

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

Кафедра технологии строительных  
материалов, изделий и конструкций

## **ХИМИЯ И ФИЗИКА СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ  
для бакалавров направления

020300.62 «Химия, физика и механика материалов»

**ВОРОНЕЖ -2014**

Составители Г.С. Славчева  
УДК 666.9(07)

**Химия и физика систем твердения материалов** [Текст]: мет. указания к выполнению лабораторных работ для бакалавров направления 020300.62 - Химия, физика и механика материалов // Воронеж. гос. арх. – строит. ун-т; Сост.: Г.С. Славчева. - Воронеж, 2014.- 32 с.

Методические указания предназначены для закрепления на практике теоретических представлений о процессах структурообразования и гидратационного твердения неорганических вяжущих веществ.

Ил. 3 . Табл. 7. Библиогр.: 9 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика систем твердения» решают задачи:

- закрепление теоретических знаний процессов структурообразования гидратационных систем твердения на примере вяжущих веществ строительного назначения;
- развитие практических навыков исследования закономерностей процессов гидратации и твердения вяжущих веществ;
- овладение современными методами оценки состава, структуры и свойств вяжущих веществ.

В предлагаемом цикле лабораторных работ студент должен:

- 1) изучить особенности процессов гидратации и твердения неорганических вяжущих веществ;
- 2) освоить стандартные методы испытаний вяжущих веществ;
- 3) изучить методику исследования состава и структуры вяжущих веществ с помощью рентгеновского метода анализа.

Лабораторные работы рассчитаны на 36 часов учебных занятий.

Подготовка к каждой лабораторной работе включает изучение теоретических положений в соответствии с представленным перечнем контрольных вопросов, ознакомление с методикой выполнения лабораторной работы.

По выполненным лабораторным работам составляется отчет, который защищается перед преподавателем. В отчете необходимо привести:

- 1) название работы;
- 2) цель работы;
- 3) перечень используемого оборудования и материалов;
- 4) методику выполнения работы;
- 5) результаты работы в виде необходимых расчетов, таблиц, графических зависимостей;
- 6) выводы.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Возможность получать строительные композиционные материалы с задаваемыми свойствами для изделий и конструкций определяется тем, что одним из главных компонентов всех композитов является матрица-связующее. Связующее обладает способностью соединять в единое целое (монолит) все другие компоненты композита различного вещественного состава, форм и размеров. Возможность придавать строительным изделиям требуемую форму определяется тем, что связующее на начальном этапе изготовления материала или изделия находится в вязко-пластичном состоянии, а затем отвердевает.

В качестве связующих в строительной практике наиболее широко применяются **минеральные вяжущие вещества**. Это порошкообразные материалы, которые после смешения с растворителем (водой, водными растворами солей, кислот) вступают с ним в физико-химическое взаимодействие, образуют пластичную массу, постепенно затвердевающую и переходящую в прочное камневидное состояние.

Вяжущие вещества строительного назначения в зависимости от состава, основных свойств и области применения делят на следующие группы.

1. Воздушные вяжущие вещества, которые после смешения с водой способны твердеть и длительно сохранять прочность только на воздухе. К ним относятся гипсовые, магнезиальные и известковые вяжущие.
2. Гидравлические вяжущие вещества, которые после затворения водой твердеют и сохраняют прочность не только на воздухе, но и в воде. К ним относятся портландцемент и его разновидности, глиноземистый цемент и его разновидности, гидравлическая известь и романцемент.
3. Вяжущие вещества автоклавного (синтезного) твердения, которые твердеют при автоклавной обработке при температуре 180-200 °С в среде насыщенного водяного пара с давлением 8-13 атм.
4. Специальные вяжущие вещества, которые после предварительного твердения на воздухе способны сохранять свои свойства в различных агрессивных средах (при воздействии кислот, щелочей, растворов солей, экстремальных температур и т.д.).

Проявление вяжущих свойств обусловлено двумя главными причинами. Во-первых, закономерностями кристаллохимического строения исходных твердофазовых компонентов вяжущего, во-вторых, условиями взаимодействия в системе «твердое вещество - жидкость затворения».

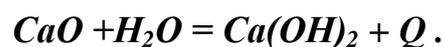
Проявление вяжущих свойств дисперсными системами обусловлено тем, что порошок вяжущего и жидкость затворения вступают друг с другом в необратимое химическое взаимодействие, вследствие чего развиваются процессы гидратации. Под термином «гидратация» вяжущих веществ понимается сложная совокупность химических и физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии исходного порошка вяжущего с водой. Развитие данных

процессов приводит к образованию гидратных соединений, формированию структуры цементирующего вещества, что и обуславливает схватывание и твердение системы. Для того чтобы в системе формировались прочные конденсационно-кристаллизационные контакты между частицами новой фазы, необходимо, чтобы скорость химической реакции образования гидратов из исходного вещества и жидкости затвердения соответствовала скорости формирования структуры твердения. Если этого соответствия нет, то твердое тело будет иметь низкую прочность или вообще не будет образовываться.

Это обусловлено следующим. Образование гидратов - процесс экзотермический, идет с большим выделением теплоты. Если реакция гидратации происходит с большой скоростью, внутри твердеющей системы достигается температура кипения воды. Тогда единая структура вообще не образуется, так как из-за испарения воды в системе ее недостаточно для роста кристаллов и их сращивания в единую структуру. Система распадается на отдельные кристаллы новой фазы. Если же скорость реакции образования гидратов такова, что на начальной стадии кристаллизационные контакты формируются, то твердое тело все же образуется, но слишком быстро. Последующий резкий разогрев системы ведет к возникновению больших внутренних напряжений в структуре твердого тела, которые снижают ее прочность и даже приводят к образованию трещин.

Наиболее характерным примером, иллюстрирующим вышесказанное, является процесс гидратного твердения извести. Строительная известь представляет собой продукт обжига карбонатных пород или смесь этого продукта с минеральными добавками. Строительная известь применяется для приготовления растворов и бетонов, вяжущих материалов и производства строительных изделий.

Взаимодействие известкового вяжущего с водой, приводящее к образованию гидроксида кальция, описывается реакцией



Данная реакция происходит с высокой скоростью, сопровождается выделением большого количества теплоты. Процесс имеет взрывной «саморазрушающий» характер, препятствующий формированию единой кристаллической структуры твердого тела. Поэтому решение проблемы создания монолитного продукта на основе извести может быть основано на реализации следующих технологических принципов:

- 1) организации отвода теплоты гидратации извести для предупреждения разогрева системы и снижения количества воды в ней, а также для исключения физической деструкции твердеющего изделия (метод Б.В.Осина<sup>1</sup>);
- 2) разделение во времени процессов гидрато- и структурообразования за счет предварительного гашения извести с последующим применением

<sup>1</sup> Осин Б.В., Ульянов В.А., Волков В.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести // Известия вузов. Строительство. - №10, 1973. - С.73-76.

гидратного продукта в строительных растворах; из-за этого скорость процессов структурообразования с участием  $CO_2$  и  $H_2O$  из воздуха снижается на несколько порядков, а конечная прочность получится невысокой;

- 3) разделение во времени процессов гидрато- и структурообразования с обеспечением в дальнейшем механизма контактно-конденсационного твердения, реализуемого путем приложения к системе, содержащей предварительно полученные кристаллы портландита ( $Ca(OH)_2$ ), внешнего механического воздействия – давления прессования, в результате чего между кристаллами портландита образуются прочные контакты конденсационно-кристаллизационного типа; в целом система приобретает значительную прочность, зависящую от величины приложенного давления (работы В.Д. Глуховского, В.Ф. Руновой, Е.М. Чернышова<sup>2</sup>).

### **1.1. Цель работы**

Изучение характерных особенностей взаимодействия с водой и условий отвердевания известковых вяжущих.

### **1.2. Оборудование, инструменты и материалы:**

1. Чаша сферической формы.
2. Лопатка для перемешивания.
3. Весы с погрешностью взвешивания не более 1 г.
4. Секундомер.
5. Бытовой термос вместимостью 500 мл.
6. Ртутный термометр на 100°C.
7. Формы из коррозионностойкого материала для изготовления образцов-балочек размерами 40×40×160 мм.
8. Стальные цилиндрические формы-матрицы.
9. Известь негашеная молотая.

### **1.3. Рабочее задание**

Определить температуру и время гашения извести, изготовить известковый камень тремя различными способами и оценить его свойства.

Подгруппа студентов разбивается на 3 звена. Каждое звено работает с определенным видом извести по индивидуальному заданию.

### **1.4. Методики выполнения и результаты работы**

#### 1.4.1. Определение температуры и времени гашения извести.

Производят по ГОСТ 22688-77 «Известь строительная. Методы испытаний» [1]. Для определения температуры и времени гашения извести используют бытовой термос вместимостью 500 мл.

<sup>2</sup> Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д. Искусственный портландитовый камень: научно-инженерная проблема и возможности решения//Сб. научн. тр. РААСН. - Вып. 3. - 2004, - С.3-11.

Массу навески молотой негашеной извести  $G$  в граммах рассчитывают по формуле

$$G = \frac{1000}{A}, \quad (1.1)$$

где  $A$  — содержание активных оксидов кальция и магния в извести (сообщается преподавателем), %.

Массу навески  $G$  помещают в термосную колбу, вливают 25 мл воды, имеющей температуру 20°C, и быстро перемешивают деревянной отполированной палочкой. Колбу закрывают пробкой с плотно вставленным термометром на 100°C и оставляют в покое. Ртутный шарик термометра должен быть полностью погружен в реагирующую смесь. Отсчет температуры реагирующей смеси ведут через каждую минуту начиная с момента добавления воды. Определение считается законченным, если в течение 4 мин температура не повышается более чем на 1°C. За время гашения принимают продолжительность времени с момента добавления воды до начала периода, когда рост температуры не превышает 0,25°C в минуту. Показатели температуры и времени гашения извести записывают в рабочую тетрадь.

#### 1.4.2. Изготовление и оценка свойств известкового камня.

Образцы известкового камня изготавливают тремя способами.

По первому способу для изготовления образцов берут пробу негашеной извести массой 1,5 кг, смешивают с водой, взятой в количестве 60-80% от массы вяжущего, исходя из его активности. Перемешанную массу сразу охлаждают до 25—30°C и заливают в формы образцов-балочек с размерами 40×40×160 мм. Предварительно внутреннюю поверхность металлических форм слегка смазывают минеральным маслом. Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают. Избыток теста удаляют ножом, располагаемым под небольшим углом к поверхности укладки, заглаживая с нажимом раствор вровень с краями формы. После изготовления образцы в формах хранят в воздушно-сухих условиях в течение 14 суток. По истечении срока хранения образцы подвергают испытанию на прочность.

По второму способу пробу молотой извести массой 1,5 кг заливают водой в избыточном количестве (более 100 % от массы извести), выдерживают в течение промежутка времени, необходимого для завершения процессов гашения извести. Затем избыток воды, если он имеется, удаляют, и из полученного теста формируют 3 образца-балочки с размерами 40×40×160 мм. После изготовления образцы в формах хранят в воздушно-сухих условиях в течение 14 суток. По истечении срока хранения образцы подвергают испытанию на прочность.

По третьему способу пробу молотой негашеной извести массой 500 г смешивают с водой, взятой в количестве 100% от массы вяжущего, и дожидаются прекращения процессов гашения извести.

Из полученной смеси отвешивают 6 проб массой 45 г для двух серий образцов, по три образца в каждой серии. Затем на гидравлическом прессе производят прессование модельных образцов в виде цилиндров диаметром и высотой 3 см в стальных цилиндрических формах-матрицах с неподвижным дном и подвижным пуансоном при прессовом давлении ( $P_n$ ) для первой серии образцов -  $P_{n1} = 20$  МПа; для второй серии -  $P_{n2} = 50$  МПа. Усилие на прессе соответствует величинам -  $F_1 = 1440$  кгс,  $F_2 = 3600$  кгс. Испытание полученных образцов на прочность производят сразу после прессования.

Результаты испытаний заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

## Результаты испытаний

Условия изготовления образцов	Номер образца	Геометрические размеры образца, м	Разрушающая нагрузка, Н*	Предел прочности при сжатии образца, МПа**	Среднее значение прочности в серии образцов, МПа
<i>Способ 1</i>					
<i>Способ 2</i>					
<i>Способ 3</i>	$P_n = 20$ МПа				
	$P_n = 50$ МПа				

\* 1 кгс = 10 Н

\*\*  $1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па} = 10^{-6} \text{ МПа}$ .

**1.5. Выводы по работе**

Данные табл. 1.1 представляются графически в виде гистограммы, характеризующей влияние способа изготовления известкового камня на его прочность.

На основании анализа полученных данных необходимо сделать заключение о свойствах извести (температуре и времени гашения) и влиянии способа изготовления на свойства известкового камня.

**Контрольные вопросы**

1. Что такое вяжущие вещества?
2. Как классифицируются вяжущие вещества строительного назначения?
3. Каков механизм гидратации известковых вяжущих веществ?
4. Какие существуют технологические приемы изготовления известкового камня?
5. Чем обусловлены различия в процессах отвердевания известкового камня, изготовленного с применением различных технологических приемов?
6. Как определяются температура и время гашения извести?

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Гипсовые вяжущие получают путем термической обработки гипсового сырья до полугидрата сульфата кальция и применяют для изготовления строительных изделий всех видов, при производстве строительных работ, а также для изготовления форм и моделей в фарфоро-фаянсовой, керамической и других отраслях промышленности.

Твердение гипсовых вяжущих связывают с возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. Вяжущее при затворении водой растворяется с образованием насыщенного по отношению к нему раствора. Реакция гидратации гипса записывается в виде следующего уравнения:



В насыщенном растворе образуется новое соединение -  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , по отношению к которому раствор оказывается пересыщенным, вследствие чего и происходит кристаллизация данного соединения (растворимость полуводного гипса примерно в 3,5 раза выше растворимости двухводного). В результате выделения кристаллов  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сернокислого кальция в растворе становится меньше, и это дает возможность вновь растворяться в нем новым порциям полуводного гипса до образования насыщенного, а затем пересыщенного раствора, из которого снова будут выделяться кристаллы  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В результате в межзерновом объеме и на поверхности частиц наблюдается появление коллоидальной массы, когда продукты реакции гипса с водой уже не имеют возможности растворяться, а образуют гель (скорость реакции возрастает и наблюдается схватывание системы). Растворение и коллоидация идут не в строгой последовательности: еще до образования насыщенного раствора на поверхности зерен строительного гипса появляются коллоидальные массы, а превращение последних в кристаллы начинается ранее окончания процесса коллоидации по всей массе затворенного водой материала.

В течение этого этапа формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами новой фазы. Период продолжается 20-40 мин и соответствует времени, в течение которого практически полностью заканчивается гидратация основной массы полугидрата. Особенностью твердения гипса является то, что по мере накопления новообразований  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  система их роста не только размещается в объеме межзернового пространства системы сложения, но и полностью занимает «исчезающий» в результате реакций гидратации объем исходного компонента  $\beta\text{-CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

В дальнейшем происходит обрастание ранее возникшего каркаса, то есть рост уже имеющихся кристаллов. Конечная прочность системы обуславливает-

ся возникновением кристаллов двуводного гипса достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры. Некоторый спад прочности может быть вызван процессами перекристаллизации. Рост прочности соотносится с ростом кристаллов и сращиванию их между собой, чему способствуют испарение воды и дополнительная кристаллизация двуводного гипса, растворенного в ней.

Гипс сохраняет прочность в воздушных условиях, так как увлажнение способствует растворению двуводного гипса, ослаблению кристаллических контактов и, как следствие, потере прочности.

### **2.1. Цель работы**

Изучение характерных особенностей взаимодействия с водой и кинетики твердения гипсовых вяжущих в стандартных условиях.

### **2.2. Оборудование, инструменты и материалы:**

1. Прибор Вика с иглой и пестиком, кольцо к прибору Вика.
2. Чаша сферической формы.
3. Ручная мешалка, имеющая более трех петель из проволоки диаметром 1-2 мм.
4. Чашка из коррозионностойкого материала вместимостью более 500 см<sup>3</sup>.
5. Стекло диаметром более 240 мм.
6. Цилиндр из нержавеющей металла с полированной внутренней поверхностью.
7. Линейка длиной 250 мм с ценой деления 1 мм.
8. Весы с погрешностью взвешивания не более 1 г.
9. Секундомер.
10. Форма из коррозионностойкого материала для изготовления образцов-балочек размерами 40×40×160 мм.
12. Гипс строительный.

### **2.3. Рабочее задание**

Охарактеризовать процесс твердения гипсового вяжущего по результатам определения:

- сроков схватывания гипса на тесте стандартной консистенции (нормальной густоты);

- показателей прочности гипсового камня в различные сроки твердения.

Для выполнения работы подгруппа студентов разбивается на 3 звена. Каждое звено работает с гипсовым вяжущим веществом определенной марки по индивидуальному заданию преподавателя.

### **2.4. Методики выполнения и результаты работы**

Определение сроков схватывания и прочностных характеристик гипса проводят по ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний» [2].

На первом этапе испытаний определяется стандартная консистенция (нормальная густота) гипсового теста. Под нормальной густотой понимают количество воды затворения (%), необходимой для приготовления гипсового теста стандартной консистенции. Стандартная консистенция соответствует расплыву гипсового теста, вытекающего из стандартного цилиндра (вискозиметра Суттарда) при его поднятии. Диаметр расплыва должен быть равен  $(180 \pm 5)$  мм.

Для получения теста стандартной консистенции в чистую чашку, предварительно протертую влажной тканью, вливают воду, масса которой зависит от свойств гипсового вяжущего. Затем в воду в течение 2—5 с засыпают от 300 до 350 г гипсового вяжущего. Массу перемешивают ручной мешалкой в течение 30 с, начиная отсчет времени от начала засыпания гипсового вяжущего в воду. После окончания перемешивания цилиндр, установленный в центре стеклянной пластины, заполняют гипсовым тестом, излишки которого срезают линейкой. Цилиндр и стекло предварительно протирают влажной тканью. Через 45 с, считая от начала засыпания гипсового вяжущего в воду или через 15 с после окончания перемешивания, цилиндр резко поднимают вертикально на высоту 15—20 см. Диаметр расплыва измеряют непосредственно после поднятия цилиндра линейкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях и вычисляют среднее арифметическое значение с точностью  $\pm 5$  мм. Если диаметр расплыва теста не соответствует  $(180 \pm 5)$  мм, испытание повторяют с измененной массой воды. Количество воды, соответствующее нормальной густоте гипсового теста, записывают в рабочую тетрадь.

Для определения сроков схватывания используют гипсовое тесто стандартной консистенции. Сущность метода состоит в определении времени от начала контакта гипсового вяжущего с водой до начала и конца схватывания теста на приборе Вика.

Прибор Вика (рис. 1) имеет цилиндрический металлический стержень 1, свободно перемещающийся в обойме станины 2. Для закрепления стержня на требуемой высоте служит стопорное устройство 3. Стержень снабжен указателем 4 для отсчета перемещения его относительно шкалы 5, прикрепленной к станине. Шкала имеет цену деления 1 мм. При определении сроков схватывания в нижнюю часть стержня вставляют иглу 7.

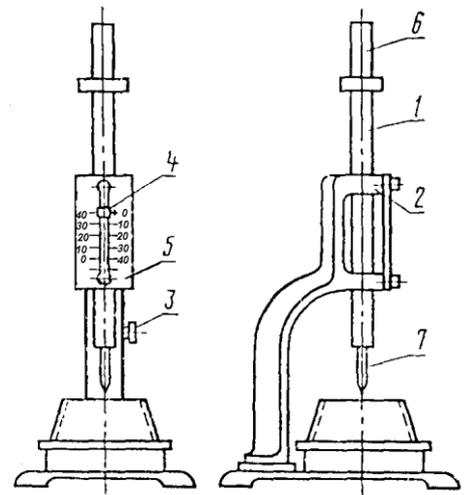


Рис. 2.1. Прибор Вика для определения нормальной густоты и сроков схватывания цементного и гипсового теста

Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое положение подвижной части. Кольцо, предварительно протертое и смазанное минеральным маслом и установленное на полированную пластинку, заполняют тестом. Для удаления попавшего в тесто воздуха кольцо с пластинкой 4—5 раз встряхивают путем поднятия и опускания одной из сторон пластинки примерно на 10 мм. После этого излишки теста срезают линейкой и заполненную форму на пластинке устанавливают на основа-

нии прибора Вика. Подвижную часть прибора с иглой устанавливают в такое положение, при котором конец иглы касается поверхности гипсового теста, а затем иглу свободно опускают в кольцо с тестом. Погружение производят один раз каждые 30 с, начиная с целого числа минут. После каждого погружения иглу тщательно вытирают, а пластинку вместе с кольцом передвигают так, чтобы игла при новом погружении попадала в другое место поверхности теста. Начало схватывания оценивают числом минут, истекших от момента добавления вяжущего к воде до момента, когда свободно опущенная игла после погружения в тесто не доходит до поверхности пластинки, а конец схватывания - когда свободно опущенная игла погружается на глубину не более 1 мм. Время начала и конца схватывания выражают числом минут и записывают в рабочую тетрадь.

Для определения прочности гипсового камня в различные сроки твердения изготавливают 6 серий образцов. Для изготовления 1 серии образцов берут пробу гипсового вяжущего массой около 1,5 кг.

Гипсовое вяжущее в течение 5—20 с засыпают в чашку с водой, взятой в количестве, необходимом для получения теста стандартной консистенции. После засыпания вяжущего смесь интенсивно перемешивают ручной мешалкой в течение 60 с до получения однородного теста, которым заливают формы для изготовления образцов-балочек размерами 40×40×160 мм. Отсеки формы наполняют одновременно, для чего чашку с гипсовым тестом равномерно продвигают над формой. Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают 5 раз, для чего ее поднимают за торцевую сторону на высоту от 8 до 10 мм и опускают. После наступления начала схватывания излишки гипсового теста снимают линейкой, передвигая ее по верхним граням формы перпендикулярно к поверхности образцов. Через (15±5) мин после конца схватывания образцы извлекают из формы, маркируют и хранят в воздушно-сухих условиях. Определение прочности образцов производят непосредственно после распалубки образцов, через 30 и 45 минут, 1, 1,5 и 2 часа, 14 суток после контакта гипсового вяжущего с водой.

Результаты опытов заносят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты испытаний

Продолжительность твердения образцов	Номер образца	Геометрические размеры образца, м	Разрушающая нагрузка, Н	Предел прочности при сжатии образца, МПа	Предел прочности при сжатии серии образцов, МПа
30 мин					
45 мин					
1 час					
1,5 часа					
2 часа					
14 суток					

### ***2.5. Выводы по работе***

По данным табл. 2.1 строят график зависимости прочности гипсового камня от продолжительности его твердения.

На основании анализа полученных данных необходимо сделать заключение о технических свойствах гипса (нормальной густоте, сроках схватывания, прочности), сопоставить и охарактеризовать особенности кинетики набора прочности для гипса различных марок.

#### ***Контрольные вопросы***

1. Что такое гипсовые вяжущие вещества?
2. Какими техническими свойствами характеризуются гипсовые вяжущие?
3. Каков механизм гидратации гипсовых вяжущих веществ?
5. Какова методика определения стандартной консистенции и сроков схватывания гипсового вяжущего?
6. Какова методика определения марки строительного гипса?

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ

Под рентгеновскими методами анализа понимается совокупность разнообразных методов исследования, в которых используется рентгеновское излучение - поперечные электромагнитные колебания с длиной волны  $10^{-2} - 10^2 \text{ \AA}$ .

Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что длина его волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристалла, которая является для него естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Съемка рентгенограмм производится с помощью дифрактометра - прибора, регистрирующего дифракционную картину с помощью счетчиков квантов рентгеновских лучей. Схема дифрактометрической съемки плоского образца приведена на рис. 3.1.

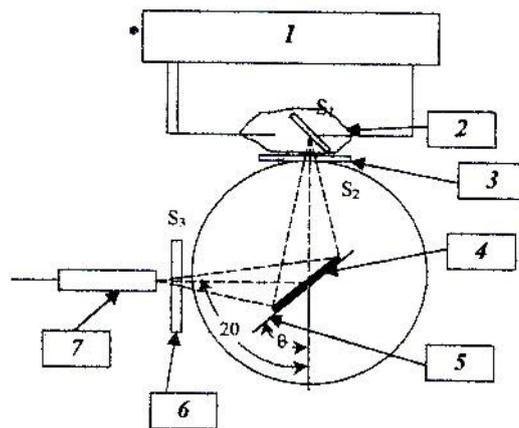


Рис. 3.1 Схема дифрактометрической съемки плоского образца:

*1* - генератор рентгеновских лучей; *2* - рентгеновская трубка; *3* - диафрагма первичного рентгеновского луча; *4* - исследуемый образец; *5* - диафрагма дифрагированного рентгеновского луча; *6* - счетчик рентгеновских квантов; *7* - самописец

Принцип работы дифрактометра заключается в следующем. Расходящийся пучок рентгеновских лучей, пройдя ограничительные щели  $S_1$  и  $S_2$ , дифрагирует от плоскости образца *4* и фокусируется на входной щели  $S_3$  счетчика рентгеновских квантов. Фокус рентгеновской трубки *2*, плоскость образца *4* и входная щель счетчика *6* находятся на одной окружности радиуса  $R$ , расположенной в горизонтальной плоскости. Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте самописца *7*, которая движется синхронно с вращением счетчика *6*.

Рентгенограмма поликристаллического вещества представляет собой серию дифракционных максимумов над плавной линией фона. Дифракционный максимум является отражением от плоскостей кристалла какого-либо вещества с определенным межплоскостным расстоянием  $d$ .

Различают качественный и количественный методы рентгенофазового анализа.

Задача качественного рентгенофазового анализа - определение (идентификация) природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большинстве известных кристаллических соединений, которые приводятся в справочной литературе. Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительных интенсивностей ( $I$ ) линий с эталонными рентгенограммами. Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями  $d$  и  $I$ , характерными для определяемого соединения, то они присутствуют и в исследуемом материале.

Количественный рентгенофазовый анализ, в задачу которого входит определение количественного содержания отдельных фаз в многофазовых поликристаллических материалах, основан на зависимости интенсивности определяемых дифракционных максимумов (отражений) от содержания определяемой фазы. С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. На этом основан рентгеновский метод определения степени гидратации вяжущих веществ.

Степень гидратации - это количество вяжущего вещества, перешедшее в гидраты за определенный период твердения и отнесенное к его исходному содержанию. Кинетику процесса гидратации вяжущих веществ характеризуют величиной степени гидратации к данному моменту времени.

При использовании рентгеновского метода определения степени гидратации вяжущих веществ измеряется интенсивность линии гидратных новообразований в твердеющем вяжущем веществе к определенному моменту времени, она сопоставляется с интенсивностью той же линии в полностью прогидратированном веществе. Отношение интенсивностей указанных линий характеризует степень гидратации вяжущего.

Для прекращения процесса гидратации производится предварительное обезвоживание подготовленных проб этиловым спиртом и серным эфиром с последующей сушкой. Затем материал растирают в агатовой ступке агатовым пестиком и просеивают через сито № 0063; растирание ведется до полного прохождения его через сито. Пробы образцов до анализа хранятся в эксикаторе.

Для проведения рентгенофазового анализа порошкообразный материал запрессовывается в специальную кювету и помещается в держатель рентгеновского дифрактометра. В процессе рентгеновской съемки образца в дифрак-

тометре ДРОН-4,0 дифракционные максимумы регистрируются и полученная запись дифракционной картины (рентгенограмма образца) расшифровывается.

### **3.1. Цель работы**

Изучение кинетики гидратации строительного гипса рентгеновским методом.

### **3.2. Оборудование, инструменты и материалы**

1. Рентгеновский дифрактометр ДРОН -4,0.
1. Весы технические лабораторные с точностью взвешивания  $\pm 0,1$  г.
2. Емкости для приготовления гипсового теста.
3. Чаша из коррозионностойкого материала вместимостью более  $500 \text{ см}^3$ .
4. Ручная мешалка, имеющую более трех петель из проволоки диаметром 1-2 мм.
5. Мерные цилиндры.
6. Секундомер.
7. Гипс строительный.

### **3.3. Рабочее задание**

Определить степень гидратации гипсового вяжущего рентгеновским методом. На основании полученных результатов работы охарактеризовать развитие процесса гидратации во времени, провести анализ влияния на кинетику процесса гидратации величины В/Г-отношения.

При проведении работы студенческая подгруппа разбивается на 3 звена. Каждое звено работает с определенным В/Г-отношением, которое назначается преподавателем.

### **3.4. Методики выполнения и результаты работы**

Экспериментальные исследования выполняются в следующей последовательности:

- отвешивается навеска гипса  $m=100$  г, рассчитывается количество воды затворения;
- готовится гипсовое тесто;
- через определенные промежутки времени (например, через 2 мин) производится съемка рентгенограммы.

Используя рентгеновский метод, представляется возможным следить за непрерывным образованием двуводного гипса путем наблюдения за увеличением интенсивности линии  $I$ , с межплоскостным расстоянием  $d=4,26 \text{ \AA}$ , соответствующей образующейся в ходе гидратации гипса фазе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Интенсивность измеряется высотой линии над уровнем рентгенограммы.

Степень гидратации гипсового вяжущего рассчитывается по соотношению интенсивности линии  $I_r$  (с межплоскостным расстоянием  $d=4,26 \text{ \AA}$ ) по рентгенограмме смеси  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $i$ -тый момент времени и интенсивности  $I_0$  определяемой фазы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к моменту завершения процесса гид-

ратации. При этом система  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  рассматривается как смесь двух фаз с различными коэффициентами поглощения. Тогда для количественного анализа имеем

$$\frac{I_\tau}{I_0} = \frac{X_1 \cdot \mu_1}{X_1(\mu_1 - \mu_2) + \mu_1}; \quad (3.1)$$

где  $I_0$  - интенсивность наиболее сильной линии определения чистой фазы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мм;

$I_\tau$  - интенсивность той же линии на рентгенограмме смеси  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мм;

$\mu_1 = 141$  и  $\mu_2 = 184$  - коэффициенты поглощения соответственно двухводного и полуводного гипса;

$X_1$  - содержание двухводного гипса или степень гидратации ( $C_2$ ).

Отсюда степень гидратации определяется по формуле:

$$C_2 = \frac{I_\tau / I_0 \cdot 184 \cdot 100}{I_\tau / I_0 \cdot 43 + 141}, \% \quad (3.2)$$

Результаты исследований заносятся в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристика изменения степени гидратации гипса

В/Г-отношение	Время гидратации, мин	$I_\tau$ , мм	$I_\tau/I_0$	$C_2$ , %

### 3.5. Выводы

По данным экспериментов строятся графики изменения степени гидратации во времени, делается вывод о зависимости степени гидратации гипса от продолжительности развития процесса, оценивается также влияние на эту характеристику величины В/Г-отношения.

### Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность рентгеновских методов анализа?
2. Каково принципиальное устройство прибора для съемки рентгенограмм?
3. В чем заключается качественный и количественный рентгенофазовый анализ?
4. Какова методика определения степени гидратации вяжущих веществ рентгеновским методом?

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАННЕГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ (СХВАТЫВАНИЯ) ЦЕМЕНТА

Цементом называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с гипсом, а иногда и со специальными добавками. По составу различают портландцемент без добавок, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент и др.

Клинкер получают обжигом до спекания (при температуре 1450 °С) тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины (иногда с корректирующими добавками).

Свойства цемента определяются, прежде всего, качеством клинкера. По микроструктуре клинкер представляет собой сложную полиминеральную систему. Химический состав цемента представлен оксидами:  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , суммарное содержание которых составляет 95 – 97 %. Кроме того, в состав клинкера в виде различных соединений могут входить оксиды:  $MgO$  (не более 5 %),  $TiO_2$  (до 4 %),  $Cr_2O_3$  (0,1 – 0,3 %),  $Mn_2O_3$  (1 – 2%), щелочи  $Na_2O_4 + K_2O$  (не более 1 %), серный ангидрит  $SO_3$  (1,5-3,5 %), фосфорный ангидрит  $P_2O_5$  (до 2 %) и др.

Основными минералами цементного клинкера являются минералы-силикаты алит –  $3CaO \cdot SiO_2$  и белит –  $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ . Кроме того, в состав клинкера входят алюмоферритная и алюминатная фазы (трехкальцевый алюминат –  $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ), четырехкальцевый алюмоферрит –  $C_4AF$  ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ )), клинкерное стекло. Сложный минералогический состав обуславливает гидравлические свойства портландцемента, т.е. способность цемента при смешивании с водой затвердевать с образованием искусственного силикатного камня и обеспечивает наиболее благоприятное сочетание свойств: высокие показатели прочности, водостойкости, морозостойкости и др. Портландцемент – это основной вид вяжущего в современном строительстве.

Все входящие в состав портландцементного клинкера соединения и фазы взаимодействуют с водой, т.е. проявляют гидратационную активность. По убыванию гидратационной активности соединения, входящие в состав портландцемента, можно расположить в следующем порядке:  $C_3A > C_4AF > C_3S > \beta-C_2S$ . Не останавливаясь подробно на описании механизма процессов гидратации и структурообразования, отметим, что в результате их развития происходит преобразование структуры цементного теста в структуру цементного камня за счет накопления частиц новообразований, роста количества контактов в формирующемся кристаллическом сростке и повышения их прочности.

Синтез прочности цементного камня в процессе гидратации можно разделить на два этапа – раннего структурообразования (схватывания) и собственно твердения и набора прочности.

После затворения цемента водой на этапе раннего структурообразования образуется суспензия «цемент+вода», в которой частицы цемента образуют

беспорядочную пространственную сетку из-за сцепления через прослойку жидкости. Данная структура малопрочная и пластичная. В процессе реакций гидратации клинкерных минералов происходит образование зародышей новой гидратной фазы, агломерации ее частиц и образование пространственного каркаса структуры цементного камня. В результате пластичная система преобразуется в твердое тело – схватывается.

На продолжительность и скорость развития процессов структурообразования и, соответственно, свойства цементного камня можно влиять различными технологическими факторами: В/Ц-отношением; температурно-влажностными условиями, химическими добавками и пр. Введение химических добавок является в настоящее время одним из наиболее эффективных способов регулирования процессов твердения и свойств материалов на основе цемента.

#### **4.1. Цель работы**

Изучить влияние химических добавок на реологические характеристики и кинетику процесса раннего структурообразования цементного теста.

#### **4.2. Оборудование, инструменты и материалы**

1. Прибор Вика с иглой и пестиком, кольцо к прибору Вика.
2. Вискозиметр Суттарда.
3. Чаша сферической формы.
4. Лопатка для перемешивания.
5. Весы по ГОСТ 24104-80 с погрешностью взвешивания не более 1 г.
6. Конический пластометр конструкции МГУ.
7. Линейка длиной 250 мм с ценой деления 1 мм.
8. Портландцемент.
9. Химические добавки различных классов.

#### **4.3. Рабочее задание**

Охарактеризовать влияние химических добавок различных классов на реологические свойства и кинетику процесса раннего структурообразования (схватывания) цементного теста по результатам определения:

- консистенции цементного теста;
- сроков схватывания цементного теста;
- кинетики изменения пластической прочности цементного теста.

Для выполнения работы подгруппа студентов разбивается на 3 звена. Каждое звено работает с определенной химической добавкой по индивидуальному заданию. Предварительно осваивается методика определения нормальной плотности (НП) цементного теста и устанавливается ее значение.

#### **4.4. Методика выполнения работы**

На первом этапе работы производится определение нормальной плотности цементного теста без добавок.

Нормальную плотность цементного теста определяют по ГОСТ 30744-2001.

Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка [3]. *Нормальной густотой* (НГ) цементного теста считают количество воды, которое обеспечивает такую его консистенцию, при которой пестик прибора Вика (см. рис. 2.1), погруженный в кольцо, заполненное цементным тестом, не доходит на 5...7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо.

Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое показание прибора, соприкасая пестик с пластинкой, на которой расположено кольцо. При отклонении от нуля шкалу прибора соответствующим образом передвигают. Кольцо и пластинку перед началом испытаний смазывают тонким слоем машинного масла.

Для ручного приготовления цементного теста отвешивают 400 г цемента, высыпают в чашу, предварительно протертую влажной тканью. Затем делают в цементе углубление, в которое вливают в один прием воду в количестве, необходимом (ориентировочно) для получения цементного теста нормальной густоты. Углубление засыпают цементом и через 30 с после приливания воды сначала осторожно перемешивают, а затем энергично растирают тесто лопаткой. Продолжительность перемешивания и растирания составляет 5 мин с момента приливания воды. После окончания перемешивания кольцо быстро наполняют в один прием цементным тестом и 5-6 раз встряхивают его, постукивая пластинку о твердое основание. Поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста ножом, протертым влажной тканью. Немедленно после этого приводят пестик прибора в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным устройством, затем быстро освобождают его и предоставляют пестику свободно погружаться в тесто. Через 30 с от момента освобождения пестика производят отсчет его погружения в тесто по шкале. Кольцо с тестом при отсчете не должно подвергаться толчкам. При несоответствующей консистенции цементного теста изменяют количество воды и вновь затворяют тесто, добиваясь погружения пестика на глубину 5-7 мм. Количество добавляемой воды для получения теста нормальной густоты определяют с точностью до 0,25 %.

На втором этапе работы производят определение консистенции цементного теста и сроков схватывания цемента без добавок и с химическими добавками. Количество воды затворения принимается постоянным и соответствует величине, обеспечивающей нормальную густоту цементного теста.

Определение консистенции цементного теста. Консистенция цементного теста определяется по измерению расплыва теста, вытекающего из стандартного цилиндра (вискозиметра Суттарда) при его поднятии.

Для определения консистенции цементного теста в чистую чашку, предварительно протертую влажной тканью, вливают воду, количество которой назначается в зависимости от величины нормальной густоты цементного теста. Затем в воду засыпают от 300 г цемента. Массу перемешивают лопаткой до получения однородной массы. После окончания перемешивания цилиндр, установленный в центре стеклянной пластины, заполняют цементным тестом, излишки которого срезают линейкой. Цилиндр и стекло предварительно протирают влажной тканью. Затем цилиндр резко поднимают вертикально на высоту 15—20 см. Диаметр расплыва измеряют непосредственно после поднятия цилиндра линейкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях и вычисля-

ют среднее арифметическое значение с точностью  $\pm 5$  мм. Результаты определения консистенции цементного теста заносят в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты определения консистенции и сроков схватывания цементного теста

Вид химической добавки	Величина расплыва по Суттарду, см	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин

Определение сроков схватывания цемента проводят по ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка» [3].

Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое положение прибора. Кроме того, проверяют чистоту поверхности и отсутствие искривления иглы. Иглу прибора доводят до соприкосновения с поверхностью цементного теста, приготовленного и уложенного в кольцо. В этом положении закрепляют стержень стопором, затем освобождают стержень, давая игле свободно погружаться в тесто. В начале испытания, пока тесто находится в пластичном состоянии, во избежание сильного удара иглы о пластинку допускается слегка задерживать иглу при ее погружении в тесто. Как только тесто загустеет настолько, что опасность повреждения иглы будет исключена, игле дают свободно опускаться. Момент начала схватывания определяют при свободном опускании иглы. Иглу погружают в тесто через каждые 10 мин, передвигая кольцо после каждого погружения для того, чтобы игла не попадала в прежнее место. После каждого погружения иглу вытирают.

*Началом схватывания* цементного теста считают время, прошедшее от начала затворения (момента приливания воды) до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 2-4 мм. *Концом схватывания* цементного теста считают время от начала затворения до момента, когда игла опускается в тесто не более чем на 1-2 мм. Результаты определения сроков схватывания заносят в табл. 4.1.

На третьем этапе работы производят определение пластической прочности цементного теста без добавок и с химическими добавками. Каждым звеном студентов готовится цементное тесто. Для этого берется проба цемента массой 500 г. Цемент смешивают с водой в количестве, задаваемом преподавателем. Тестом заполняются цилиндрические сосуды емкостью около 200 мл. Поверхность теста выравнивается. Сосуды с тестом выдерживаются в термостате. Производится определение значений пластической прочности теста через каждые 20 минут после затворения в течение 2-х часов на коническом пластометре конструкции МГУ.

Устройство прибора схематично представлено на рис. 4.1. Прибор смонтирован на обычных тарелочных весах. Весы закреплены на специальной подставке **1**, над одной из чашек весов **2** к подставке прикреплена специальная стойка **3**, в середине которой на винте закреплен конус **4** – наконечник правильной геометрической формы. Винт позволяет перемещать конус по вертикали и закреплять его на нужной высоте. К чашке весов, где расположена стойка, прикреплен стержень со шкалой **5**. С помощью отсчетной лупы **6** по всей

шкале можно измерять перемещение чашки весов по вертикали с точностью до 0,1 мм, что соответствует глубине погружения конуса в цементное тесто.

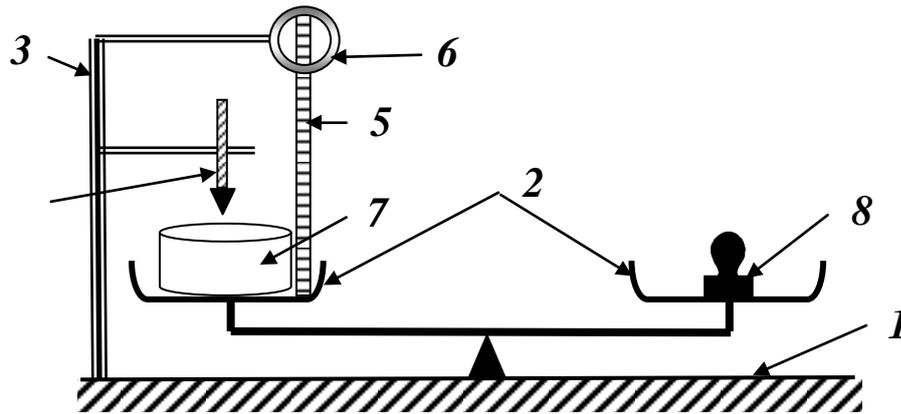


Рис. 4.1. Пластометр конструкции МГУ

Если конус прибора под действием определенной для каждого раза нагрузки будет погружаться в цементное тесто, то последняя будет испытывать напряжение сжатия:

$$P_m = F / S, \quad (4.1)$$

где  $F$  – величина нагрузки, Н;

$S$  – площадь соприкосновения конуса с тестом,  $m^2$ .

Применительно к конической конструкции прибора формула (2) получает следующий расчетный вид:

$$P_m = K_a \times F / h_m^2, \quad (4.2)$$

где  $K_a$  – константа конуса, зависящая только от угла при вершине (при  $30^\circ K_a = 0,96$ ; при  $45^\circ - 0,416$ ; при  $60^\circ - 0,21$ ).

Таким образом, измерение на коническом пластометре сводится к определению приложенной нагрузки  $F$  и глубины погружения конуса  $h_m$ . Через установленные промежутки времени сосуд с тестом помещают на столик конического пластометра и уравнивают чашки весов. Затем опускают конус так, чтобы он не изменил начального положения сосуда, и в то же время, чтобы между острием конуса и поверхностью теста не было свободного просвета. По лупе отсчитывают начальное положение конуса  $h_1$ . Затем к противоположной чашке весов постепенно с равномерной скоростью прикладывают нагрузку. С помощью отсчетной лупы одновременно следят за перемещением шкалы. Нагрузку увеличивают до тех пор, пока конус погрузится на  $1 \pm 0,1$  см. Полученные данные заносят в табл. 4.2. По формуле (4.2) рассчитывают значения пластической прочности, которые также заносят в табл. 4.2.

Таблица 4.2

### Результаты определения пластической прочности цементного теста

Вид химической добавки	Время отсчета, мин	Нагрузка, Н	Пластическая прочность, МПа

#### **4.5. Выводы по работе**

Данные табл. 4.1,4.2 представляются графически в виде:

- 1) гистограммы, характеризующей влияние химических добавок на консистенцию цементного теста;
- 2) гистограммы, характеризующей влияние химических добавок на сроки схватывания цементного теста;
- 3) графика зависимости пластической прочности цементного теста от продолжительности его твердения.

На основании анализа полученных графических зависимостей делается вывод о влиянии химических добавок различных классов на реологические свойства и кинетику процесса раннего структурообразования (схватывания) цементного теста.

#### **Контрольные вопросы**

1. Что такое портландцемент?
2. Каков минеральный состав портландцементного клинкера?
3. В результате каких процессов происходит твердение цемента?
4. Какова методика определения нормальной густоты и сроков схватывания цемента?
5. Как химические добавки влияют на процесс раннего структурообразования цемента?

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Твердение цемента, который является полиминеральным вяжущим, определяется сложной совокупностью процессов физико-химической природы, развивающихся в результате взаимодействия клинкерных минералов с водой (гидратации). Набор прочности цемента после его схватывания обусловлен образованием и накоплением кристаллических и гелевидных новообразований гидратной фазы, формированием и упрочнением кристаллизационных контактов между ее частицами.

Прочность цементного камня определяется содержанием и количественным соотношением в его структуре гидратных новообразований различного состава и структуры, а также его пористостью. Главными носителями прочности цементного камня являются гидросиликаты кальция. Обычно они имеют размеры не более 0,2 мкм и относятся к гелевидной фазе, и лишь кристаллы  $Ca(OH)_2$  – портландита и гидросульфатоалюминатов кальция в процессе твердения цементного камня достигают значительных размеров – более 0,5 мкм.

Скорость и продолжительность твердения, конечная прочность цементного камня зависит от целого ряда причин, основными из которых являются химический и минералогический состав цемента, его дисперсность, температура твердения, В/Ц-отношение, наличие химических и минеральных добавок и других факторов.

Для регулирования свойств смесей и композиционных материалов (бетонов и растворов) на основе цемента применяют различные добавки. В зависимости от основного эффекта действия добавки согласно ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» [4] подразделяют на следующие классы:

- химические добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей (пластифицирующие, водоредуцирующие, регулирующие сохраняемость подвижности; увеличивающие воздухо- (газо) содержание);

- химические добавки, регулирующие свойства бетонов и растворов (регулирующие кинетику твердения, повышающие прочность, снижающие проницаемость, повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре, повышающие морозостойкость, повышающие коррозионную стойкость, расширяющие);

- химические добавки, придающие бетонам и растворам специальные свойства (противоморозные, гидрофобизирующие);

- минеральные добавки, которые в зависимости от характера взаимодействия с продуктами гидратации цемента подразделяют на активные (обладающие вяжущими свойствами и(или) пуццолановой активностью) инертные.

Для модифицирования свойств бетонной смеси и бетона химические добавки вводят в количестве 0,1-2% от массы цемента, тонкомолотые минеральные добавки в количестве 5-20% и более.

### **5.1. Цель работы**

Изучить влияние химических добавок на кинетику процесса твердения цементного камня.

### **5.2. Оборудование, инструменты и материалы**

1. Вискозиметр Суттарда.
2. Чаша сферической формы по ГОСТ 310.3-76 [4].
3. Лопатка для перемешивания по ГОСТ 310.3-76 [4].
4. Весы по ГОСТ 24104-80 с погрешностью взвешивания не более 1 г.
5. Мерные цилиндры емкостью 500 мл, 1000 мл.
6. Формы-балочки 40х40х160 мм – 12 шт.
7. Линейка длиной 250 мм с ценой деления 1 мм.
8. Гидропресс УММ – 20.
9. Портландцемент.
10. Химические добавки различных классов.

### **5.3. Рабочее задание**

Охарактеризовать влияние химических добавок различных классов на реологические свойства и кинетику процесса твердения цемента по результатам определения:

- консистенции цементного теста (по Суттарду);
- кинетики набора прочности цементного камня.

Для выполнения работы подгруппа студентов разбивается на 3 звена. Каждое звено работает с определенной химической добавкой по индивидуальному заданию.

### **5.4. Методика выполнения работы**

За эталон сравнения при выполнении данной лабораторной работы принимают цементную систему без добавок с величиной В/Ц-отношения, соответствующей нормальной густоте (НГ) цементного теста (см. лаб. раб. №4). Для систем с добавками дозировка каждого вида назначается преподавателем. При приготовлении цементного теста количество воды затворения определяют экспериментально таким образом, чтобы подвижность цементного теста с химическими добавками, оцениваемая по расплыву (мм) с помощью вискозиметра Суттарда, во всех опытах была постоянной величиной, равной эталонному расплыву в системе без добавок.

Для определения прочности цементного камня в различные сроки твердения каждое звено студентов изготавливает 5 серий образцов. Для изготовления 1 серии образцов берут пробу цемента массой около 1,5 кг, засыпают в чашку с водой, взятой в количестве, необходимом для получения теста необходимой консистенции. После засыпания вяжущего смесь интенсивно перемешивают до получения однородного теста, которым заливают формы для изготовления образцов-балочек размерами 40×40×160 мм. Отсеки формы наполняют

одновременно, для чего чашку с гипсовым тестом равномерно продвигают над формой. Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают 5 раз, для чего ее поднимают за торцевую сторону на высоту от 8 до 10 мм и опускают. Затем излишки цементного теста снимают линейкой, передвигая ее по верхним граням формы перпендикулярно к поверхности образцов. Образцы маркируют и хранят во влажных условиях при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Определение прочности образцов производят через 1, 3, 7, 14 и 28 суток твердения.

Результаты опытов заносят в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Результаты испытаний

Продолжительность твердения образцов, сут	Номер образца	Геометрические размеры образца, м	Разрушающая нагрузка, Н	Предел прочности при сжатии образца, МПа	Предел прочности при сжатии серии образцов, МПа
1					
3					
7					
14					
28					

### 5.5. Выводы по работе

По данным табл. 5.1 строят

- 1) график зависимости прочности цементного камня от продолжительности его твердения;
- 2) гистограмму, характеризующей влияние химических добавок на прочность цементного камня.

На основании анализа полученных графических зависимостей делается вывод о влиянии химических добавок различных классов на кинетику процесса твердения и прочность цементного камня.

### Контрольные вопросы

1. Каков состав и структура продуктов гидратации клинкерных фаз?
2. Какова последовательность образования гидратных фаз при твердении портландцемента?
3. Каковы особенности синтеза прочности цементного камня в процессе твердения?
4. Как влияет структура цементного камня на его физико-механические свойства?
5. Химические добавки каких классов применяют в настоящее время для регулирования процессов твердения и свойств цементного камня?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ХИМИЧЕСКИМ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОМ

Активность цемента – это показатель предела прочности при сжатии образцов из цементно-песчаного раствора, достигаемый через 28 суток стандартного твердения, вычисляемый как среднеарифметическое четырех наибольших результатов испытаний в соответствии с ГОСТ 30744-2001 [3]. Химический экспресс-метод, в отличие от стандартного, позволяет без изготовления и испытания специальных образцов определить активность цемента всего за 1 – 1,5 часа. Этот метод применим ко всем клинкерным цементам за исключением глиноземистого и цементов со специальными свойствами (напрягающегося, расширяющегося).

Химический метод определения активности цемента основан на том, что при гидратации алита и белита протекает процесс гидролиза первичных гидросиликатов с выделением гидроксида кальция –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Содержание гидроксида кальция определяют титрованием цементной суспензии соляной кислотой в присутствии индикатора - фенолфталеина. Активность цемента данным методом определяют рассчитывают по эмпирическим формулам, в которых используется количество кислоты, израсходованной на титрование.

Эмпирические формулы для определения активности цементов различных видов следующие:

- для портландцементов

$$R_{сж} = 1,05 \cdot X + 0,3, \quad (6.1)$$

- для шлакопортландцементов с содержанием шлака до 40%

$$R_{сж} = 1,1 \cdot X - 0,2, \quad (6.2)$$

- для шлакопортландцементов с содержанием шлака более 40%

$$R_{сж} = 1,42 \cdot X - 0,1, \quad (6.3)$$

- для пуццолановых портландцементов

$$R_{сж} = 1,4 \cdot X - 0,3, \quad (6.4)$$

где  $X$  – количество 1,0 Н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл.

Расчетная величина  $R_{сж}$  соответствует среднему значению прочности при сжатии, полученному по известной стандартной методике. Отклонение результатов определения активности цемента по этим двум методам составляет  $\pm 5 \%$ .

### 6.1. Цель работы

Изучить методику определения активности цемента химическим экспресс-методом и оценить марку различных видов цемента по результатам испытаний.

## **6.2. Оборудование, инструменты и материалы**

1. Весы электронные.
2. Весы торговые с погрешностью не более 5 г.
3. Штатив с зажимом – 2 шт.
4. Секундомер – 2 шт.
5. Бюретка на 50 мл с краном – 2 шт.
6. Колба коническая стеклянная 1500 мл – 2 шт.
7. Капельница с индикатором – фенолфталеином.
8. Палочка стеклянная с резиновым наконечником – 2 шт.
9. 0,1 Н раствор соляной кислоты.
10. Мерные цилиндры на 250 мл.
11. Цемент трех видов.

## **6.3. Рабочее задание**

Определить активность различных видов цементов химическим экспресс-методом и оценить их марку.

При выполнении работы студенческую подгруппу разбивают на три звена. Каждое звено работает с одним из заданных видов цемента.

## **6.4. Методика выполнения работы**

Определение активности цемента химическим экспресс-методом. В коническую стеклянную колбу емкостью 1500 мл отмеривают 1000 мл дистиллированной воды с температурой  $20 \pm 2$  °С.

Навеску цемента рассчитывают по формуле

$$H_{\text{н}} = \frac{100}{НГ}, \quad (6.5)$$

где НГ – нормальная плотность цементного теста, %.

Нормальную плотность цементного теста определяют (см. лаб. раб №4) по ГОСТ 310.3 – 76\* «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема» [4].

Навеску цемента, рассчитанную по формуле (6.5), высыпают в колбу с водой и тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 2 – 3 мин. Затем в колбу добавляют 5 – 6 капель 1 % спиртового раствора индикатора – фенолфталеина. При этом содержимое колбы окрашивается в малиновый цвет. После этого приступают к титрованию, которое выполняют следующим образом. В начале титрования соляную кислоту добавляют отдельными дозами по 1,5-2 мл и после каждого добавления кислоты содержимое колбы тщательно перемешивают в течение 1 минуты. Особенность титрования заключается в

том, что на всем его протяжении суспензия должна быть окрашена: сначала в малиновый цвет, затем, ближе к концу, в розовый. Это означает, что во все время титрования в системе необходимо поддерживать щелочную реакцию. Титрование до обесцвечивания является грубой ошибкой и приводит к получению неверных результатов определения активности цемента.

Целью такого титрования является постепенная нейтрализация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидролизе активных клинкерных минералов -силикатов. Так как с течением времени интенсивность выделения гидроксида кальция снижается, то примерно в середине титрования дозы соляной кислоты должны уже составлять всего лишь 1 – 1,5 мл, а концу титрования – 0,2 – 0,3 мл.

Титрование считается законченным, когда после добавления очередной малой дозы соляной кислоты суспензия, полностью обесцветившись, не восстанавливает розовую окраску в течение последующих 2-х минут. Если окраска восстанавливается ранее 2-х минут, то титрование малыми дозами необходимо продолжить до тех пор, пока исчезнувшая окраска суспензии не восстановится в течение указанных 2-х минут после добавления очередной дозы соляной кислоты. После окончания титрования отсчитывают по шкале на бюретке количество израсходованной кислоты, а затем по одной из формул (6.1 – 6.4), учитывая вид цемента, определяют его активность.

Результаты выполненной работы представляют в виде табл. 6.1.

Таблица 6.1

Данные определения активности цемента химическим экспресс-методом

Вид цемента	Количество соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл	Активность цемента, МПа	Марка цемента

### **6.5. Выводы по работе**

На основании полученных данных устанавливают марку испытанных видов цемента и делают вывод об эффективности химического экспресс-метода определения активности цемента.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем состоит сущность известных методов определения активности цемента?
2. В чем сущность и преимущество химического экспресс-метода определения активности цемента?
3. Каковы особенности титрования при определении активности цемента химическим экспресс-методом?
4. Что такое марка цемента и как она определяется?

1. ГОСТ 22688-77. Известь строительная. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 1977 – июль – 29. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 10 с.
2. ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. [Текст]. – Введ. 1980 – июль – 1. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 10 с.
3. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка [Текст]. – Введ. 2002 – марта – 1. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 31 с.
4. ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» [Текст]. – Введ. 2001 – января – 1. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 42 с.
5. **Шмитько, Е.И.** Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова [и др.]. - СПб. : ООО "Туруселл", 2006. - 205 с.
6. **Волженский, А. В.** Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. - М. : Стройиздат, 1986. – 345 с.
7. **Рабухин, А.И.** Физическая химия тугоплавких металлических и силикатных соединений / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 304 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. Изучение процессов твердения известковых вяжущих.....	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. Изучение процесса твердения гипсовых вяжущих. ....	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. Исследование кинетики гидратации гипсовых вяжущих веществ рентгеновским методом. ....	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. Изучение процесса раннего структурообразования (схватывания) цемента .....	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. Изучение процесса твердения цемента .....	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. Определение активности цемента химическим экспресс-методом .....	27
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	30

**«Химия и физика систем твердения материалов»**  
Методические указания к лабораторным работам для бакалавров направления  
020300.62 «Химия, физика и механика материалов»

Составитель - д.т.н., проф. Галина Станиславовна Славчева

Редактор Аграновская Н.Н.

Подписано в печать 22.03.05 г. Формат 60x84 1/16. Усл.-печ. л. 2,4 Усл.-изд. л. 2,3  
Бумага для множительной техники. Заказ № . Тираж 300 экз.

---

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского государственного  
архитектурно-строительного университета.  
394006 ул. XX-летия Октября, 84