

Г. И. ЛОГГИНОВ, академик П. А. РЕБИНДЕР и В. П. СУХОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ НЕГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ

Тонко измельченная негашеная известь, гидратационное твердение которой при взаимодействии с водой было открыто И. В. Смирновым ⁽¹⁾, находит все более широкое применение в строительстве в качестве нового вяжущего вещества. Б. В. Осин ⁽²⁾, обосновывая эффективность использования молотой негашеной извести в строительных растворах и в новых видах комплексных вяжущих материалов, указывал, что процесс взаимодействия извести с водой должен последовательно проходить те же стадии, которые отмечал А. А. Байков ⁽³⁾ в его схеме схватывания и твердения гипса и цемента: гидратацию окиси кальция, растворение образовавшегося гидрата окиси, возникновение коллоидной (гелеобразной) фазы и перекристаллизацию из нее новообразования — гидрата окиси кальция, вследствие большей растворимости коллоидных частиц по сравнению с более крупными кристалликами.

Исследованиями нашей лаборатории ⁽⁴⁾ было установлено, что возникновению коллоидной фазы по А. А. Байкову предшествует адсорбционное и химическое диспергирование (пептизация) частиц при воздействии воды ⁽⁵⁾, а сама коллоидизация представляет собой образование коагуляционной структуры (процесс схватывания). В этой структуре и развивается процесс кристаллизационного твердения — перекристаллизации через раствор с образованием поликристаллического камня.

При гидратации извести, в отличие от гипса и цемента, указанные стадии, налагаясь друг на друга, проходят очень быстро вследствие весьма высокой активности процесса гидратации извести и значительной растворимости ее в воде. Так, полное превращение химически чистой окиси кальция в гидрат происходит в течение 30—60 сек. с выделением значительного количества тепла — около 15,3 ккал/моль.

При этом кубическая решетка окиси кальция разрушается полностью, и гидрат окиси выкристаллизовывается в виде новой гексагональной решетки ⁽⁶⁾. Это и позволило нам проследить ход гидратации рентгенографическим методом*, обнаружившим перестройку кристаллической решетки, продолжающуюся около 20 час. в присутствии замедляющих гидратацию добавок (см. далее).

Высокая интенсивность процесса гидратации химически чистой окиси кальция не позволяет полностью выявить обычными опытами гидратные вяжущие свойства: нормальное твердение возможно лишь при водоизвестковом отношении $> 1,0$; использование сравнительно малых количеств воды затворения не обеспечивает удобоукладываемости, т. е. образования однородной пасты, особенно вследствие интенсивного тепловыделения, вызывающего резкое испарение (потерю воды) и разрыв паром возникающей структуры.

* При любезном участии Н. А. Шишакова.

Однако, когда создаются условия, при которых перекристаллизация гидрата происходит в структуре, не разрушенной тепловым эффектом и эффектом объемного расширения при реакции, химически чистая окись кальция всегда, как и техническая известь, гидратационно твердеет, превращаясь в плотный поликристаллический камень. Неповрежденность возникающей структуры может быть обеспечена своевременным отводом тепла из всего объема теста или затворением его в прочных закрытых формах, сохраняющих постоянство объема образцов (т. е. в условиях возникающего высокого всестороннего давления).

Приготовление образцов в виде пластин или кубиков из химически чистой окиси кальция велось в массивных металлических формах при температуре окружающей среды — 8° или путем затворения извести при равномерном смешении со снегом — 2°. Это предотвращает опасность резкого повышения температуры и вместе с тем замедляет гидратацию на начальной стадии. При этом весь процесс гидратного камнеобразования завершается за 1—2 часа, и гидратационная прочность изделий в дальнейшем уже не нарастает.

Если же приготовление образцов велось в закрытых формах, то имелась возможность еще более снижать водоизвестковое отношение, доводя его до 0,4. Тогда прочность на одноосное сжатие кубиков с ребром 20 мм достигала через 1 час в среднем 250 кг/см², в последующем оставаясь постоянной.

Затворенный в тех же условиях высокодисперсный гидрат окиси кальция (пушонка) не обнаруживает никакого твердения без высыхания и карбонизации, что и подтверждает все основные положения, выдвинутые И. В. Смирновым и Б. В. Осиним.

Однако такие пути использования гидратационного твердения извести не могут охватить все области ее применения в строительстве, как и уже применяемые способы искусственной карбонизации, разработанные К. С. Зацепиным ⁽⁷⁾, или обоснованного П. П. Будниковым с сотр. силикатного твердения, например по И. Хинту ⁽⁸⁾.

Поэтому в общем решении вопроса использования гидратационного твердения отвод или поглощение теплоты реакции должны быть заменены эффективным замедлением процесса гидратации путем введения активных добавок — замедлителей в известь или в воду затворения. Из большого числа исследованных добавок наиболее эффективными замедлителями оказались углеводы, сульфитно-спиртовая барда (ссб) и особенно эти же добавки совместно с растворимыми в воде сульфатами и карбонатами.

В наших исследованиях скорость гидратации определялась по скорости тепловыделения ⁽⁹⁾ при помощи специально смонтированного калориметра сопротивления ⁽¹⁰⁾, тщательно теплоизолированного и допускающего измерение температуры суспензии с точностью $\pm 0,05^\circ$. Расчет количества тепла, выделенного 1 г извести за 1 сек. при взаимодействии с водой, производился по формуле

$$q(\tau) = c \frac{dT}{d\tau} + \alpha(T - T_0),$$

где c — водяной эквивалент, равный 36,27 кал/град; T — температура в калориметре в момент измерения; T_0 — температура окружающей среды; α — коэффициент охлаждения, экспериментально определенный из соотношения:

$$\alpha = \frac{cdT}{(T - T_0)d\tau} \quad (\alpha \approx 0,0112 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}).$$

Исследование кинетики структурообразования при гидратационном твердении известково-водного теста проводилось нами по измерениям

предельного напряжения сдвига при помощи тангенциально смещаемой пластинки (11). Эти измерения позволили проследить влияние пластифицирующих добавок поверхностно-активных веществ и электролитов.

Было показано, что добавки глюкозы и ссб в оптимальных концентрациях замедляют гидратацию на 1,5—2 часа, в сочетании же с сульфатом кальция или магния замедляют ее на 5—7 час., тогда как сами по себе минеральные добавки обладают слабым замедляющим действием (см. рис. 1).

Замедление гидратации органическими гидрофильными добавками объясняется образованием защитных адсорбционных слоев на поверхностях частиц извести и, таким образом, повышением диффузионного сопротивления.

При совместном действии добавок глюкозы и сырого гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворимость гидрата окиси кальция повышается, а растворимость гипса, соответственно, понижается, и избыток гипса выкристаллизовывается на зернах извести, что подтверждено нами специально выполненными электронографическими исследованиями.

Возможность длительного замедления процесса гидратации открыла пути к переходу от сухого помола негашеной извести к мокрому помолу с сохранением способности к гидратному твердению и вместе с этим к дополнительному использованию свойств вводимых активных добавок при мокром помолу, способствующих получению высокодисперсной суспензии (4, 5). Раскрытие новых активных поверхностей при сверхтонком мокром помолу извести в присутствии активных добавок вводит в действие скрытые резервы повышения прочности, особенно на начальной стадии твердения.

На рис. 2 представлены сравнительные кривые нарастания прочности известкового камня, приготовленного в виде кубиков с ребром в 20 мм из технической извести активностью 89%, обожженной при 1200° в течение 4 час. Кубики хранились в насыщенных парах воды без доступа углекислоты. Гидратная прочность на сжатие кубиков, приготовленных в обычных условиях, т. е. без отвода тепла и в отсутствие добавок замедлителей, составила после 28 дней влажного хранения 14 кГ/см². Прочность кубиков, приготовленных из извести сухого помола (остаток 15% на сите № 90), в присутствии 3% гипса и 0,25% глюкозы повышалась до 50 кГ/см². При мокром помолу вся известь

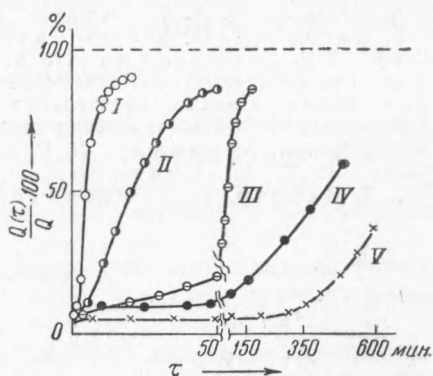


Рис. 1. I — без добавок; II — с 3% гипса; III — с 0,3% глюкозы; IV — с 3% гипса, затворенного на 0,3% глюкозы; V — с 3% MgSO_4 , затворенного на 0,3% глюкозы

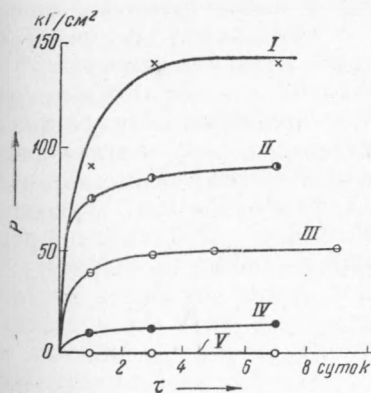


Рис. 2. I — $v/u = 0,66$, мокрый помол; II — $v/u = 0,66$ сухой помол; III — $v/u = 0,9$, сухой помол; IV — $v/u = 1,0$, без добавок; V — пушонка. I, II, III — с 3% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при затворении на 0,25% растворе глюкозы

проходила через сито № 90, и конечная прочность кубиков с добавлением гипса и сульфитно-спиртовой барды составляла 150 кГ/см².

Замена сухого помола извести мокрым приводит к наиболее полному использованию гидратного твердения извести, придающего изделиям вы-

сокую начальную прочность, плотность и водостойкость, и к оздоровлению условий труда благодаря полному устранению известковой пыли.

Поступило
23 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Смирнов, Живая известь, 1950; Приготовление и применение в строительстве молотой негашеной извести, 1950. ² Б. В. Осин, Молотая негашеная известь и применение ее в строительстве, 1940. ³ А. А. Байков, Собр. тр., 5, Изд. АН СССР, 1948. ⁴ П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, Вестн. АН СССР, № 10 (1951). ⁵ П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Природа, № 12 (1952); Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Вестн. МГУ, № 2 (1954). ⁶ Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов, В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1949. ⁷ К. С. Зацепин, Известковые карбонизированные строительные материалы, М., 1951. ⁸ И. Хинт, Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитовых изделий, Таллин, 1952. ⁹ П. П. Будников, Л. Г. Гулинова, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 8 (1936). ¹⁰ Г. И. Епифанов, П. А. Ребиндер, ДАН, 66, 653 (1949). ¹¹ С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, ДАН, 49, № 5 (1945).