_PSi_mO_{q-x} + H_2Si_nO_{s-y} \rightarrow H_{p+2-1}Si_{m+n}O_{q+s-1}^{-(x+y-1)} + OH^-$$

где $x=2q-4m-p$ $y=2s-4n-r$



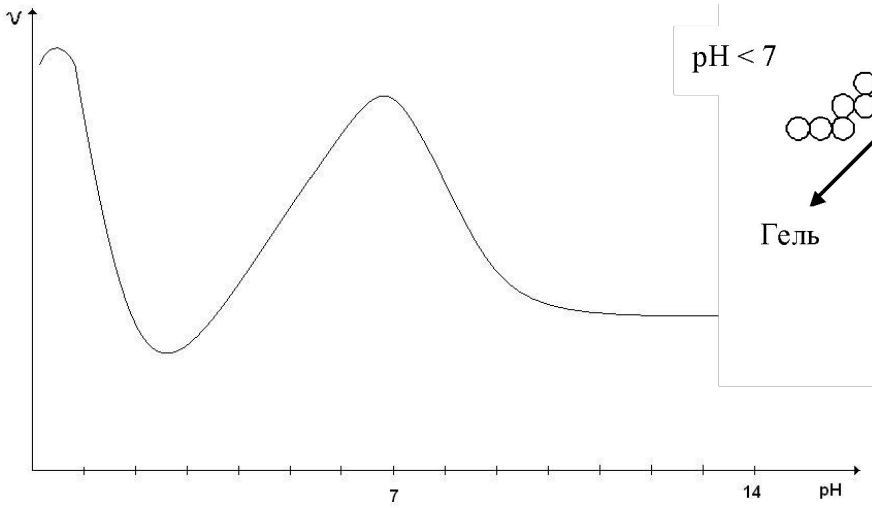


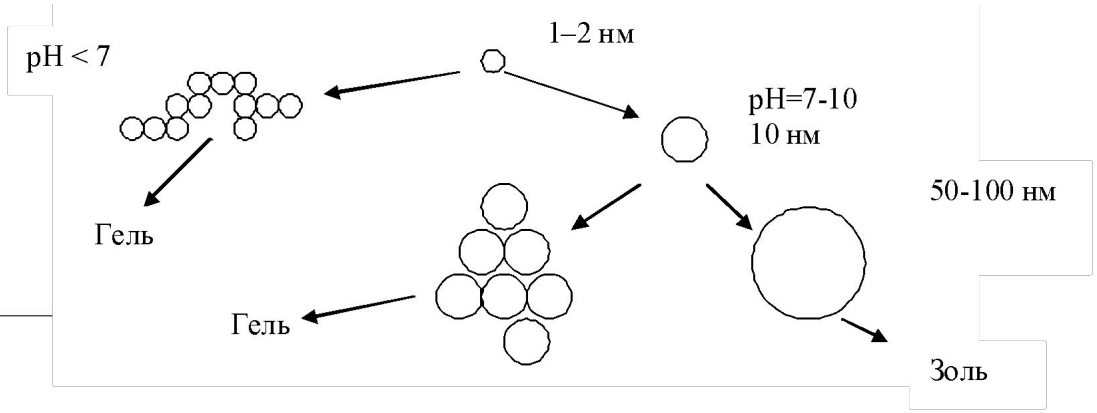
$$\ln \eta / \eta_0 = 2{,}5c/(1-1{,}43c)$$

Уравнение Муни

Стадии процесса: рост частиц, агрегация

$(HO)_3Si{-}O^- + HO{-}Si(OH)_3 \Leftrightarrow [(HO)_3Si{-}O{---}Si(OH)_4] \Leftrightarrow (HO)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + OH^-$

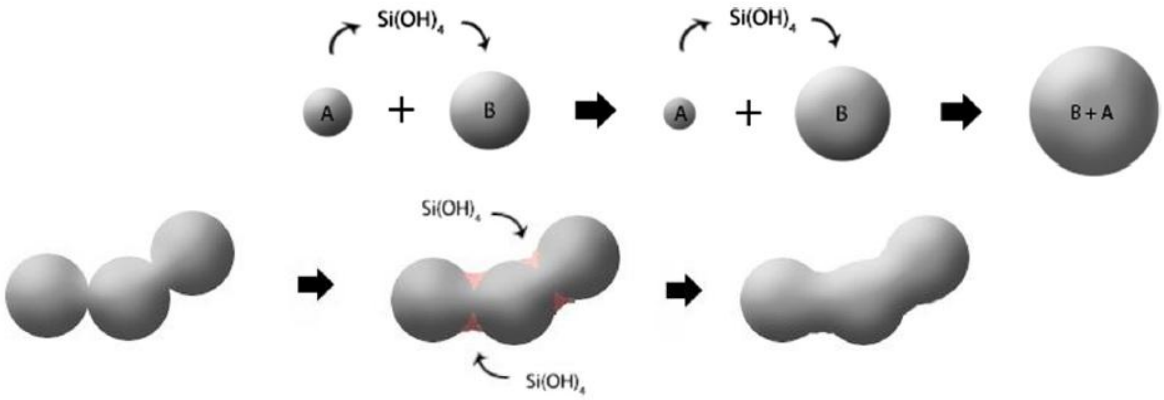




Максимум устойчивости кремнекислоты к ПК - при pH=2-3. pH = 2 является изоэлектрической точкой. С повышением температуры скорость ПК увеличивается, а максимум устойчивости сдвигается в более кислую область.

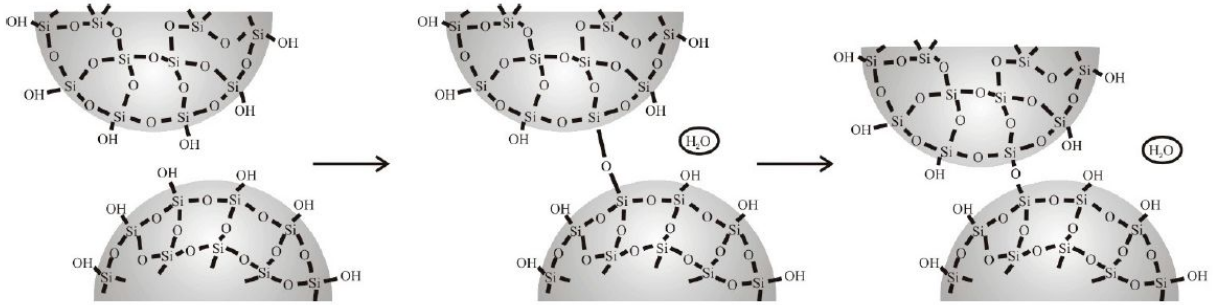
Стадии процесса

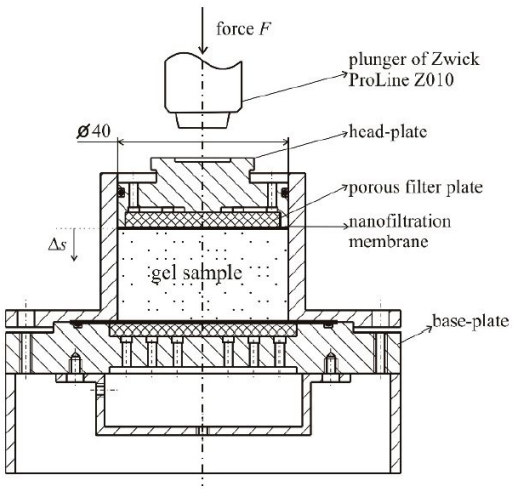
Изотермическая перегонка (Оствальдово созревание) в полидисперсном золе



Чем меньше радиус частиц, тем ближе к нему радиус перемычки и тем прочнее сетка геля

Синерезис (старение)





Выделение осажденного кремнезема (белые сажи, precipitated silica)

Схема лабораторного фильтр-пресса