

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Новосибирский государственный ар-
хитектурно-строительный университет (СИБСТРИН)»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Норильский индустриальный институт»

На правах рукописи

ЕЛЕСИН МИХАИЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕ-
СКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ БЕТОНОВ И ФАСАД-
НЫХ КРАСОК В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ СИБИРИ
И СЕВЕРА ВВЕДЕНИЕМ ПОЛИСУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОНЕНТОВ

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Специальность 05.23.05 - Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
Доктор технических наук, профессор
Заслуженный деятель науки и техники РФ
Бердов Г.И.

Новосибирск, Норильск - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение	6
1. Проблема повышения эксплуатационной стойкости быстротвердеющих высокопрочных бетонов и фасадных покрытий (аналитический обзор)	15
1.1 Методы повышения гидратационной активности портландцемента и интенсификации твердения бетонных смесей	15
1.2 Модифицирование портландцементных суспензий добавками электролитов	20
1.3 Факторы, определяющие эксплуатационную устойчивость фасадных красок	25
1.4 Роль минеральных пигментов-наполнителей в обеспечении защитных свойств органоминеральных красок	32
1.5 Возможность комплексного улучшения свойств вяжущих и красочных материалов путем использования полисернистых соединений	37
1.5.1 Получение быстротвердеющих высокопрочных бетонных смесей на известково-серном затворителе	37
1.5.2 Получение светостойкого сульфида цинка пигментной квалификации выделением из полисульфидсодержащих щелоков	38
1.6. Заключение по главе 1. Постановка цели и задач исследований	41
2. Характеристика материалов, методы исследования и методология работы	43
2.1 Характеристика материалов	43
2.2 Методы исследования физико-механических свойств цементного камня и бетона	49
2.3 Методика отбора жидких фаз при гидратации цемента	53
2.4 Методы исследования физико-механических свойств фасадных покрытий	55
2.5 Физико-химические методы исследования	66
2.6 Методика исследования цинковых белил	69

2.7	Методика прогнозирования срока службы покрытий	71
2.8	Методология работы	72
3.	Процессы гидратации клинкерных минералов и портландцемента при введении известково-серного затворителя	74
3.1	Превращения полисульфида кальция при гидратации портландцемента	74
3.2	Получение известково-серного затворителя и исследования его свойств	75
3.3	Исследования взаимодействия клинкерных минералов с известково-серным затворителем	82
3.4	Исследование взаимодействия портландцемента с известково-серным затворителем	88
3.5	Влияние содержания серы в затворителе на реологические свойства и время схватывания бетонной смеси	101
	Выводы по главе 3	105
4.	Повышение прочности цементных строительных материалов путем введения известково-серного затворителя	107
4.1	Влияние концентрации серы в известково-серном затворителе на прочность бетона	107
4.2	Прочность бетонов на известково-серном затворителе с введением добавки закиси-окиси железа	119
4.3	Быстротвердеющие в известково-серном затворителе портландцементные смеси с добавкой доменных шлаков	120
4.4	Получение изделий с использованием белого портландцемента	125
4.5	Технология приготовления высокоминерализованного известково-серного затворителя	127
	Выводы по 4 главе	129
5.	Повышение стойкости фасадных красок, пигментированных сернистыми цинковыми белилами	132
5.1	Факторы, определяющие эксплуатационную стойкость пленочных покрытий	132
5.2	Крупнозернистая структура сернистого цинкового пигмента как фактор усиления его светостойкости	138

5.3 Структурообразование и технические характеристики красок, пигментированных сернистыми цинковыми белилами	147
5.3.1 Оптимизация составов фасадных красок	147
5.3.2 Исследование структуры и свойств фасадных красок	150
5.4 Свойства фасадных красок, пигментированных наполненными гипсоцементным композитом сернистыми цинковыми белилами	156
5.4.1 Процессы получения наполненных гипсоцементным наполнителем сернистых цинковых белил	156
5.4.2 Свойства полимерцементных фасадных красок, пигментированных наполненными сернистыми цинковыми белилами	158
5.5 Повышение эксплуатационной стойкости и долговечности фасадных красок, пигментированных наполненными сернистыми цинковыми белилами	162
5.5.1 Прогнозирование долговечности фасадных красок	162
5.5.2 Результаты натуральных испытаний фасадных красок	166
Выводы по 5 главе	170
6. Технология получения фасадных красок и быстротвердеющих бетонов при введении полисульфидсодержащих компонентов и их свойства	172
6.1 Ресурсосберегающая гидрохимическая технология сернистых цинковых белил с замкнутым водопотреблением	172
6.2 Свойства модифицированных вяжущих и красочных материалов	181
6.3 Влияние технологических факторов на свойства бетона на известково-серном затворителе	184
6.3.1 Активирование портландцементов	184
6.3.2 Влияние содержания гипса на прочность портландцемента при различной концентрации серы в ИСЗ	188
6.3.3 Влияния тепловлажностной обработки на свойства бетона затворенного с введением ИСЗ	192
6.4 Исследование эксплуатационной стойкости бетона	198
6.4.1 Исследование сульфатостойкости изделий, изготовленных с использованием известково-серного затворителя	198
6.4.2 Исследование морозостойкости образцов цементного камня	

при затворении в ИСЗ	205
Выводы по 6 главе	207
7. Промышленная реализация результатов работы	209
7.1. Технология отделки фасадов жилых зданий (г. Норильск) быстротвердеющими красочными составами на цементной и полимерцементной основе	209
7.2. Опыт освоения ресурсосберегающей технологии наружных покрытий (г. Новосибирск) полимерцементной краской, наполненной структуроформирующим покрытие композитом	218
7.3 Опытно-промышленное внедрение технологии быстротвердеющих бетонов на известково-серном затворителе	222
Выводы по 7 главе	224
Заключение	226
Выводы по работе	228
Список использованной литературы	232
Приложения	253

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Значительная часть территории Российской Федерации характеризуется суровыми климатическими условиями. Это прежде всего регионы в которых расположены предприятия по переработке сульфидных минералов и города Севера страны. Для повышения стойкости строительных изделий в этих условиях необходимо существенное улучшение свойств строительных материалов – бетона и фасадных красок.

Для повышения гидратационной активности портландцемента в составе бетонных смесей и улучшения свойств бетона применяют различные приемы: механо-химическую активацию, воздействие электрических и магнитных полей, тепловлажностную обработку, введение поверхностно-активных веществ и электролитов. Из числа последних часто используют соединения кальция, среди которых можно выделить полисульфид кальция CaS_n .

Полисульфид кальция CaS_n химически индифферентен по отношению к клинкерным минералам, но при инициируемой окислительной деструкции может конверсировать в тиосоединение (CaS_2O_3), которое способно ускорять твердение и повышать прочность цементного камня. Полисульфиды могут также эффективно улучшать свойства фасадных красок.

Применение полисульфидов способствует утилизации серы, которая представляет собой отход промышленного производства. Наряду с этим могут быть использованы и другие отходы производства, такие как доменные шлаки, пульпы, содержащие гидроксид железа, что способствует решению экологических проблем.

В данной работе для решения актуальной задачи повышения эксплуатационной стойкости бетонов и фасадных красок в климатических условиях Сибири и Севера использовано введение сульфидсодержащих компонентов.

Работа выполнялась в соответствии с планом научных работ Минвуза РФ по теме ГАСНИ 67.01.11 “Повышение надежности и долговечности конструкций на Крайнем Севере”, по теме ГАСНИ 87.33.31 “Научные основы жизнеобеспечения городов Арктики”.

Степень разработанности темы исследования

Вопросам теории твердения и разработки физико-химических основ воздействия на механизм процессов гидратации и структурообразования минеральных вяжущих систем посвящены работы В.И. Бабушкина, Ю.М. Баженова, А.А. Байкова, П.П. Будникова, Ю.М. Бутта, А.В. Волженского, Г.И. Горчакова, С.А. Миронова, О.П. Мчедлова-Петросяна, Г.И. Овчаренко, В.Б. Ратинова, П.А. Ребиндера, М.М. Сычева, В.В. Тимашева, В.В. Чистякова и других отечественных и зарубежных ученых. Направлению модифицирования пигментов и красочных составов посвящены работы Л.Д. Вилесова, В.Ф. Чурика, В.А. Бурмистора, В.Б. Гусева, Г.П. Топоркова, Ш.Ш. Ягафарова, М.И. Карякиной, С.В. Якубовича и др. Эксплуатации фасадных декоративно-защитных покрытий посвящены работы В.И. Логаниной, Л.П. Ориентлихера, В.В. Верхоланцева.

Особое место в вопросах твердения и физико-химических основ воздействия на механизм процессов гидратации и структурообразования цементирующих фаз занимают определение минеральных или органических добавок. В настоящее время нет единого системного подхода в выборе добавок, а также эффективных способов повышения светостойкости пигментного сульфида цинка в составе литопона. Недостаточно изучен процесс изменения свойств портландцементов при введении полисульфидов.

Объект исследования – бетоны и фасадные краски, получаемые с использованием полисульфидсодержащих компонентов.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирующие структуры и свойства бетона и фасадных красок при введении полисульфидсодержащих компонентов.

Цель работы - разработка физико-химических основ и технологических принципов повышения стойкости бетонов и фасадных красок в климатических условиях Сибири и Севера. Для достижения этой цели в работе использовано введение в состав бетонных смесей и фасадных красок полисульфидсодержащих компонентов.

При этом решались следующие **задачи**:

- определение технологических режимов получения известково-серного затво-

рителя (ИСЗ) и исследование его свойств;

- исследование превращений серы при гидратации портландцемента;
- исследование взаимодействия индивидуальных клинкерных минералов и портландцемента с ИСЗ;
- определение влияния серы на реологические свойства и время схватывания бетонных смесей;
- исследование влияния концентрации серы в ИСЗ, добавок оксидов железа и доменного шлака на свойства бетона;
- исследование структурообразования и свойств покрытий, содержащих наполненные гипсоцементным компонентом сернистые цинковые белила;
- разработка технологии, обеспечивающей эксплуатационную стойкость фасадных покрытий и быстротвердеющих бетонов в суровых климатических условиях Сибири и Севера;
- производственное опробование и натурные исследования предложенных материалов и технологий.

Научная новизна работы состоит в установлении физико-химических закономерностей и технологических принципов повышения свойств бетонов и пигментов покрытий, эксплуатируемых в климатических условиях Сибири и Севера, путем введения полисульфидсодержащих компонентов. При этом:

1. Установлено, что высокой эффективностью в бетонах обладает известково-серный затворитель (ИСЗ), получаемый взаимодействием порошковой серы с раствором гидроксида кальция. Это определяется способностью полисульфида CaS_n в составе известково-серного затворителя в процессе гидратации конверсировать в тиосульфат CaS_2O_3 с вовлечением в реакцию продуцируемого гидролизом клинкерных минералов гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также продуцированием в системе катиона-модификатора $\text{Fe}(\text{II})$ восстановлением железа ферритов. Полисульфид CaS_n имеет малую степень гидролиза, в следствие этого растворитель, содержащий ионы S_n^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, обладает способностью восстанавливать ионы металлов, обладающих переменной степенью окисления, и образовывать с продуктами гидратации клинкерных алюминатных минералов сложные соединения.

2. Установлено, что при действии известково-серного затворителя гидратационное твердение портландцемента характеризуется низким показателем pH (≤ 12) жидкой фазы, вследствие повышенной растворимости клинкерных минералов, выделения модифицированных видов кристаллогидратов. Скорость и степень гидратации основных минералов цемента возрастает на 30-40%.

3. Установлено, что в продуктах гидратации портландцемента в ИСЗ наряду с гидросульфоалюминатами кальция образуется комплексное соединение, включающее тиосульфатную и сульфатную формы. Это обуславливает высокую скорость увеличения прочности в ранние сроки твердения (65% за первые 3 суток) и высокую прочность цементных образцов, превышающую контрольную в 1,5-1,6 раз.

4. Установлено, что при малых концентрациях серы (0,5-2 г/л) наблюдается ускоренный устойчивый рост прочности бетона. Прочность увеличивается значительно по мере снижения содержания цемента в бетонной смеси. При его содержании, равном 12% (класс В 12,5), прочность в 28-суточном возрасте увеличивается на 12%, а при содержании цемента 9% (класс В7,5) рост прочности составляет 93%.

5. Установлено, что введение в состав цемента измельченного доменного шлака в соотношении от 1:2 до 1:1 при использовании известково-серного затворителя обеспечивает значения прочности цементного камня на таком же уровне, что и у исходных образцов на чистом цементе. При этом в составе продуктов твердения обнаруживаются низкоосновные гидросиликаты кальция, гидрогеленит и тиосульфосодержащий гидросульфоалюминат кальция. Белый портландцемент, содержащий повышенную концентрацию алюминатов и восстановленные соединения железа, в известково-серном затворителе образует быстротвердеющую смесь с началом схватывания 6 мин и концом схватывания 10 мин. При этом после 3 суток твердения прочность достигает 50% от 28-суточного уровня.

6. Установлено, что при введении оптимальных количеств известково-серного затворителя в состав бетонных смесей значительно улучшаются технологические и эксплуатационные свойства бетона: водоцементное отношение уменьшается с 0,25 до 0,19; ускоряется твердение бетона; открытая пористость снижается с 4,76

до 3,66%; значительно повышается механическая прочность и морозостойкость бетона и его стойкость в агрессивных средах (растворы Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4). Это повышает надежность изделий в климатических условиях Сибири и Севера.

7. Установлено, что дисперсный пигмент на основе сульфида цинка, а также пигментированный сульфидом цинка белый наполнитель, включающий гипсоцементный композит, синтезируется взаимодействием в избытке щелочи растворимой соли цинка с полисульфидами щелочного металла и кальция. Химическая конверсия последнего приводит к образованию тиосульфата. Полисульфиды образуют со свежесажженным аморфным сульфидом цинка комплексные соединения, инициируют химическое фракционирование дисперсий, обуславливая хорошую закристаллизованность и рост кристаллов.

8. Пигментированный гипсоцементный композит синтезируется обработкой сульфата цинка в нагретой прогидратированной суспензии белого цемента, содержащей полисульфид кальция. Его использование обеспечивает получение цементно-полимерных фасадных красок, имеющих высокую адгезию к пористым и плотным поверхностям (2,9 МПа), улучшенную укрывистость (130 г/м²), повышенные трещиностойкость и морозостойкость более 40 циклов, что обеспечивает их высокую стойкость при эксплуатации в климатических условиях Сибири и Севера.

Теоретическая значимость работы:

Развита гидролитическая концепция растворения серы в щелочах за счет активирующего раскрытия кольца S_8 совместным действием как гидроксил-ионов, так и сульфид- и полисульфид-ионов. Представлена схема валентных превращений неионизированных атомов серы в комплексах.

Установлен автокаталитический характер растворения элементной серы в присутствии гидроксида кальция. Определены константа скорости и энергия активации реакции, сопровождающие раскрытие кольца S_8 .

Определены константа скорости и энергия активации гидролитической стадии, инициируемой в щелочной среде деструкцией молекулы полисульфида.

Установлены условия и механизм образования полисиликатов и модифицированных гидроалюминатов в известково-серном затворителе. Определено влияние

известково-серного затворителя на процесс гидратационного твердения клинкерных минералов и портландцемента.

Установлен механизм осаждения из сернистого щелока светостойкого пигментного сульфида цинка модификации Вюрцит за счет роста перенапряжения его восстановления из комплексных соединений и полисульфидно-тиосульфатного раствора.

Практическая значимость работы заключается в разработке комплекса технологических мероприятий, обеспечивающих создание бетонов и полимерцементных фасадных красок и, характеризующихся высокой стойкостью в климатических условиях Сибири и Севера:

- предложены составы и технология, обеспечивающие получение штукатурных, пастовых и лакокрасочных составов, характеризующихся высокой скоростью формирования твердого покрытия, его высокой прочностью и атмосфероустойчивостью (патенты РФ №2105020, №2088620);

- предложены составы и технология, получения быстротвердеющих бетонов содержащих отходы металлургической промышленности, характеризующихся высокой скоростью твердения, высокими эксплуатационными свойствами и сульфатостойкостью (патенты РФ №2118620, 2118621, 2167116).

Практически значимым для промышленности в целом является вовлечение в промышленную переработку отходов металлургического и химического производств. Крупнотоннажная переработка дешевого сырья повышает технико-экономические показатели и улучшает экологию окружающей среды.

Научно-техническая новизна предлагаемых решений подтверждается получением 5 патентов Российской Федерации.

В основу **методологии** диссертационного исследования положены исследования процессов гидратации клинкерных минералов и портландцемента при введении ИСЗ, изучении влияния ИСЗ на свойства цементных и красочных строительных материалов. Были использованы современные **методы** исследования микроструктуры поверхности, химический анализ, рентгеновскую, инфракрасную и мессбауэровскую спектроскопию, потенциометрию, термогравиметрический анализ и ДТА.

Положения выносимые на защиту:

1. Результаты исследования физико-химических закономерностей, определяющие воздействие полисульфидсодержащих компонентов на структуру и свойства продуктов гидратации клинкерных минералов портландцемента, бетонов, фасадных красок.
2. Закономерности образования структур при гидратационном твердении клинкерны минералов в присутствии известково-серного затворителя.
3. Закономерности конверсионного превращения полисульфида CaS_n в тиосульфат CaS_2O_3 , протекающего совмещенно с гидратацией цемента и с взаимодействием полисульфида с сульфатом цинка.
4. Технология и свойства известково-серного затворителя бетона.
5. Данные по воздействию серы на реологические свойства и время схватывания бетонной смеси, влиянию концентрации серы в ИСЗ, добавок оксидов железа и доменного шлака на свойства бетона.
6. Составы и технология, обеспечивающие повышение эксплуатационных свойств фасадных покрытий и бетонов в суровых климатических условиях.
7. Результаты производственного апробирования и натурных испытаний предложенных материалов и технологий.

Степень достоверности результатов исследований обосновывается комплексным подходом, использованием современных методов исследования и натурными испытаниями результатов разработки. Выдвигаемые теоретические положения базируются на фундаментальных научных разработках отечественных и зарубежных ученых и подтверждаются адекватностью их результатов, опубликованных экспериментальных исследований.

Апробация работы: Результаты исследований докладывались на научно-технической конференции “Повышение эффективности сельского строительства”, Новосибирск, 2001; на Международных научно-технических конференциях “Ресурсы, технологии, рынок строительных материалов”, Новосибирск, 2003-2008; на научно-технической конференции “Строительство и эксплуатация зданий и сооружений на Крайнем Севере”, Норильск, 2003; на научно-технической конференции “Особенности эксплуатации зданий и сооружений на Таймыре”, Норильск, 2005,

на Международных научно-технических конференциях “Композиционные строительные материалы. Теория и практика“, Пенза, 2005-2012; на Международной научной конференции “Новые технологии в строительном материаловедении”, Новосибирск, 2012; на V Международной научной конференции «Актуальные вопросы современной науки», Санкт-Петербург, 2013; на Международной научно-технической конференции «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении», Новосибирск, 2014; на Международной научно-технической конференции «Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго-и ресурсосбережение», Киров, 2014.

Реализация результатов исследований:

- проведено производственное опробование предложенных составов на опытной установке НПЦ Электрум (г. Новосибирск), разработаны и утверждены технические условия «Краски фасадные»;

- разработаны составы и технология использования покрытий фасада зданий жилого комплекса (г. Норильск). Эксплуатация в течение 5 лет показала их высокую стойкость;

- проведено производственное опробование предложенных составов быстротвердеющих высокопрочных бетонов на предприятиях Норильского промышленного района (ЗФ ОАО "ГМК "Норильский никель", Управление капитального строительства, НПО "Фундамент"), разработаны и утверждены рекомендации по изготовлению непропариваемых и частично пропариваемых бетонов, а также технологический регламент на применение известково-серного затворителя в бетонных смесях.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, в выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, в разработке теоретических и технологических основ повышения стойкости бетонов и фасадных красок, эксплуатируемых в климатических условиях Сибири и Севера. Все эксперименты, анализы, расчеты и разработанные технологии выполнены лично автором.

Публикации: по результатам работы имеется 45 публикаций, в том числе 24 статьи в центральных журналах, из них 3 статьи в журнале академического издания, 6 патентов на изобретение, по материалам диссертации изданы три монографии.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Машкину Н.А. за постоянное внимание и полученные советы при выполнении работы.

1. ПРОБЛЕМА ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ БЕТОНОВ И ФАСАДНЫХ КРАСОК (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

Использование цемента в качестве самого распространенного вяжущего материала обусловило всестороннее исследование его состава, свойств, а также процессов, протекающих при взаимодействии с водой. Гидратационное твердение вяжущих веществ рассматривалось в гипотезах, предложенных Ле Шателье (1882 г.), В. Михаэлисом (1892 г.), А.А. Байковым (1923 г.) Представления о физико-химических процессах, происходящих при таком твердении, развиты в работах, выполненных отечественными и зарубежными исследователями: П.А. Ребиндером, П.П. Будниковым, В.В. Тимашевым, Ю.М. Буттом, И.Н. Ахвердовым, А.К. Шейкиным, И.П. Выродовым, О.П. Мчедловым-Петросяном, Л.-Х.Б. Цимерманисом, Ю.С. Саркисовым, Р. Кондо, М. Даймоном, В.С. Рамачандром, Г.А. Калоусеком, У. Людвигом и многими другими. Вместе с тем до сих пор отсутствуют общепризнанные представления о механизме гидратационного твердения вяжущих веществ. Многие известные из практики факты не получили удовлетворительного объяснения.

1.1 Методы повышения гидратационной активности портландцемента и интенсификации твердения бетонных смесей

Тепловая и тепловлажностная обработка бетона

Тепловая обработка бетонных смесей широко применяется в технологии бетонов. Она позволяет существенно ускорить его твердение. Длительность такой операции составляет 55-80% от времени всего производственного цикла [1].

Тепловую обработку проводят в пропарочных камерах различного действия, а также в других установках: кассетах, специальных термоформах, термопакетах, обеспечивающих заданный режим твердения [2-5].

Главный недостаток тепловой обработки - высокий расход тепла, являющийся причиной большого расхода энергии в целом [6-8].

С целью устранения предпосылок для возникновения внутренних напряжений

в практике используют предварительный разогрев смеси в виде пароразогрева. Это сокращает цикл тепловой обработки [9-12]. Однако такой прием имеет недостатки [13,14]. Технологически он оправдан только в условиях отрицательных температур промышленной среды.

Термохимическая активация бетонных смесей

Главной целью применения химических добавок является сокращение расхода тепловой энергии, идущей на прогрев бетонных и железобетонных изделий. На практике для данных целей используют пластифицирующие добавки и другие химические добавки, модифицирующие основные характеристики бетонных смесей. Наиболее ощутимый эффект действия ускорителей твердения наблюдается при использовании низкоалюминатных портландцементов [15-18].

Для добавок, используемых при тепловлажностной обработке, характерен порог эффективности, выражающийся в ее максимальной концентрации в затворителе, выше которой ее воздействие снижается.

В нормативной литературе приводятся режимы ускоренного твердения бетонов с добавками-ускорителями, в которых период тепловой обработки меняется в достаточно широком диапазоне. Эффект, достигаемый введением добавок, зависит от соотношения Т/Ж в бетонной смеси. В частности, в жестких бетонных смесях при внедрении добавок длительность пропаривания может сократиться не более чем на 30 мин, а стоимость бетонной смеси возрастет на величину стоимости в ней добавки.

Скорость твердения бетонной смеси повышается также введением пластифицирующих ПАВ. Введение таких добавок, за некоторым исключением, приводит к увеличению продолжительности предварительной выдержки за счет сдерживания гидратации и структурирования гидратных новообразований. Поэтому чем позднее происходит схватывание смеси, тем дольше следует выдерживать изделия до начала тепловой обработки [19-23].

Гидрохимическая активация

Исходя из важной роли бренstedовских и льюисовских центров при гидратации и твердении [24], разработаны методы активации портландцемента и шлакопортландцемента, основанные на внедрении в портландцементную систему гетерогенных носителей бренstedовской и льюисовской кислотности [25].

Поставляя протоны, брэнстедовские центры на поверхности минералов гидратных фаз и заполнителя обеспечивают градиент рН, необходимый для развития ряда параллельных процессов при твердении [24]. Так, устойчивость гидратов и их обратное превращение связаны с концентрацией H^+ , $(\text{H}_3\text{O})^+$ и OH^- -ионов в жидкой фазе. Процесс выхода ионов кремния в раствор, связанный с повышением координационного числа до 5—6, ускоряется при $\text{pH} > 12,5$.

Носителями кислотности могут быть алюмосиликатные и кремнеземистые материалы типа глин, опок, трепелов и цеолитов. Эффективные активаторы твердения портландцемента получены термообработкой алюмосиликатных минералов (глин, природных кремнеземов, цеолитов) при температуре, обеспечивающей получение поверхности с брэнстедовскими кислотными центрами. Так, результатом термообработки бентонитовых глин является образование на поверхности двух видов брэнстедовских кислотных центров: поляризованных в поле многозарядных катионов молекул воды; OH -групп поверхности, фиксируемых ИК-спектроскопией при 3640 и 3590 см^{-1} (активные вицинальные OH -группы и парные группировки, связанные водородными связями) [25].

Промежуточное положение по эффективности активирующего действия занимают термообработанные золы, каолины и дисперсный кремнезем (опока, трепел) [26].

В зависимости от природы активатора и технологии его приготовления можно получить цементы либо с быстрым набором прочности при нормальных условиях твердения, либо с высокими прочностными характеристиками после пропаривания.

Методы активации, основанные на эффективном использовании активных свойств поверхности, позволяют целенаправленно воздействовать на кинетику процесса гидратации и фазообразования в твердеющем цементе и также управлять физико-механическими свойствами цементного камня [24].

Активация магнитным полем

Предлагались различные способы действия магнитного поля на твердеющие цементное тесто или бетон: омагничивание воды затворения [27, 28], обработка магнитным полем приготовленного цементного раствора либо цемента с повышенным содержанием ферритной фазы [29], внедрение в цемент ферромагнитных добавок с дальнейшим омагничиванием цементного теста или бетона [30].

Во всех случаях отмечается положительное влияние магнитного поля на твердеющие смеси, приводящее к интенсификации процессов структурообразования цемента и увеличению его активности.

Вместе с тем описанные способы не нашли широкого внедрения в связи со сложностью технологии омагничивания больших массивов материала и в связи с тем, что действие магнитного поля осуществляется не на всех этапах использования цемента: от его приготовления до употребления в бетоне, твердеющем длительное время.

С этой точки зрения более эффективен способ активации путем внедрения в состав цемента предварительно омагниченной ферромагнитной добавки [31-33]. В работе [34, 35] исследовано влияние такой добавки на активацию шлакопортландцемента.

Введение ферромагнитной добавки в состав ШПЦ повышает его марку в условиях эксперимента с 300 до 400. При этом активность ШПЦ возрастает в возрасте 3 сут на 66 %, в 28 сут — на 51%, а в возрасте 90 сут — на 46 %.

Как свидетельствуют данные физико-химических испытаний, повышение активности ШПЦ с ферромагнитной добавкой связано с интенсификацией структурообразования, обуславливающей углубление процессов гидратации и твердения цементного камня.

Введение предварительно омагниченной ферромагнитной добавки в ШПЦ существенно интенсифицирует процессы гидратации и твердения, и прежде всего, медленно гидратирующихся фаз цемента. Это обуславливает формирование цементного камня с более совершенной макро- и микроструктурой, ведет к повышению его прочности.

Активация добавками ПАВ

Применение поверхностно-активных органических добавок является важным приемом в технологии бетонов, когда ставится задача сохранения активности портландцементов при хранении и транспортировке, сокращения расхода вяжущего, как наиболее дорогостоящей составляющей в бетонах, при получении заданной прочности изделий, повышенной морозостойкости и коррозионной стойкости бетона [36].

По характеру воздействия добавок ПАВ на поверхностные свойства цементов и цементного камня используемые добавки разделяются на гидрофильные -повышающие смачиваемость цементного порошка и гидрофобные – понижающие ее. Первые пластифицируют портландцемент, делают цементное тесто более подвижным и легкоукладываемым. Пластифицирующие добавки позволяют получать растворы и бетоны с требуемой удобоукладываемостью и прочностью с более пониженным расходом цемента [37].

Действие гидрофобных поверхностно-активных добавок обусловлено их способностью адсорбироваться на зернах цемента в виде тонких слоев, которые обладают водоотталкивающим свойством, придающим цементу относительную влагостойкость. Цементы с гидрофобными добавками отличаются пониженными гигроскопичностью и капиллярным подсосом. Однако во время перемешивания растворной смеси или бетонной гидрофобные пленки быстро сдираются с поверхности частиц цемента.

Известны работы, в которых показано, что гидрофобизирующие добавки в состоянии влиять и на кристаллизацию продуктов гидратации [38].

Использование пластифицирующих, гидрофобизирующих, а также комплексных гидрофобно-пластифицирующих поверхностно-активных добавок позволяет получать специальные цементные растворы и бетоны, характеризующиеся высокой морозостойкостью, коррозионной стойкостью и прочностью. Однако применение органических ПАВ не обеспечивает сокращение сроков твердения. Для обеспечения ускоренного твердения отрицательное влияние некоторых пластифицирующих добавок устраняется одновременным введением ускорителей твердения, в основном хлористых и азотнокислых солей, преимущественно хлорида кальция.

1.2. Модифицирование портландцементных суспензий добавками электролитов

Добавки-ускорители применяют при бетонировании для повышения ранней прочности бетона, что упрощает уход за бетонной смесью и сокращает период до набора вяжущей массой критической прочности [39]. К таким добавкам относятся

хлорид натрия NaCl , сульфат натрия Na_2SO_4 , сульфат калия K_2SO_4 , хлорид кальция CaCl_2 , нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, нитрит кальция $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, формиат кальция $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ и тиосульфат кальция CaS_2O_3 . В практике чаще всего используют водорастворимые соли кальция, эффективность которых объясняется действием катиона Ca^{2+} на процесс твердения.

Кальциевые минеральные добавки-ускорители по действию на механизм гидратационного твердения характеризуются общностью свойств, что дает основание при анализе публикуемых материалов ограничиться хлоридом кальция, наиболее широко применяемым в практике вследствие его доступности и изученности. В большинстве случаев ускоряющее действие хлорида кальция на твердение цемента объясняют его влиянием на гидратацию C_3S . Считается, что он не только способен изменять степень гидратации минерала, но может и взаимодействовать с его гидратными новообразованиями. Он также влияет на такие свойства цемента, как прочность, химический состав, морфология и поровая структура, удельная поверхность.

По данным многих исследователей введение хлорида кальция ускоряет гидратацию алита. В работах [40-42] ускоряющее действие хлорида объясняется его хемосорбцией на поверхности С-S-H и возможным внедрением небольшого количества хлорид-ионов в решетку гидросиликатов. Ускоряющее действие хлорида кальция на гидратацию C_3S сохраняется при повышенной температуре и проявляется в большей мере в раннем периоде.

Введение хлорида кальция изменяет и степень гидратации C_3S и химический состав гидросиликатов. По данным [43-45], введение 2% CaCl_2 приводит к понижению основности гидросиликатов.

В работах [46-50] ускоряющее действие хлорида кальция связывают с образованием гидроксихлоридов кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Популярна также гипотеза каталитического действия CaCl_2 на C_3S [51-54]. Авторы исходят из того, что хлорид не реагирует с C_3S и продуктами его гидратации. Хлориды могут быть в виде поверхностных комплексов в межплоскостных пространствах и в решетке С-S-H, в период ускорения адсорбция хлорид-ионов может оказывать существенное действие, в том числе на появляющиеся центры кристаллизации.

По данным [55], ускоряющее действие хлорида объясняется его способностью образовывать первичные нестабильные гидросиликаты кальция, уменьшающие время формирования зародышей новой фазы и приводящие к образованию наиболее пористых структур.

Введение CaCl_2 понижает щелочность жидкой фазы гидратирующегося алита [56]. В отсутствие CaCl_2 жидкая среда гидратировавшегося в течение 1, 2, 3 и 4 ч алита имела рН соответственно 12,31; 12,38; 12,41 и 12,43, тогда как в присутствии хлорида рН составлял 11,67; 11,77; 11,85 и 11,9 [57, 58]. Это снижение, по мнению авторов, может быть компенсировано ускорением гидратации алита. Возможно также, что CaCl_2 играет определенную роль, ускоряя начальные реакции конденсации, протекающие при гидратации алита [59, 60], способствуя тем самым росту прочности цементного камня.

Авторы работы [61] предполагают, что механизм действия хлорид-ионов, обладающих повышенной подвижностью, заключается в их диффузии через слой первично образованных гидросиликатов в зону реакции. Это может ускорить выделение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что приведет к изменению состава гидросиликатов кальция.

К добавкам-ускорителям относится и формиат кальция $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$. Однако по данным работы [62] эта добавка наименее эффективна как ускоритель гидратации C_3S , чем CaCl_2 . Несмотря на то что теплота гидратации в ранние сроки суспензии с формиатом даже несколько выше, чем у образцов без добавки, в дальнейшем она понижается больше по сравнению с концентрацией CaCl_2 . Сроки схватывания цемента при введении $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ (2%) также сокращаются в меньшей степени, чем в присутствии CaCl_2 (2%).

Формиат $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ увеличивает прочность бетона в раннем возрасте. Этот эффект заметен при введении 2–4% формиата, но при снижении добавки прочность бетона растет незначительно.

Влияние $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ на прочность может зависеть от содержания C_3A в цементе: оно более существенно в бетонах на низкоалюминатном цементе. В сочетании с нитритом натрия эта добавка значительно повышает раннюю прочность бетона. Так, в возрасте 0,75; 1,3 и 7 сут такая комплексная добавка увеличивает прочность образцов без нее соответственно на 125, 70, 47 и 23% [63].

Нитрит кальция действует также как ускоритель схватывания цемента и роста прочности бетона. По данным работ [64-68], нитрит натрия может сократить сроки схватывания цемента на 0,5–2,3 ч.

Согласно [69-72], введение нитрита кальция предохраняет арматуру в бетоне от коррозии.

Тиосульфат кальция в отечественной практике используется незначительно в силу нетехнологичности его производства. Однако, согласно [73], его применение в качестве ускорителя твердения бетонной смеси может быть весьма положительным. Так, при введении 1, 2, 3, 5 и 6,5% тиосульфата CaS_2O_3 прочность раствора через 1 сут возрасла с 1,58 МПа для исходного состава до 1,71; 1,81; 1,88; 2,01 и 2,12 МПа, соответственно.

В практике строительства используются также комплексные добавки, такие как нитрит-нитрат кальция (ННК) и нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК), предложенные В.Б. Ратиновым и др. [74, 75]. Эти добавки, вводимые в количестве 1-3% от массы цемента, кроме ускорения его твердения, предохраняют и от коррозии металла в железобетоне. К тому же прирост прочности бетонов с добавками ННК, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и ННХК со временем увеличивается.

Из числа водорастворимых солей кальция как ускорителей твердения целесообразно рассмотреть известково-серный затворитель (ИСЗ), полученный растворением серы в гидроксиде кальция [76-81]. Это обусловлено способностью известкового полисульфидсодержащего препарата повышать активность портландцемента, а также его дешевизной и доступностью. Однако апробирование препарата на портландцементах отечественных заводов показало, что в зависимости от условий (минералогический и вещественный состав цементов, режим тепловлажностной обработки, количество добавки в затворенном тесте) его влияние может быть разным и не всегда положительным. В частности, в случае определенного избытка в жидкой фазе растворенной серы ухудшение конечных показателей твердения, определяемых в возрасте 28 сут, происходит либо за счет ингибирования процесса гидратации алита, либо за счет невосполняемого снижения прочности образцов в процессе

твердения, которое характерно для портландцементов, модифицированных другими неорганическими соединениями.

Анализ опубликованных материалов показывает многообразие концепций и гипотез, касающихся механизма модифицирования рассмотренными соединениями портландцемента.

Особенности действия минеральных добавок на процесс твердения цемента обусловлено механизмом его гидратации [82-86]. Последний складывается из ряда этапов: поверхностная гидратация, понимаемая как топохимический акт передачи протона оксидному иону, растворение минерала, формирование гидратных фаз, установление равновесия между адсорбцией продуктов гидратации и их десорбцией в раствор, зародышеобразование в поверхностном слое или в объеме жидкой фазы. Большинство из этих стадий имеют гетерогенный характер.

Примером добавок, влияющих на гидратацию портландцемента, является гипс, в оценке механизма его действия на процесс гидратационного преобразования клинкерных минералов, в том числе на индукционный период, существуют разные мнения [87-91]. Часто период торможения гидратации, именуемый индукционным, связывают с образованием на поверхности зерен цемента пленки из первичных гидратов, а возобновление реакции с ее разрушением. При этом в ряде случаев основная роль в ингибировании процесса отводится эттрингиту, а гипс квалифицируется как замедлитель твердения. Такое толкование механизма ингибирования реакции не соответствует ряду экспериментальных данных. Например, полисульфид CaS_n уменьшает энергию активации протолитической реакции клинкерного силиката с водой, смещает кинетическое равновесие между продуктами гидратации в сторону преобладания скорости десорбции в раствор первичных продуктов, в результате чего утончается первичная гелевая пленка. Как показывают опытные данные [91], даже небольшие дозы гипса в чисто клинкерном тесте ($< 0,1\%$ от вяжущего в пересчете на растворенную серу) заметно продлевают индукционный период в сравнении со стандартным портландцементом, содержащим ту же клинкерную часть. Отсутствие в продуктах гидратации трисульфата указывает на то, что торможение реакции обусловлено кристаллохимическими факторами, вызванными пассивацией поверхности промежуточными продуктами протолиза [92-95].

Возможность развития деструктивных процессов в уже сложившейся структуре требует выверенной дозировки гипса при шихтовании сырьевой смеси в соответствии с минеральным составом клинкера, дисперсностью частиц и режимом твердения [96-100].

Соли кальция в жидкой фазе, химически взаимодействуя с алюминатом, способствуют образованию схожего типа гидратов, как правило, усиливают отдельные свойства вяжущего [101-104]. К числу ускорителей относятся ряд хлористых солей: BaCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , а также нитраты и нитриты, водорастворимые фториды, то есть соединения металлов с анионной группой, повышающей растворимость в жидкой фазе гидроксида кальция.

Анализ литературных данных показывает, что образование гидратных дисперсий может осуществляться непосредственно на поверхности в первичном сорбционном слое, либо кристаллизацией из пересыщенных растворов [105-110]. В случае с цементами, высокая реакционная способность которых достигается за счет более тонкого измельчения клинкера с повышенным содержанием алита, действие добавок на скорость гидратации не столь заметно [111].

Полисульфид кальция, как и хлорид, понижает уровень равновесного pH раствора, делает гидросиликатную дисперсию более аморфизированной и с большей степенью конденсации основной структурной единицы-тетраэдра SiO_4^{4-} . Вступая в химическую реакцию с алюминатом, полисульфид изменяет состав гидратной фазы. Полисульфид способен понижать уровень pH суспензии до значений < 12 , при которых возможность выделения гидросиликата по ряду причин весьма ограничена, но вместе с этим возрастает и степень полимеризации изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} в комплексе.

CaS_n химически индифферентен по отношению к минералам цемента, но, иницируемый окислительной деструкцией, способен конверсировать в тиосоединение (CaS_2O_3), которое частично либо полностью замещает в гидросульфалоюминате сульфат кальция и таким образом меняет состав и структуру этой фазы, ускоряет твердение и улучшает конечные показатели. Кроме того, в отличие от добавок других известных кальциевых солей, избыток которых не столь опасен для хода

твердения, его передозировка способствует чрезмерно быстрому схватыванию теста и росту водопотребности.

1.3. Факторы, определяющие эксплуатационную устойчивость фасадных красок

Фасады зданий подвергаются воздействию влаги, резких перепадов температур, выхлопных газов, ультрафиолетового излучения и механических нагрузок. Как показывает практика в условиях Норильского промышленного, фасадные декоративно-защитные покрытия подвергаются действию щелочей, которые выносят влага из материала самих стеновых конструкций. Такое действие агрессивной эксплуатационной среды вызывает преждевременное растрескивание, потускнение, отслоение и разрушение покрытий.

Методами квалиметрии [112, 113] среди всех оцениваемых свойств покрытий выделены характеристические, достаточно полно характеризующие покрытия в условиях эксплуатации, и сделана оценка их весомостей [114].

В работе [115, 116] оценивали разрушение покрытий при эксплуатации с целью уточнения набора методик для определения их долговечности и выявления преобладающих физико-химических факторов разрушения.

При испытании покрытий на основе алкидно-меламинной эмали МЛ-158, для которой при старении характерны процессы химического доотверждения, установлено, что резкое увеличение твердости, уменьшение адгезии и эластичности; потеря блеска начинается после 5 циклов старения. Испытания во влажной камере показывают, что свойства покрытий ухудшаются, причем наиболее резко – адгезия и эластичность.

В начальный период старения комплексных покрытий на основе эмали ХВ-16 преобладают процессы деструкции, сопровождающиеся небольшим уменьшением твердости и адгезии, эластичность практически не изменяется. После 15 циклов старения начинают преобладать процессы химического доотверждения, при этом резко возрастает твердость, уменьшается адгезия и эластичность.

В работе [117] исследовались изменения декоративных и защитных свойств пентафталевых покрытий в атмосферных условиях и в процессе ускоренного старения. При этом пентафталевые краски были наполнены различными пигментами. Выявлено, что пигменты оказывают сильное влияние на декоративные свойства покрытий в процессе старения. Зависимость изменения декоративных и защитных свойств от продолжительности старения носит линейный характер. Например, полная потеря блеска у пленок ПФ-56, пигментированных оксидом цинка, наступает в 20 раз быстрее, а у ПФ-115, пигментированных диоксидом титана, в 1,5–2,5 раза быстрее, чем у пленки черной эмали ПФ-68. Увеличение степени меления, т.е. изменение защитных свойств ПФ-56 и ПФ-115, происходит соответственно в 5 и 1,5 раза быстрее, чем у ПФ-68 при экспозиции в атмосферных условиях, и в 50 и 8 раз быстрее – в процессе ускоренных испытаний.

В практике получили оценку как достаточно атмосфероустойчивые силикатные краски. Так, в работе [118, 119] установлено, что пленка силикатных красок обычного состава достаточно химически устойчива, она не разрушается даже при 100-часовом кипячении в растворах HNO_3 и других сильных минеральных кислот. Кроме того, пленки силикатной краски обладают высокой бактерицидностью [120].

В работах [121, 122] исследовалась зависимость свойств силикатных красок от модуля жидкого стекла, от содержания в пигментной смеси цинковых белил, а также от климатических условий. Влияние климатических условий определяли на крышах станций в Петрозаводске, Владивостоке, Севастополе и Киеве.

В зоне климата с обилием солнечных дней и с небольшим количеством осадков (Севастополь) образцы красок получили по атмосферостойкости самые высокие баллы – 8–9. Минимальную атмосферостойкость (3–4 балла) получили образцы красок без цинковых белил в Петрозаводске, где много пасмурных дней и очень большое количество осадков. Силикатные краски, в состав которых входили цинковые белила, в этих условиях имели оценку 7–8 баллов.

Высокая атмосферостойкость силикатных красок в южных солнечных районах с небольшим количеством осадков объясняется тем, что краска успевает хорошо

высохнуть и затвердеть, прежде чем подвергается дождеванию. В районах с холодным климатом и большим количеством осадков таких условий нет.

Для выяснения влияния различных атмосферных факторов на силикатные краски проведены исследования по ускоренным методикам с последующей проверкой результатов в натуральных условиях, которые показали, что пленка силикатной краски снижает воздухопроницаемость плотного бетона и пористых оснований. Водопоглощение окрашенного плотного бетона снижается на 20%, а пористого основания – в 2–7 раз.

Наиболее водостойкими оказались силикатные краски, пигментированные цинковыми белилами. Максимальную водостойкость имели краски, процесс сушки которых проходил при температуре окружающего воздуха 20–25 °С в течение 10 дней или в искусственных условиях при 150–200 °С в течение 2 ч.

Но, как показывает практика, в Северных районах с преобладанием в году отрицательных температур получение устойчивых фасадных покрытий на основе силикатных красок весьма затруднено, поскольку для полного отверждения таких составов требуется теплая и сухая среда.

Широкое применение, в том числе и для фасадных покрытий, получили водно-дисперсионные краски. Являясь химически водостойкими, они, в силу их невысокой твердости в начальные сроки эксплуатации, при дождевании подвержены смыву, потере блеска. При исследовании водно-дисперсионных красок [123, 124] предложено для повышения их твердости использовать вместо серийной дисперсии сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМ 5035 дисперсию, модифицированную монобутилмалеинатом марки ДПМи 5030. Использование в качестве связующего в рецептуре краски модифицированной дисперсии позволяет не только повысить твердость покрытий в 1,5 раза, но и увеличить блеск в 2 раза, а также повысить стойкость к мокрому истиранию в 3 раза, снизить показатель смываемости, повысить стойкость покрытий к 2% раствору соды и 10% раствору щелочной эмульсии.

В работе [125, 126] приведены результаты исследований ПХВ латексов как пленкообразующей основы для водно-дисперсионных красок при использовании в

качестве модификаторов ПВХ – латексов сополимеров бутадиена с акрилонитрилом (типа СКН) и стиролом (СКС-65 ГП). Стабильность готовых красок оценивали по ГОСТ 10564-83, значения рН и вязкости - по ВЗ-4. Кроме того, краски испытывали в виде свободных пленок, а также в покрытиях по штукатурке. Физико-механические показатели свободных пленок измеряли на динамометре РМИ-5 и маятниковом приборе, оценивали также паропроницаемость и водостойкость. Применяли как непигментированные, так и пигментированные литопоном пленки с ОКП=28,4% и соотношением ПВХ:СКН=1:1.

Исследования показали, что все опробованные латексы дают пленки с удовлетворительными физико-механическими свойствами, причем атмосферостойкость улучшается с увеличением содержания акрилонитрила в сополимере. Максимальной атмосферостойкостью обладали покрытия из смеси ПВХ с СКН-40 ГП. Кроме того, такие краски имели достаточную кроющую способность (190-200 г/м²) и были стабильны в течение 6 мес. Оценка устойчивости показала, что покрытия на основе смешанного пленкообразователя темнеют так же, как и покрытия на основе бутадиенстирольных красок, пигментированных литопоном (потемнение через 8 ч облучения составило 10-12%).

Применение оптимального количества ПАВ в рецептурах водно-дисперсионных красок [127, 128] дает возможность уменьшить зависимость технических характеристик от условий диспергирования, сократить время диспергирования и повысить устойчивость красок при хранении.

Исследовано влияние температурных режимов и сроков хранения на свойства красок на основе дисперсий поливинилацетата [129]. Объектом испытаний были выбраны водно-дисперсионные краски Э-ВА-27А.

Хранение при нормальной температуре и – 5°С не вызвало видимых изменений внешнего вида, цвета и расслоение красок. Краткосрочное хранение (1 мес.) при – 40 °С вызвало частичную коагуляцию краски (1–3 %). Наиболее существенное изменение внешнего вида наблюдалось в результате месячного хранения краски при 40 °С. После полугодичного хранения в этих условиях имело место пожелтение са-

мой краски, снижение белизны покрытий с 80 до 72%. В основном условия хранения не оказали существенного влияния на pH, укрывистость, скорость высыхания и прочность покрытия при ударе. Блеск снизился в 1,3–1,5 раза. Твердость покрытий в процессе хранения красок увеличилась в 1,7–2,3 раза, что может быть следствием частичной миграции пластификатора из ПВА дисперсии. Термостатирование при 40 и –40°C привело к значительному снижению укрывистости краски ЭВА-27А, блеска и твердости покрытий на ее основе.

В работах [130, 131] показано, что эксплуатационная стойкость покрытий зависит от их напряженного состояния и деформационных характеристик. В качестве полимерных защитно-декоративных покрытий исследовали перхлорвиниловую фасадную краску ХВ-161 марки А, водоэмульсионную кремнийорганическую ЭКО-179 и полимерцементную краски. Составы наносили на образцы затвердевшего цементно-песчаного раствора с различной пористостью. Исследования показали, что покрытия красками ХВ-161 и ЭКО-179 имеют низкий модуль упругости и невысокие внутренние остаточные напряжения по сравнению с полимерцементным составом. Эти покрытия характеризуются более высокой адгезией к материалу подложки и соответственно большей эксплуатационной стойкостью.

Цементно-перхлорвиниловые составы (ЦПХВ), предназначенные для окраски и гидроизоляции железобетонных, гипсоцементно-бетонных и др. строительных поверхностей, обладают низкой водопроницаемостью, хорошо сочетаются с перхлорвиниловыми, нитроглифталевыми и алкидно-стирольными составами, а также эмалями на основе смолы СВХ-40 [132].

Главным условием получения на бетонной поверхности непроницаемого защитного слоя из лакокрасочного покрытия является трещиностойкость. Установлено [133], что покрытия на основе перхлорвиниловых, эпоксидных и других материалов не обладают требуемой трещиностойкостью. Поэтому для повышения трещиностойкости и дополнительного упрочнения эластичные покрытия целесообразно армировать или увеличивать объемную концентрацию пигмента.

На трещиностойкость и долговечность защитного слоя влияют также внутрен-

ние напряжения, возникающие в процессе формирования фасадных покрытий, возрастающие по мере увеличения объемной доли пигментов. Однако введение до 40% TiO_2 или ZnO в перхлорвиниловую смолу не оказывает серьезного влияния на внутренние напряжения [134, 135]. Увеличение их наблюдается только при 50% содержании пигментов. Величина внутренних напряжений и температур стеклования пленок, сформированных из эпоксидных композиций, с увеличением объемной концентрации цинковых белил возрастает тем больше, чем выше их фотохимическая активность [136].

Проблема повышения атмосфероустойчивости фасадных покрытий зависит от подготовки поверхности и соответствия выбранной системы покрытий типу подложки. Согласно практическому опыту [137, 138], 60 % рекламаций, предъявляемых строителями по поводу плохой окраски, обусловлены несоблюдением или несовершенством технологии подготовки подложки. Получение качественных фасадных покрытий включает комплекс вопросов, в том числе выбор материала декоративного слоя в соответствии с типом подложки.

Важным показателем фасадного покрытия является паропроницаемость. Приблизительно 20% разрушений приходится на водяной пар, воздействующий на покрытие изнутри зданий. Такое воздействие значительно усиливается в зимнее время при низких температурах окружающей среды. Выходящий наружу водяной пар конденсируется при низких температурах, увеличивает риск возникновения повреждений от замерзания.

При подборе лакокрасочных материалов для каменных фасадов в условиях Сибири и Севера необходимо, чтобы лакокрасочная система соответствовала по прочности и пористости верхнему слою штукатурки. Соблюдение этого условия необходимо для свободного выхода влаги из конструкции. В наибольшей степени этим требованиям соответствуют неорганические цементные покрытия. Пленкообразующая основа этих материалов аналогична по своей природе составу штукатурок, в результате чего получают пористые покрытия, способные пропускать водяной пар от основания покрытия.

Однако высокая пористость покрытий на цементной основе имеет и отрица-

тельные стороны, поскольку благодаря ей они пропускают воду, что приводит к впитыванию загрязнений и разрушению покрытий при ее замерзании.

На кирпичных поверхностях общеприняты трехслойные известково-цементные штукатурки (на их долю приходится 90% всех оштукатуренных поверхностей). Цемент обеспечивает твердость, а известь – пористость, позволяющую подложке “дышать”. Типичным примером облицовочных штукатурок, согласно данным работы [139], являются системы со следующим массовым составом слоев (известь/цемент/песок):

- адгезионный 20/80/450;
- заполняющий 35/65/500;
- покрывной 65/35/600.

В ряде случаев в состав покрывного слоя, так называемой декоративной штукатурки, добавляют пигменты для цветового оформления, что позволяет тонировать поверхность. Такие штукатурки могут применяться и без окраски.

Таким образом, анализ эксплуатационной устойчивости фасадных покрытий, выполненных на минеральной, полимерной и смешанной основах, показывает, что лучшие образцы из них, характеризующиеся хорошей долговечностью в районах с теплым и умеренным климатом, в условиях Сибири и Севера с суровым температурно-влажностным режимом подвержены разрушению в более короткие сроки эксплуатации. Главным воздействующим фактором, вызывающим разрушение покрытий, является сочетание температурных колебаний с высокой влажностью. Основные признаки разрушения – отслаивание от подложки, образование трещин и шелушение с поверхности, ухудшающее декоративную выразительность покрытия.

Как показывает анализ декоративно-защитных покрытий в условиях Сибири и Севера, перспективными в повышении их атмосфероустойчивости являются цементные составы, т.к. портландцемент гидравлически стоек, совместим со многими вяжущими системами, в том числе с полимерными и минеральными наполнителями, образуя хорошо укрывающие коллоидные растворы.

Достоинством технологии многослойной отделки фасадов коллоидными це-

ментными растворами является то, что на границе контактирующих слоев не создаются значительные поверхностные напряжения, исключается риск расслаивания монолита [140]. И, тем не менее, опыт использования таких покрытий показывает, что межремонтный срок их эксплуатации в жестких климатических условиях недостаточно продолжителен.

1.4. Роль минеральных пигментов-наполнителей в обеспечении защитных свойств органоминеральных красок

Лакокрасочные краски в большинстве случаев представляют собой полимерные системы, наполненные минеральной пигментной составляющей. В процессе эксплуатации краски подвержены разрушению, основными видами которого являются: отделение твердых частиц от поверхности пленки (так называемое меление), потемнение и растрескивание пленки. В результате нарушения целостности покрытия, возникающего главным образом вследствие старения пленкообразующего и ослабления его взаимодействия с пигментом, значительно ухудшаются декоративные и защитные свойства [141-143].

При введении активных пигментов в полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, как правило, увеличиваются их твердость и прочность, но это в незначительной мере сказывается на температуре их стеклования. Температура текучести полимера возрастает более резко (иногда на несколько десятков градусов). Неактивные пигменты, наоборот, способствуют снижению твердости и температуры стеклования, а также текучести полимера [144, 145].

Усиление пигментами полимеров в стеклообразном состоянии, является следствием торможения развития микротрещин в полимерной массе и образования ориентированных тонких пленок на поверхности наполнителя [146]. Это приводит к изменению физических свойств полимера благодаря ориентации его макромолекул под влиянием подложки (наполнителя) и изменения плотности их упаковки. Присутствие определенной ориентации макромолекул в поверхностном слое приводит к увеличению механической прочности полимеров в пленках [147, 148].

Согласно представлениям об образовании ориентированных тонких пленок полимера на поверхности частиц пигмента, прочность наполненных полимеров должна расти пропорционально степени дисперсности и количеству наполнителя. Наилучшее наполнение может быть достигнуто при создании бимолекулярной пленки полимера между частиц пигмента. Фактически наибольшая прочность наполненных полимеров достигается при 50-70 %-ном массовом содержании пигмента [146, 149].

При наполнении лакокрасочных материалов выше критической объемной концентрации пигмента возрастают водонабухаемость и паропроницаемость, ухудшаются механические и адгезионные свойства и снижается атмосферостойкость покрытий [150, 151]. В соответствии с теорией о пачечном строении полимеров, максимум прочности наполненного полимера должен достигаться при образовании прослоек, соответствующих толщине пачек макромолекул.

Кроме того, на механизм упрочнения полимеров в стеклообразном состоянии оказывает влияние сила трения на границе раздела полимер-наполнитель, возникающая за счет усадки связующего при его отверждении [152]. При этом следует учитывать ряд важных факторов, например, состояние поверхности пигмента, механические свойства полимерной основы и др.

Следует отметить различное влияние пигментов на механические свойства аморфных и кристаллических полимеров. Кристаллические полимеры усиливаются в меньшей степени, чем аморфные. Свойства полимеров при наполнении изменяются главным образом в зависимости от характера взаимодействия наполнителя с полимером [145]. В результате электронно-микроскопических исследований наполненных кристаллических полимеров установлено, что в таких системах образуется механическая смесь наполнителя с полимером, при этом наполнитель не оказывает влияния на характер кристаллических структур [153].

На основании современных представлений о структуре аморфных полимеров (используемых в большинстве лакокрасочных систем) можно предполагать, что введение пигментов оказывает влияние на вторичные структурные образования пачек макромолекул.

При этом необходимым условием упрочнения полимера является хорошее взаимодействие пигмента с полимером или полное смачивание полимером его поверхности [146]. Под смачиванием поверхности пигмента в этом случае понимается образование на нем сплошного плотноупакованного поверхностного слоя из звеньев макромолекул. Смачивание пигмента полимером может сопровождаться изменением конформации цепей полимеров.

Характер взаимодействия полимеров с пигментами может быть изменен путем адсорбционного модифицирования поверхности пигмента поверхностно-активными веществами [150-153]. Упрочняющее действие активных пигментов объясняется взаимодействием двух структур – полимера и частиц пигмента. Максимальная прочность и атмосферостойкость наполненных полимеров достигается при том же количестве поверхностно-активных веществ, при котором наблюдается наибольшее упрочнение структур концентрированных суспензий пигмента в растворах полимеров [154].

С помощью модифицирования поверхности пигментов и наполнителей можно регулировать реологические свойства лакокрасочных систем, повысить атмосферостойкость пигментов и покрытий и в значительной степени замедлить процессы меления и потемнения, протекающие в лакокрасочных пленках.

Важную роль при наполнении полимеров играет адсорбционное взаимодействие полимеров с наполнителями [148, 150], которое прямо пропорционально удельной поверхности пигмента, то есть обратно пропорционально среднему диаметру его частиц, а также зависит от активности поверхности пигмента.

Характер взаимодействия полимера с наполнителем зависит от природы функциональных групп полимера и твердой поверхности и от способа совмещения полимера с наполнителем. В большинстве случаев упрочнение полимеров в стеклообразном состоянии связано с образованием физических связей макромолекул полимера с поверхностью частиц пигментов [146, 155]. Но в ряде случаев полимеры, содержащие функциональные группы, вступают и в химическое взаимодействие с различными пигментами [156, 157].

Образование химических связей может происходить при совмещении наполнителя со связующими путем вальцевания при нагревании (за счет взаимодействия свободных радикалов полимерных цепей с активными центрами частиц пигментов). При этом образуется более прочная связь полимера с пигментами и повышается атмосферостойкость лакокрасочных покрытий [142].

Упрочнение полимеров зависит не только от характера поверхности частиц пигментов, но и от их размеров и формы [146, 157]. В первом приближении степень упрочнения полимера и структурообразование в растворах увеличиваются с уменьшением размера частиц пигмента [157, 158]. При этом возрастает трудность их равномерного распределения в среде полимера. Кроме того, уменьшение размера частиц пигментов (особенно анизодиаметричной формы) не всегда способствует упрочнению полимера, так как последнее зависит также от формы частиц пигмента.

Известно, например, что глянец является функцией гладкости поверхности. Очень гладкая поверхность зеркально отражает падающий свет и имеет максимальный глянец. Установлено [159], что заметное снижение глянца происходит в том случае, когда дефекты поверхности имеют величину порядка 0,5 мкм и более. Так как пигменты, обычно применяемые для приготовления глянцевых красок и эмалей, имеют средний размер частиц значительно меньший, чем указанная величина, то неблагоприятное влияние на глянец в основном оказывают агрегаты, агломераты или флокулы, состоящие из нескольких первичных частиц пигмента.

Поэтому для получения покрытий с высоким глянцем следует: 1) применять инертные пигменты с относительно крупными частицами (с пониженной способностью к флокуляции); 2) разрушать агрегаты и агломераты пигмента при перетире; 3) правильно составлять рецептуры, чтобы не происходила флокуляция пигмента при хранении фасадных красок.

При формировании полимерных пленок на твердых недеформированных подложках возникают внутренние механические напряжения, которые оказывают значительное влияние на стойкость и долговечность покрытий [160, 161]. Установлено [161], что величина внутренних напряжений зависит от химического состава пиг-

мента и характера его взаимодействия со связующим. Общей закономерностью является возрастание внутренних напряжений с увеличением объемной концентрации пигмента и его дисперсности, что объясняется замедлением релаксационных процессов.

Наполнители и пигменты оказывают большое влияние на процессы фотохимического и термоокислительного старения полимерных покрытий. При наполнении полимеров активными пигментами происходит заметное замедление окислительных процессов с увеличением содержания пигмента [162]. При введении пигментов светостойкость полимеров повышается благодаря экранированию от световых лучей всей массы полимера за исключением его поверхностного слоя [163]. Защитные свойства пигмента зависят также от того, в какой области спектра наблюдается его максимальное поглощение [164].

Пигментированные лакокрасочные пленки в большинстве случаев обладают более высокой устойчивостью к термоокислительному и фотохимическому старению, чем исходные лаковые пленки [163].

У покрытий с пигментами, обладающими фотохимической активностью (ZnS, ZnO, TiO₂ и др.), атмосферостойкость тем меньше и меление начинается тем раньше, чем больше фотохимическая активность пигмента [165]. Она значительно снижается при обработке поверхности пигмента различными неорганическими соединениями [166].

Анализ результатов исследования атмосферостойкости и долговечности пигментированных лакокрасочных покрытий показывает, что преждевременное разрушение покрытий происходит за счет:

- трещинообразования вследствие усадки полимера при твердении, его старения или в процессе действия циклических эксплуатационных деформаций;
- возрастания внутренних напряжений в системе с увеличением объемной концентрации пигмента и его дисперсности в результате замедления релаксационных процессов;
- недостаточной устойчивости многих пигментов к термоокислительному и фотохимическому старению;

- отслоения пигментных частиц от полимерной основы.

В формировании структуры полимерного покрытия, устойчивого в условиях эксплуатационного старения, пигмент играет важную роль: повышает плотность и прочность покрытия, адгезионную прочность, теплостойкость, химическую стойкость, светостойкость и атмосферостойкость.

Для создания атмосферостойких покрытий необходимо применение фотохимически стойкого наполнителя, способного образовывать с цементным и полимерным связующим прочные структуры. В большей степени этому условию отвечают закристаллизованные дисперсии, обладающие лиофильностью по отношению к полимеру, а также способные к установлению прочных связей с гидратными дисперсиями цемента.

В качестве таких пигментов-наполнителей может быть использован синтетический белый наполнитель, представленный гидратной дисперсией белого цемента и сульфида цинка для цементных покрытий, а также на его основе цементными белилами для полимерцементных покрытий.

1.5 Улучшение свойств вяжущих и красочных материалов путем использования полисернистых соединений

1.5.1 Получение быстротвердеющих высокопрочных бетонных смесей на известково-серном затворителе

Важным фактором процесса гидратации цемента является рН раствора, отражающий количественные изменения, имеющие место в жидкой фазе [167-169].

Состав жидкой фазы значительно влияет на структуру и прочностные показатели цементного камня. При введении хлорида кальция, снижающего рН жидкой фазы по сравнению с системами, его не содержащими, вследствие изменения значения пересыщения жидкой фазы относительно гидросульфатоалюмината кальция ускоряется его кристаллизация на ранних стадиях [170].

Путем введения в цемент с низким содержанием легкорастворимых щелочей определенного количества солей слабых кислот можно изменить состав жидкой фазы и соответственно процесс формирования структуры и кинетику роста проч-

ности, управлять кристаллизацией гидросульфоалюмината кальция, силикатных фаз, формирования новых соединений, аналогичных гидросульфоалюминату, с высокой скоростью твердения.

При использовании в качестве затворителя, получившего в последние годы известность, высокоминерализованного раствора серы в гидроксиде кальция, представленного эквимольной смесью полисульфида и тиосульфата кальция, наблюдается снижение рН жидкой фазы, вызванное вовлечением гидроксида кальция в химическую реакцию.

Таким образом, использование метода интенсификации гидратации портландцемента в известково-серном затворителе является перспективным направлением получения быстротвердеющего бетона. При этом разработка усовершенствованной технологии бетона, характеризующегося высокими техническими и эксплуатационными показателями, позволяет решать экологические проблемы.

Целесообразно сочетание используемых в качестве затворителя высокоминерализованных и слабогидролизированных растворов сернистых щелоков-электролитов как источника тиосульфата кальция и активных минеральных добавок, содержащих катион-модификатор Fe(II), инициирующий образование низкоосновных полисиликатных гидратов.

1.5.2 Получение светостойкого сульфида цинка пигментной квалификации выделением из полисульфидсодержащих щелоков

Отметим важные положительные свойства сернистого цинкового пигмента и недостатки, ограничивающие его использование в красках для отделки фасадов и определяющие необходимость его модифицирования:

- пигментный сульфид цинка щелочестоек и совместим с большинством пленкообразующих полимеров, не вызывая их коагуляции;
- не уступая по белизне оксиду цинка (цинковым белилам), он в несколько раз превосходит его по укрывистости, приближаясь по этому показателю к диоксиду титана [171];
- недостатком пигмента является неудовлетворительная светостойкость.

Согласно данным авторов [172], свойства пигментной модификации определяются пространственной структурой, сформировавшейся в процессе осаждения сульфида цинка – исходного сырьевого материала. При получении осаждением из водных растворов он представляет аморфное вещество с размером частиц в пределах 10,0-50,0 нм, т.е. намного меньшим требуемого по теории рассеяния [173, 174]. Пространственная структура осажденного сульфида цинка типа Сфалерита определяется размерами первичных частиц – агломератов, образующихся при коагуляционных процессах, и плотностью полученного осадка. Наибольшее влияние на структуру продуктов осаждения оказывает величина рН реакционной среды.

Интегральный коэффициент отражения с изменением рН реакционной среды в пределах 2-12,5 меняется по отношению к укывистости, и тем не менее, при рН 11-12,5 обнаруживается сходимость показателей на уровне, отвечающем высокому качеству пигмента.

Особенностью метода получения сульфида цинка осаждением из растворов сульфидами щелочных металлов, подверженных гидролизу, является наряду с слабой закристаллизованностью первичных частиц также высокое содержание в массе осадка оксида цинка. Примером этого может служить реакция осаждения сульфида цинка в технологии литопона сульфидом бария, подверженным в растворе сульфата цинка глубокому гидролизу. Свойства литопона представлены в табл. 1.1.

В любом случае выделенный из водных растворов соли цинка сульфид структуры Сфалерит имеет невысокий коэффициент преломления, ассоциирующийся с низкой укывистостью в красочных составах. В то же время частицы пигментного сульфида, полученные перекристаллизацией при термообработке в неокисленной атмосфере в структуру Вюрцита, приобретают свойства белого минерального пигмента с высоким коэффициентом преломления и с хорошей укывистостью (на уровне диоксида титана).

Вместе с тем сульфид цинка пигментной структуры является фотохимически неустойчивым. Под действием жесткого излучения при нормальной температуре он взаимодействует с содержащимся в его массе даже в следовых количествах оксидом цинка с выделением металлического цинка, придающего ему темно-серую окраску. Фактором повышения светостойкости пигмента, наряду со стремлением к

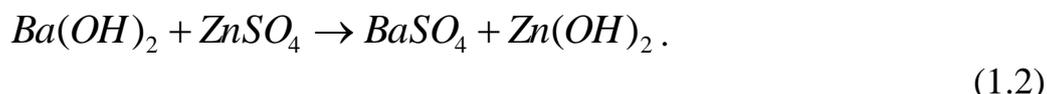
максимально низкому содержанию в нем окисленной формы, следует считать получение сульфида цинка в осадке в виде хорошо закристаллизованных относительно крупных дисперсий.

Таблица 1.1

Физико-механические показатели литопона

Наименование показателя	Норма для марки		
	ЛВ	ЛП	КР
1. Белизна, ус. ед., не менее	94	94	90
2. Условная светостойкость, %, не более	2	2	2
3. Остаток на сите, %, не более с сеткой №0063	0,1	0,1	0,1
№016	0,005	0,005	-
4. Укрывистость, г/м ² , не более	60	120	120
5. Маслосмолность, г/100г пигмента, не более	20	15	15
6. Масс. доля соединений цинка в пересчете на ZnS, %, не менее	70,0	28,4	28,0
7. Масс. доля соединений, растворимых в уксусной кислоте в пересчете на ZnO, %, не более	1,0	1,0 (1,2)	1,0
8. pH водной суспензии	6–8	6–8	6–8

Реакция образования в данном случае описывается схемой



В качестве комплексообразующей среды могут быть использованы полисульфидсодержащие щелоки. Полисульфиды в них, в отличие от моносулфидов в водных растворах, слабо гидролизуются, а потому не являются источником образования в осадке окисленных форм цинка.

Полисульфид-ион, образуя с сульфидом водорастворимое комплексное соединение, за счет развивающегося в гидрхимической системе химического фракционирования свежесозданного продукта обеспечивает получение закристаллизованной крупнозернистой дисперсии сульфида цинка – материала для получения светостойкого пигмента.

Использование в качестве сульфидизатора полисернистой суспензии прогидратированного белого портландцемента делает возможным получение в осадке смеси из закристаллизованной дисперсии сульфида цинка и модифицированной

разбеливающей пигментной дисперсии гипсоцементного композита – наполнителя для цементных отделочных составов и на его основе наполненных сернистых цинковых белил для полимерцементных красок.

1.6. Заключение по главе 1. Постановка цели и задач исследований.

Анализ литературных данных показывает необходимость повышения эксплуатационной стойкости бетонов и фасадных красок, предназначенных для работы в суровых климатических условиях.

Разрушение штукатурки, бетонов, полимерных красок происходит под действием агрессивной атмосферы, содержащей сульфиды, сернистые газы, H_2SO_4 и т.д.

Лучшие образцы лакокрасочных фасадных красок, проявляющие высокую атмосфероустойчивость в районах с теплым и умеренным климатом, недостаточно долговечны в условиях Сибири и Севера, независимо от принадлежности их вяжущих компонентов к минеральному или полимерному ряду веществ. Недостаточная устойчивость обусловлена несовершенством их структур, неспособных противостоять резким колебаниям как внутренних напряжений, так и на границе с подложкой, вызванных температурными колебаниями и присутствием влаги в зоне возникновения предельных напряжений.

В качестве средства модифицирования цементных вяжущих растворов и красочных наполнителей могут быть использованы полисульфидсодержащие щелоки, составляющие основу жидкой фазы затворения цемента и реакционной среды получения в осадке дисперсных материалов – наполнителей. Полисульфидсодержащие щелоки образуют с объектом модифицирования новые гидрохимические системы с регулируемой скоростью реакций и регулируемым формированием состава и структур твердых продуктов.

На основе проведенного анализа определены цель и задачи исследования.

Цель работы заключается в разработке физико-химических закономерностей и технологических основ повышения стойкости бетонов и фасадных красок в суровых климатических условиях. Для достижения этой цели в работе использовано

введение в состав бетонных смесей и фасадных красок полисульфидсодержащих компонентов.

При этом решались следующие **задачи исследования**:

- определение технологических режимов получения известково-серного затворителя (ИСЗ) и исследование его свойств;
- исследование превращений серы при гидратации портландцемента;
- исследование взаимодействия индивидуальных клинкерных минералов и портландцемента с ИСЗ;
- определение влияния серы на реологические свойства и время схватывания бетонных смесей;
- исследование влияния концентрации серы в ИСЗ, добавок оксидов железа и доменного шлака на свойства бетона;
- исследование структурообразования и свойств красок, содержащих наполненные гипсоцементным компонентом сернистые цинковые белила;
- разработка технологии, обеспечивающей эксплуатационную стойкость фасадных красок и быстротвердеющих бетонов в климатических условиях Сибири и Севера;
- производственное опробование и натурные исследования предложенных материалов и технологий.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1. Характеристика материалов

Вяжущие

При проведении исследований в качестве вяжущих использовали серые портландцементы марки М400 Норильского цементного завода и завода “Искитим-цемент”, а также белый портландцемент марки 400.

Химический и минералогический состав использованных цементов (удовлетворяет требованиям ГОСТ 10178-85) представлен в табл. 2.1 и 2.2, основные характеристики цементов представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.1

Химический состав портландцементов, % мас.

Название	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	п.п.п.
Норильский	21,43	5,96	4,57	61,11	2,73	1,90	2,30
Чернореченский	20,62	6,94	5,44	64,27	1,56	0,37	0,20
Белый	20,10	5,50	0,50	63,00	1,00	3,20	2,00

Таблица 2.2

Минералогический состав портландцементов, % мас.

Название	3CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂	3CaO·Al ₂ O ₃	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
Норильский	58,42	17,35	7,80	13,25
Чернореченский	53,26	20,00	5,90	16,53
Белый	42,00	41,50	15,40	1,10

Таблица 2.3

Физико-механические свойства цементов

Характеристика	Норильский	Чернореченский
Удельная поверхность, см ² /г	2950	2750
Остаток на сите № 008, %	8-10	10-12
Начало схватывания, мин	65	50
Прочность на сжатие (28 суток), МПа	40,20	40,70
Прочность на изгиб (28 суток), МПа	5,85	5,70
Истинная плотность цемента, кг/м ³	3100	3100
Насыпная плотность, кг/м ³	1250-1300	1300

Мелкий заполнитель

В качестве мелкого заполнителя использовали шлаковый песок Никелевого завода (ТУ.041.14-9-95) серый, фракцией до 60мкм (содержание зерен от 31,5 мкм до 60 мкм до 93,1%). Химический состав шлака представлен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Химический состав шлакового песка, % мас.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃
33,67	56,6	2,4	4,0	0,5	2,8

Как видно из табл. 2.5, модуль крупности шлакового песка составляет 3,5, что позволяет применять его как в качестве мелкого заполнителя и в качестве основного заполнителя для получения мелкозернистых бетонов. Зерновой состав гранулированного шлака показан в табл. 2.6.

Таблица 2.5

Характеристика песка на основе гранулированных шлаков никелевого производства

Требования ТУ.0 41.14-9-95	Показатели
Истинная плотность не менее, кг/м ³	3520
Насыпная плотность, кг/м ³	1900-1960
Модуль крупности	3,5
Наличие гранул размером от 5 мм до 10 мм, %	Менее 6
Естественный радиационный фон не более, Бк/кг	370

Таблица 2.6

Зерновой состав гранулированного шлака

Наименование	Полные остатки на ситах, % мас.						Содержание фракции <0,05 мм
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	Менее 0,16	
Гранулированный шлак Никелевого завода	15	47,6	84,1	93,1	96,6	98	30

Кроме того, использовали кварцевый молотый песок ГОСТ 8736-93. Свойства песка определены согласно ГОСТ 8735-88. Гранулометрический состав песка представлен в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Гранулометрический состав песка

Отверстия сит, мм	2.5	1.25	0.63	0.315	0.14	< 0.14
Полные остатки, % мас.	1.5	1.75	3.0	34.3	96.0	100

Модуль крупности песка $M_k=1.31$. Насыпная плотность $\rho=1235$ кг/м³.

Крупный заполнитель

В качестве крупного заполнителя использовался известняковый щебень фракции 5-20 мм, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8267-97. Испытания крупного заполнителя проводились согласно ГОСТ 8269-97. Технические характеристики щебня представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Технические характеристики щебня

Наименование показателей	Единица измерения	Щебень фр. 5-20
Содержание пылевидных и илистых частиц	%	4.0-5.8
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы	%	26,80
Истинная плотность	кг/м ³	2650
Насыпная плотность	кг/м ³	1486
Пустотность в насыпном состоянии	%	17,40
Пустотность в уплотненном состоянии	%	14,20
Марка по дробимости		Др 8
Водопоглощение	%	6,0

Пленкообразующие материалы

В качестве основных пленкообразующих материалов использованы поливинилацетатная эмульсия (ПВА), перхлорвиниловая эмульсия (ЭПХВ) и бутадиенстирольный латекс СКС-65 ГП, что обусловлено:

1. Наибольшей распространенностью данных пленкообразующих материалов в современных фасадных красочных составах, доля их составляет 70%.

2. Высокими эксплуатационными свойствами красочных составов на основе латекса, ПВА и ЭПХВ. Например, адгезионная прочность: у КЧ-112 – 2,5, ЦПВА – 2,45, ЦПХВ – 2,54 МПа; срок службы: у КЧ-112 – 6, ЦПВА – 5, ЦПХВ – 6,5 лет.

3. Хорошей совместимостью данных пленкообразующих материалов с различными наполнителями и пигментами, технологичностью при работе (не выделяют вредных компонентов, легко разводятся водой и т.п.).

4. Относительной стоимостью этих отечественных пленкообразующих материалов, которые в 2–3 раза дешевле аналогичных материалов зарубежного производства.

Поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ) по ГОСТ 18992-90 – вязкая белая однородная жидкость, представляющая собой продукт полимеризации винилацетата. Физико-химические свойства ПВАЭ представлены в табл. 2.9.

Используемый латекс СК-90 ГП соответствовал ВТУ ВНИИСК. Свойства латекса СК-90 ГП представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.9

Физико-химические свойства поливинилацетатной эмульсии

Свойства	Норма
1. Содержание мономера, %, не более	0,8
2. Содержание сухого остатка, %, не менее	50
3. Вязкость по стандартной кружке ВМС, с	10–15
4. pH	4,5–6
5. Количество пластификатора, % мас.	5–15

Состав ЭПХВ представлен в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Рецептура ЭПХВ

Компоненты	Содержание, мас. ч.
1. Лак перхлорвиниловый 15%-ный (ГОСТ 7313-85)	1,25
2. Водный раствор мылонафта 15%-ный (ГОСТ 13302-87)	0,25

Стиролбутадиеновый латекс СКС-65 ГП Омского завода синтетического каучука представляет собой водную дисперсию сополимера стирола с бутадиеном, взятых в соотношении согласно массе 65:35 (ГОСТ 10564-75). Его основные технические показатели приведены в табл. 2.11.

В составе латекса СКС-65 ГП содержится некоторое количество стабилизирующих добавок ОП-7 и тринатрийфосфата, взятых в соотношении 4:1 или 2:1.

Пигменты

В качестве главных наполнителей и пигментов использованы традиционные для фасадных красочных составов цинковые и титановые белила, белый цемент, кварцевый песок.

Таблица 2.11

Основные технические показатели латексов

Показатели	СК-90 ГП	СКС-65 ГП
1. Содержание полимера, % мас.	43,8	47-48
2. Условная вязкость по ВЗ-4, с	10–12	11–13
3. рН	10	11
4. Размер частиц, мкм	0,14–0,17	0,15–0,18
5. Поверхностное натяжение, 10^{-5} Нсм	38	40

Из пигментов исследованы диоксид титана марки А-1 (ГОСТ 9808-84) и оксид цинка (ГОСТ 202-84). Показатели пигментов представлены в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Основные показатели пигментов

Показатели	ZnO	TiO ₂
1. Белизна, усл. ед.	96	97
2. Массовая доля ZnO или TiO ₂ , % мас.	99,6	98,5
3. Остаток на сите с сеткой № 0045, % мас.	0,03	0,08
4. Укрывистость, г/м ²	140	40
5. Маслосмолность, г/100 г пигмента	18	28
6. Массовая доля веществ, растворимых в воде, %	0,06	0,34
7. рН водной вытяжки	9	7
9. Разбеливающая способность, усл. ед.	1500	1300

Вода

Для затворения бетонной смеси применялась вода водопроводная, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-79.

Реагенты

При разработке и исследовании стойких и долговечных фасадных красочных составов и быстротвердеющих бетонов дополнительно использованы различные химические материалы и реагенты.

Окись-закись железа - черный тяжелый порошок, плотностью 5100-5180 кг/м³. Т. разл. 1538 °С. Во влажном состоянии легко окисляется на воздухе до Fe₂O₃.

Керосин - прозрачная, едва маслянистая на ощупь жидкость, получаемая путём непосредственной перегонки либо ректификации нефти. Вязкость и плотность керосина при 20 °С 1,2—4,5 мм²/с и 850 кг/м³, соответственно.

Сера элементарная – продукт отхода металлургического производства ПАО ГМК «Норильский никель», сорт 9920 по ГОСТ 127-93, основные свойства приведены в таблице 2.13, 2.14.

Таблица 2.13

Зерновой состав серы

Разновидность серы	Остаток, %, не более, на сите размером, мм		Прохождение через сито 200 мм, %, не менее
	0,14	0,071	
Комовая:	-	-	95
Молотая:			
2-го класса	0,1	3,5	-
3-го класса	0,3	4,0	-

Таблица 2.14

Свойства серы

Показатели	Сорт 9920
Содержание серы, %, не менее	99,2
Содержание золы, в т.ч. Fe, Mn, Cu, %, не более	0,4
Кислотность в пересчете на H ₂ SO ₄	0,02
Содержание органических веществ, %, не более	0,5
Содержание влаги, %, не более	1,0
Температура плавления, °С	112,8
Истинная плотность расплавленной серы, г/см ³	1,8
Истинная плотность твердой серы при 20 °С, г/см ³ :	
ромбической	2,07
моноклинной	2,06
аморфной	2,02
Температура кипения, °С	444,6
Температура воспламенения, °С	250

Комовая негашеная известь (CaO) техническая 1 сорта соответствует ТУ 14-1-123-78. Содержание активных CaO+MgO в извести должно быть не менее 92%; содержание MgO $8\pm 3\%$; потери при прокаливании извести $5\pm 2\%$; время гашения извести по ГОСТ 9179-77 не более 5 мин.

Хлорид кальция CaCl₂ - кристаллический белый порошок, расплывающийся при хранении на воздухе, ускоритель схватывания и твердения цемента.

Оксид цинка технический ОЦТ-3 соответствует ТУ-48-7-17-92.

Насыпная плотность 160–200 кг/м³, после уплотнения – 1280–1600 кг/м³.

Химический состав оксида цинка представлен в табл. 2.15.

Таблица 2.15

Химический состав оксида цинка

	Элементы								
	Zn	Sn	Fe	As	Cl	Cu	Pb	Cd	Ni
Содержание, %	50–56	0,6–0,8	0,6–0,7	0,01	3–5	2,5–3,2	8–9	0,1–0,11	0,11–0,13

Для получения сульфата цинка оксид обрабатывают серной кислотой и очищают от никеля, железа, меди.

В работе использованы:

Серная кислота техническая, марки К ТУ 113-08-617-87.

Летицин, ВТУ 438; Скипидар, ГОСТ 1571-82.

23%-ный раствор едкого натра, ГОСТ 4328-88.

11%-ный раствор гексаметафосфата натрия, ГОСТ 2583-93.

10%-ный раствор альгината натрия, ВТУ МРП № 359-90.

50%-ный раствор пентахлорфенолата натрия, ГОСТ 7543-86.

2.2 Методы исследования физико-механических свойств цементного камня и бетона

Определение величины удельной поверхности цементного камня

Удельную поверхность оценивали по емкости монослоя при десорбции паров воды.

Согласно [175], удельную поверхность пористого тела можно определить по формуле:

$$S_{уд} = (I_{ит}/M) N A_T, \quad (2.1)$$

где $I_{ит}$ — емкость монослоя, г/г, сухого материала;

M - молярная масса адсорбента (для воды - 18 г);

N — число Авогадро (6×10^{23} 1/моль);

A_T - посадочная площадь молекулы воды [175].

Емкость монослоя определяли по разнице массы образца цементного камня, содержащего адсорбционную воду и массы сухого образца. Ошибка эксперимента не превышала 5%.

Определение реологических свойств

Определение предельного напряжения сдвига и вязкости производилось на вискозиметре РВ-8 системы Воларовича [176-178]. Предельное напряжение сдвига определялось по величине минимального груза, при котором начиналось вращение цилиндра. Вязкость определялась по количеству оборотов в секунду при постепенном увеличении груза.

Определение пластической прочности велось методом погружения конуса в твердеющую массу [176-178].

Определения концентрация SO_3 в цементном камне

Метод основан на различной растворимости гипса и гидросульфатоалюмината кальция в насыщенном растворе гидроксида $Ca(OH)_2$. Портландцементное тесто, изготовленное с водоцементным отношением 0,4, заливало в формы и хранилось в течение одних суток. После этого образцы выдерживались при $t=0^\circ C$ и $p=760$ мм рт.с. и испытывались в соответствующие сроки. Для этого испытываемый образец измельчался, подсушивался, а затем растирался до полного прохождения через сито № 0085. У одной из навесок изготовленного порошка определялась остаточная влажность методом высушивания в сушильном шкафу при температуре $60^\circ C$ до постоянной массы. А вторую навеску помещали в стеклянную пробирку, заливали насыщенным раствором извести, содержащим гипс в концентрации, соответствующей некоторому избытку SO_3 по отношению к предельной концентрации для гид-

росульфоалюмината кальция в насыщенном растворе. Содержимое колбы взбалтывалось на лабораторном вибраторе. В данных условиях не вступивший в реакцию гипс переходит в раствор, а гидросульфоалюминат кальция остается в твердом виде. После часового взбалтывания осадок отфильтровывался. В фильтрате (осаждением BaCl_2) определялась концентрация SO_3 , и вычислялось количество несвязанного SO_3 по формуле

$$\text{SO}_3 = \frac{(\alpha - 0,343 - b) \cdot q \cdot 100}{q - v \cdot c} \%, \quad (2.2)$$

где α – привес тигля после прокаливания осадка, г; b – количество SO_3 в 100 мл исходного раствора, г; c – остаточная влажность в высушенном гидратированном цементе, %; q – навеска порошка, г; v – объем насыщенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ раствора, мл.

Определение прочностных свойств цементного камня

При определении прочностных свойств цементного камня главной задачей является исследование влияния добавки на эти свойства и поэтому важны сравнительные значения.

Прочность цементного камня определялась средним значением предела прочности при сжатии 6-ти образцов размером 20x20x20 мм на лабораторном прессе, развивающем максимальную нагрузку 10^5 Н.

Предел прочности при сжатии определялся по формуле:

$$R_{\text{сж}} = F_p \cdot 0.1/S, \text{ МПа}, \quad (2.3)$$

где F_p - разрушающая нагрузка, 10 Н;

S - площадь поверхности образца, воспринимающая нагрузку, м^2 .

Определение прочностных свойств бетона

При оценке эффективности влияния добавок на свойства бетона важным показателем является его прочность. Прочность бетона определялась испытанием 4-х образцов размером 10x10x10 см при сжатии на лабораторном прессе с максимальной нагрузкой 5×10^5 Н в соответствии с ГОСТ 18105 –90.

Определение водонепроницаемости бетона

Определение водонепроницаемости опытных образцов ускоренным методом по воздухопроницаемости осуществлялось прибором «Агама-2Р». Этот прибор

предназначен для определения проницаемости бетона, раствора в образцах, изделиях и конструкциях ГОСТ 12730.5-84.

Принципиальная схема устройства «Агама - 2Р» представлена на рис. 2.1.

Для создания разрежения в камере устройства его устанавливают на изделие через герметизирующую мастику и с помощью механизма перемещения поднимают поршень прибора, в результате в камере создается разрежение.

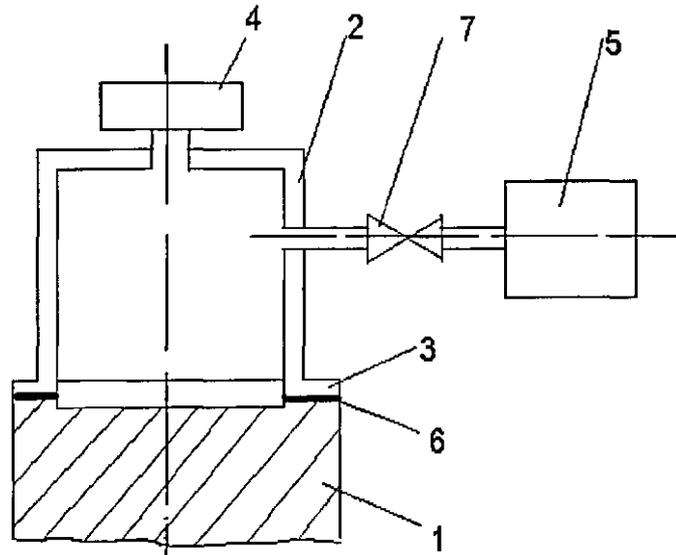


Рис. 2.1 Принципиальная схема прибора для определения водонепроницаемости бетона: 1 - бетонный образец, 2 - камера прибора, 3 — фланец камеры, 4 - вакуумметрический приемник, 5 - вакуумнасос, 6 — герметизирующая мастика, 7 – шарнирный вентиль.

За счет перепада давлений снаружи и внутри камеры атмосферный воздух фильтруется в ее полость через поры и дефекты структуры материала, вследствие чего давление в камере повышается. При этом скорость изменения давления зависит от проницаемости материала. Разрежение, создаваемое в камере прибора, по вакуумному шлангу передается к датчику давления. При повышении давления стрелка датчика передвигается, и ее флажок перекрывает световой поток между свето- и фотодиодами фотодатчика. Электронный блок фиксирует продолжительность этого процесса и пересчитывает по заданной программе измеренные и заданные величины.

Определение морозостойкости бетона

Стойкость бетона к попеременному замораживанию и оттаиванию оценивается по критерию морозостойкости.

Определение морозостойкости бетонных образцов производилось в соответствии с методикой ГОСТ 10060.4-95.

Определение истираемости бетона

Истираемость образцов бетона определялась по методике ГОСТ 13087-81. В качестве шлифзерна использовался нормальный вольский песок, коэффициент пересчета составляет 2,7. Образцы изготавливались размером 70x70x70 мм и испытывались на круге истирания.

Тепловлажностная обработка

Тепловлажностной обработке подвергали образцы бетона - кубы размером 100x100x100 мм. Заформованные образцы выдерживались перед тепловой обработкой в течение 3 ч. После выдержки образцы помещались в камеру тепловлажностной обработки (режим пропаривания 3 часа и изотермич. выдержка 2 ч).

Образцы, подвергшиеся тепловой обработке, разбивались на 2 партии. Первая партия испытывалась на прочность через (24 ± 2) часа с момента формования. Вторая партия образцов испытывалась на прочность после выдержки в течение 28 суток в нормальных условиях (при $t = 18...22^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха, равной 95-100%).

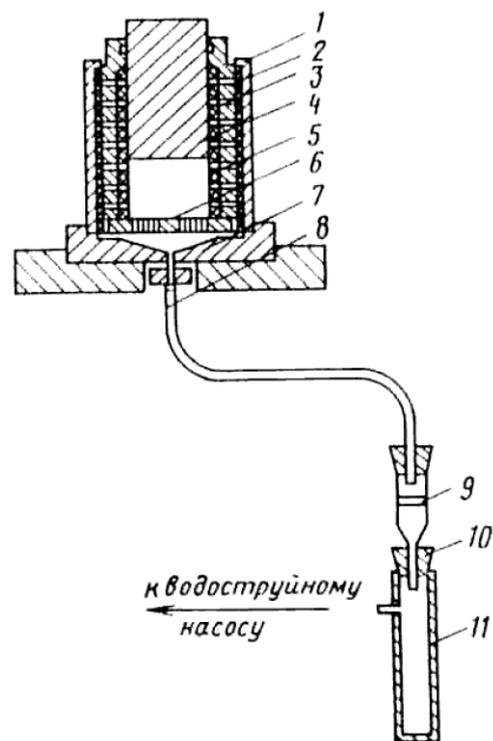
2.3 Методика отбора жидкой фазы при гидратации цемента

Установка для отделения жидкой фазы под давлением имеет три основных узла: пресс-форма, приемник для отжимаемой жидкости и гидравлический пресс.

Пресс-форма (рис. 2.2) состоит из корпуса, отжимного стакана, стакана разрезного, подстаканника и пуансона. Отжимной стакан имеет форму полого цилиндра, высота его 120 мм, внутренний диаметр 64, внешний 90 мм. По всей его поверхности имеются круглые сквозные отверстия. В отжимной стакан вставляется разрезной стакан высотой 95 мм с внутренним диаметром 60 и внешним диаметром 64 мм. На поверхности стакана также имеются сквозные круглые отверстия. Перед работой внешнюю поверхность разрезного стакана обертывают матерчатым или бумажным фильтром.

Рис. 2.2. Пресс-форма и приемник для отжимаемой из цементного теста жидкости:

1 – корпус; 2 – отжимной стакан; 3 – разрезной стакан; 4 – пуансон; 5 – фильтр; 6 – дно; 7 – подстаканник; 8 – металлическая трубка; 9 – воронка с фильтром; 10 – пробки; 11 – пробирка



Отжимной и разрезной стаканы вставляют в корпус пресс-формы, на внутренней поверхности стакана для лучшего стекания жидкости сделаны продольные и поперечные канавки. Собранные таким образом части пресс-формы устанавливают в подстаканники, в которых сделаны радиальные и концентрические канавки с уклоном к центру. В подстаканник вкладывают дно стакана, имеющее по всей поверхности круглые сквозные отверстия. От центра подстаканника отходит металлическая изогнутая трубка, соединяющая пресс-форму с приемником, в котором собирается отжатая из цементного теста жидкость. В разрезной стакан вставляется пуансон диаметром 60 и высотой 180 мм, с помощью которого давление от гидравлического прессы передается на цементное тесто. Для отжатия жидкой фазы применяется давление 100-150 МПа.

Приемником, в который собирается отжимаемая жидкость, служит пробирка из фторопласта или кварцевого стекла, соединенная с водоструйным насосом. Отжимаемую жидкость нельзя собирать в стеклянную посуду, так как в щелочной среде алюминий и кальций легко выщелачиваются из стекла, что изменяет результаты анализа. Пробирку закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена воронка с фильтром, также закрытая резиновой пробкой. С внутренней стороны пробки покрыты полиэтиленовой пленкой. Это необходимо для предотвращения попадания

из пробок в раствор органических веществ, которые мешают определению алюминия и магния люминесцентным методом. Конструкция прибора позволяет полностью избежать карбонизации отжимаемой жидкости.

Цементное тесто помещают над водой в специальный термостат (рис. 2.3), соединенный с ультратермостатом, обеспечивающим поддержание постоянной температуры $20 \pm 0,5$ °С. Через определенные промежутки времени после затворения – до 3 мин (мгновенная), 10 мин, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 16, 20 и 24 ч – отбирают порции теста (500-700 г), закладывают в пресс-форму и отделяют жидкую фазу. У некоторых составов отделяли жидкую фазу и в наиболее поздние сроки - через 48 и 72 ч.

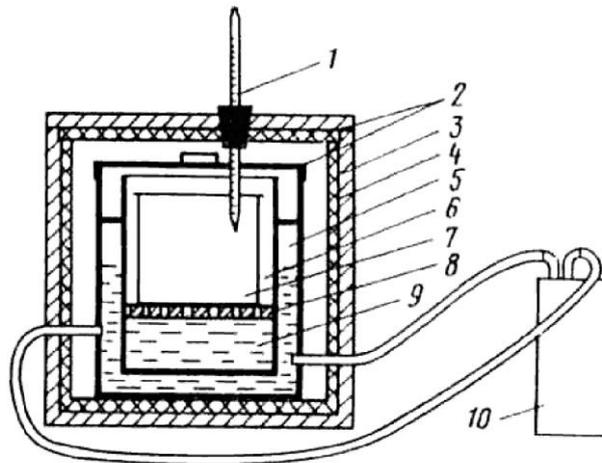


Рис. 2.3 Термостат для воздушно-влажностного хранения цементного теста:

1 – термометр; 2 – крышки термостата; 3 – деревянный кожух термостата; 4 – слой войлока; 5 – водяная рубашка; 6 – внутренний резервуар термостата; 7 – сосуд для цементного теста; 8 – решетка для металла; 9 – вода; 10 – ультратермостат

2.4 Методы исследования физико-механических свойств фасадных покрытий

Определение механических свойств лакокрасочных покрытий

Для определения механических характеристик лакокрасочных покрытий при-

меняли как свободные, так и адгезированные к подложке пленки. В качестве механических характеристик покрытий определяли предел прочности при растяжении, модуль упругости, а также относительное удлинение при разрыве.

Предел прочности при растяжении – максимальное напряжение, которое может выдержать образец не разрушаясь. Предел прочности σ_p (МПа) измеряется отношением разрывной нагрузки P к первоначальной площади поперечного сечения S_0 образца: $\sigma_p = P/S_0$.

Относительное удлинение при разрыве ε_p – способность пленки менять первоначальную длину при растяжении под действием внешних сил вплоть до разрыва. Относительное удлинение выражается в процентах от первоначальной длины, принятой за 100%:

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100 = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (2.4)$$

где Δl – удлинение пленки; l – длина рабочей части пленки в момент разрыва; l_0 – первоначальная длина рабочей части пленки.

Большую часть испытаний проводили при воздействии растягивающей нагрузки в статическом режиме. Для определения модуля упругости, прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве использовали образцы в виде лопаток стандартных размеров. Одноосное растяжение осуществляли на разрывной машине М-40, имеющей скорость движения активного зажима 20 мм/мин, шкалу нагрузок до 25 Н с ценой деления 0,01 Н и диаграммную запись [179].

После испытаний по диаграмме растяжения определяли значение разрывной нагрузки P , а также длины пленки в момент разрыва l . Затем вычисляли текущее значение напряжения и соответствующее ему текущее значение деформации. Строили деформационную кривую и по тангенсу угла наклона первоначального прямолинейного участка вычисляли модуль упругости.

Определение эластичности покрытий

Эластичность при изгибе и прочность при растяжении покрытий определяли на шкале гибкости ШГ-1, коническом стержне и прессе типа Э [179]. При всех этих

испытаниях подложка деформируется (изгибается или вытягивается) одновременно с находящимся на ней покрытием.

В основном использовали шкалу гибкости ШГ-1 (рис. 2.4), состоящую из 12 стержней, девять из которых неподвижно установлены на панели прибора, а три стержня (верхний ряд) являются съемными. Прибор крепится струбцинами к лабораторному столу. Четыре стержня имеют плоскую форму с диаметром закругления в верхней части 1, 2, 3 и 4 мм. 8 стержней имеют цилиндрическую форму с диаметром 5, 6, 8, 10, 12, 15, 16 и 20 мм. Стержни 1, 5 и 9 могут быть заменены съемными стержнями диаметром 25, 30, 35, 40, 45 и 55 мм. Пластины (пленкой вверх) плавно изгибали вокруг стержня наибольшего диаметра на 180° в течение 1–2 с. С помощью лупы (4×) осматривали покрытие в месте изгиба на наличие трещин и отслаивания, принимая во внимание дефекты, отстоящие от края на 3–5 мм.

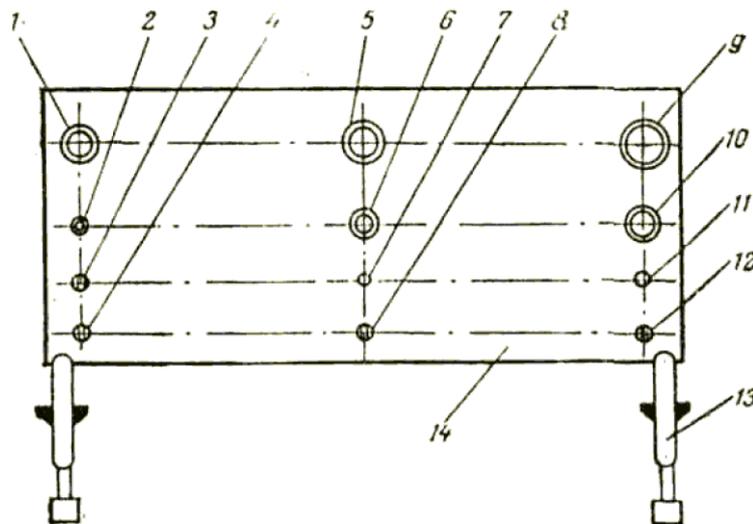


Рис. 2.4. Шкала гибкости:

1–12 – стержни; 13 – струбцина; 14 – панель

Если на покрытии не обнаруживалось разрушений (отслаивания, трещин), испытания продолжались, последовательно переходя от стержня большего диаметра к меньшему.

Определение когезионной прочности покрытий и прочности при ударе

О когезионной прочности покрытий судят по их твердости [179]. Для ее оценки применяли маятниковые приборы (М-3, МЭ-3) и приборы, основанные на прин-

ципе вдавливания или царапания покрытия более твердым телом, например, микротвердомером ПМТ-3, с помощью которого твердость $H_{\text{ПМТ}}$ определяли по длине диагонали отпечатка d , произведенного на покрытии индентором в виде алмазной призмы под нагрузкой P :

$$H_{\text{ПМТ}} = k \frac{P}{d^2}, \quad (2.6)$$

где k – постоянная прибора.

Эластичность покрытия Θ (%) вычисляли по формуле:

$$\Theta = \left(\frac{h + 2t}{2r + h} \right) \cdot 100, \quad (2.5)$$

где h – толщина подложки, мм; t – толщина покрытия, мм; r – радиус стержня, мм.

На твердых покрытиях (при твердости по маятниковому прибору $H_M \geq 0,15$) отмечается корреляция между значениями (МПа) $H_{\text{ПМТ}}$ и H_M [180]:

$$H_{\text{ПМТ}} = 22,5H_M. \quad (2.7)$$

Для оценки демпфирующих свойств покрытий обычно применяют методы динамической петли гистерезиса, а также свободных затухающих и вынужденных колебаний в зоне резонанса [181].

Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с покрытием при свободном падении груза на образец (рис. 2.5).

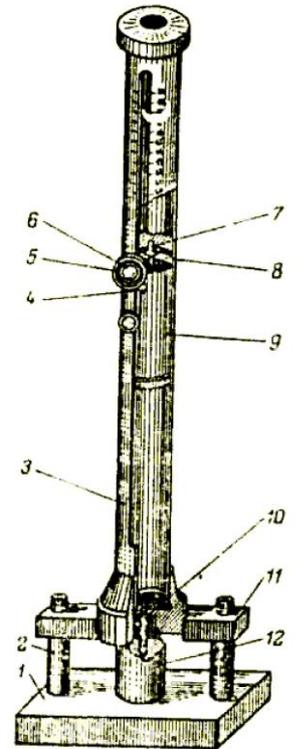
Прибор У-1А состоит из станины, запрессованной в нее наковальни с внутренним диаметром 15 мм, двух стоек, скрепленных траверсой, бойка с шариком (диаметром 8 мм), направляющей трубы со свободно падающим грузом массой 1 кг и приспособлением для удержания и сбрасывания груза. Это приспособление включает корпус, стопорный винт, кнопку и указательную стрелку. Груз свободно перемещается внутри направляющей трубы и устанавливается на любой высоте при помощи стопорного винта. Направляющая труба имеет шкалу от 0 до 50 см с точностью до 1 см для отсчета высоты установки груза.

Поднятый на определенную высоту груз свободно падает на боек, который передает удар пластинке, лежащей на наковальне. После удара пластинку вынимали

и рассматривали через лупу. Если не наблюдали трещины, смятия и отслаивания, то повторяли испытание, увеличивая высоту сбрасывания груза на 5–10 см до тех пор, пока не обнаруживались признаки разрушения пленки. Повторные испытания проводили каждый раз на новом участке пластины.

Рис. 2.5. Прибор У-1А для определения прочности лакокрасочных пленок:

1 – станина; 2 – стойка; 3 – направляющая труба; 4 – указательная стрелка; 5 – стопорный винт; 6 – кнопка; 7 – стопор; 8 – корпус; 9 – груз; 10 – боек с шариком; 11 – траверса; 12 – наковальня



Определение адгезии покрытий

Адгезию лакокрасочных покрытий определяли с помощью адгезиометра ОА-1, сконструированного и изготовленного в Донецком ПромстройНИИпроекте. Адгезиометр (рис. 2.6) состоит из корпуса-траверсы, поршневого насоса с винтовым приводом, цилиндра с рабочим поршнем и пружиной. Рабочий поршень имеет шток с верхним захватом. Нижний захват, снабженный полым шпинделем, размещен в маховике. Внутри полости шпинделя введен направляющий палец. Корпус-траверса оснащен манометром.

Образцы для проведения испытаний изготавливали прямоугольной (70×70×10 мм) или цилиндрической формы (диаметром 50 мм, высотой 50 мм) из цементно-песчаного раствора или бетона.

Их подготавливали следующим образом: с поверхности образца сухой кистью сметали пыль, затем образец грунтовали, на его рабочие поверхности с 2-х сторон наносили испытуемое покрытие и выдерживали на воздухе до полного высыхания.

После этого к покрытию в центре рабочей поверхности образца приклеивали металлические штампы, заполняя их полость эпоксидным клеем. Для параллельных испытаний готовили 5 образцов. Клей для приклеивания штампа получали по следующей рецептуре: 10 мас. ч. эпоксидной смолы ЭД-16 или ЭД-20 и 1 мас. ч. отвердителя – полиэтиленполиамина.

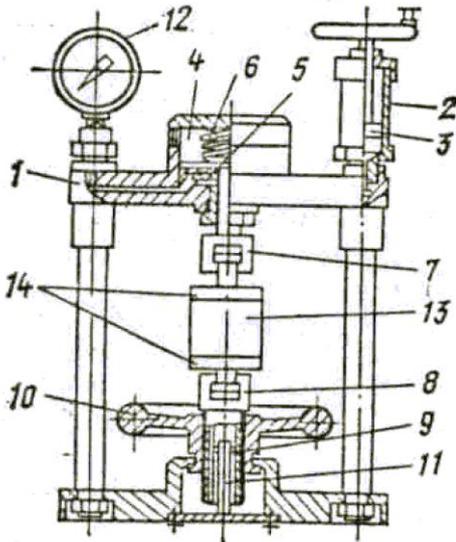


Рис. 2.6. Схема адгезиометра ОА-1:

1 – корпус-траверса; 2 – поршневой насос; 3 – винтовой привод; 4 – цилиндр; 5 – поршень; 6 – пружина; 7 – шток с верхним захватом; 8 – нижний захват; 9 – шпindel; 10 – маховик; 11 – направляющий палец; 12 – манометр; 13 – образец; 14 – металлические штампы

После отверждения клея (не менее 48 ч при 20 ± 2 °С) покрытие по периметру штампа надрезали острым ножом, и образец считали готовым.

При определении адгезии покрытия к бетонной поверхности адгезиометром ОА-1 в захватные устройства помещали образец, при этом центровка образца осуществляется автоматически. Затем маховиком 10 зажимали образец и вращением рукоятки привода прикладывали разрывное усилие, которое фиксировалось манометром.

Адгезионную прочность покрытия оценивали по величине давления, достигаемого в момент отрыва штампа, и характеру отрыва. Прочность сцепления испытываемого покрытия с бетоном характеризуется разрывным усилием (МПа) и рассчитывается по формуле

$$G = 0,1Q \cdot i, \quad (2.8)$$

где Q – показание манометра в момент отрыва, Па; $i = S_{\text{пор}}/S_{\text{шт}}$; $S_{\text{пор}}$ – площадь рабочего поршня, см^2 ; $S_{\text{шт}}$ – площадь основания штампа, соответствующая рабочей площади отрыва, см^2 .

Кроме того, некоторые покрытия исследовали традиционными методами: методом решетчатого надреза и методом параллельных надрезов.

Более объективные результаты можно получить методом отслаивания. Он заключается в измерении усилия, необходимого для отслаивания гибкой подложки от лакокрасочной пленки с помощью разрывной машины со шкалой нагрузок 29,4 Н с ценой деления 0,0196 Н.

Определение паропроницаемости покрытий

Паропроницаемость покрытия оценивали метрибренными и сорбционными методами. Метрибренные методы сводятся к замеру количества жидкости, пара или газа, прошедшего через пленку. Для этого создается определенный градиент концентрации или давления по обе стороны пленки. Использовали приборы, представляющие собой замкнутые ячейки, разделенные на две камеры испытываемой пленкой.

Сорбционные методы определения проницаемости связаны с качественной или количественной оценкой степени сорбции или диффузии испытываемых веществ. Судят о диффузии по изменению концентрации вещества или скорости переноса, а также по скорости движения фронта диффундирующего вещества [182].

Распространенными способами определения коэффициентов диффузии и проницаемости являются интерференционный, сорбционно-десорбционный, микроскопический, метод фазовой границы с применением вертикального оптиметра, отражательной и сканирующей микроскопии [183].

Автором был использован метод, основанный на определении количества водяных паров, прошедших в сутки через 1 см^2 покрытия (рис. 2.7).

Чашечка предназначена для крепления испытываемой пленки. В нижней части чашки имеется просторный вертикальный штифт, плотно подогнанный к стакану. Верхняя часть чашечки заканчивается шлифованными бортиками шириной 20 мм, отогнутыми под прямым углом.

В стакан помещали водопоглощающее вещество. Для предотвращения потери массы водопоглощающего вещества при взвешивании в ампулке имеется крышка, которая плотно пришлифовывается к стакану.

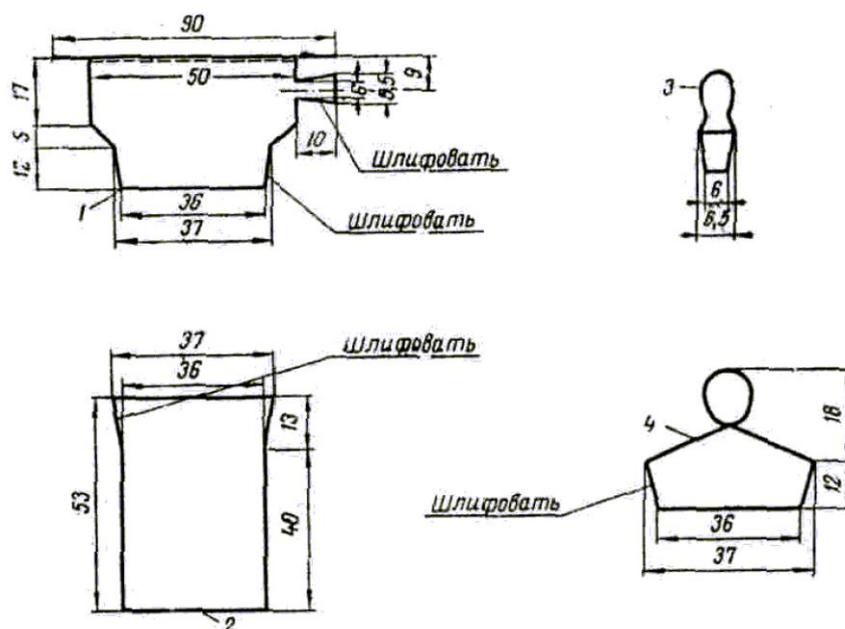


Рис. 2.7. Ампулка для определения паропроницаемости:

1 – чашечка; 2 – стакан; 3 – пробка; 4 – крышка

Определение водостойкости и влагостойкости покрытий

Метод определения водостойкости заключается в выдержке покрытия в воде в течение заданного времени с последующим определением изменения внешнего вида и противокоррозионных свойств.

Металлические пластины грунтуют грунтовкой ФЛ-03К (ГОСТ 9109-91) с обеих сторон, а покрытия наносят в два слоя на одну сторону. Толщина комплексного покрытия должна составлять 50–60 мкм. Толщину определяют на приборе ИТП-1. Торцы пластин заделывают липкой лентой.

Стакан заполняют дистиллированной водой и погружают в него испытуемый образец на $2/3$ длины пластины. Каждый образец помещают в отдельный стакан. Образцы выдерживают в воде в течение 240 ч. Состояние покрытия образцов определяют с помощью лупы (4×) через 24, 72, 120 и 240 ч. Уровень воды в стакане в процессе испытаний поддерживают постоянным.

Перед осмотром покрытия образцы вынимают из стакана, сушат фильтровальной бумагой; при осмотре фиксируют: внешний вид покрытия и цвет (визуально), блеск на приборе ФБ-2, наличие и размер пузырей, отслаивание. Для определения коррозии на металле пленку в двух местах отделяют лезвием бритвы и фиксируют состояние металла под пленкой.

Метод определения влагостойкости заключается в испытании покрытий в условиях изменения температур от 40 ± 2 до 20 ± 2 °С при относительной влажности воздуха 95–100%.

Образцы готовили так же, как при определении водостойкости. Оценивали состояние образцов покрытий до испытания. Затем образцы вставляли в прорези деревянного штатива и помещали в гидростат Г-4. Покрытия выдерживали во влажной камере 8 ч при 40 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 95–100%, затем отключали обогрев камеры и выдерживали покрытия 16 ч при $18-22$ °С при той же влажности. Продолжительность испытаний - 120 ч. Состояние покрытия определяли с помощью лупы (4×) через 24, 72 и 120 ч; при этом фиксировали внешний вид и цвет (визуально), растрескивание и отслаивание, блеск на приборе ФБ-2, наличие и размер пузырей. Для определения коррозии на металле пленку в 2-х местах отделяли лезвием бритвы и фиксировали состояние металла.

Относительную оценку состояния определяли по таблицам, влагостойкость и водостойкость рассчитывали по формуле, описанной в работе [180].

Определение цвета покрытий

Цвет определяется по трем координатам кривой спектрального отражения. Наиболее распространенной является международная система X, Y, Z, принятая Международной осветительной комиссией (МОК). Координаты цвета отражающей поверхности в этой системе координат определяются уравнениями:

$$X' = \sum \varphi_{\alpha} \cdot p_{\alpha} \cdot \overline{X_{\alpha}} \cdot \Delta\alpha , \quad (2.9)$$

$$Y' = \sum \varphi_{\alpha} \cdot p_{\alpha} \cdot \overline{Y_{\alpha}} \cdot \Delta\alpha , \quad (2.10)$$

$$Z' = \sum \varphi_{\alpha} \cdot p_{\alpha} \cdot \overline{Z_{\alpha}} \cdot \Delta\alpha , \quad (2.11)$$

где φ_{α} – спектральная интенсивность излучения источника света; p_{α} – спектральный коэффициент отражения поверхности; $\overline{X_{\alpha}}$, $\overline{Y_{\alpha}}$, $\overline{Z_{\alpha}}$ – удельные координаты света монохроматического излучения с длиной волны α мощностью 1 Вт.

Качественная характеристика излучения – цветность – определяется в системе МОК относительными координатами цвета X, Y, Z: $x = \frac{X'}{X' + Y' + Z'}$; $y = \frac{Y'}{X' + Y' + Z'}$;

$$Z = \frac{Z'}{X' + Y' + Z'}, \text{ причем } X + Y + Z = 1.$$

Для объективного измерения цвета используют спектрофотометрический метод и метод фотоэлектрической колориметрии.

Метод определения цвета с помощью спектрофотометра СФ-10 заключается в расчете цвета по кривой спектрального отражения.

После окончания записи выполняли расчет, используя табличные данные. По результатам измерения спектральных коэффициентов отражения R_α определяли цвета для каждого источника света, используя данные для источников В и С, рассчитанные ВНИИТЭ [180].

Определение морозостойкости покрытий

Метод испытания морозостойкости заключался в том, что образцы покрытий, нанесенные на цементную поверхность, подвергали во влажном состоянии попеременному замораживанию и нагреванию в течение ряда суточных циклов. Образцы держали 18 ч в воде, затем загружали их в холодильную камеру типа ТКСИ-02-80 и держали 3 ч при $-20\text{ }^\circ\text{C}$. После этого выдерживали 3 ч во влажной камере – гидростате Г-4 при $+60\text{ }^\circ\text{C}$ и 100%-ной относительной влажности. Морозостойкость оценивали по изменению основных свойств покрытий.

Исследование долговечности покрытий

Атмосферное старение лакокрасочных материалов обусловлено комплексным воздействием многих факторов – солнечной радиации, кислорода воздуха, влаги, переменных температур и т.д. При этом происходят как физические, так и химические превращения высокомолекулярных соединений. При воздействии повышенных температур в основном изменяется физическое состояние полимера; в присутствии кислорода воздуха и при облучении ультрафиолетовыми лучами наблюдается химическое превращение полимера.

При эксплуатации лакокрасочных покрытий в атмосферных условиях термическая деструкция сопровождается окислением. Разрушение высокомолекулярных соединений при нагревании в присутствии кислорода воздуха протекает значительно быстрее, чем в инертной атмосфере. Термоокислительная деструкция без

выделения мономеров для многих полимерных покрытий может происходить активно при температурах 150–200 °С.

На покрытия при эксплуатации в атмосферных условиях кроме кислорода воздуха одновременно действуют солнечная радиация, тепло и влага. Одной из основных причин ухудшения свойств полимеров в этих условиях является фотохимическая деструкция.

Пигменты в зависимости от фотохимической активности и спектральных характеристик могут значительно изменять скорость старения покрытий. На старение многослойных покрытий большое влияние оказывает природа подложки и грунтовочного слоя [159].

Объективную характеристику стойкости покрытий дают испытания в аппаратах искусственной погоды и натурные испытания в различных климатических условиях. В работе использовались аппараты искусственной погоды ИП-1-2 и ИП-1-3, отличающимися источниками УФ-излучения. Испытываемые образцы в специальных камерах в течение срока испытания были подвержены одновременно жесткому УФ-излучению, действию пониженных температур и влаги. Испытание образцов в камере продолжали 240 ч в течение 10 циклов. После 1, 3, 5, 10 сут выдержки на воздухе осуществляли осмотр внешнего вида образцов, измеряли блеск, цвет, определяли степень меления, отслаивание, растрескивание, пузыри.

Ускоренные испытания на стойкость в условиях влажного тропического климата проводили по циклам "Тропики-I". Каждый цикл включал последовательную выдержку и облучение: выдержка 7 ч при 50 ± 5 °С и влажности воздуха 98–100%, 2 ч при 35–40 °С и влажности воздуха 98–100% и постоянном разбрызгивании 3%-ного раствора хлорида натрия; облучение светом электродуговых и кварцевых ламп при интенсивности светового потока 7,7–11,2 Вт/м² в течение 3 ч при 60 °С и 1 ч при 20 ± 2 °С.

Испытание покрытий ускоренным способом, имитирующим условия Крайнего Севера, носили циклический характер. Каждый цикл включал последовательную выдержку и облучение образцов: выдержка 3 ч при –60 °С, 3 ч при +60 °С, облучение 6 ч светом электродуговых и кварцевых ламп с интенсивностью потока 4,210

Вт/м² при 30±5 °С; выдержка 6 ч при 20±3 °С и влажности воздуха 98–100%, 3 ч при –10... –15 °С и 3 ч при 20±2 °С.

После окончания испытаний производили осмотр образцов, измеряли блеск, цвет, определяли степень меления, отслаивания, растрескивание и пузыри.

2.5 Физико-химические методы исследования

Химический анализ

Большая часть химических анализов проводилась в лабораториях на кафедре химии Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета.

При исследовании сернистых цинковых пигментов сульфидную серу определяли разложением навески соляной кислотой и поглощением выделяющегося сероводорода раствором ацетата кадмия.

Определение в осадке водорастворимого цинка, представленного средним сульфатом, проводили в жидкости после кипячения по методике, описанной в [184]. Определение заканчивали полярографированием полученного раствора.

Определение в осадке кислоторастворимого цинка, представленного основным сульфатом и оксидом, осуществляли обработкой навески кислым раствором, содержащим 10 г/л серной кислоты.

Световая и электронная микроскопия

Форму частиц осажденного сульфида цинка и пигментного композита, характер их вторичного агрегирования изучали с помощью световой и электронной микроскопии.

Микроснимки прокаленных образцов после измельчения делали на порошках на микроскопе "Amplival" фирмы "Цейс" (ГДР), позволяющем производить измерения объектов с точностью до 0,5 мкм и осуществлять их подсчет.

Осажденные сульфид цинка и пигментный композит исследовали с помощью электронной микроскопии. Для этого порошки измельчали до диаметра частицы < 0,1 мкм и исследовали на микроскопе УЭМВ-100К с пределом разрешения 810⁻⁶ м и увеличением объекта до 200000 раз.

Рентгеновские методы

Фазовый рентгеновский анализ пигментов и покрытий проводили в Институте химии твердого тела СО РАН.

Фазовый состав твердых компонентов, осажденных из полисульфидно-тиосульфатных щелоков, определяли методом химического и рентгеновского анализа. Анализ проводили на приборе ДРОН-3 на порошках в режиме: излучение – монохроматизированное с помощью кристалла графита, ток трубки 9 мА, напряжение на трубке 25 кВ, скорость вращения детектора 2 град/мин. После получения рентгенограммы ее сравнивали с эталонными показателями известных фаз.

Инфракрасная спектроскопия

Метод ИК-спектроскопии основан на возможности химических соединений избирательно поглощать лучи в инфракрасной области спектра. Инфракрасные спектры поглощения связаны с энергией колебаний атомов молекул и энергией вращения молекул.

Спектры отражения осажденного сульфида цинка определяли спектральным анализом на спектрографе ДФС-13 в видимой и ультрафиолетовой области длин волн (200–780 нм). Коэффициенты преломления осадков получали на рефрактометре ИРФ-22.

Исследование растворов серы проводили на спектрофотометре "UNICAM" UV-VIS в видимой и ультрафиолетовой областях длин волн (190–700 нм). В частности, спектры абсорбции светового потока регистрировались в диапазонах длин волн 190–450 и 315–700 нм в двухлучевом режиме. Кюветы для исследуемых растворов брали соответственно по толщине оптического слоя (10,5 и 3 мм). Спектры снимали относительно растворителя (воды и раствора гидроксида кальция). Для снятия спектров кюветы с водой и исследуемым раствором помещали в камеры с инертной атмосферой, а запись проводили в режиме "FAST". В качестве инертной атмосферы использовали аргон.

Потенциометрия

Потенциометрия включает методы электрохимических исследований, определения различных физико-химических величин и концентраций веществ, основан-

ные на измерении электродвижущих сил, обратимых электрохимических полей при потенциале рабочего электрода, близком к равновесному значению. В работе использовалась редоксметрия, основанная на измерении окислительно-восстановительных потенциалов в растворах, а также ионометрия, относящаяся к области прямой потенциометрии, используемой для определения концентраций или активностей ионов в различных фазах с применением ионоселективных электродов.

Редокс-потенциал E_h измеряли на платиновом электроде относительно хлорсеребряного, а затем пересчитывали на водородный электрод, поскольку на диаграмме ось E_h дана в водородной шкале.

Измерение рН осуществляли с помощью ионометра ЭВ-74. При этом использовали стеклянные и ионоселективные электроды с твердой мембраной: ЭМ-Са-01, ЭМ-SO₄-01, ЭМ-ОН-01.

Седиментационный анализ

Седиментационный анализ осадка сульфида цинка осуществляли с использованием прибора Вигнера [185], представляющего собой широкий стеклянный сосуд с присоединенной к нему меньшей по диаметру отсчетной стеклянной трубкой, снабженной краном.

В стеклянный сосуд заливали 2%-ную суспензию сульфида цинка в воде, а отсчетная трубка заполнялась дисперсионной средой (водой).

Скорость оседания дисперсной фазы в стеклянном сосуде оценивали по изменению гидростатического давления, т. е. плотности суспензии. Изменение плотности суспензии во времени оценивали по изменению разности уровней в трубках ($h - H$). На основании результатов наблюдений строили кривую осаждения $h - H = f(r)$, находили средний размер для каждого отрезка времени по формуле

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{\eta}{(D-d) \cdot g}} \cdot \sqrt{v} , \quad (2.12)$$

где D – плотность суспензии; d – плотность дисперсионной среды; η – вязкость среды; v – скорость частиц в среде.

После этого строили кривую распределения $F(r) = dQ/dr - r_{cp}$.

2.6 Методика исследования свойств цинковых белил

Опыты по осаждению ионов цинка проводили на специально изготовленной установке (рис. 2.8), состоящей из стакана, закрывающегося герметичной крышкой и снабженного обратным холодильником, перемешивающего устройства (мешалка типа LR-40 с жестким регулированием скорости) с сальниковым уплотнителем и приборов контроля и регулирования.

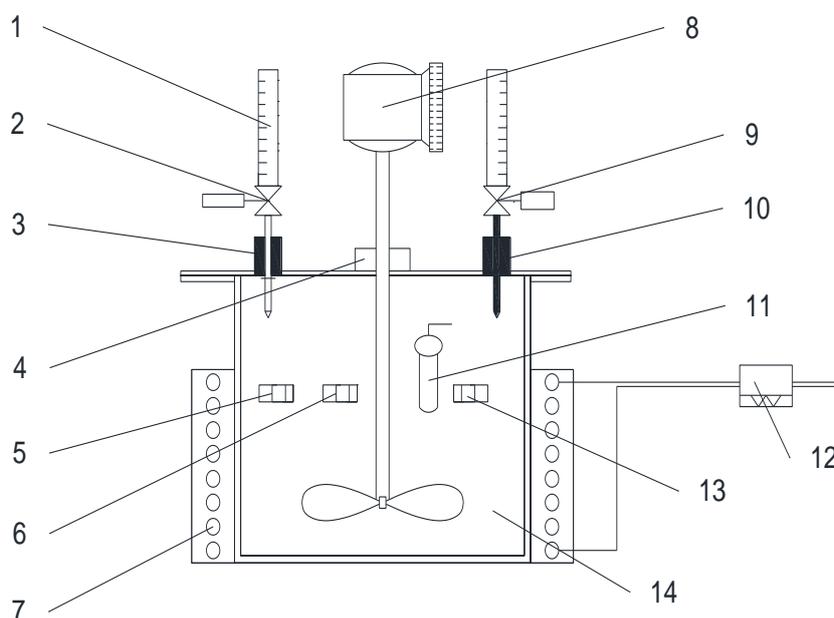


Рис. 2.8 Схема установки для изучения процесса осаждения разбеливающего наполнителя: 1 – бюретка; 2, 9 – электроклапан; 3 – штуцер универсальный; 4 – фланец; 5 – датчик Eh; 6 – датчик pH; 7 – ТЭН; 8 – привод мешалки; 10 – штуцер комбинированный; 11 – датчик температуры; 12 – блок реле; 13 – датчик универсальный MLW; 14 – реактор

Схема контроля и регулирования процесса включает регулирующей замкнутый контур по температуре, два задающих регулятора по расходу раствора сульфата цинка и скорости перемешивания.

Контур по позиционному регулированию температуры с точностью ± 1 °C состоит из малоинерционного датчика температуры типа ТСМ-410, подключенного к лагометру ЛР-64-024 (класс 1), имеющему релейный блок управления.

Задающий регулятор подачи цинкового раствора состоит из двух реле времени типа ВЛ-27, работающих в режиме дозировки и задержки дозы, и быстродействующего клапана, установленного на бюретке, с точностью хода времени $\pm 0,5$ с. Контроль pH и Eh осуществлялся посредством электродов, подключенных к ионметру типа ЭВ-74, состыкованному с потенциометром типа КСП-4 (класс 0,25). Запись и регистрацию на диаграммной ленте осуществляли с точностью $\pm 0,25$ pH $\pm 2,0$ мВ.

Показатель белизны пигментов определяли по ГОСТ 16873-92. Готовили образцы следующим образом: в стальное кольцо засыпали 5 г пигмента и прессовали стальным стержнем-пуансоном на прессе под давлением 14,7 МПа. Измерение белизны проводили на приборе типа "Радуга", при этом кювету помещали на держатель отражающих образцов.

Дисперсность определяли седиментационным методом.

Маслоемкость определяли по ГОСТ 21119.8-75. Навеску высушенного пигмента 5 г помещали в стакан и приливали туда постепенно отбеленное льняное масло, перемешивая пигмент палочкой. Точке насыщения отвечает количество масла, при котором суспензия пигмента начинает капать с палочки. Маслоемкость b вычисляли по формуле:

$$b = \frac{100 \cdot a \cdot \rho}{H}, \quad (2.13)$$

где a – объем масла; мл; ρ – его плотность; H – навеска пигмента.

Светостойкость определяли по ГОСТ 21903-76 при облучении лампой ДРТ-400. При этом окраску пигмента готовили по ГОСТ 16873-78, используя 2 мл 1%-ного раствора желатина. Полученную окраску подвергали облучению в течении 2 ч \pm 0,5 мин держа ее на расстоянии (250 ± 5) мм от лампы.

Укрывистость пигментов определяли по ГОСТ 8784-75, при этом брали 5 г пигмента и 3–5 г естественной льняной олифы по ГОСТ 7931-76. Готовили краску на машине для перетира паст МАПП-1 и наносили кистью на стеклянную пластинку размером 90×120 мм.

В качестве эталонов для оценки разбеливающей способности пигмента применяли смеси ультрамарина с образцом белого пигмента в соотношении 1:10 и 1:50. Разбел ультрамарина в испытуемом пигменте приготавливали в соотношении 1:10.

Смеси приготавливали сухим смешением в ступке, а затем оценивали яркость или коэффициент отражения с помощью спектрофотометра СФ-10. Калибровочную кривую строили в полулогарифмических координатах – зависимость коэффициента отражения от логарифма концентрации белого пигмента в смеси в процентах. Этой величиной и выражали разбеливающую способность.

2.7 Методика прогнозирования срока службы покрытий

В основе методики прогнозирования срока службы лакокрасочных покрытий [186] положено математическое моделирование кинетических параметров физико-химических процессов старения покрытий, протекающих в процессе эксплуатации как в объеме самого покрытия, так и в зоне его контакта с подложкой.

Поскольку продолжительность старения покрытий является функцией влажности воздуха и интенсивности светового излучения, то данные параметры войдут в кинетическое уравнение сомножителями, учитывающими влияние названных параметров [186]:

$$\tau = k_1 \cdot k_2 \cdot \tau_n \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (2.14)$$

где τ_n – константа скорости процесса при известной температуре T_n ; E – эффективная расчетная энергия активации процесса старения; k_1 – коэффициент, учитывающий влияние влажности воздуха на процесс старения покрытий; k_2 – коэффициент, учитывающий влияние интенсивности ультрафиолетового излучения.

При решении уравнения (2.14) энергию активации процесса разрушения определяют из уравнения

$$\vartheta = A \cdot \exp \left(- \frac{E}{T} \right) \quad (2.15)$$

известными методами [190].

Порядок определения срока службы покрытий включает: нахождение эквивалентного времени (приведенного к 0 °С) для достижения одинаковой степени разрушения, определение напряженности климатических испытаний с учетом режима и числа циклов испытаний.

Качество лакокрасочных покрытий согласно, ГОСТ 9.407-84, оценивали по комплексным показателям декоративных и защитных свойств с учетом весомости каждого вида разрушений для покрытий по цементному бетону.

По данным анализа метеоданных для различных климатических районов России максимально достигаемая влажность воздуха составляет 90%. Это значение в расчетах принимали за базовое.

При расчетах использовали среднемесячные величины интенсивности ультрафиолетовой радиации с длинами волн $\lambda < 400$ нм. По данным анализа метеоданных для климатического района VI среднесуточная максимально допустимая интенсивность УФ-излучения составляет 333 Вт·ч/м². Это значение принимали в качестве базового.

2.8 Методология работы

В основу методологии диссертационного исследования положен принцип совмещения в щелочных системах титульных технологических реакций с химическим превращением полисульфидов щелочных металлов и кальция, инициируемых самими реакциями гидратации портландцемента и осаждения сульфида цинка. Она включала исследования процессов гидратации клинкерных минералов и портландцемента при введении ИСЗ, изучении влияния ИСЗ на свойства цементных и красочных строительных материалов. Исследования проводили в соответствии со структурно-методологической схемой, представленной на рис. 2.9.

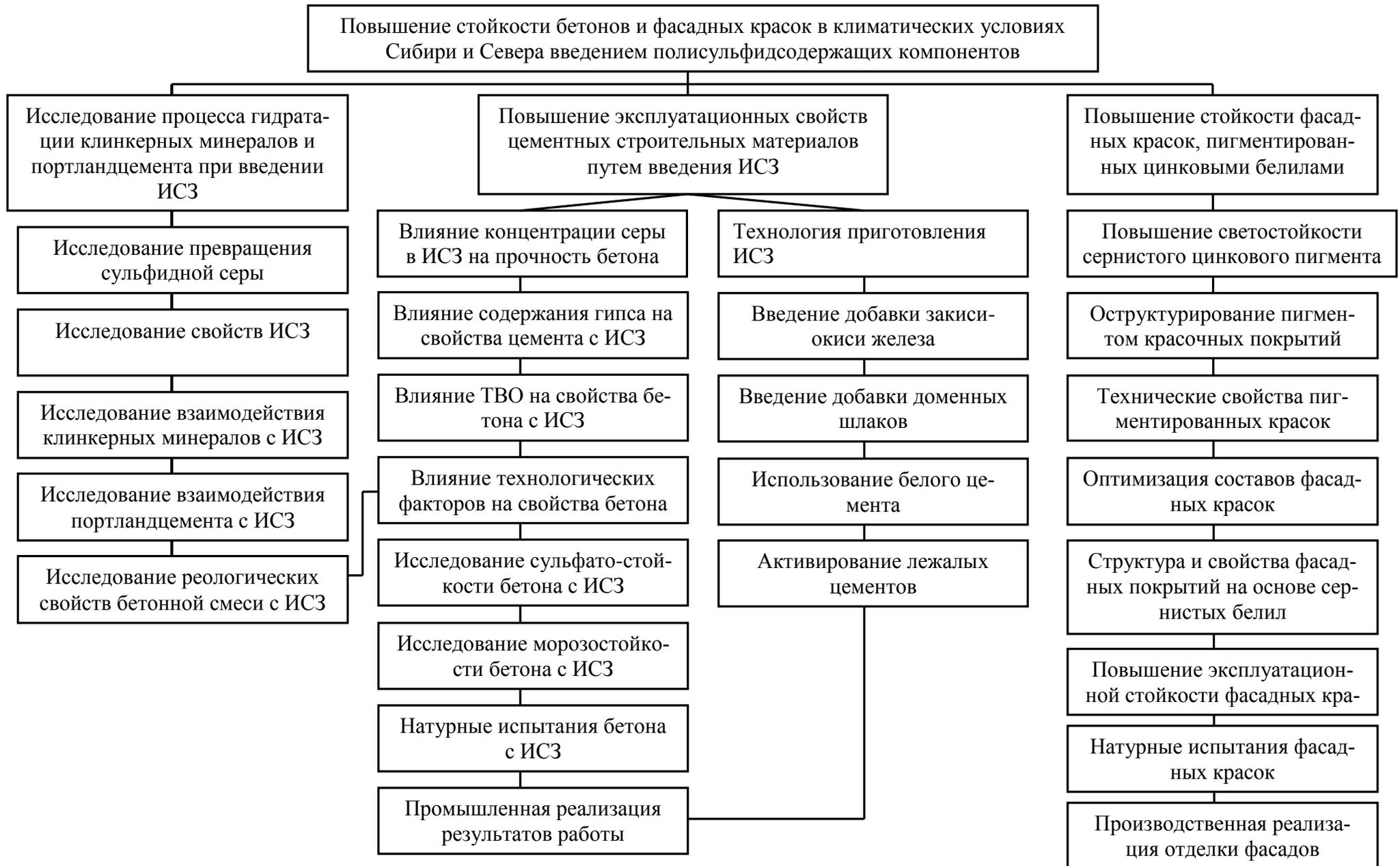


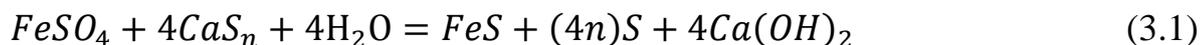
Рис. 2. 10 Структурно-методологическая схема проведения исследования

3. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРТ-ЛАНДЦЕМЕНТА ПРИ ВВЕДЕНИИ ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОГО ЗАТВОРИТЕЛЯ

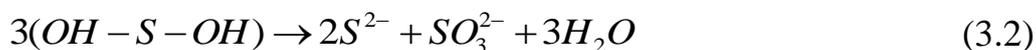
3.1 Превращения полисульфида кальция при гидратации портландцемента

Последовательность химической ионизации серы определяется структурой CaS_n как многоатомного соединения. Полисульфид кальция представлен в этой структуре моносulfидным эквивалентом и структурно встроенным многоатомным цепочечным радикал-фрагментом серы. В химических обменных реакциях полисульфид-анион деструктурирует с высвобождением цепочки атомов серы, концевые атомы которой, обладающие высокой акцепторной способностью, весьма активны.

За счет этого происходит рекомбинация связей, в результате образуется сера. Примером такого взаимодействия может быть реакция



В процессах гидратации портландцемента в жидкой фазе, содержащей полисульфид CaS_n , вызванная фактором среды деструкция соединения не приводит к выделению серы. В высвобождаемой сере концевые атомы подвержены не рекомбинации, а взаимодействию с продуцируемым гидроксидом с образованием активного гидроксокомплекса, в котором сера за счет перераспределения электронов и кислорода диспропорционирует на восстановленную и окисленную форму по схеме



Образование полисульфид- и тиосульфат- ионов становится возможным благодаря высокой скорости внутримолекулярного обмена между неионизированными атомами серы и ионами серы на основе донорно-акцепторных связей по схеме:



Валентные превращения и материальный баланс гидролитической стадии

конверсии полисульфида выразится суммарным уравнением



Важной характеристикой известково-серного затворителя, содержащего изначально S_n^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ -ионы, является его способность восстанавливать ионы металлов, переводя их в состояние низшей степени окисления. Полисульфид кальция CaS_n непосредственно не вступает в реакцию с клинкерными минералами, но подвержен химическому превращению в тиосульфат CaS_2O_3 с тепловыделением и стабилизацией рН жидкой фазы на более низком уровне, что воздействует на условия гидратации, на ее кинетику, состав и механизм формирования структуры цементного камня [191].

Вследствие низкой степени гидролиза полисульфида CaS_n величина рН известково-серного затворителя (ИСЗ), полученного при растворении порошковой серы в гидроксиде кальция, находится на уровне 9,7-10,5. Восстановительный редокс-потенциал Eh такого раствора находится на уровне -600 мВ по водородной шкале, т.е. весьма высок. Величина рН затворителя обусловлена низкой степенью гидролиза полисульфида CaS_n , а величина редокс-потенциала Eh - наличием в ИСЗ полисульфид- и тиосульфат-ионов. Вместе с тем, поскольку по ходу процесса тиосульфат активно взаимодействует с гидратирующимся алюминатом, его концентрация в жидкой фазе стабилизируется на достаточно низком уровне, а сам тиосульфат-ион на фоне высоких концентраций полисульфид-иона не является потенциалопределяющим. В то же время концентрация полисульфид-иона до момента полного его исчерпания будет находиться на относительно высоком уровне.

3.2 Получение известково-серного затворителя и исследование его свойств

Приготовление известково-серного затворителя (препарата ИСЗ) осуществляется растворением порошковой серы в нагретой суспензии слабо растворимого гидроксида кальция. Кинетика и механизм данного процесса изучены применительно к растворению серы в щелочах и в меньшей степени применительно к слабо растворимому в воде гидроксиду кальция.

Данный процесс включает последовательно протекающие стадии: хемосорб-

цию нуклеофильно действующих на кольцо S_8 агентов (гидроксида, сульфид- и полисульфид-ионов, функциональных групп ряда органических соединений), активирование серы, то есть разрыв ковалентной связи в кольцевой молекуле S_8 , гидролиз активированной серы (полисерного радикал фрагмента S_n^{\cdot}) с образованием промежуточного гидроксокомплекса, диспропорционирование серы в активированном гидроксокомплексе и образование восстановленной и окисленной форм в соединениях с кальцием.

Изучение кинетики процесса проводили как растворением порошка серы в гидроксиде кальция, так и методом вращающегося диска. После изготовления диска из серы его клеивали в обойму из оргстекла, перед началом опыта зачищали тонкой наждачной бумагой, прикрепляли к валу, протирали спиртом, промывали водой, сушили фильтрованной бумагой и погружали в реакционный сосуд. При этом условия переноса реагирующих частиц в любой точке диска, независимо от ее расстояния до оси вращения, идентичны. Контроль скорости растворения осуществляли по количеству серы, переходящей в раствор за определенный промежуток времени.

В табл. 3.1 приведены концентрации основных соединений серы в растворах с различным содержанием гидроксида кальция в исходной суспензии. Основным результатом данных исследований является установленное соотношение между содержанием серы в растворе и количеством гидроксида в суспензии.

В опытах рассчитывалась удельная скорость растворения, не зависящая от общего объема растворителя. Для оценки роли каждого ингредиента изучалось растворение серы отдельно в растворе $Ca(OH)_2$, в суспензии с различным содержанием суспендированной части гидроксида кальция и в известково-серном затворителе.

Скорость растворения заметно увеличивается с ростом содержания суспендированного $Ca(OH)_2$. Еще более заметным становится увеличение скорости в опытах с добавкой ИСЗ. Зависимость скорости от концентрации введенной полисульфидной серы S_n^{2-} носит линейный характер и не зависит от интенсивности перемешивания. В случае с растворением в концентрированном препарате ИСЗ скорость увеличивается более, чем на два порядка. При использовании комбинированного затворителя из смеси суспензии $Ca(OH)_2$ и препарата ИСЗ скорость увеличивается

Таблица 3.1

Состав и физические характеристики известково-серного затворителя, полученных при различном содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой суспензии

Состав известково-серного затворителя и его характеристики, г/л	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г/л				
	20	60	100	140	180
$S_{\text{общ}}$	$\frac{29,3}{100}$	$\frac{94,9}{100}$	$\frac{148,5}{100}$	$\frac{209,1}{100}$	$\frac{265,5}{100}$
$S_{\text{моно}}$	$\frac{5,2}{17,7}$	$\frac{19,5}{20,5}$	$\frac{27,6}{18,6}$	$\frac{40,2}{19,2}$	$\frac{50,2}{18,9}$
$S_{\text{поли}} - S_{\text{моно}}$	$\frac{18,4}{62,8}$	$\frac{54,6}{57,5}$	$\frac{93,0}{62,6}$	$\frac{129,8}{62,1}$	$\frac{168,6}{63,6}$
$S_{\text{тио}}$	$\frac{5,7}{19,5}$	$\frac{20,8}{22,0}$	$\frac{27,9}{18,8}$	$\frac{39,1}{18,7}$	$\frac{46,7}{17,6}$
n (степень полисульфидности)	4,5	3,80	4,4	4,2	4,4
$\frac{S_{\text{тио}}}{S_{\text{моно}}}$	1,10	1,07	1,01	0,97	0,93
$\frac{S_{\text{общ}}}{\text{Ca}(\text{OH})_2}$	1,47	1,58	1,49	1,49	1,48
γ , г/см ³	1,035	1,126	1,170	1,270	1,335

пропорционально вкладу каждого из них (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Удельная скорость растворения серы,
 $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=850\text{ об/мин}$

Добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г/л	Добавка растворен- ной серы S_n , г/л	Реакционная среда		
		Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с до- бавкой ИСЗ	Раствор ИСЗ ($C_{Sn}=100\text{ г/л}$) с до- бавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$
		$W_{уд} * 10^9$ моль*см ⁻² *с ⁻¹	$W_{уд} * 10^7$ моль*см ⁻² *с ⁻¹	$W_{уд} * 10^7$ моль*с ⁻² *с ⁻¹
0,81	1,0	3,75	0,042	8,3
р-р				
1	10	4,5	0,78	-
5	20	5,7	1,6	13,8
10	40	7,3	3,3	18,6
15	60	9,0	4,7	-
20	100	11,08	8,3	25,8
30	-	11,07	-	-
40	-	11,06	-	-
50	-	-	-	27,5
70	-	-	-	28,3

В процессах с участием суспендированного гидроксида кальция скорость растворения зависит от интенсивности перемешивания (рис. 3.1). При этом преобладающим процессом, оказывающим влияние на концентрацию OH^- -иона в растворе, является его диффузия от поверхности частиц в раствор.

С ростом температуры уменьшается концентрация растворенного гидроксида кальция (таблица 3.3).

Учитывая изложенное, следует отметить, что рекомендуемый в литературе режим приготовления препарата ИСЗ путем кипячения измельченной серы в суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не является оптимальным [188, 189].

Исследовано влияние на кинетические показатели процесса растворения серы добавки наиболее доступного из органических нуклеофилов керосина. На рис. 3.2 приведена зависимость количества растворенной серы от продолжительности опыта при температуре 85 °С. Из рис. 3.2 видно, что время насыщения раствора с добавкой керосина сокращается почти в 3 раза, а количество растворенной серы при этом увеличивается в пересчете на 1л со 130 до 180 г.

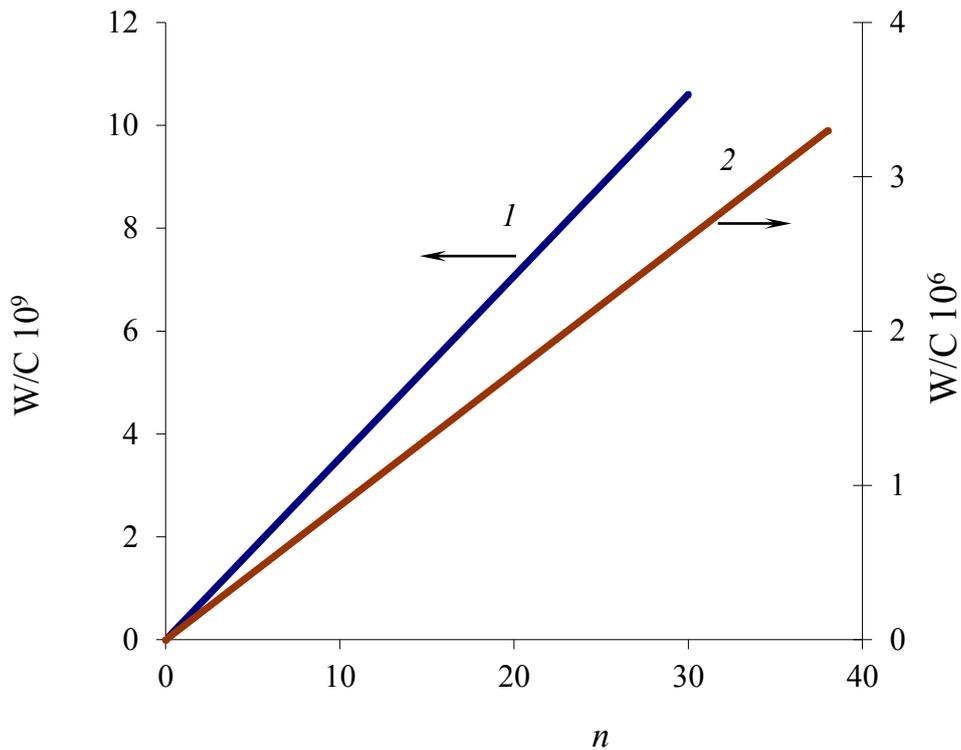


Рис. 3.1. Зависимость удельной скорости растворения серы W/C ($\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) от частоты вращения диска n ($\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 95°C :
 1 – суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 50 \text{ г/л}$]; 2 – смесь суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 50 \text{ г/л}$] и ИСЗ ($C_S = 100 \text{ г/л}$)

Таблица 3.3

Значение приведенной скорости растворения серы в зависимости от температуры, $n=850 \text{ об/мин}$

Температура, $^\circ\text{C}$	Реакционная среда			
	Насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 20 \text{ г/л}$)	Раствор ИСЗ ($C_{S_n} = 100 \text{ г/л}$)	Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 70 \text{ г/л}$) с добавкой ИСЗ ($C_{S_n} = 100 \text{ г/л}$)
	$W_{\text{привед}} \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{\text{привед}} \cdot 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-0,5} \cdot \text{об}^{-0,5}$	$W_{\text{привед}} \cdot 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{\text{привед}} \cdot 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-0,5} \cdot \text{об}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-1}$
65	-	-	0,65	0,47
75	-	-	1,03	0,74
85	0,47	0,57	1,83	1,37
90	1,83	1,37	-	-
95	3,44		2,45	2,2
100	0,29	0,39	4,4	2,45

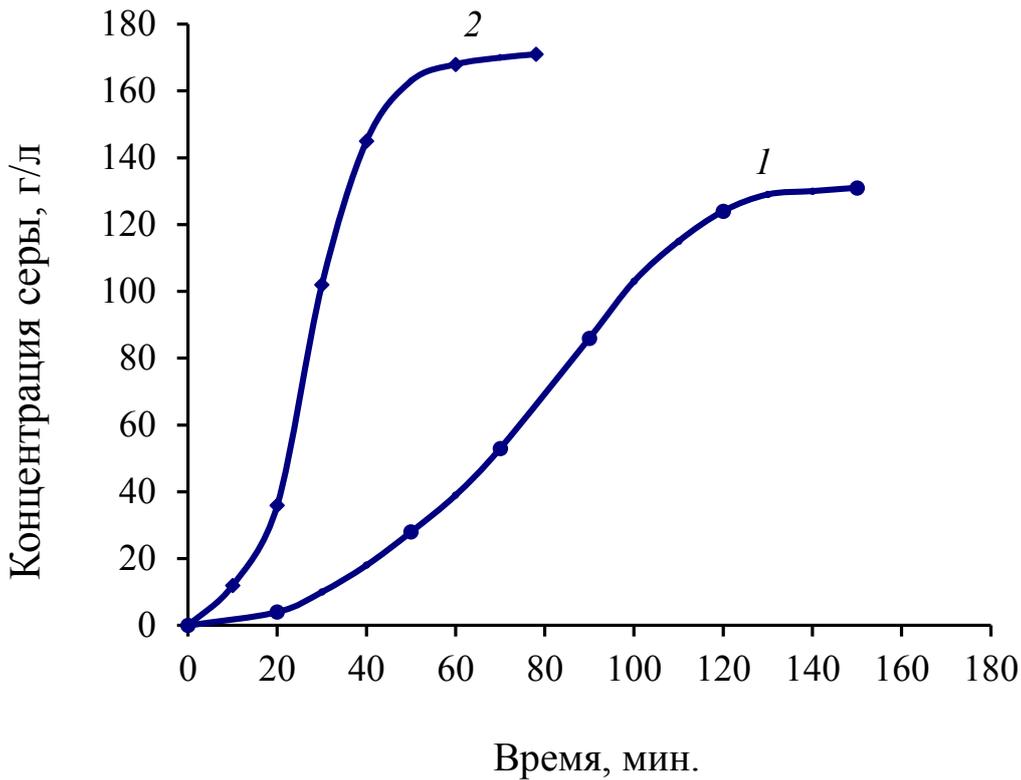


Рис. 3.2. Зависимость массы растворенной серы от времени растворения при температуре 85 °С:

1 – без добавки керосина; 2 – с добавкой керосина

Уровень минерализации ИСЗ в качестве затворителя оценивается концентрацией в нем серы, растворенной в соответствии с уравнением (3.2). Уравнение в общем виде показывает перераспределение вступающей в реакцию элементарной серы между тиосульфатной и полисульфидной формами в соединениях с кальцием. Как следует из уравнения, их соотношение в растворе непостоянно, так как ионизации подвержена меньшая часть атомов кольца S_8 . При этом число ионизированных атомов серы, входящих в структуру анионной группы S_n^{2-} , может изменяться в широком интервале значений - от 2 до 7. Оно зависит от природы металлов и от условий синтеза полисульфидов, влияющих на последовательность деструкции кольца S_8 .

В условиях безавтоклавного растворения серы в щелочах активированная сера, вступающая в реакцию диспропорционирования, представлена не одноатомной формой, как это следует из уравнения (3.2), а в виде отщепляющихся от кольца открытых звеньев с разным числом атомов. В данном случае, вследствие низкой активности в нагретом щелоке гидроксида кальция полисульфид в ИСЗ представ-

лен преимущественно высшей пентасульфидной формой. В технологических расчетах с достаточной степенью точности можно пользоваться уравнением



Приготовление ИСЗ в режиме автокатализа с использованием части оборотного раствора относится к числу высокопроизводительных гидрохимических процессов вследствие увеличивающегося по мере роста концентрации растворенной серы содержания ионов-нуклеофилов. При активном механическом перемешивании и рабочей температуры (90-95 °С) насыщение раствора наступает через 70-80 мин. Поскольку автокатализ становится заметным при концентрации растворенной серы выше 1 г/л, использование части оборотного раствора исключает медленную начальную стадию и сокращает время приготовления ИСЗ до 60-50 мин.

Уровень концентрации растворенной серы в насыщенных растворах, нагретых до 90-95 °С, составляет 160-180 г/л. При охлаждении до комнатной температуры из таких растворов выкристаллизовывается часть солей кальция в виде нитевидных кристаллов.

Высокоминерализованный, нагретый до рабочей температуры затворитель рекомендуется получать растворением серы в присутствии добавки керосина. Керосин улучшает смачиваемость частиц растворителем, увеличивает скорость и массу вовлеченной в реакцию серы. При этом, вследствие наступающего пересыщения раствора солями, обусловленного усилением активирующего фактора, часть солей выкристаллизовывается в виде взвешенных частиц, образуя суспензию с повышенной плотностью.

Время приготовления известково-серного затворителя в виде суспензии, содержащей 215-220 г/л общей серы, при температуре 90 °С составляет 40-50 мин.

Важным фактором для упрощения технологии является то, что процесс растворения серы, осуществляемый в реакторах, протекает за счет тепла, выделяемого экзотермией взаимодействия негашеной извести с водой. Причем при последовательном дозированном введении извести в реактор процесс протекает автогенно, вплоть до полного окончания.

Для установления особенности гидратации цемента в известково-серном затво-

рителе проведены эксперименты как с индивидуальными клинкерными минералами, так и портландцементами.

За основу метода исследования жидкой фазы принята обработка мономинеральной либо цементной навески в нагретом до 80 °С растворе, содержащем порции известково-серного затворителя, оцениваемые количеством общей растворенной серы. Опыты проводили в активном гидродинамическом режиме на границе твердой и жидкой фаз, обеспечиваемом при повышенном отношении Ж:Т механическим перемешиванием пропеллерной мешалкой с числом оборотов в минуту, равным 200. Такое число оборотов позволяло поддерживать минеральную фракцию во взвешенном состоянии в виде однородной суспензии.

3.3 Исследование взаимодействия клинкерных минералов с известково-серным затворителем

Результаты опытов с мономинеральными фракциями приведены на рис. 3.3-3.9.

Можно отметить некоторые общие особенности, характеризующие параметры рН и E_h с течением гидратации мономинеральных фракций. Прежде всего прослеживается заметное снижение уровня стабилизации рН в опытах с ИСЗ, несмотря на малые концентрации в затворителе полисульфида CaS_n (рис. 3.3).

Аналогичная закономерность прослеживается на кривых E_h-потенциала. Причем во всех случаях начальный потенциал, измеряемый в момент начала перемешивания, находится в области максимальных отрицательных значений, практически на уровне, соответствующем потенциалу ИСЗ. С развитием гидратации и по мере исчерпания в жидкой фазе полисульфида CaS_n потенциал возрастает и стабилизируется на уровне, характерном для системы «минерал – вода».

Другой характерной особенностью кривых рН является их циклический вид. Аналогичный характер изменения рН с течением гидратации отмечен и у других исследователей. Причем для рН в ИСЗ, как и в опытах с водой, за очередным пиком роста значения следует спад. Циклический характер процесса взаимодействия клинкерных минералов с водой обусловлен, с одной стороны, способностью полупроницаемой гелевой пленки до определенного момента противостоять нарастаю-

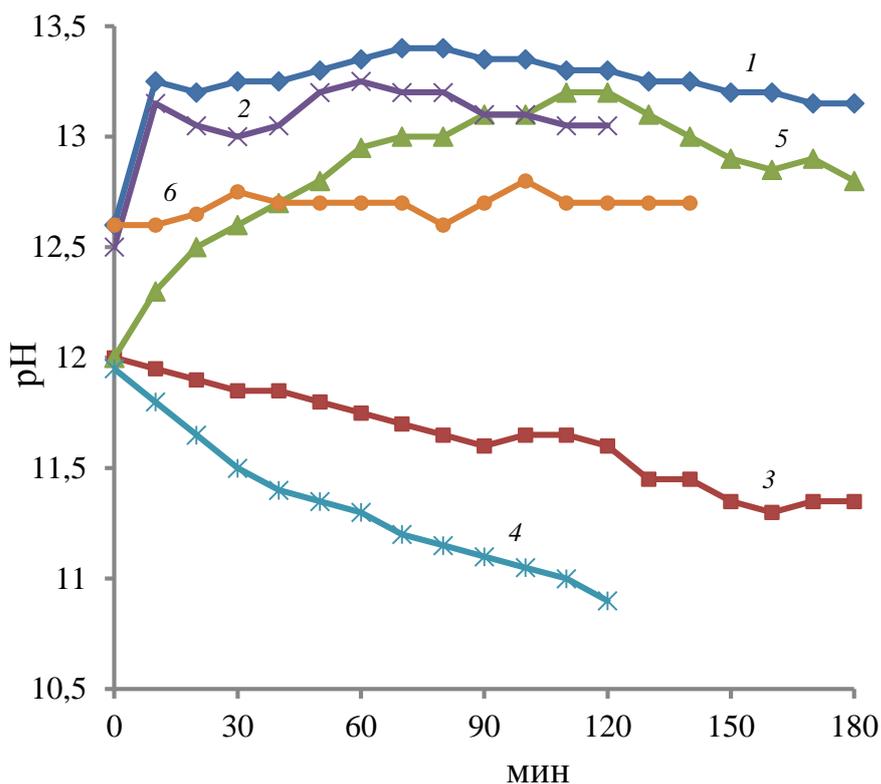


Рис. 3.3 Изменение рН при гидратации компонентов портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе:
 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

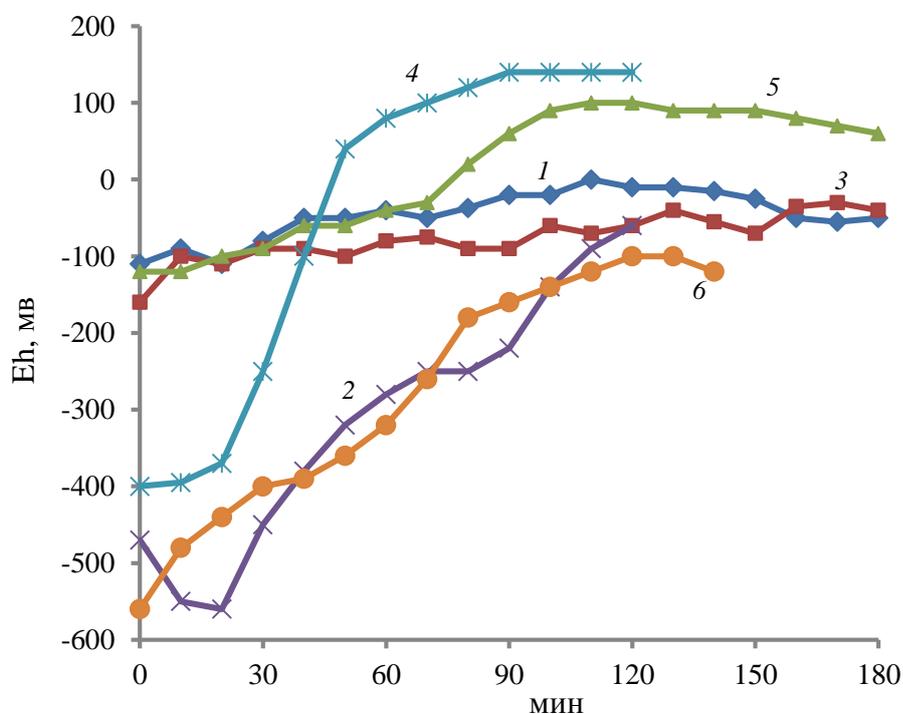


Рис. 3.4 Изменение Eh при гидратации компонентов портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе:
 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

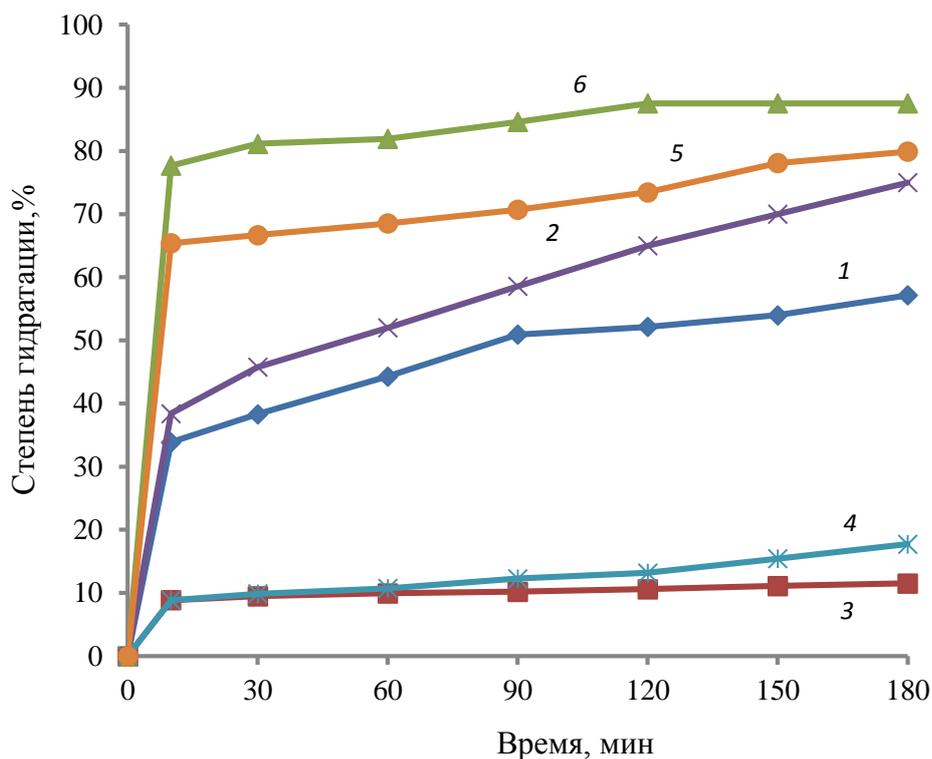


Рис. 3.5 Кинетика изменения со временем степени гидратации минералов портландцемента в воде и в ИСЗ:

1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

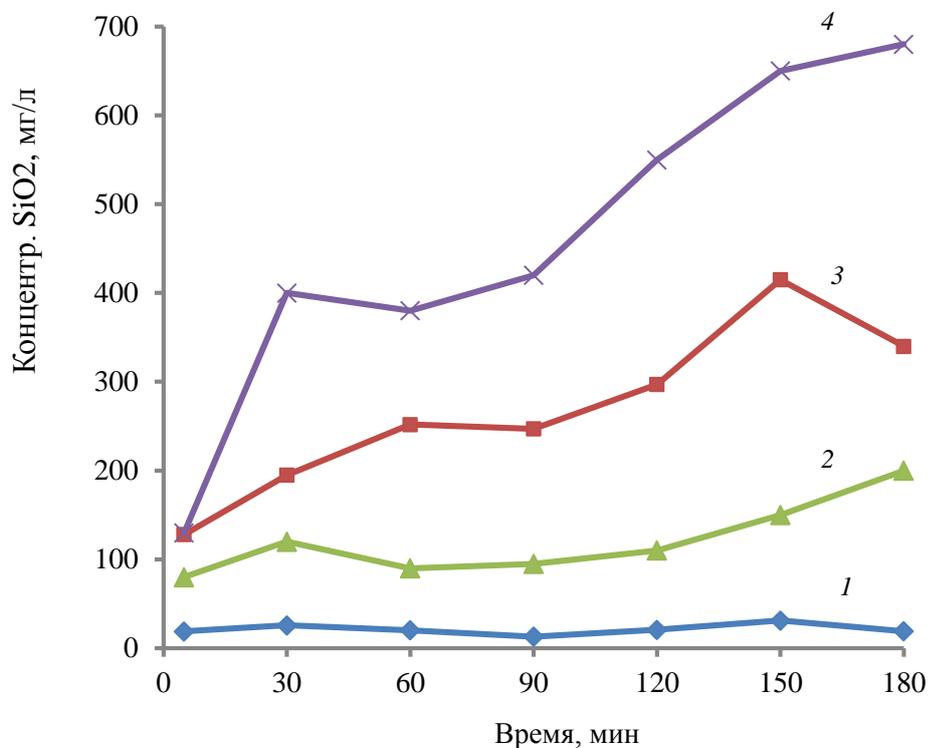


Рис. 3.6 Изменение концентрации кремнезема в растворе при гидратации компонентов портландцемента в ИСЗ:
1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 3 – белит в воде;
4 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л)

щему давлению, а с другой, снижением скорости гидролитической реакции вплоть до достижения в зоне контакта цементного зерна с раствором предельной концентрации водорастворимых продуктов реакции [190].

При малых содержаниях ИСЗ повышается степень гидратации (рис. 3.5) мономинеральных фракций. Особенно рост степени гидратации заметен на алите (кривая 2) и алюмоферрите (кривая 6).

Особенностью гидратации мономинеральных фракций в затворителе с добавкой ИСЗ, демонстрируемой кривыми на рис 3.6, является высокая (более чем на порядок числовых значений в сравнении с опытами без добавки) концентрация кремнезема в растворе.

На рис. 3.7 показано накопление в жидкой фазе с течением гидратации продуктов протолиза алюмоферрита (оксидов алюминия - кривые 1 и 2 и железа - кривая 3).

При этом происходит увеличение концентрации железа, не характерное для случая гидратации алюмоферрита в воде. Железо в растворе обнаруживается в виде анионного тиосульфатного комплекса $Fe(II)$, образующегося при сочетании одновременно двух условий, а именно восстановительного характера жидкой среды и наличия в ней тиосульфата кальция.

О взаимодействии полисульфида и тиосульфата кальция можно судить по кривым изменения концентраций $S_{\text{поли}}$ и $S_{\text{тио}}$ при гидратации мономинеральных фракций. Так, тиосульфатная сера легко усваивается до следовых концентраций при обработке фракции алюмоферрита, и с течением времени ее концентрация стабилизируется на уровне исходных значений в случае с алитом и белитом (см. рис. 3.8, кривые 1,2). Полисульфид CaS_n активно усваивается в системе с алитом и алюмоферритом (рис. 3.9, кривые 1,3) и медленнее в случае с белитом (кривая 2).

Микрофотографии прогидратированных мономинеральных фракций представлены на рис. 3.10.

Можно отметить повышенную химическую активность в ИСЗ алюмоферрита. Это подтверждают Мессбауэровские спектры четырехкальциевого алюмоферрита (рис. 3.11). Сопоставление кривой 2 для случая с ИСЗ с кривой 1 прогидратированного в воде минерала указывает на наличие в первом случае гидроксида железа,

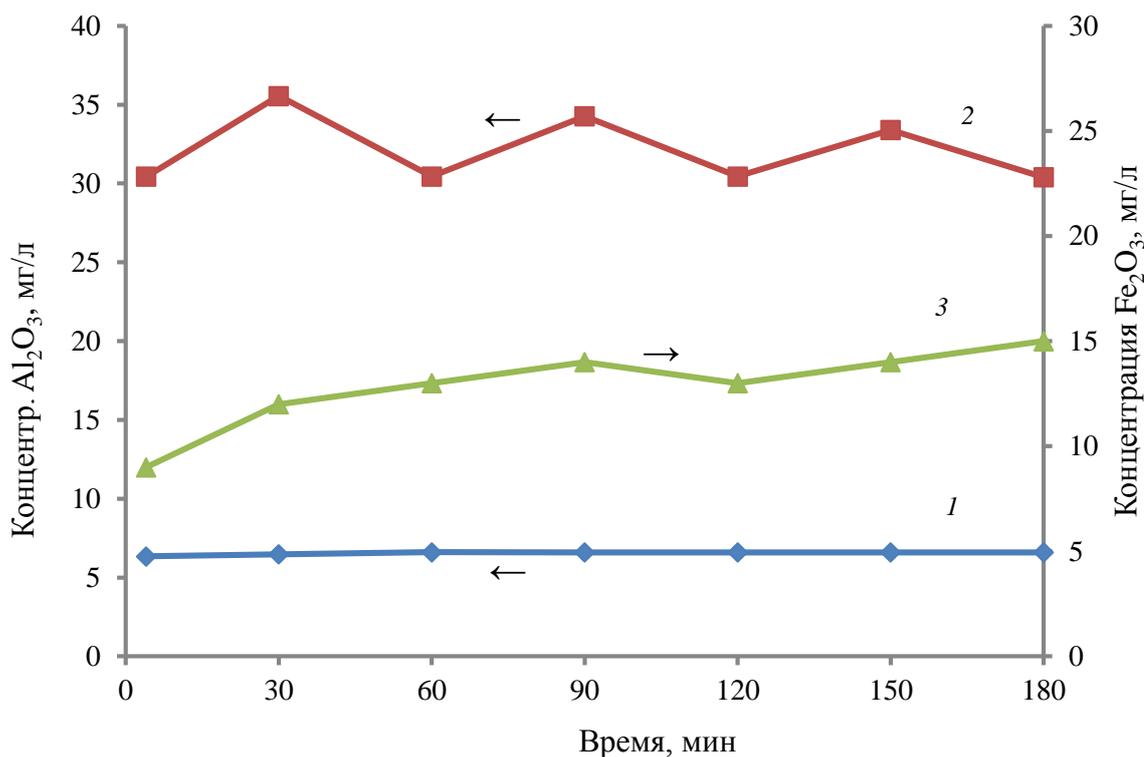


Рис. 3.7 Изменение концентрации оксида алюминия и соединения железа в растворе при гидратации алюмоферрита в воде и в ИСЗ:
 1 – в воде; 2,3 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

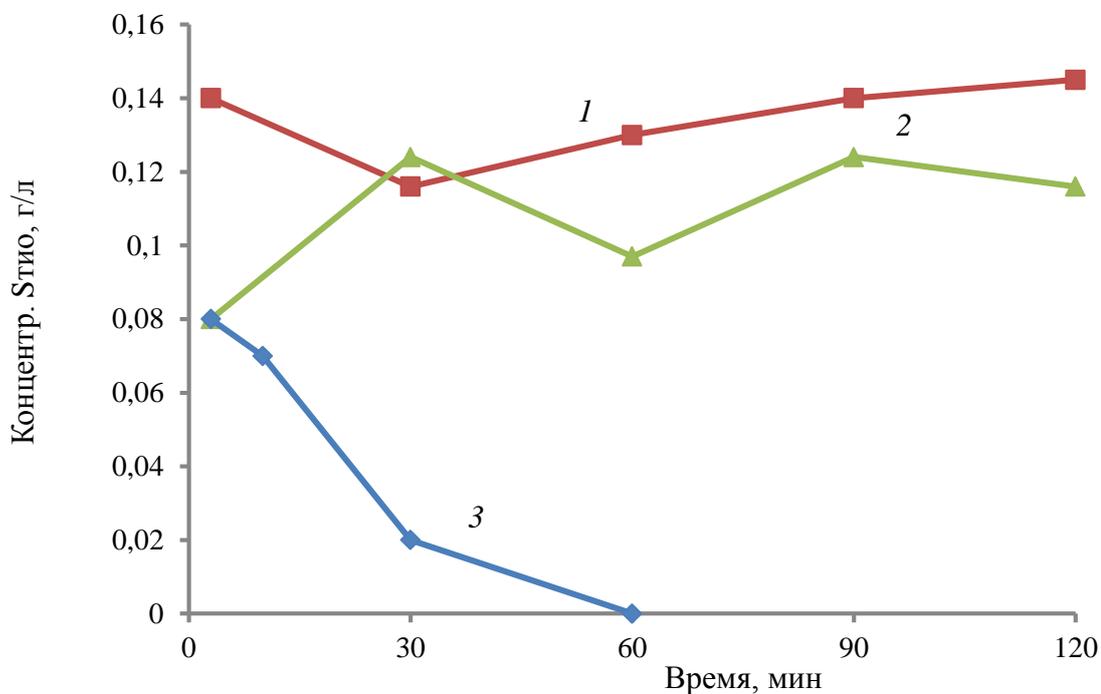


Рис. 3.8 Изменение концентрации тиосульфатной серы при гидратации компонентов портландцемента в ИСЗ:
 1 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 2 — белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л);
 3 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

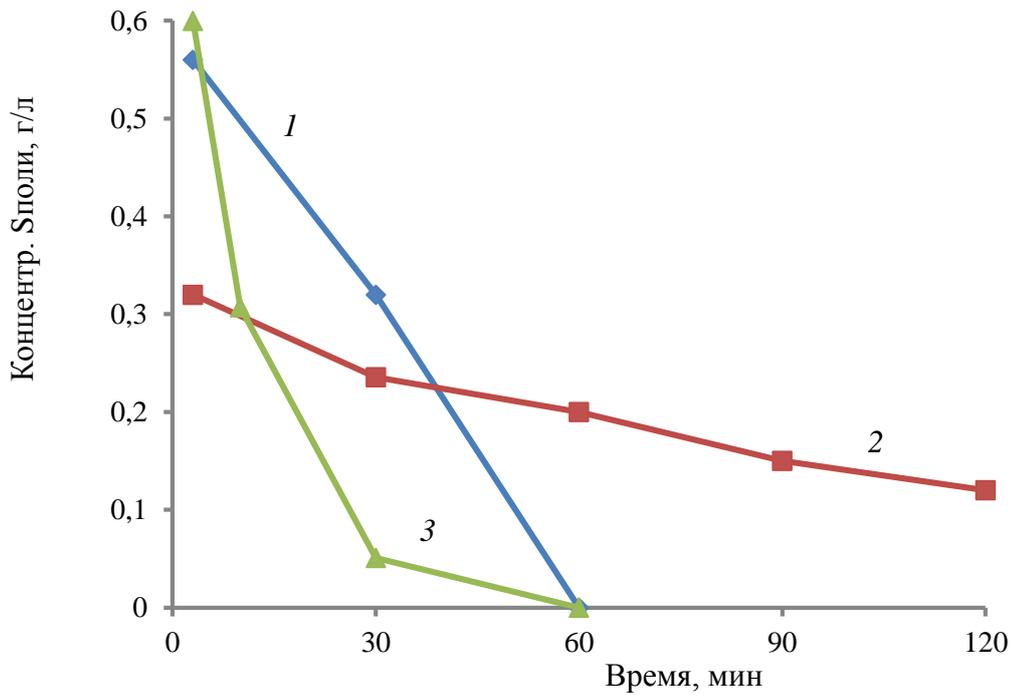


Рис. 3.9 Изменение содержания полисульфидной серы при гидратации компонентов портландцемента в ИСЗ: 1 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 2 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л); 3 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

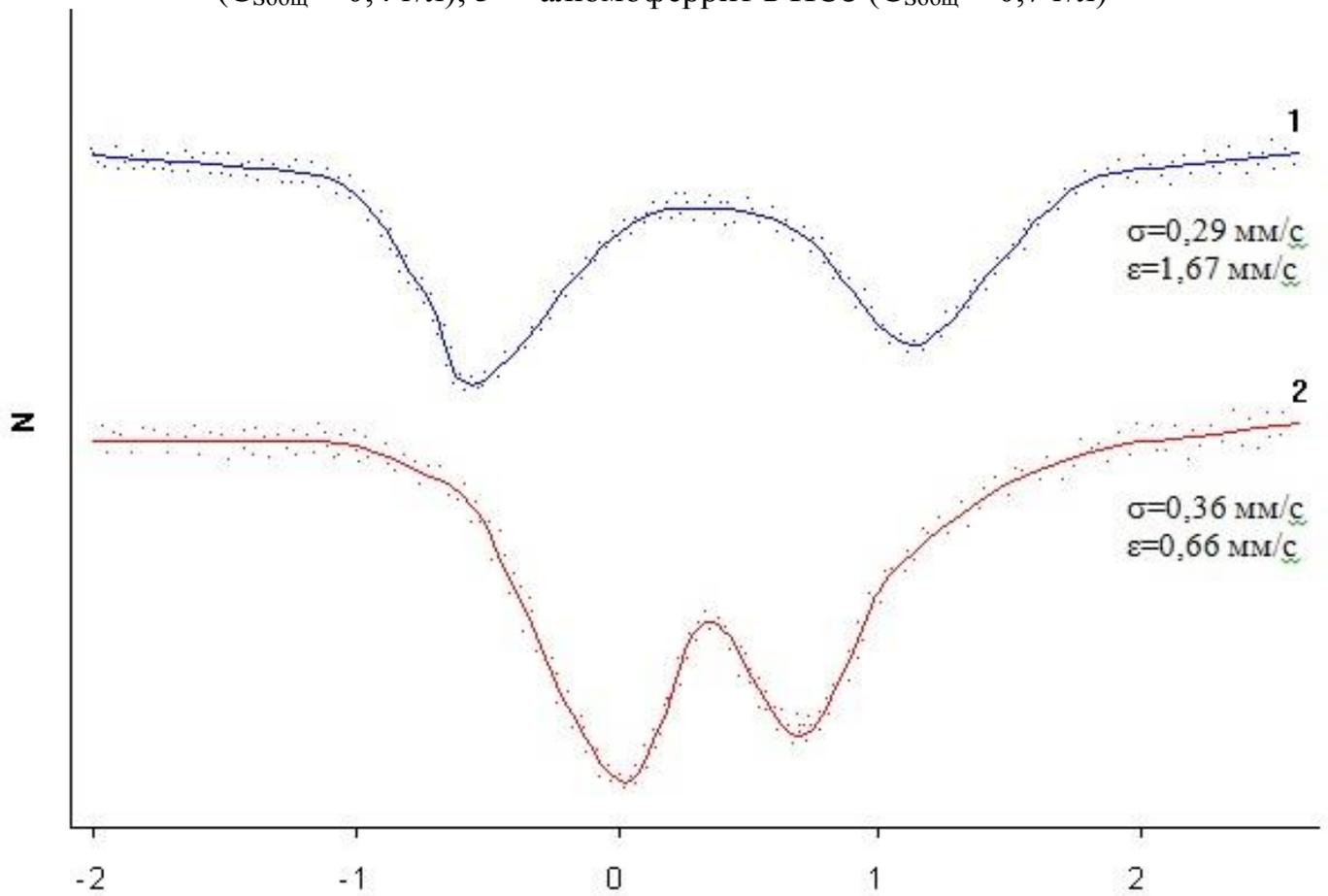


Рис. 3.11 Мессбауэровские спектры четырехкальциевого алюмоферрита гидратированного: 1 – в воде; 2 – в ИСЗ

идентифицируемого по изменению химического сдвига от $\sigma=0,29$ мм/с до $\sigma=0,36$ мм/с, а также сужению квадрупольного расщепления от величины $\varepsilon=1,67$ мм/с до $\varepsilon=0,66$ мм/с.

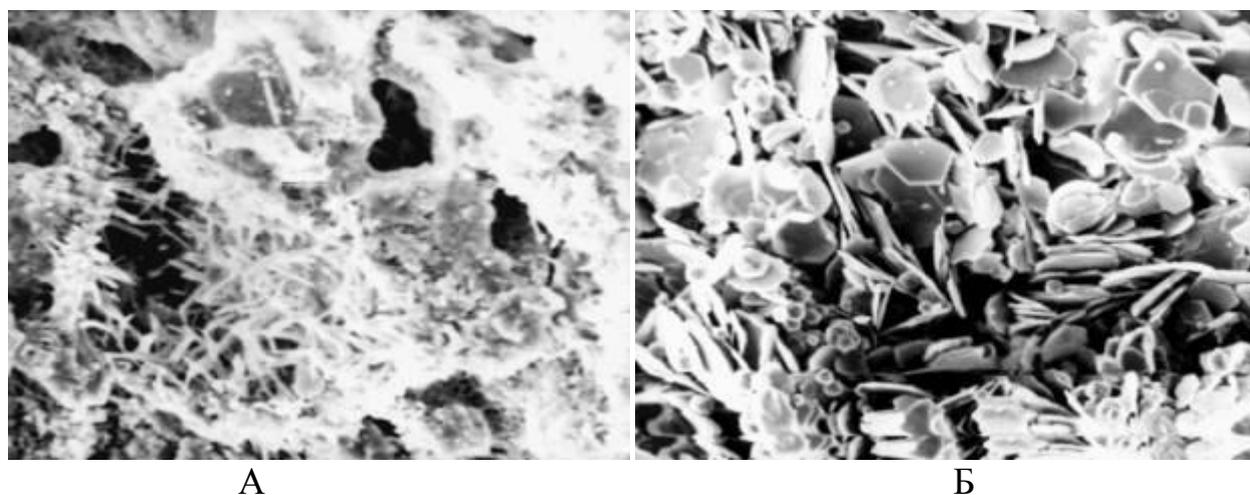


Рис. 3.10 Микрофотографии прогидратированного алита (а) и алюмоферрита (б) с ИСЗ

Наличие в растворе тиосульфатного анионного комплекса с Fe(II) объясняет механизм образования гидроксида железа и свидетельствует о воздействии восстановительной среды на деструкцию кристаллической решетки алюмоферрита.

3.4 Исследование взаимодействия портландцемента с известково-серным затворителем

В серии опытов исследовано влияние на гидратацию портландцемента разных концентраций серы в затворителе (рис. 3.12-3.21). В основном исследована суспензия, содержащая 150 г цемента в 1 л воды (рис 3.12-3.19).

Общий характер изменения рН суспензии цемента аналогичен таковому для мономинеральных фракций (рис. 3.12). При этом более четко выражен автоколебательный режим массообмена на границе фаз, и с ростом концентрации серы в затворителе более выражено снижение рН.

На редокс-метрических кривых (рис. 3.13) с ростом концентрации серы в затворителе прослеживается увеличение времени достижения в системе максимального значения Eh-потенциала аналогично потенциалу ИСЗ. При концентрации серы 60 г/л (рис. 3.13, кривая б) Eh-потенциал в течение всего периода обработки фракции

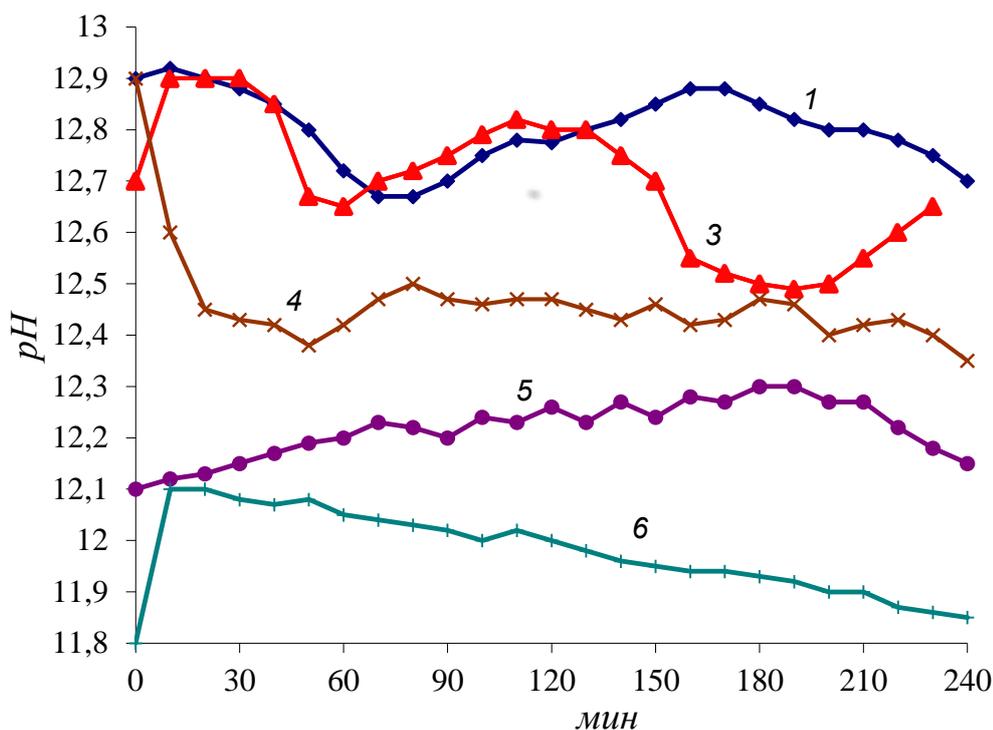


Рис. 3.12 Изменение рН при гидратации портландцемента в воде и в ИСЗ при разной концентрации серы в растворе: 1 – в воде; 2 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 1,65$ г/л); 3 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 3,3$ г/л); 4 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 10$ г/л); 5 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 60$ г/л)

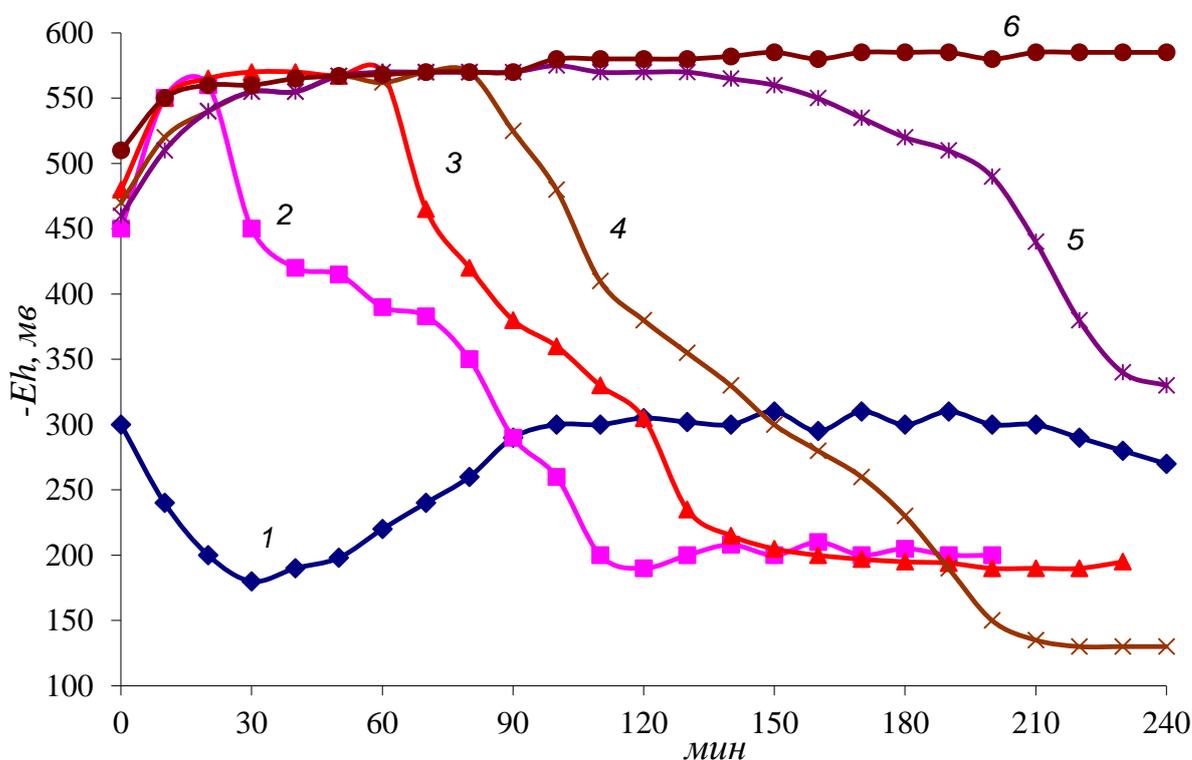


Рис. 3.13 Изменение Eh при гидратации портландцемента при разной концентрации серы в затворителе: 1 – в воде; 2 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,825$ г/л); 3 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 1,65$ г/л); 4 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 3,3$ г/л); 5 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 10$ г/л); 6 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 60$ г/л)

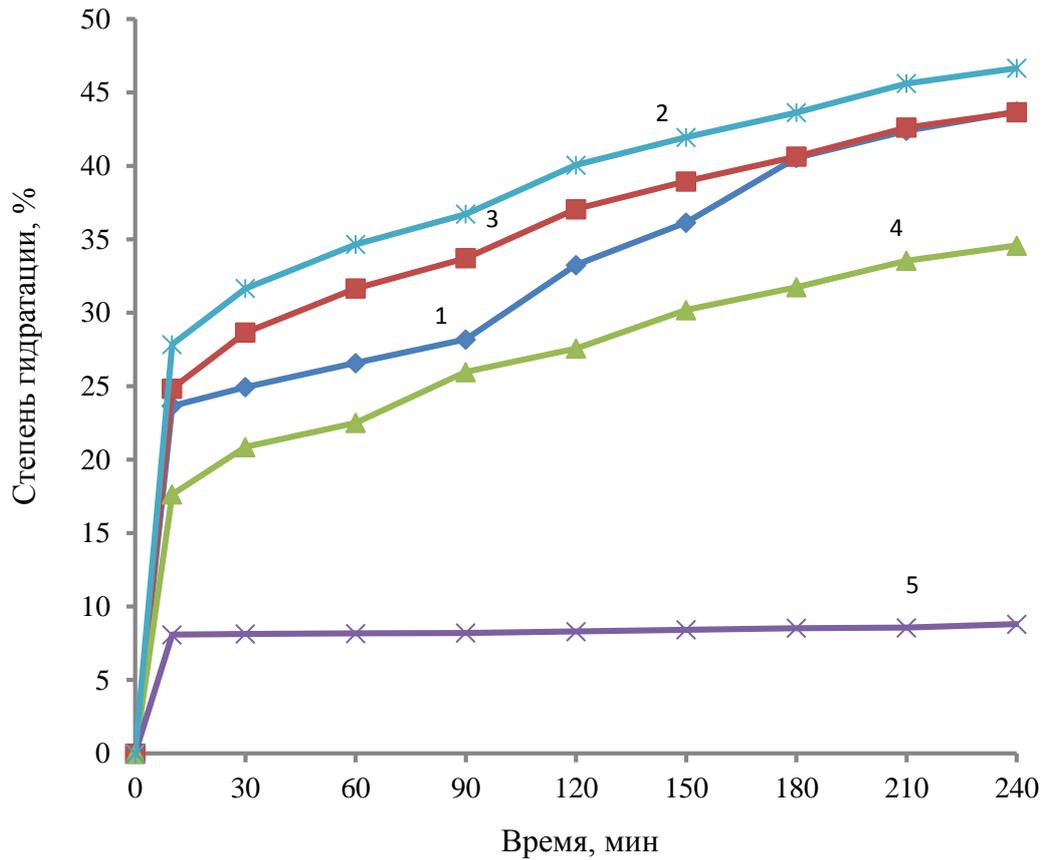


Рис. 3.14 Степень гидратации портландцемента за 240 мин при разном содержании серы в затворителе: 1 – в воде; 2 – в ИСЗ ($C_{S_{общ}} = 0,825$ г/л); 3 – в ИСЗ ($C_{S_{общ}} = 1,65$ г/л); 4 – в ИСЗ ($C_{S_{общ}} = 10$ г/л); 5 – в ИСЗ ($C_{S_{общ}} = 60$ г/л)

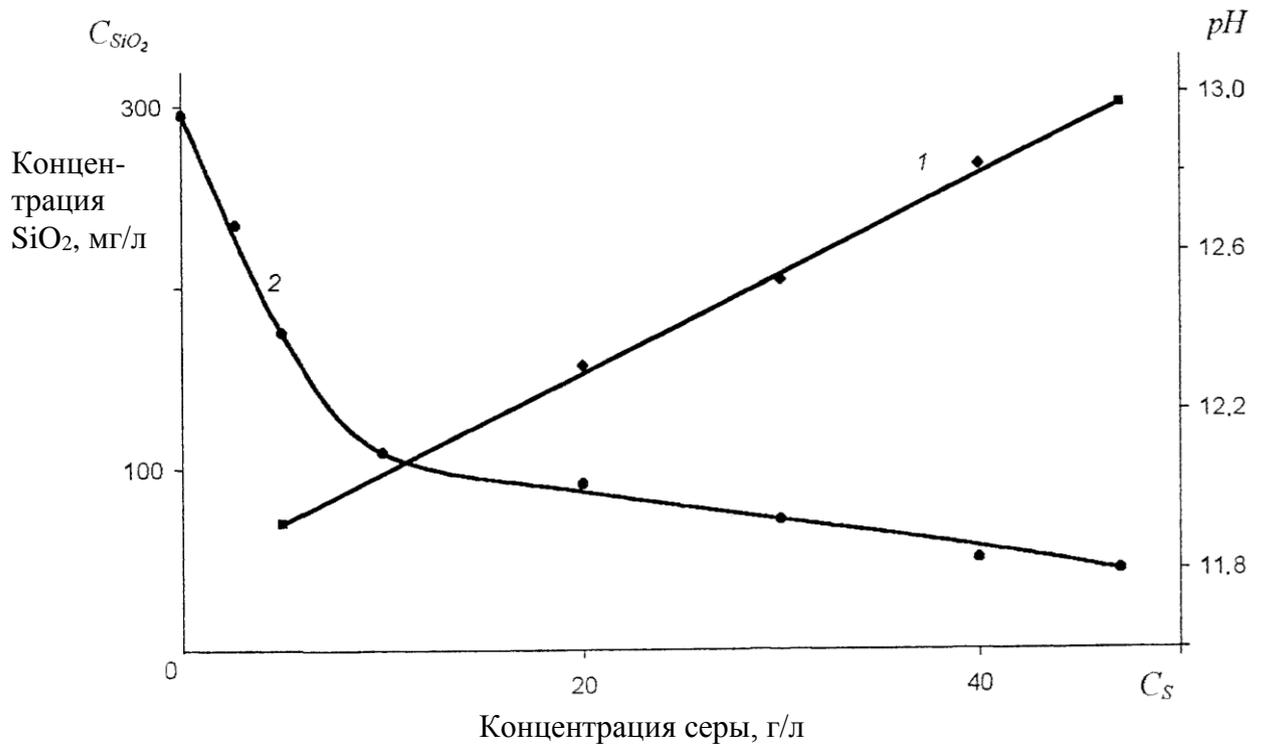


Рис. 3.15 Влияние концентрации растворенной серы C_S (г/л) в жидкой фазе на концентрацию кремнезема C_{SiO_2} (мг/л) (1) и величину pH (2)

цемента остается неизменным на максимальном уровне (около - 600 мВ по водородной шкале), что свидетельствует о наличии в жидкой фазе определенного избытка ИСЗ.

Общий характер изменения рН суспензии цемента аналогичен таковому для минеральных фракций (рис. 3.12). При этом более четко выражен автоколебательный режим массообмена на границе фаз, и с ростом концентрации серы в затворителе более выражено снижение рН.

На редокс-метрических кривых (рис. 3.13) с ростом концентрации серы в затворителе прослеживается увеличение времени достижения в системе максимального значения Eh-потенциала аналогично потенциалу ИСЗ. При концентрации серы 60 г/л (рис. 3.13, кривая б) Eh-потенциал в течение всего периода обработки фракции цемента остается неизменным на максимальном уровне (около - 600 мВ по водородной шкале), что свидетельствует о наличии в жидкой фазе определенного избытка ИСЗ.

Изменение степени гидратации портландцемента с течением времени при продолжительности 240 мин представлено на рис. 3.14. В большей степени подвержен гидратации цемент при малом содержании серы в затворителе (кривые 2,3). С дальнейшим ростом концентрации серы степень гидратации становится существенно меньшей (кривая 4), а при максимальной концентрации серы 60 г/л процесс депрессивен. Такое влияние концентрации серы проявляется на прочностных показателях отвердевших образцов. С ростом содержания серы снижается рН жидкой фазы (кривая 2) от 13 до 12, затем рН медленно изменяется до 11,8 (рис. 3.15).

Таким образом, процесс гидратации цемента в ИСЗ условно можно разделить на две стадии. На первой стадии жидкая фаза становится более основной за счет частичного гидролиза полисульфида CaS_n и выделяющегося гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следующий период характеризуется диффузионным контролем кинетики гидратации, при котором скорость накопления в растворе гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ тормозится вовлечением его в химическую конверсию серы. Данный период является достаточно продолжительным, при этом рН стабилизируется на уровне, определяемом пониженным содержанием в жидкой фазе гидроксил-ионов; рН жидкой фазы, в случае избытка в системе полисульфида CaS_n , в течение всего периода активной гидратации может стабилизироваться на достаточно низком уровне [191, 192].

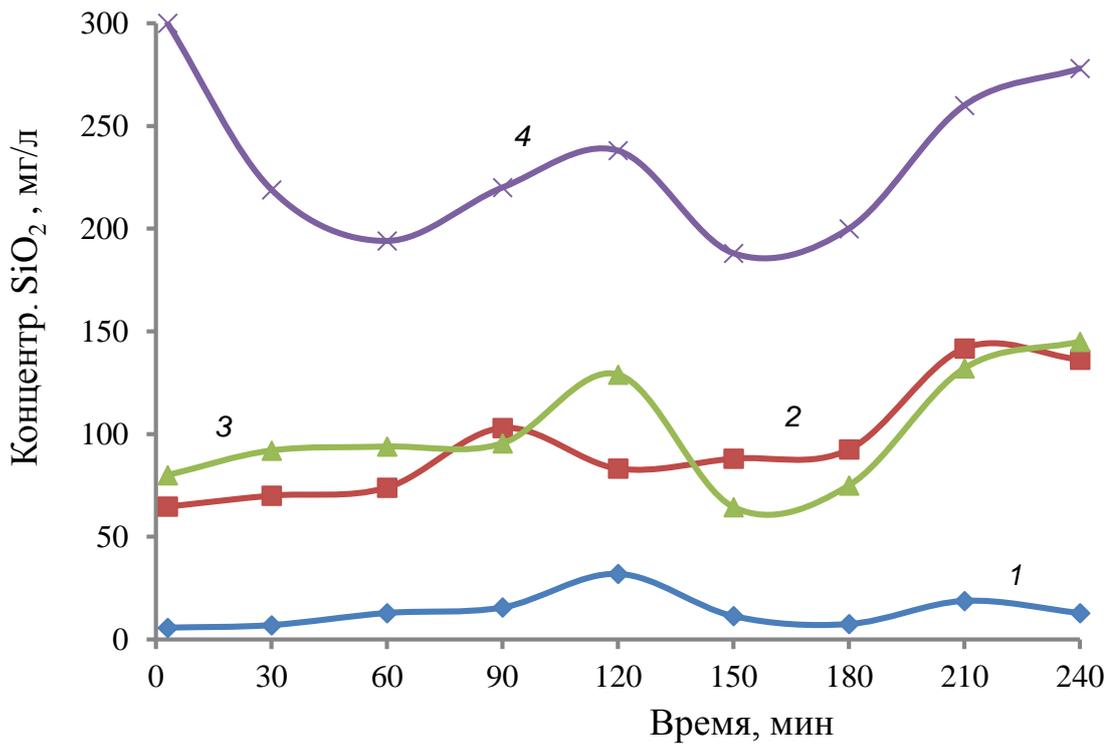


Рис. 3.16 Изменение концентрации кремнезема в жидкой фазе портландцементной суспензии с течением гидратации при разном содержании серы в затворителе: 1 - затворитель вода; 2 - в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 3,3$ г/л); 3 - в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 10$ г/л); 4 - в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 60$ г/л)

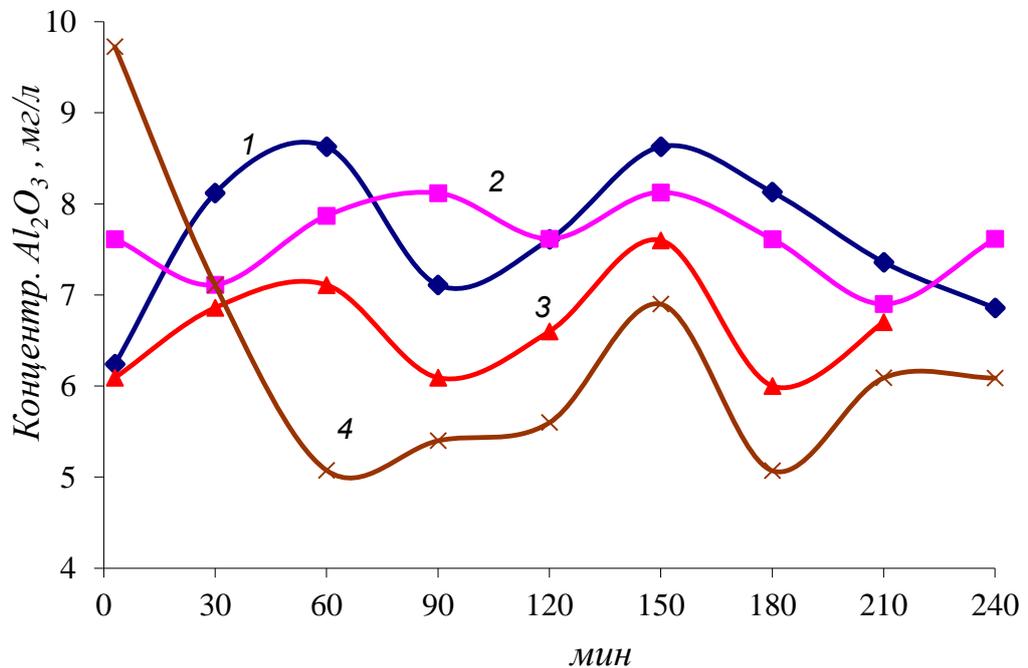


Рис. 3.17 Изменение концентрации оксида алюминия в жидкой фазе портландцементной дисперсии с течением времени гидратации при разном содержании серы в затворителе: 1 - затворитель вода; 2 - в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 3,3$ г/л); 3 - в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 10$ г/л); 4 - в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 60$ г/л)

В системе с низким содержанием в суспензии прогидратированного цемента поддержание максимального значения редокс-потенциала в течение всего периода активной гидратации обеспечивается наличием серы в затворителе, равном 60 г/л (рис. 3.13, кривая б). При этом достигается максимальное снижение рН жидкой фазы, которое стабилизируется в пределах 12,1-11,8. При переходе от мало концентрированных цементных суспензий к бетонным смесям соотношение В/Ц изменяется в сторону уменьшения, следовательно, сократится и количество общей растворенной серы в затворителе. В технологии бетонов оно компенсируется ростом концентрации растворенной серы в ИСЗ.

До концентрации серы 60 г/л содержание кремнезема в жидкой фазе более чем на порядок превышает таковую в обычных системах (рис. 3.15-3.17). Свойство системы накапливать в жидкой фазе в больших концентрациях кремнезем и кальций свидетельствует о том, что кристаллизация гидросиликатов затруднена. Это подтверждается на опытных образцах, отвержденных при разных В/Ц отношениях в растворной смеси (Ц:П=1:3). При концентрации серы в затворителе выше 1,5 г/л процесс твердения цементной пасты становится затруднительным со снижением конечной 28-суточной прочности.

Анализ водной фазы цементного камня с использованием ИСЗ методом ИК показал, что кремнекислота, переходящая в раствор, находится в нестабильном состоянии и выпадает в осадок, образуя сложную смесь (рис. 3.18).

Степень усваиваемости полисульфида CaS_n и тиосульфата CaS_2O_3 в процессах гидратации портландцемента зависит от соотношения в гидратирующейся смеси вяжущего и общей растворенной серы (рис. 3.19, 3.20). С ростом концентрации в затворителе серы кривые убывания $S_{\text{поли}}$ и $S_{\text{тио}}$ расположены на более высоком уровне их остаточных концентраций с течением гидратации.

С увеличением массы цемента в суспензии в 2 раза до концентрации его на уровне 300 г/л процесс усвоения полисульфида CaS_n и тиосульфата CaS_2O_3 заканчивается через 180 мин обработки суспензии (рис. 3.21, 3.22). Данные этого эксперимента свидетельствуют о том, что конверсия полисульфида и усвоение тиосульфата кальция при определенном избытке портландцемента могут проходить

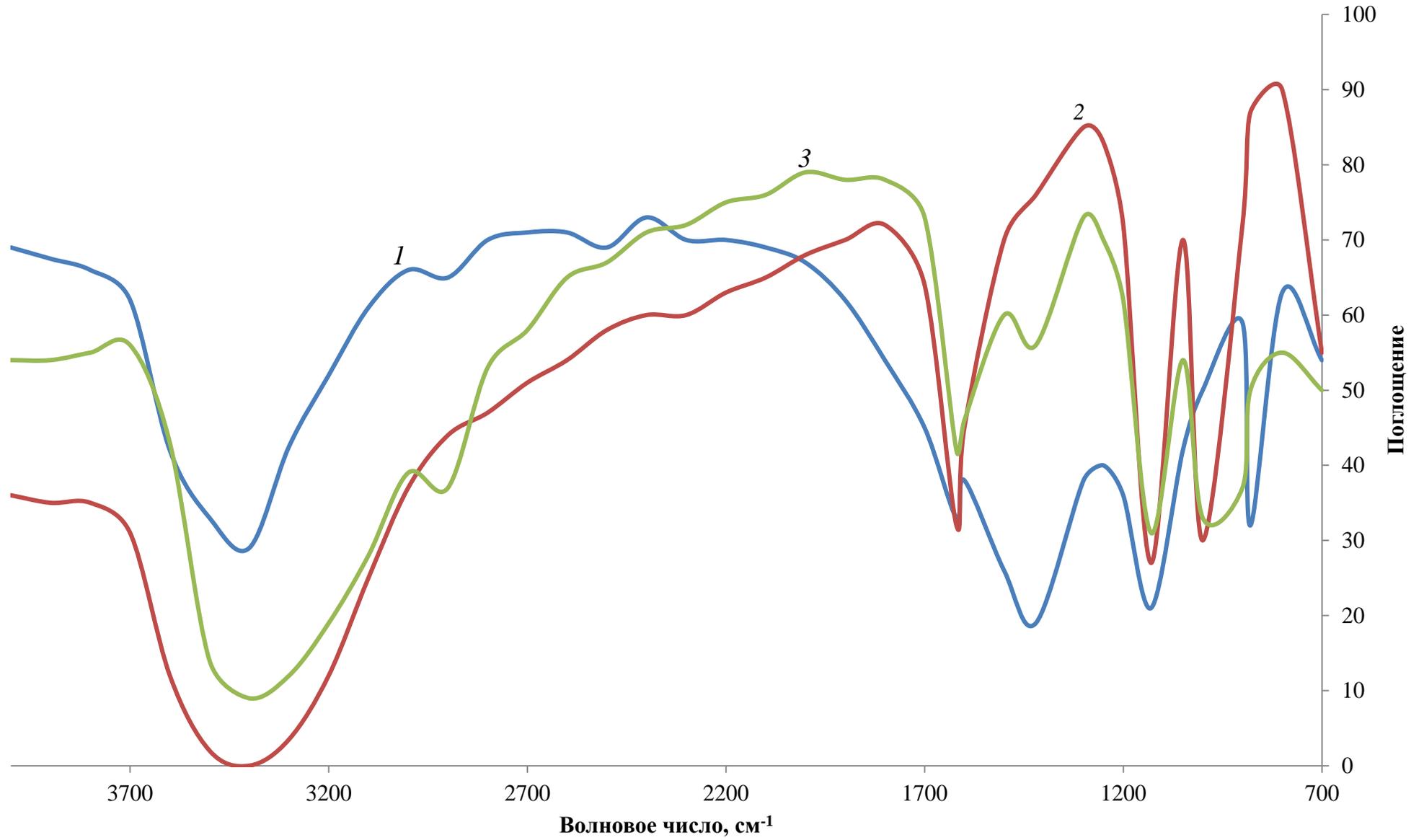


Рис. 3.18 ИК-спектры водной фазы цементного камня (1), исходного ИСЗ (2) и цементного камня в ИСЗ (3)

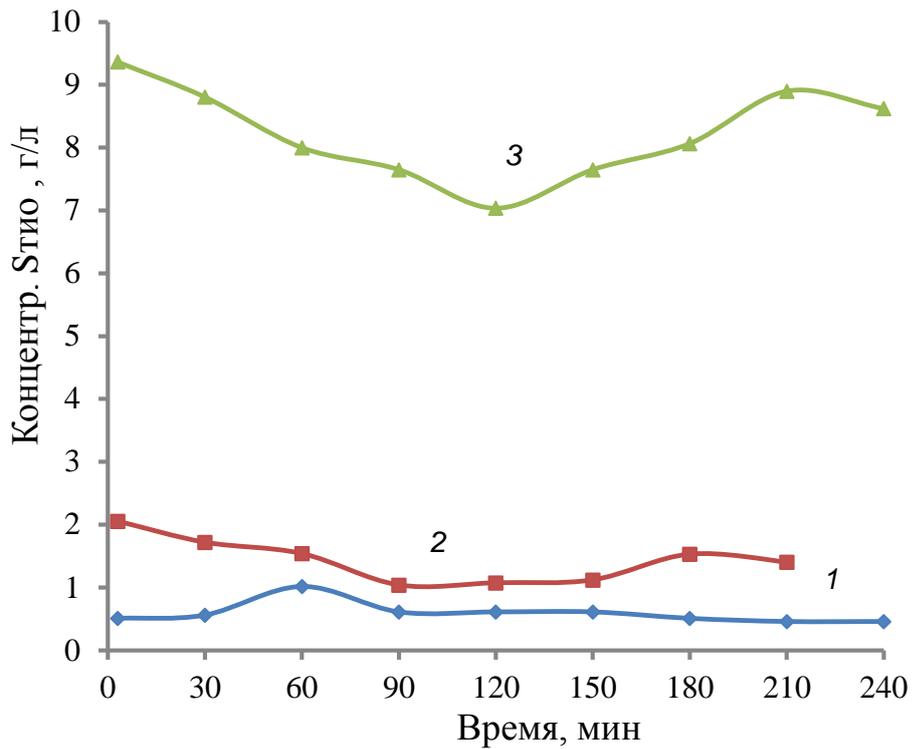


Рис. 3.19 Изменение концентрации тиосульфатной серы при гидратации портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе (содержание цемента в исходной суспензии 150 г/л):
 1 – $C_{S_{общ}} = 3,3$ г/л; 2 – $C_{S_{общ}} = 10$ г/л; 3 – $C_{S_{общ}} = 60$ г/л

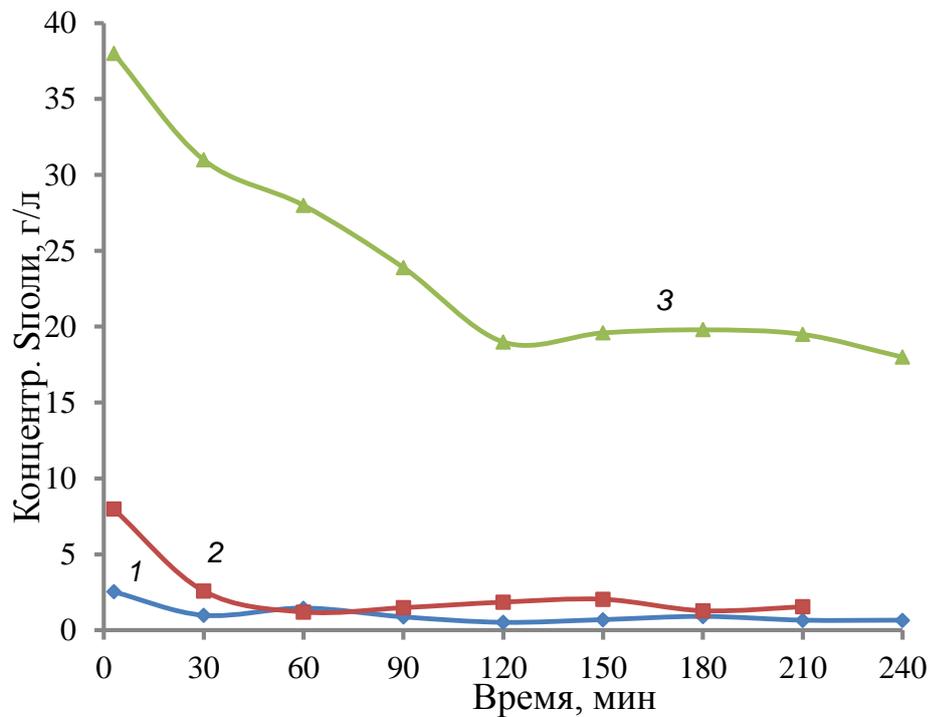


Рис. 3.20 Изменение концентрации полисульфидной серы при гидратации портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе (содержание цемента в исходной суспензии 150 г/л):
 1 – $C_{S_{общ}} = 3,3$ г/л; 2 – $C_{S_{общ}} = 10$ г/л; 3 – $C_{S_{общ}} = 60$ г/л

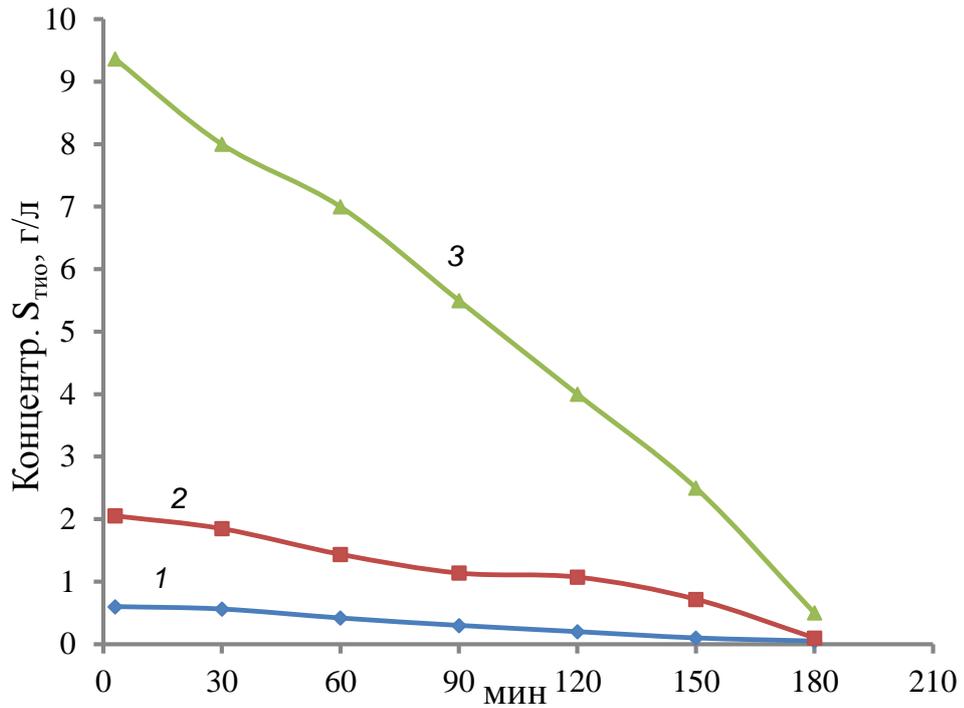


Рис. 3.21 Изменение концентрации тиосульфатной серы при содержании цемента в исходной суспензии 300 г/л:

1 – $C_{\text{общ}} = 3,3$ г/л; 2 – $C_{\text{общ}} = 10$ г/л; 3 – $C_{\text{общ}} = 60$ г/л

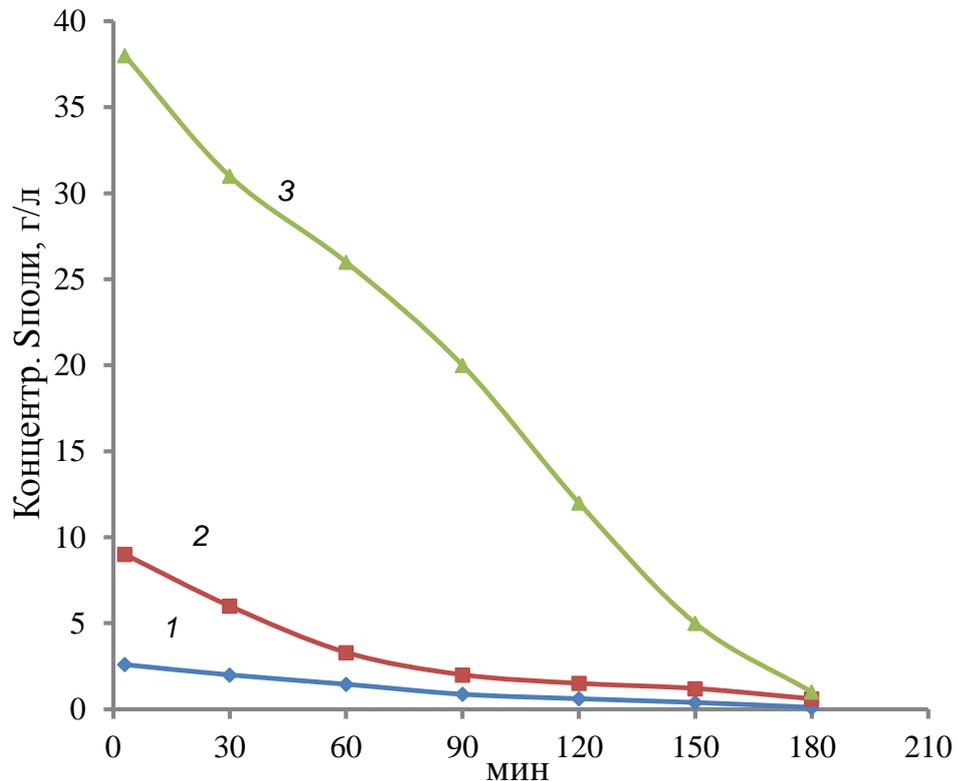
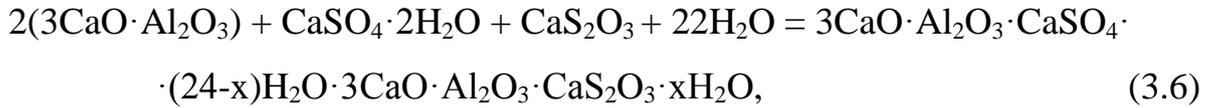


Рис. 3.22 Изменение концентрации полисульфидной серы при содержании цемента в исходной суспензии 300 г/л: 1 – $C_{\text{общ}} = 3,3$ г/л; 2 – $C_{\text{общ}} = 10$ г/л; 3 – $C_{\text{общ}} = 60$ г/л

нацело, и что скорость химической конверсии полисульфида и усвоения тиосульфата контролируется процессами гидратации цемента.

Ускорение гидратации или ее замедление в определенных условиях, а также вяжущие свойства цемента при введении ИСЗ обусловлены изменением физико-химических параметров жидкой среды, вызывающей, в свою очередь, изменение минералогического состава новообразований (рис. 3.23, 3.24). Образование комплексных соединений происходит по схеме:



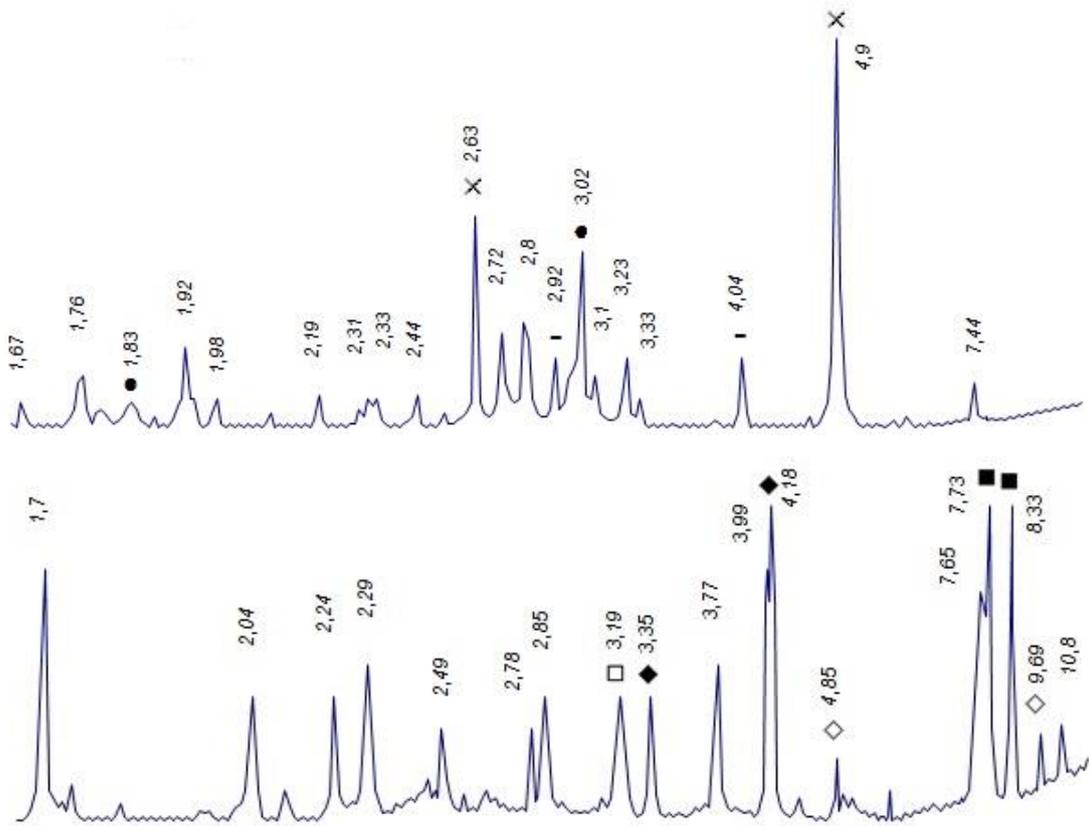
Значительные изменения происходят и в гидросиликатной фазе. Свидетельством этому является идентифицируемые на рентгенограммах тоберморитподобные гидросиликаты, а также более сложные по составу силикаты. Приблизительные схемы взаимодействия клинкерных минералов с ИСЗ показаны на рис. 3.25.

Микрофотографии цементного камня затворенного в ИСЗ представлены на рис. 3.26.

Дополнительно представление об изменении структуры и фазового состава портландцементного камня дают ИК-спектры (рис. 3.27), полученные на Фурье-спектре JFS-66 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Они касаются главным образом области валентных колебаний для кремнекислородного фрагмента. Так, при переходе от исходного цемента к цементу, гидратированному в воде, уровень валентного колебания смещается от 924 см^{-1} до 974 см^{-1} , что свидетельствует об упрочнении связи Si-O за счет исчезновения первоначально изолированных кремнекислородных тетраэдров и их полимеризации в кремнекислородную сетку. Примечательно, что при переходе от спектра 2 к спектру 3 уровень валентного колебания смещается далее до 997 см^{-1} . Росту степени ассоциации тетраэдра в модифицированной смеси способствует, вероятно, значительная аморфизованность гидросиликатных частиц.

Изменения происходят также в области колебаний сульфат-иона. Вместо структурно расширенной полосы валентного колебания Si-O (1115 и 1151 см^{-1}) у исходного цемента появляется широкая размытая полоса у материалов, прогидратированных в воде и в растворе CaS_n . В области деформационных колебаний полосы

также размыты, что является следствием образования комплексных солей, аналогичных гидросульфалюминату кальция, в структуре которых сульфатная группа находится в химически связанном состоянии. Вместе с тем интенсивность размытой полосы валентного колебания при переходе от спектра 2 к спектру 3 заметно растет, что, как было отмечено выше, связано с возможным частичным либо полным (в зависимости от концентрации растворенной серы) замещением в гидросульфалюминате сульфогруппы.



× $\text{Ca}(\text{OH})_2$ • $(0,8-1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ - S° ◆ $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

◊ $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{S}_2\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ◻ $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ■ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Рис. 3.23 Рентгенограммы продуктов гидратации минералов цемента в ИСЗ в возрасте 28 суток: 1 – алит (C_3S); 2 – алюмоферрит (C_4AF) (межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10}м).

Фиксируемые изменения в составе и структуре новообразований, обусловленные присутствием в жидкой фазе CaS_n , ассоциируются с его свойством как слабогидролизующейся соли стабилизировать рН растворителя на более низком уровне в сравнении с обычными водными портландцементными суспензиями. Согласно схеме преобразования в жидкой фазе полисульфида, он служит источником обра-

зования тиосоли, способной вступить в реакцию с $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. При этом инициируемое окислительной деструкцией превращение серы без введения в систему щелочи извне может протекать только с гидролитическим разложением $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В этом процессе ионизация серы, как было отмечено, представлена гидролитической стадией диспропорционирования активированного комплекса. Такая реакция протекает с высокой скоростью. Таким образом, анализ фазового состава указывает на то, что более вероятно превращение CaS_n в структурно связанный тиосульфат с образованием многоводного кристаллогидрата $\text{Ca}_8\text{Al}_8\text{O}_{12}\text{SO}_4\text{S}_2\text{O}_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [193].

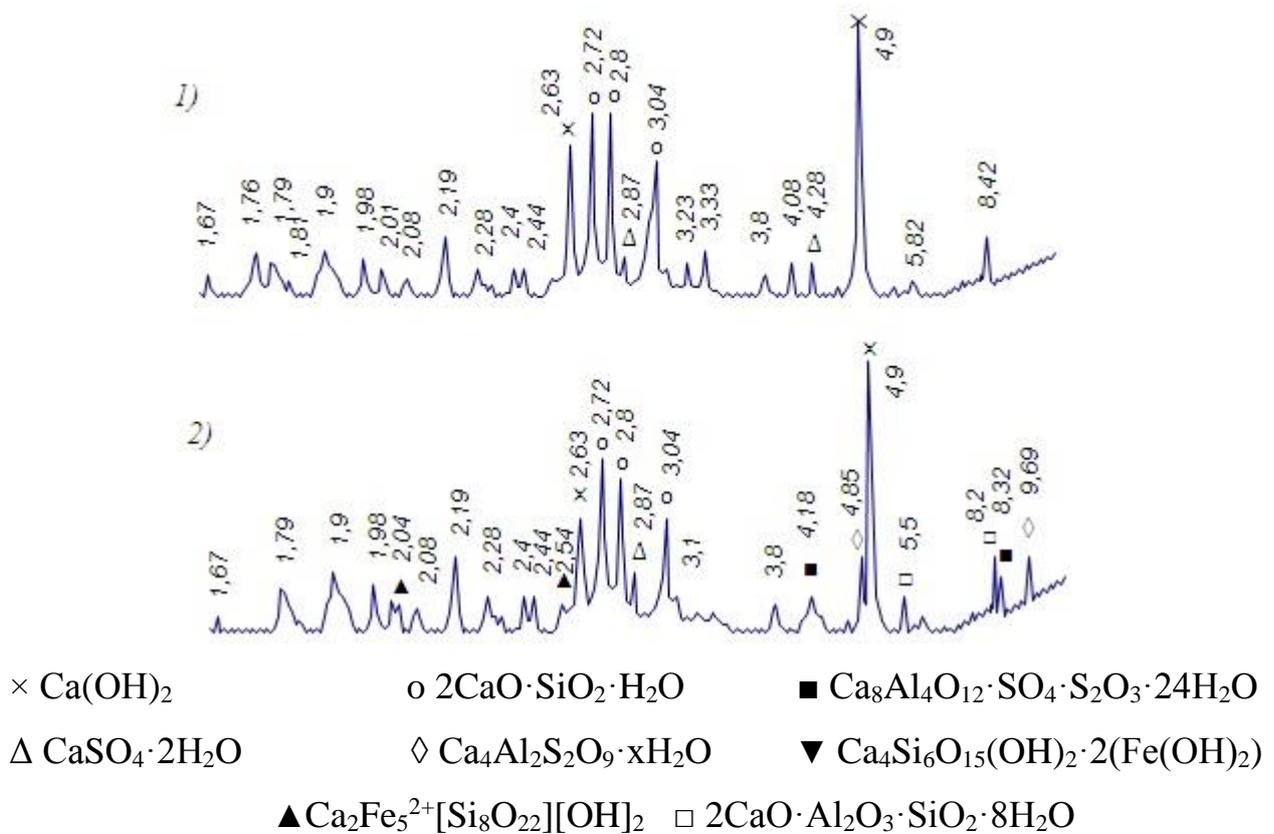


Рис. 3.24 Рентгенограмма продуктов гидратации портландцемента в возрасте 28 суток: 1 – в воде; 2 – в ИСЗ (межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10}м).

Повышение гидратационной активности силикатов обуславливается достижением уровня концентрации насыщения по отношению к кремнезему и частично преобладанием в механизме гидратации топохимического фактора образования зародышей кристаллогидратов, сближает скорости формирования основных структур, в результате чего происходит ускорение набора прочности.

Анализ данных ДТА образцов (рис. 3.28) свидетельствует, что термограммы

контрольного цементного камня и на основе ИСЗ имеют три характерные аномалии, соответствующие разложению фаз: удаление химически связанной воды, дегидратация гипса и этtringита, C-S-H геля (140–150 °C), разложение портландита (480–500 °C) и разложение карбоната кальция (745–760 °C).

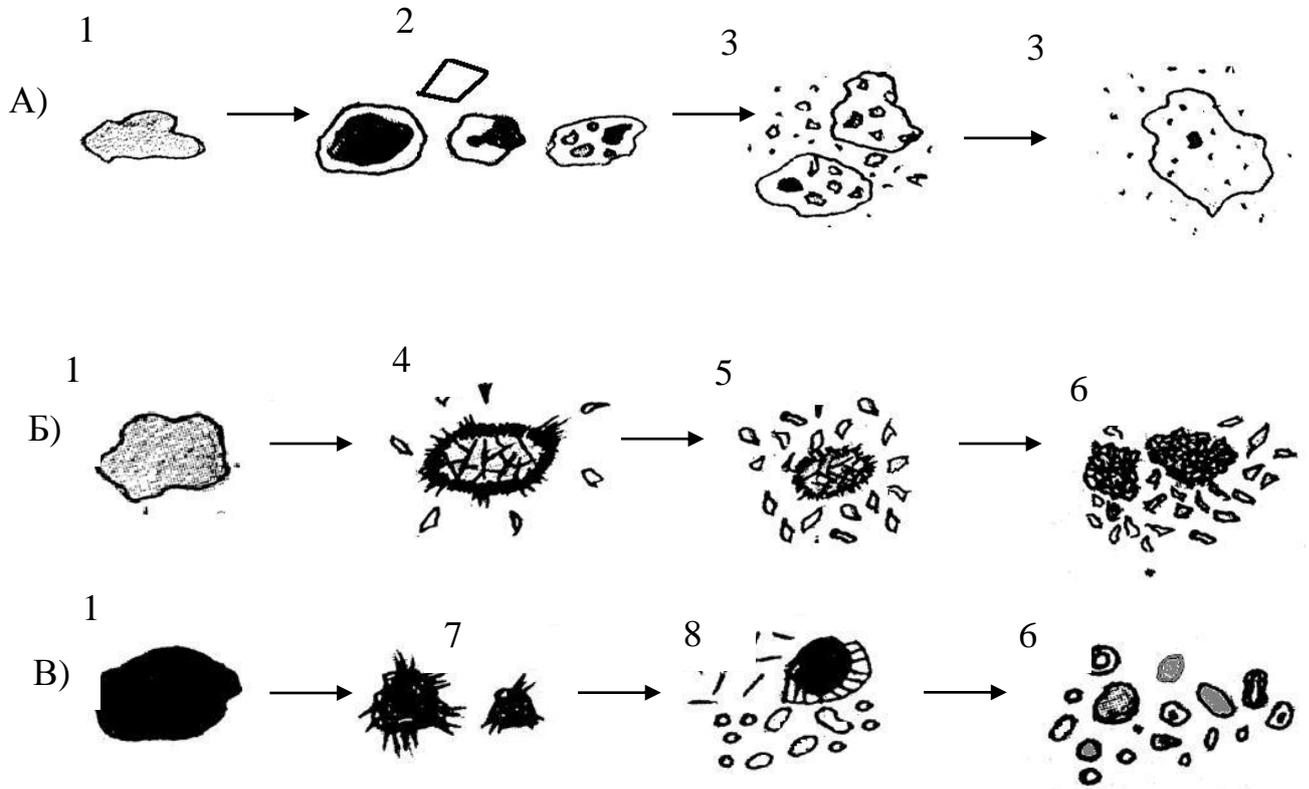


Рис. 3.25 Схемы взаимодействия алита (А), алюмината (Б) и алюмоферрита (В) с известково-серным затворителем:

1 – исходная фаза в среде; 2 – образование пленки гидратов и кристаллов гидроксида кальция; 3 – образование гелеобразных продуктов гидратации; 4 – образование иглообразных кристаллов и начало диспергирования; 5 – отделение новообразований; 6 – конечные продукты гидратации (новообразования); 7) распад фазы и образование иглообразных кристаллов; 8 – распад иглообразных кристаллов и отделение новообразований

При введении ИСЗ происходит смещение значений температуры и удельной энтальпии. Значение удельной энтальпии для первой аномалии для цементного камня на ИСЗ увеличилось на 15,8%; для второй аномалии - на 300%; для третьей аномалии на - 102%. Это объясняется увеличением количества связанной воды и образованием большего количества гидроалюминатов и гидросиликатов кальция.

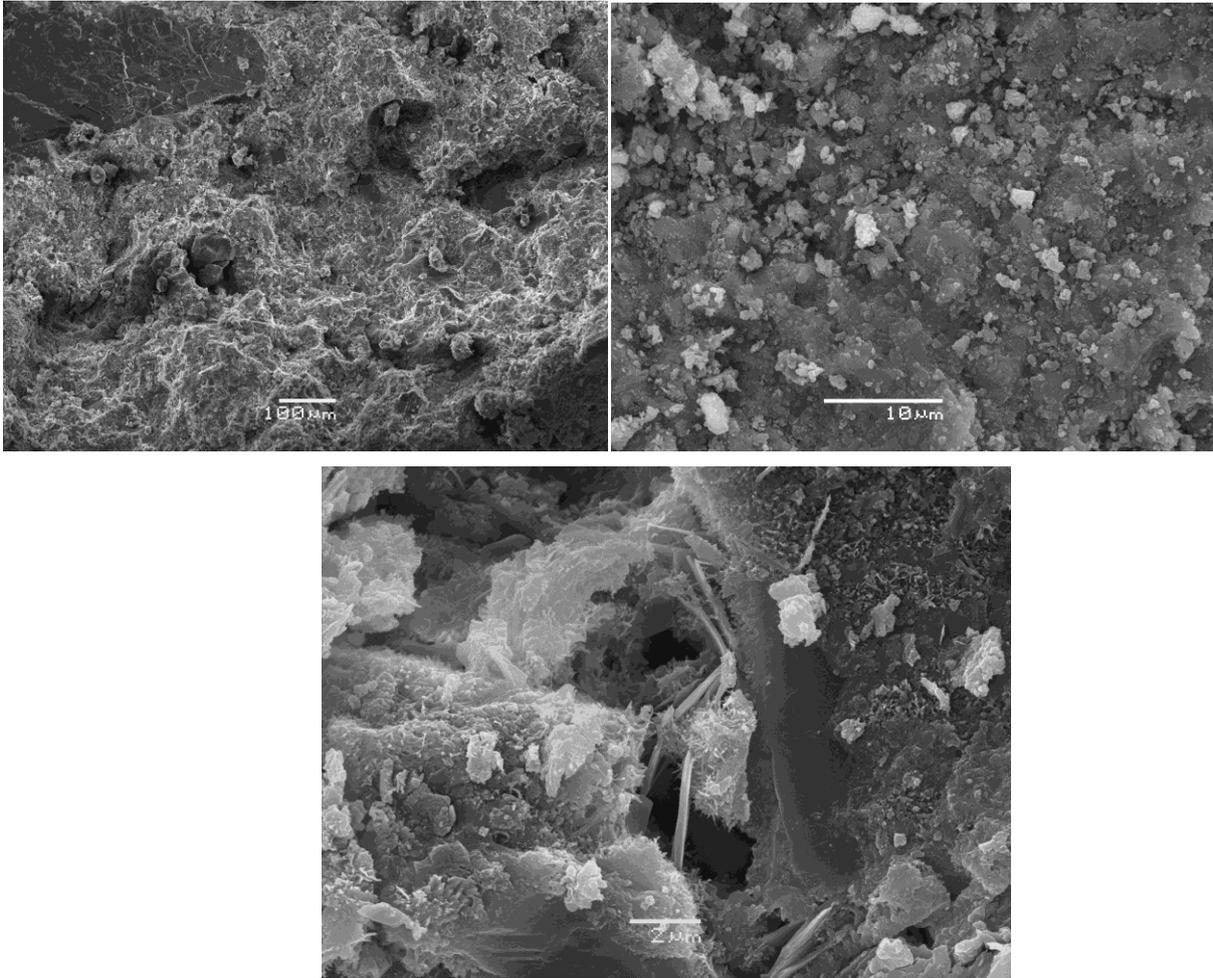


Рис. 3.26 Микрофотографии цементного камня (28 суток), затворенного в ИСЗ

Таким образом, причинами быстрого твердения цементных смесей в ИСЗ является формирование структур цементного камня на базе тиосульфатсодержащих гидроалюминатов и амфолитов, обусловленное появлением в системе тиосульфата кальция.

3.5 Влияние содержания серы в затворителе на реологические свойства и время схватывания бетонной смеси

На реологические свойства вяжущих портландцементных дисперсий в значительной степени влияет водоцементное отношение. Чем выше концентрация вяжущего в бетонной смеси, тем она более пластична и удобоукладываема. Снижение В/Ц, способствующее росту как ранней, так и нормативной прочности, обеспечивается введением ПАВ [194-196]. Присутствие этих соединений при гидратации цементов влияет на развитие процесса и конечную прочность.

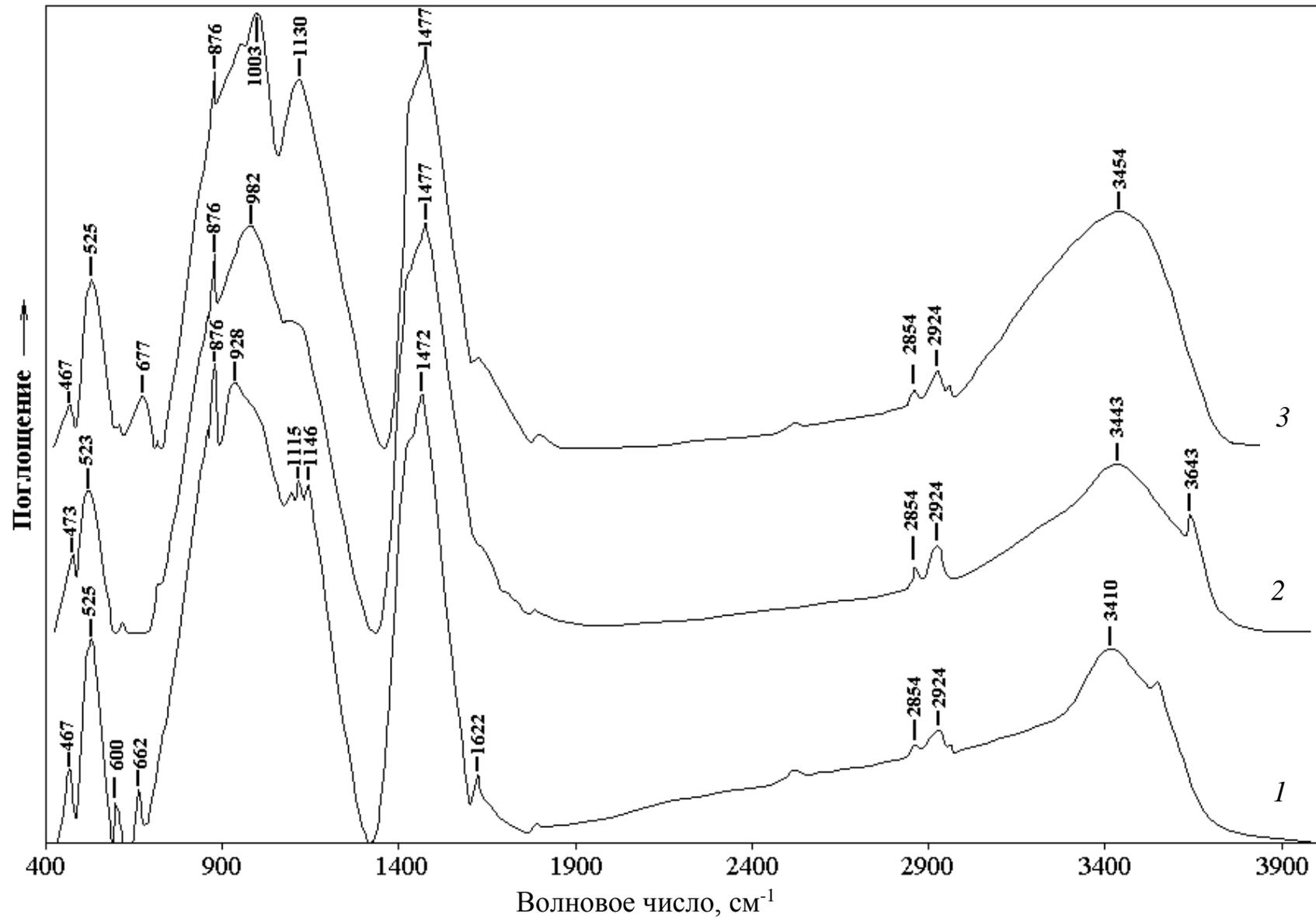


Рис. 3.27 ИК-спектры исходного цемента (1), прогидратированного в воде (2) и в ИСЗ (3)

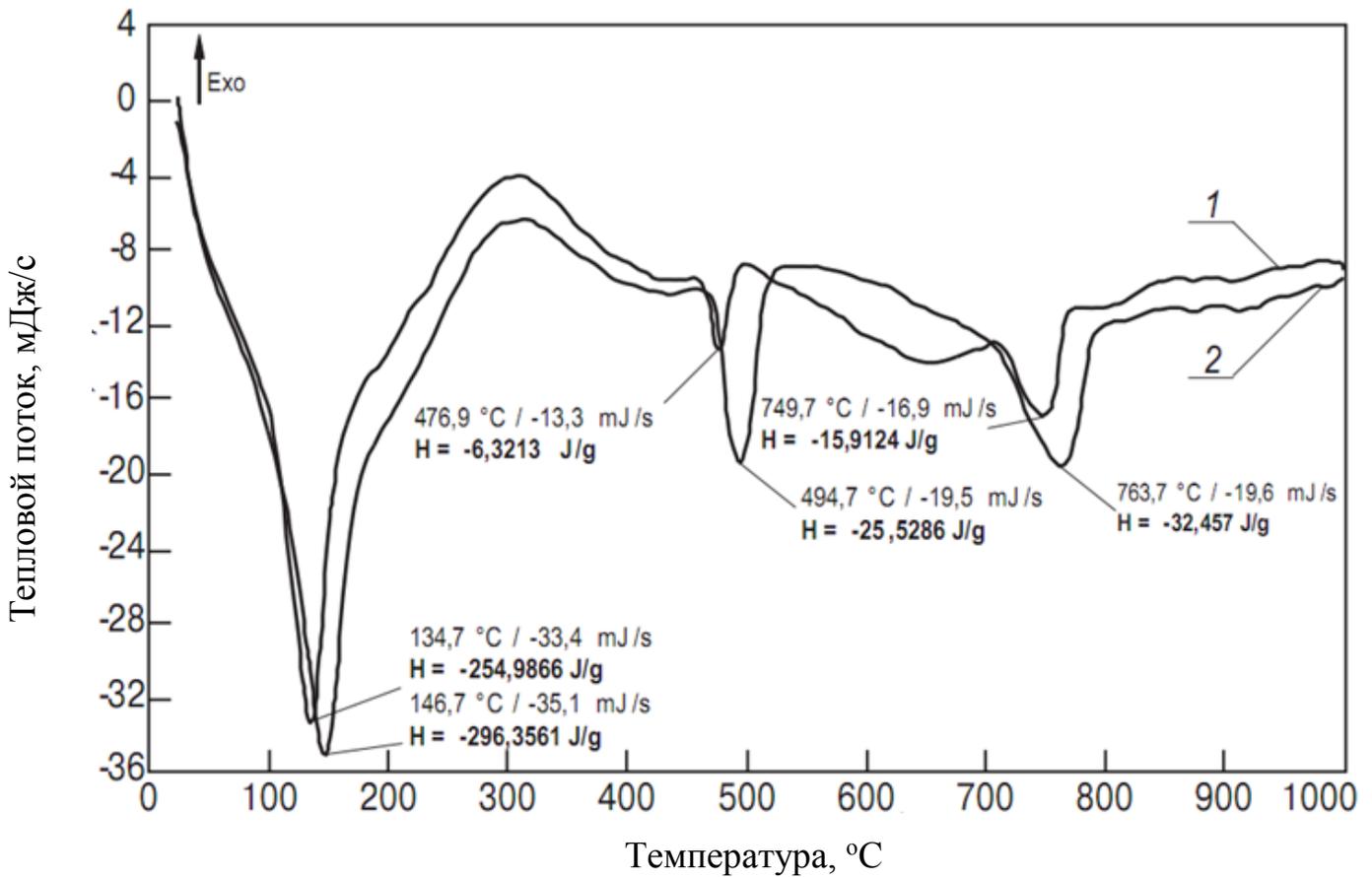


Рис.3.28 ДТА цементного камня контрольного (1) и с ИСЗ (2) в возрасте 28 суток

Влияние ИСЗ на В/Ц отношение и время схватывания цементного раствора (рис. 3.29) характеризуются повышением кривых в зависимости от концентрации серы в затворителе. Опыт проводили на цементно-песчаном растворе (Ц:П=1:3).

С увеличением содержания серы значение В/Ц резко падает, но по мере роста ее содержания становится пологой. В целом при содержании серы на уровне 100 г/л В/Ц отношение уменьшается от 0,325 до 0,26, т.е. уменьшение В/Ц отношения составляет 20%. На бетонных смесях с относительно меньшей объемной долей в смеси цемента и соответственно меньшей объемной долей продуцируемого гидроксида кальция влияние ИСЗ на снижение В/Ц более заметно [197].

Влияние содержания ИСЗ на начало и общее время (от начало до конца) схватывания более сложное. Оно обусловлено, вероятно, соотношением фаз гидроалюминатов, образовавшихся с участием тиосульфата кальция и без него. В обоих случаях время начала схватывания и общее время схватывания при малых добавках

ИСЗ возрастает, а затем по мере роста содержания серы в затворителе снижается. Причем при содержании на уровне 5 г/л происходит снижение общего времени схватывания от 5 ч 31 мин до 1 ч 12 мин. На этом низком уровне общее время схватывания остается неизменным при росте содержания серы в затворителе до 100 г/л. Причины, обуславливающие сокращение времени схватывания идентичны тем, что вызывают быстрый набор прочности в ранние сроки, а именно улучшение усвоения гипса за счет совместного с тиосульфатом кальция взаимодействия с гидратирующимся алюминатом.

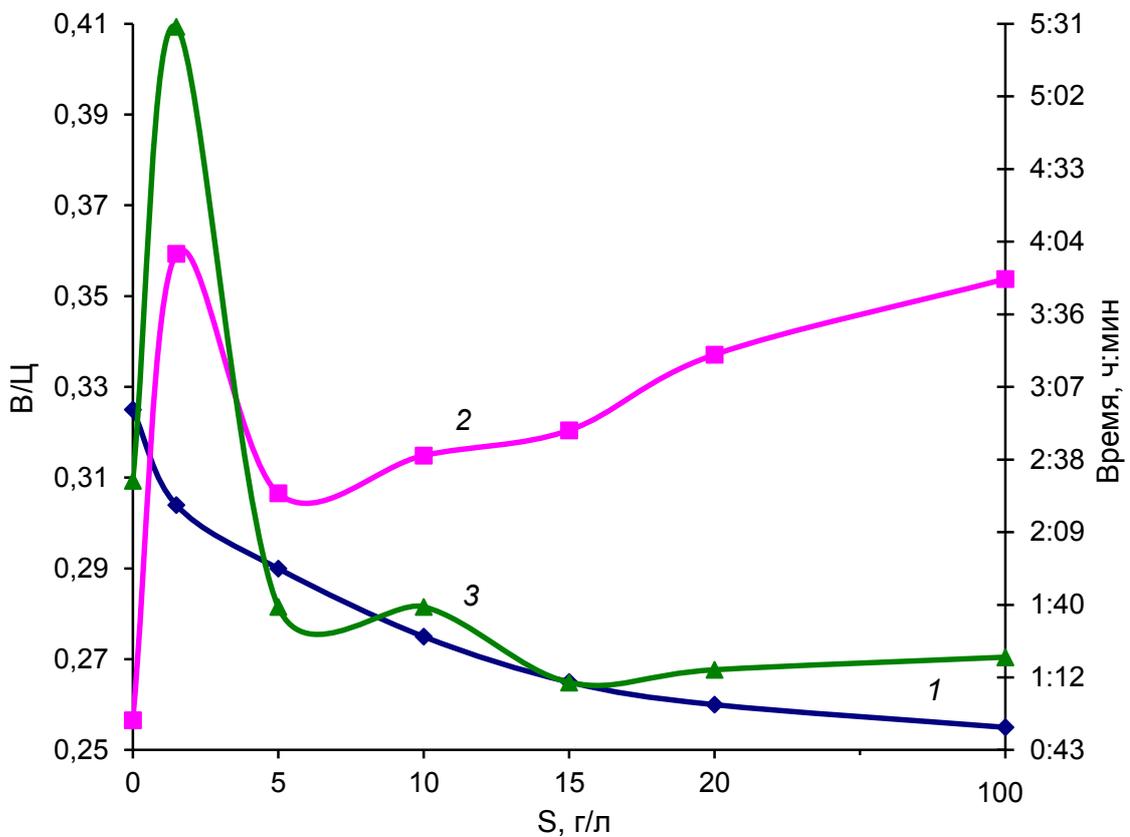


Рис 3.29 Зависимость В/Ц (1), времени начала схватывания (2) и общего времени схватывания (3) цементного теста от содержания серы в затворителе

Выводы по главе 3

1. Высокая эффективность известково-серного затворителя (ИСЗ) при гидратации клинкерных минералов и портландцемента обеспечивается за счет активированных полисернистых образований S_n^{\cdot} , вступающих в реакцию с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидратационном взаимодействии. При избытке в жидкой фазе полисульфида CaS_n гидратация протекает при меньших, чем без этой добавки значениях pH и высоком восстановительном потенциале Eh до полного связывания $Ca(OH)_2$. В свою очередь, продуцируемый конверсией полисульфида тиосульфат, вступает во взаимодействие с алюминатом, образуя модифицированные коррозионностойкие гидроалюминаты.

2. Получение известково-серного затворителя целесообразно осуществлять растворением порошковой серы в нагретой суспензии гидроксида кальция. При активном механическом перемешивании и температуре 90-95°C насыщение раствора происходит через 70-80 мин. При содержании растворенной серы в затворителе более 1 г/л использование части оборотного раствора сокращает время его приготовления до 50-60 мин. При этом уровень содержания растворенной серы в насыщенных растворах, нагретых до 90-95 °C, составляет 160-180 г/л. Целесообразно введение добавки керосина, облегчающего смачивание частиц суспензии и повышающего массу серы, вовлеченной в реакцию.

3. При гидратации клинкерных минералов в известково-серном затворителе значения рабочих pH и Eh жидкой фазы при избытке в ней полисульфида CaS_n близки к таковым у исходного затворителя. При этом концентрация кремнезема в жидкой фазе находится на уровне 150 мг/л по сравнению с 10-15 мг/л при гидратации в воде.

4. При гидратации портландцемента в известково-серном затворителе более высокая степень превращения наблюдается при малых концентрациях серы. С увеличением этой концентрации степень гидратации уменьшается, а при концентрациях серы 60 г/л процесс практически подавляется. С увеличением концентрации высокоминерализованного затворителя с 15 г/л до 100 г/л общее время схватывания

бетонных смесей изменяется незначительно, а время начала схватывания увеличивается от 2 ч 45 мин до 3 ч 46 мин. Общее время схватывания остается неизменным при росте концентрации серы до 200 г/л.

5. Превращение полисульфида CaS_n в тиосульфат CaS_2O_3 в процессе гидратации портландцемента представлено двумя последовательно протекающими актами: деструкцией молекулы, инициируемой фактором среды с образованием гидратного комплекса в виде открытого звена и перераспределения в комплексе электронов между атомами серы и кислорода с образованием окислительной и восстановленной формы серы в соединениях.

6. В продуктах гидратации портландцемента в ИСЗ наряду с гидросульфатоалюминатом кальция фиксируется комплексное соединение, образованное тиосульфатной и сульфатной формами гидроалюмината кальция, как и в случае гидратации мономинеральной фракции алюмоферрита, что может являться причиной сокращения сроков схватывания цементного теста и роста начальной скорости его твердения.

7. Применение высокоминерализованного затворителя приводит к улучшению реологических свойств цементного теста. При концентрации серы на уровне 100 г/л В/Ц отношение уменьшается от 0,325 до 0,26, т.е. на 20%. Применение высокоминерализованного ИСЗ увеличивает скорость и степень гидратации основных цементных минералов на 30-40%. Твердение в известково-серном затворителе обеспечивает высокую скорость набора прочности портландцементных смесей в ранние сроки (65% за первые 3 дня) и высокую конечную прочность на среднемагочных цементах (в 1,5-1,6 раз выше исходной).

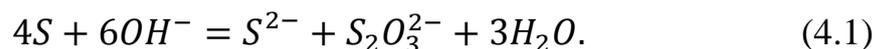
4. ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОГО ЗАТВОРИТЕЛЯ

4.1 Влияние концентрации серы в известково-серном затворителе на прочность бетона

Быстрое твердение портландцемента в нормальных условиях может быть обусловлено повышением растворяющей способности жидкой фазы за счет вовлечения выделяющегося гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в реакцию. Аналогичная кинетическая схема твердения реализуется в процессах гидратации пуццолановых цементов, что обеспечивает повышенную скорость твердения за счет малого насыщения жидкой фазы гидроксидом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, участвующим в реакцию с кислой добавкой, выделения в условиях дефицита растворенного гидроксида низкоосновных водо- и сульфатостойких гидросиликатов, способных образовывать прочные структуры.

В отличие от этого ускоренная гидратация при использовании известково-серного затворителя обеспечивается за счет активированных полисерных образований \dot{S}_n , вступающих в реакцию с гидроксидом кальция с высокой скоростью при обычной температуре. При избытке в жидкой фазе полисульфида CaS_n как слабогидролизующейся соли (рН его водного раствора равен 9,5-10,7) реакция протекает при меньших, чем обычно значениях рН и высоком восстановительном Eh - потенциале до полного связывания в системе гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Совокупность процессов, протекающих при гидратационном твердении портландцемента в ИСЗ, является чередой повторяющихся циклов диспропорционирования серы до полного превращения полисульфида в тиосульфат:



Увеличение степени усвоения гидроксида кальция определяется повышением массы полисульфида CaS_n в затворителе, которая в свою очередь зависит от показателя Ж/Ц. Максимальное снижение гидроксида наблюдается в растворе с концентрацией серы 100 г/л только при отношении Ж/Ц, равном 0,9, а в растворе с концентрацией серы 144 г/л - при более низком отношении, равном 0,8.

Изменяя концентрацию серы в затворителе, можно облегчить эффективное повышение свойств бетонных смесей затворением в ИСЗ не только низкомарочных бетонов, в которых оно легко достигается за счет высокого Ж/Ц, но и среднемарочных, используя допустимую максимально высокую концентрацию полисульфида в затворителе.

В работе в качестве граничного значения концентрации общей растворенной серы принято 220 г/л. Оно определяется тем, что при его превышении ухудшаются свойства бетона.

В экспериментах на образцах бетонной смеси концентрацию серы в затворителе изменяли от минимальной 0,5 г/л до максимальной 220 г/л. При этом оценивали прочность как в ранние сроки твердения, так и в последующие, до конечной 28-суточной.

В экспериментах использовали среднеалюминатный портландцемент М400, крупный заполнитель – известковый щебень, мелкий заполнитель – речной песок (соотношение между крупным и мелким заполнителем 4:1). Препарат ИСЗ получали растворением порошковой серы в нагретой до 90-95 °С суспензии гидроксида кальция. Состав сухой смеси принимали в соотношении по массе $S:Ca(OH)_2 = 2:1$, отвечающем стехиометрии реакции (4.1). Масса серы принималась из расчета 220 г/л в конечном суспендированном препарате. При такой высокой степени пересыщения известково-серного препарата соотношение в нем полисульфида серы ($S_{поли}$) и тиосульфатной формы ($S_{тио}$) приблизительно равно 4. Полисульфидная составляющая представлена смесью тетра- и пентасульфида кальция с преобладанием последнего.

При затворении сухой части бетонной смеси сначала при перемешивании вводили расчетное количество препарата, а затем добавляли воду до нормальной густоты теста, учитывая при этом общее количество затворяющей жидкости и количество в ней собственно воды.

Полученные результаты приведены в таблицах 4.1-4.3. Их анализ показывает, что динамика набора прочности может быть различной в зависимости от концентрации серы в затворителе, а именно: 1) устойчивый ход твердения без невоспол-

няемого сброса прочности, наблюдаемый при малых дозах препарата ИСЗ (концентрация $S_{\text{общ}} = 0,5-2$ г/л); 2) явно неустойчивый ход твердения, наблюдаемый в интервале концентраций серы в затворителе от 2,5 г/л растворенной серы до 150-180 г/л; 3) область высоких концентраций, соответствующих пересыщенному затворителю (215-220 г/л).

Таблица 4.1.

Результаты испытания образцов бетона, затворенных с различным расходом серы, при содержании портландцемента в бетонной смеси 9,4%

Компоненты смеси	Содержание компонентом мас. %, в составах				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Песок	25,4	25,7	25,6	25,4	25,6
Щебень	55,3	55,91	55,69	55,35	55,69
$S_{\text{общ.}}$, г/л	0	0,5	1,0	1,5	2,5
СаО	0	0,04	0,09	0,11	0,13
Вода	9,91	8,92	8,8	8,7	8,5
Показатели					
В/Ц	1,07	0,94	0,96	0,96	0,95
$R_{\text{сж}}$ 3-сут, МПа (%)*	4,2 (42)	7,5 (66)	7,4 (63)	7,5 (65)	6,4 (58)
$R_{\text{сж}}$ 7-сут, МПа (%)	6,3 (63)	9,5 (83)	9,4 (80)	9,5 (82)	8,7 (79)
$R_{\text{сж}}$ 14-сут, МПа (%)	8,9 (89)	10,5 (92)	10,6 (90)	10,9 (94)	9,8 (89)
$R_{\text{сж}}$ 28-сут, МПа (%)	10,0 (100)	11,4 (100)	11,8 (100)	11,6 (100)	11,1 (100)

* - приведенное значение прочности (в %) от ее уровня в возрасте 28 суток.

В области малых концентраций серы наблюдается не только ускорение набора ранней прочности, но и заметно увеличение ее конечного значения в сравнении с контрольными образцами (на воде).

Эффективность малых добавок зависит от содержания портландцемента в бетоне. Наиболее эффективны добавки на низкомарочных составах. Максимальный прирост конечной прочности получен на составах, содержащих 9,4% цемента, он равен 18%. В отличие, например, от хлористого кальция, увеличивающего преимущественно раннюю прочность, малые дозы ИСЗ заметно увеличивают и ее конечную величину.

Результаты испытания образцов бетона, затворенных с различным расходом серы, при содержании портландцемента в бетонной смеси 12%

Компоненты смеси	Содержание компонентов, мас. %, в составах				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Песок	24,33	24,45	24,1	24,4	24,3
Щебень	53,99	54,25	54,4	54,6	54,5
$S_{\text{общ.}}$, г/л	0	0,5	1,0	1,5	2,5
СаО	0	0,045	0,08	0,1	0,15
Вода	9,72	9,07	9,02	9,0	8,35
Показатели					
В/Ц	0,81	0,80	0,79	0,75	0,72
$R_{\text{сж}}$ 3-сут, МПа (%)	9,8 (58)	11,1 (59)	12,3 (64)	11,9 (63)	12,0 (59)
$R_{\text{сж}}$ 7-сут, МПа (%)	11,6 (68)	15,2 (81)	15,9 (83)	15,4 (81)	16,0 (80)
$R_{\text{сж}}$ 14-сут, МПа (%)	13,2 (90)	17,2 (92)	17,5 (91)	16,9 (89)	17,1 (85)
$R_{\text{сж}}$ 28-сут, МПа (%)	17,0 (100)	18,7 (100)	19,2 (100)	19,0 (100)	20,3 (100)

Приведенные в табл. 4.4 - 4.6 данные, соответствующие широкой области концентраций серы (от 2,5 до 180 г/л), показывают быстрый рост прочности образцов бетона в ранние сроки и пониженный набор в последующем, существенно ухудшающий конечный показатель $R_{\text{сж}}$. К тому же на высокомарочных составах бетона наблюдается невосполняемый сброс прочности после 7 суток твердения.

И, наконец, третий режим гидратационного твердения образцов бетона характеризуется устойчивостью хода процесса, высокой ранней прочностью и ее конечным 28-суточным показателем, обусловленным ростом концентрации в пересыщенном затворителе (вплоть до 220 г/л) общей растворенной серы.

Твердение бетонной смеси, содержащей $\approx 16\%$ портландцемента, является устойчивым, без промежуточного сброса прочности при максимальном содержании серы в затворителе на уровне 220 г/л. По мере снижения в смеси содержания цемента растет и коэффициент упрочнения 28-суточных образцов. Так, при содер-

жании цемента в смеси на уровне 12% увеличение показателя $R_{сж}$ после 28 суточного твердения составило 12%, а при содержании цемента 9% оно составило 93%, т.е. прочность почти в 2 раза выше, чем у контрольных образцов [198, 199].

Таблица 4.3.

Результаты испытания образцов бетона, затворенных с различным расходом серы, при содержании портландцемента в бетонной смеси 15,78%

Компоненты смеси	Содержание компонентов, мас. %, в составах				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Песок	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5
Щебень	52,22	52,2	52,17	52,3	52,2
$S_{общ.}$, Г/Л	0	0,5	1,0	1,5	2,5
СаО	0	0,036	0,038	0,04	0,045
Вода	8,47	8,26	8,20	8,18	8,29
Показатели					
В/Ц	0,54	0,53	0,5	0,5	0,53
$R_{сж}$ 3-сут, МПа (%)	16,4 (50)	16,7 (52)	21,9 (61)	22,4 (68)	14,4 (44)
$R_{сж}$ 7-сут, МПа (%)	25,3 (82)	26,5 (83)	29,4 (84)	30,4 (89)	24,5 (74,7)
$R_{сж}$ 14-сут, МПа (%)	26,9 (87)	29,1 (91)	32,2 (92)	28,0 (85)	27,6 (84)
$R_{сж}$ 28-сут, МПа (%)	30,7(100)	32,0 (100)	35,0 (100)	33,0 (100)	30,5 (100)

На рис. 4.1-4.8 приведены зависимости прочности цементного камня от концентрации серы в затворителе, на рис 4.9 приведены рентгенограммы цементного камня в бетонных смесях.

Неоднозначный характер влияния концентрации растворенной серы в затворителе, а с учетом и разной концентрации в смеси портландцемента на прочность бетона, обусловлен свойством полисульфида CaS_n и тиосульфата CaS_2O_3 содействовать снижению в жидкой фазе концентрации вяжущего, ее рН и продуцировать в системе катион-модификатора Fe(II) восстановлением ферритов. При этом снижение рН и концентрации $Ca(OH)_2$ происходит до уровня условно ниже предельнодопустимых значений, при которых ингибируется образование традиционных

гидратов, а концентрация потенциалообразующего S_n^{2-} -иона и Eh достигает для восстановления Fe(III) до Fe(II), инициирующего синтез полисиликатов.

Таблица 4.4.

Результаты испытания образцов бетона, затворенных с различным расходом серы, при содержании портландцемента в бетонной смеси 9,4%

Компоненты смеси	Содержание компонентом, мас. %, в составах					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Песок	25,7	25,6	25,6	25,44	25,3	25,4
Щебень	55,91	55,69	55,69	55,35	55,32	55,34
$S_{\text{общ.}}$, Г/Л	3,2	5,5	12,0	28,0	65,0	220,0
CaO	0,15	0,18	0,22	0,38	0,98	1,84
Вода	8,82	8,76	8,76	8,76	7,34	8,3
Показатели						
В/Ц	0,94	0,96	0,96	0,96	0,95	0,96
$R_{\text{сж}}$ 3-сут, МПа (%)	4,3 (51)	4,2 (44)	2,9 (35)	3,3 (35)	8,3 (56)	9,3 (52)
$R_{\text{сж}}$ 7-сут, МПа (%)	5,0 (59)	6,6 (69)	4,1 (49)	4,2 (45)	10,2 (69)	11,8 (72)
$R_{\text{сж}}$ 14-сут, МПа (%)	6,7 (79)	8,1 (85)	5,7 (68)	6,7 (71)	18,5 (126)	18,2 (94)
$R_{\text{сж}}$ 28-сут, МПа (%)	8,5 (100)	9,5 (100)	8,3 (100)	9,4 (100)	14,7 (100)	19,3(100)

На потенциометрических кривых зависимости pH и Eh от концентрации растворенной серы, в затворителе записанных при постоянной концентрации вяжущего в смеси (рис. 3.12 и 3.13). Такому состоянию системы, при котором достигается предельнодопустимое снижение pH ($\leq 12,0$) и максимальное значение Eh на протяжении всего периода активной гидратации, соответствуют кривые 5 и 6. Они получены для смеси с максимальной концентрацией в затворителе серы и высоким соотношением В/Т.

Таким образом реализация такого варианта гидратации с максимальным снижением гидроксида $Ca(OH)_2$ и стабилизацией восстановительного потенциала практически на уровне потенциала самого ИСЗ в течении всего периода активной гидратации будет тем успешнее, чем выше концентрация растворенной серы в ИСЗ и ниже содержание в бетонной смеси портландцемента.

В реальном процессе твердения бетонной смеси совмещение во времени максимального снижения гидроксида и рабочего Eh достигается на низкомарочных составах (В/Ц=0,8-0,9) с использованием концентрированного по сере затворителя.

Таблица 4.5.

Результаты испытания образцов бетона, затворенных с различным расходом серы, при содержании портландцемента в бетонной смеси 12%

Компоненты смеси	Содержание компонентов, мас. %, в составах					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Песок	24,45	24,5	24,4	24,4	23,9	23,3
Щебень	54,25	54,1	54,14	53,9	53,0	52,7
S _{общ.} , Г/Л	3,0	9,5	16,0	30,0	60,0	220,0
СаО	0,15	0,18	0,36	0,71	1,08	2,04
Вода	9,09	8,96	8,35	7,68	8,1	8,6
Показатели						
В/Ц	0,76	0,78	0,79	0,8	0,84	0,8
R _{сж} 3-сут, МПа (%)	6,8 (33)	7,5 (48)	57 (38)	157 (78)	162 (97)	14,4 (76)
R _{сж} 7-сут, МПа (%)	12,2 (60)	7,5 (48)	73 (49)	115 (57)	213 (127)	16,1 (85)
R _{сж} 14-сут, МПа (%)	13,7 (67)	13,6 (88)	106 (71)	185 (92)	129 (77)	17,1 (90)
R _{сж} 28-сут, МПа (%)	20,3 (100)	15,5 (100)	150 (100)	201 (100)	167 (100)	19,0(100)

Таблица 4.6.

Результаты испытания образцов бетона, затворенных с различным расходом серы, при содержании портландцемента в бетонной смеси 15,78%

Компоненты смеси	Содержание компонентов, мас., % в составах					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Песок	23,5	23,5	23,4	23,39	22,55	22,0
Щебень	52,2	52,17	52,0	51,9	49,7	48,4
S _{общ.} , Г/Л	3,5	7,2	14,0	20,0	40,0	220,0
СаО	0,09	0,18	0,36	0,69	1,24	2,52
Вода	8,28	8,33	7,89	10,1	9,3	9,6
Показатели						
В/Ц	0,76	0,78	0,79	0,8	0,84	0,8
R _{сж} 3-сут, МПа (%)	16,9 (76)	12,7 (46)	11,5 (63)	9,7 (98)	18,0 (86)	19,8 (66)
R _{сж} 7-сут, МПа (%)	21,0 (94)	19,6 (70)	19,1(105)	11,9(120)	30,0(143)	24,9 (83)
R _{сж} 14-сут, МПа (%)	23,1(104)	23,5 (84)	18,8(103)	10,2(103)	22,0(105)	27,3 (91)
R _{сж} 28-сут, МПа (%)	22,2(100)	27,8(100)	18,2(100)	9,9 (100)	21,0(100)	30,0(100)

В случае со среднемарочными бетонами ($B/C < 0,6$) соотношение массы полисульфида к массе цемента много меньше. Обеспечение высокого E_h становится не достижимым в силу снижения в жидкой фазе S_n^{2-} -иона, о чем свидетельствуют кривые 1-3 на рис. 3.20. В этом процессе, характеризующимся дефицитом полисульфида CaS_n и вследствие опережающего развития гидrolитической стадии конверсии гидратация протекает в режиме дефицита гидроксида и с недообразованием ферритов. Твердение такой бетонной смеси происходит с осложнением синтеза как традиционных гидратов, так и модифицированных со снижением конечной 28-суточной прочности.

В случае с малыми концентрациями растворенной серы (0,5-2,0 г/л), слабо влияющий на потенциометрию системы, ускорение твердения обусловлено, вероятно лучшей усваиваемостью сульфата кальция совместным действием с тиосульфатом и образованием модифицированных форм гидроалюминатов типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaS_2O_3 \cdot xH_2O \cdot 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot (24-x)H_2O$ подверженных легкому гидролизу.

Как новое техническое средство повышения эффективности использования ИСЗ на средне- и высокомарочных бетонных смесях в работе предложено введение извне закисного железа, пополняющего дефицит $Fe(II)$.

Гидратация цемента с восстановлением $Fe(III)$ до $Fe(II)$ полно может реализоваться в низкоконцентрированных портландцементных системах с большим содержанием S_n^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ -ионов.

В системах с пониженной концентрацией таких ионов, обусловленной малым отношением $Ж/Ц$, тенденция к восстановлению $Fe(III)$ до $Fe(II)$ просматривается только при максимально возможной концентрации серы и благодаря образованию в жидкой фазе комплексных соединений $Fe(II)$ с тиосульфат-ионом, в частности $[FeS_2O_3]^+$ и $[Fe(OH)_2 \cdot FeS_2O_3]^{2+}$.

Конечная прочность образцов бетона, содержащих ИСЗ, почти в 2 раза превышает нормативную у контрольных образцов М100 и М170. При этом 3-х суточный показатель $R_{сж}$ модифицированных образцов близок к 28-суточной прочности контрольных.

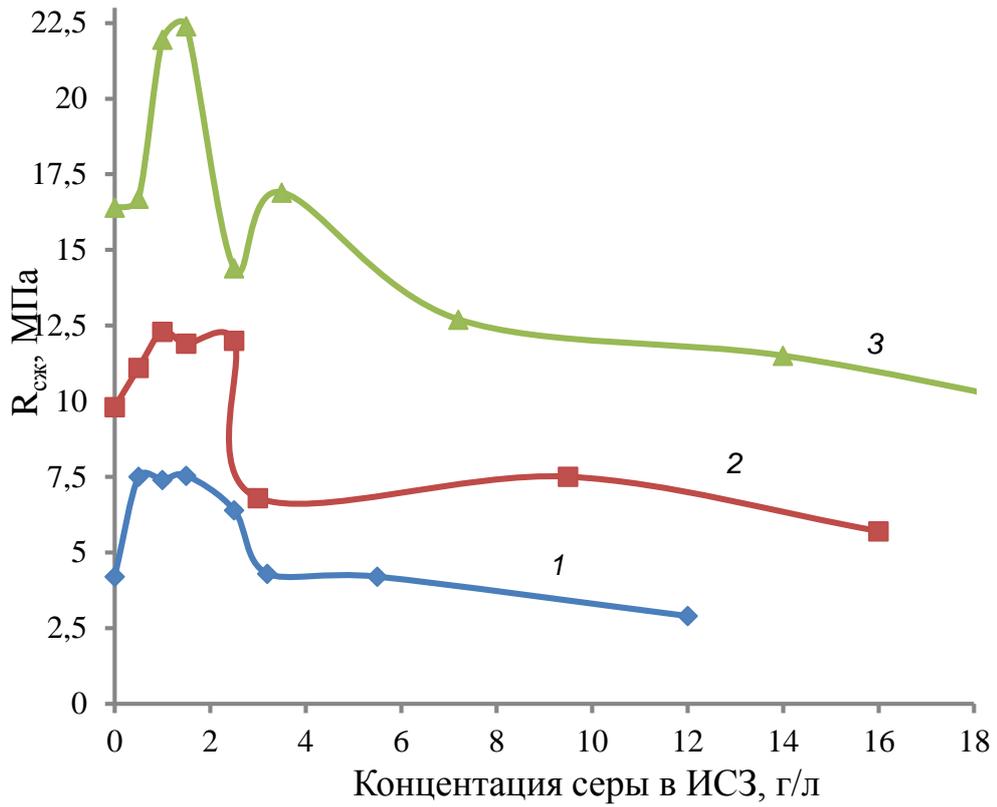


Рис. 4.1 Зависимость прочности при сжатии 3-х суточных образцов от концентрации серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %

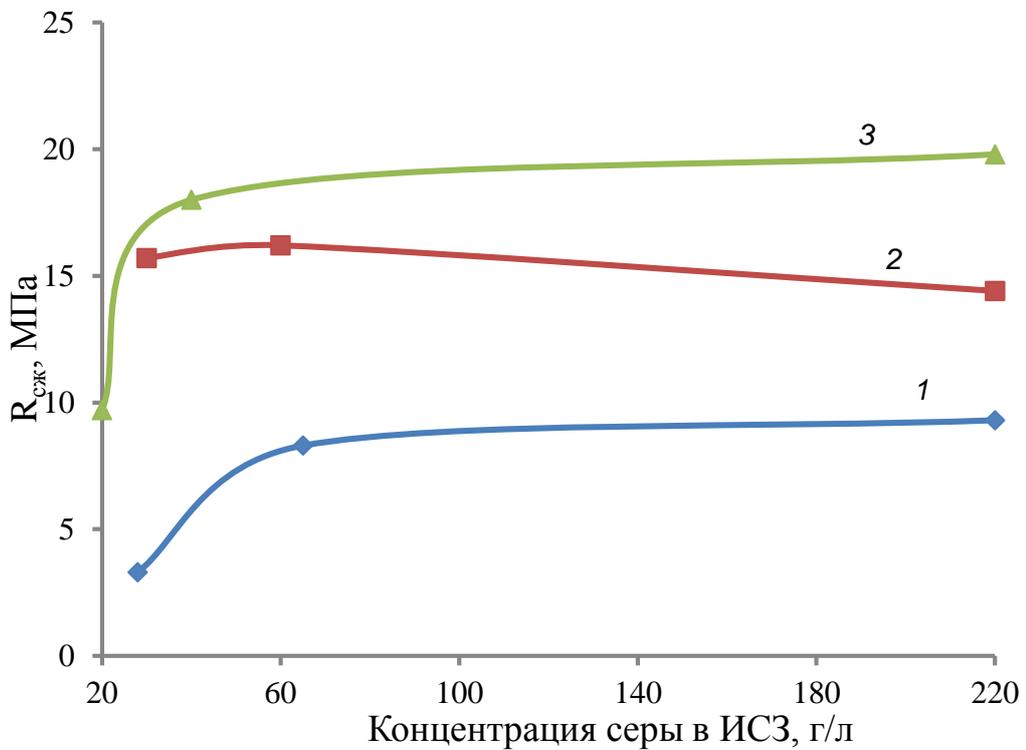


Рис. 4.2 Зависимость прочности при сжатии 3-х суточных образцов от высоких концентрации серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %.

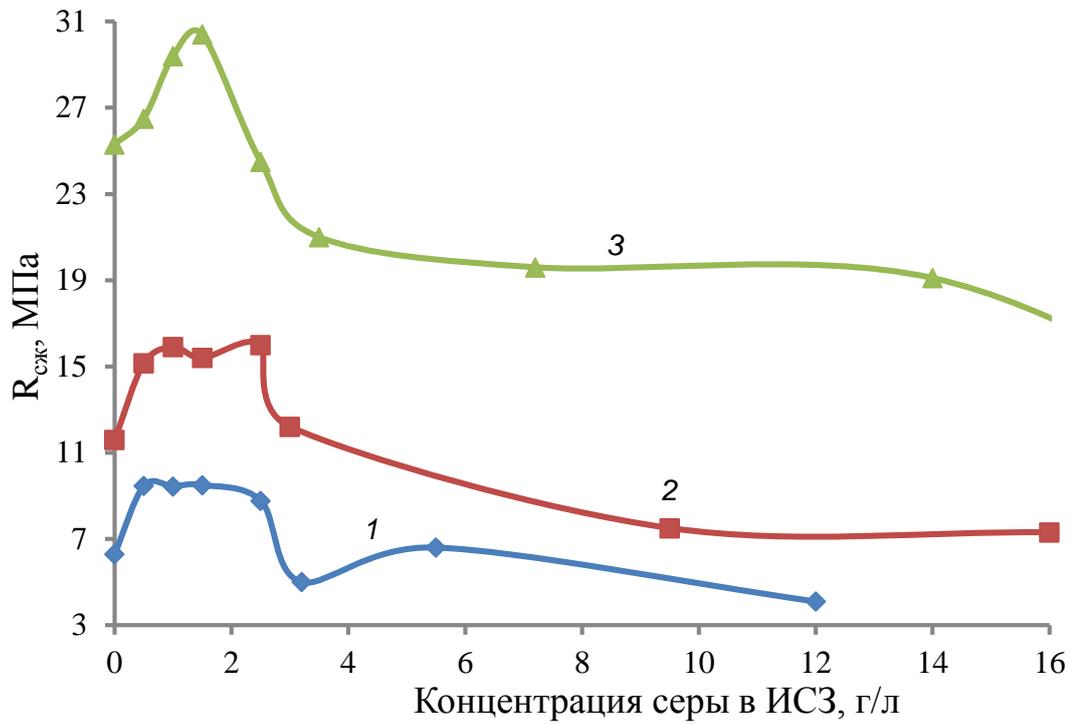


Рис. 4.3 Зависимость прочности при сжатии 7-х суточных образцов от концентрации серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %

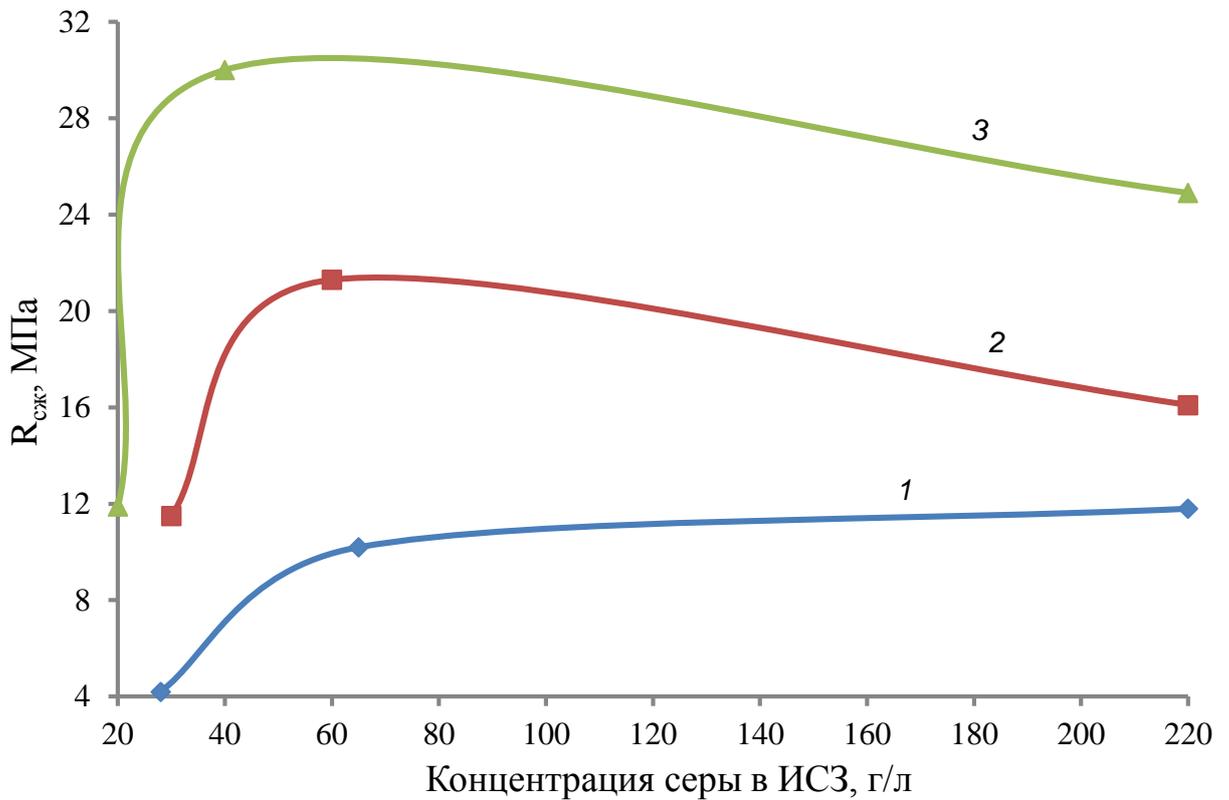


Рис. 4.4 Зависимость прочности при сжатии 7-х суточных образцов от высоких концентрации серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %.

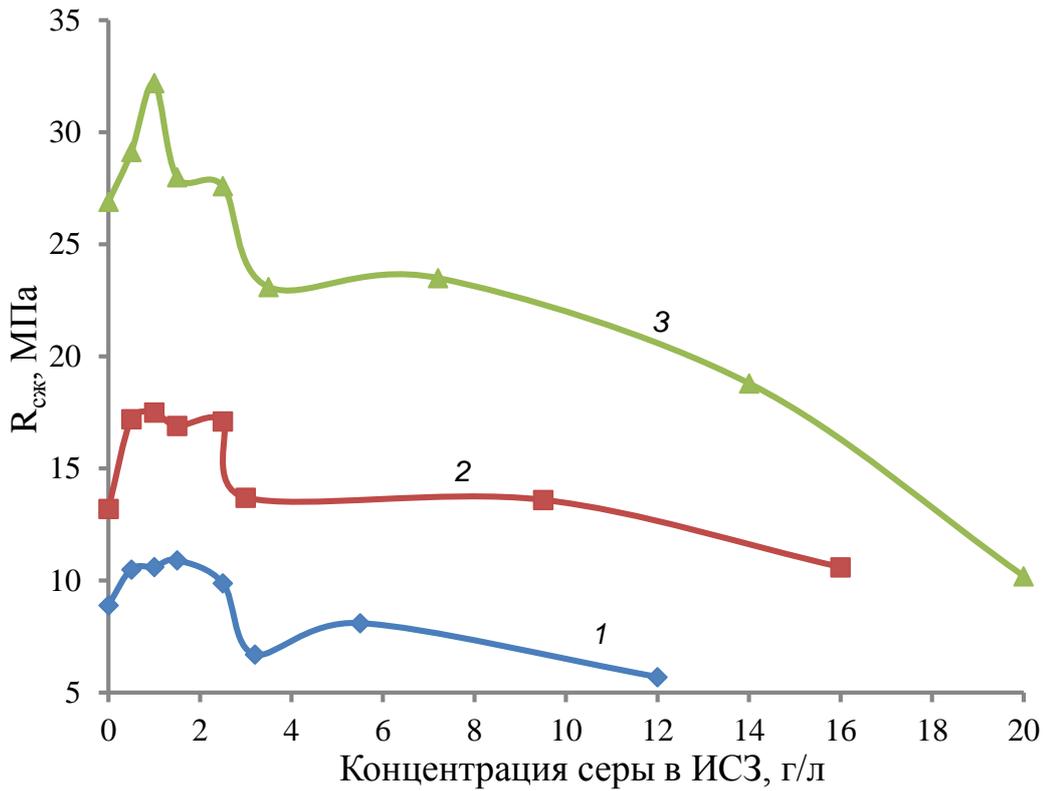


Рис. 4.5 Зависимость прочности при сжатии 14-х суточных образцов от концентрации серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %

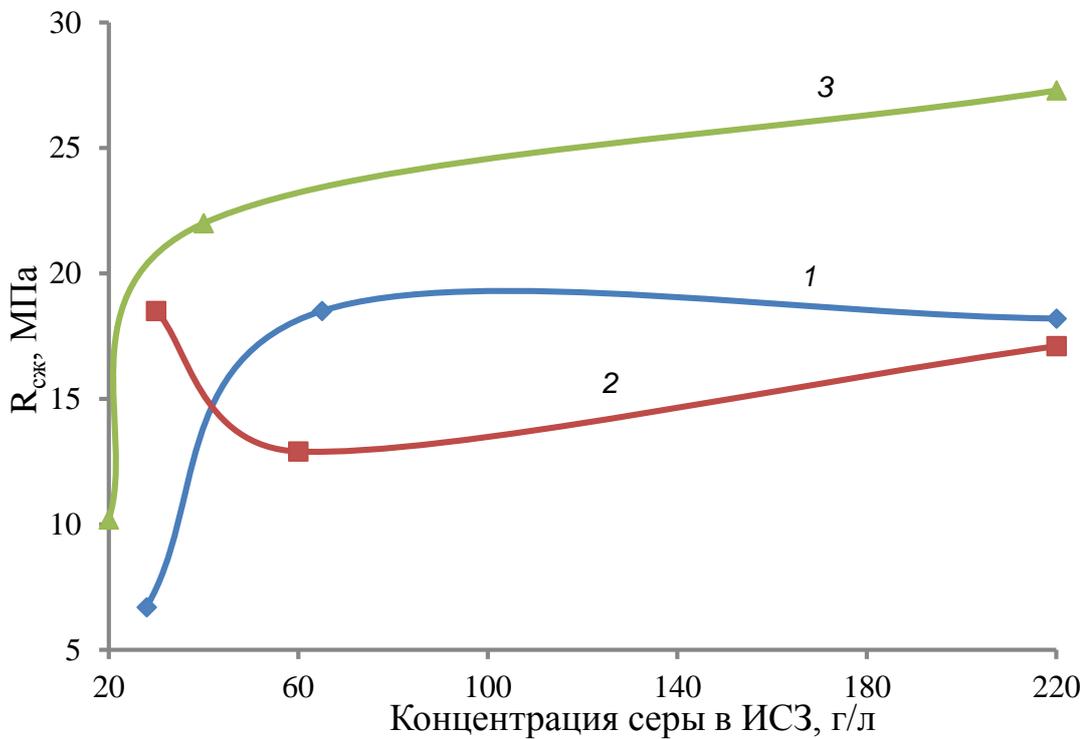


Рис. 4.6 Зависимость прочности при сжатии 14-х суточных образцов от высоких концентраций серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %.

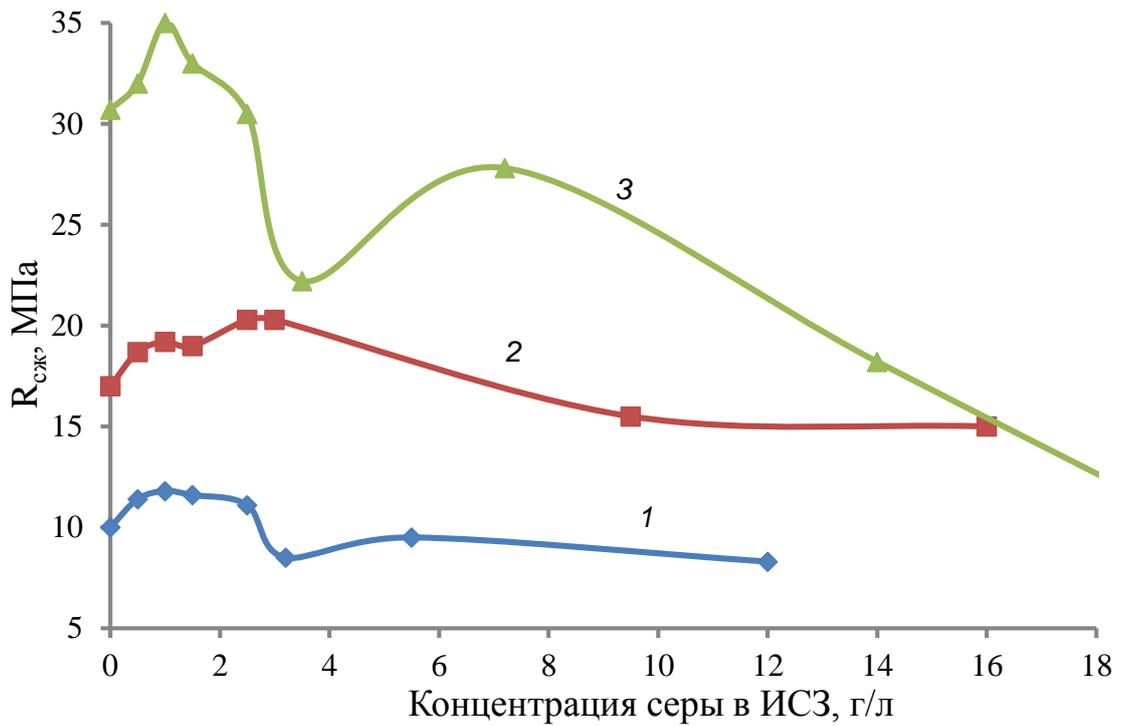


Рис. 4.7 Зависимость прочности при сжатии 28-х суточных образцов от концентрации серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %

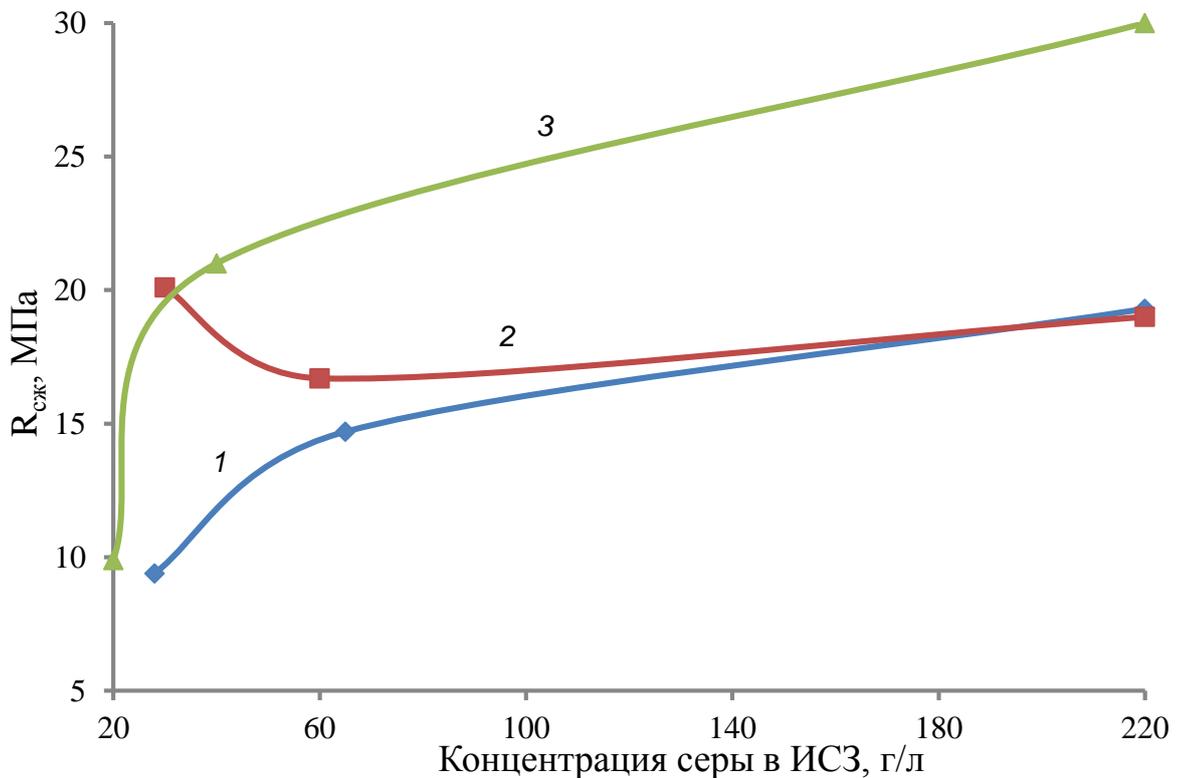


Рис. 4.8 Зависимость прочности при сжатии 28-х суточных образцов от высоких концентраций серы в ИСЗ при содержании цемента в бетонной смеси:
1 – 9,4 %; 2 – 12 %; 3 – 15,78 %.

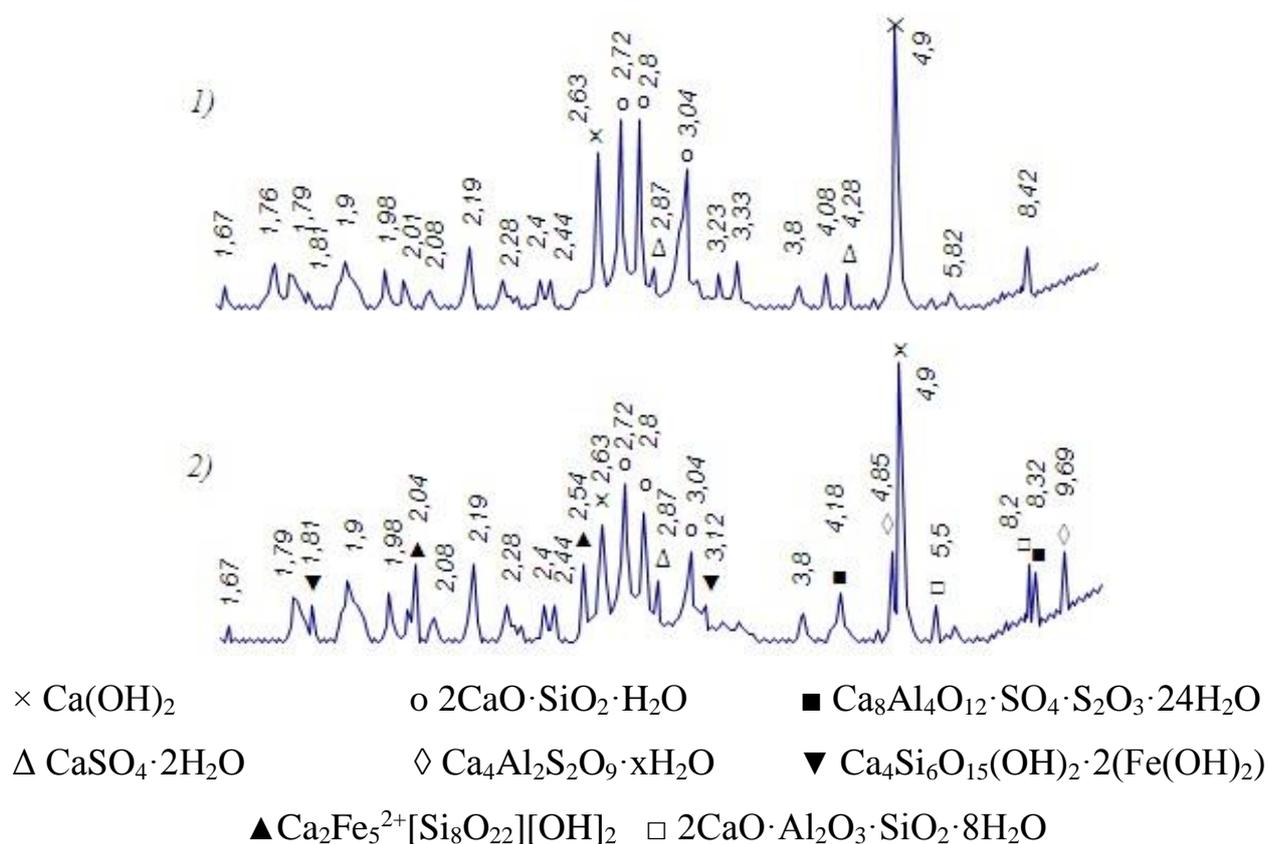


Рис. 4.9 Рентгенограммы продуктов гидратации вяжущих систем:

1 – портландцемент – вода; 2 – портландцемент – ИСЗ ($S_{\text{общ}} = 220$ г/л)

(межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10} м)

4.2 Прочность высокомарочных бетонов на известково-серном затворителе с введением добавки закиси-окиси железа

В опытах использовали портландцемент М400, содержание которого в смеси принимали с учетом получения расчетной прочности на сжатие 20, 30, 40 МПа; нагретый до 85-90 °С суспендированный препарат ИСЗ, содержащий 220 г/л растворенной серы, 226,4 г/л полисульфида CaS_n в пересчете на пентасульфид, а также порошковую фракцию закиси-окиси железа. Последняя представлена смесью FeO и Fe_2O_3 , которая была получена прокаливанием при 1100-1200 °С отфильтрованного кека пульпы гидроксида железа из шламонакопителя. Содержание образцов бетона соответствуют составам №1 (табл. 4.3 и 4.5.).

Во всех опытах тесто изготавливали равноподвижным, контролируемым осад-

кой конуса, составляющей 4-6 см. Укладка теста в формы-кубы $5,1 \times 5,1 \times 5,1$ см осуществлялась вручную.

Результаты эксперимента приведены в табл. 4.7. Согласно им наблюдается закономерное уменьшение доли полисульфида кальция в смеси, вызванное ростом содержания портландцемента и, как следствие, снижение расхода ИСЗ на затворение. Этим обстоятельством вызван неустойчивый ход твердения в ИСЗ без добавки закиси-окиси железа, характеризующийся быстрым набором прочности в пределах 3 суточного твердения и замедленным в последующие сроки. Причем процесс характеризуется восполняемым сбросом прочности, наблюдаемым уже при испытании 7 суточных образцов. В данном случае сброс прочности вызван, вероятно, усиливающимся кристаллизационным давлением со стороны формирующейся фазы на элементы остова гидроалюминатной структуры, сформировавшейся в ранние сроки твердения [200, 201].

В опытах с добавкой закиси-окиси железа, восполняющей дефицит в системе катиона-модификатора Fe(II), процесс твердения характеризуется устойчивым набором прочности в течение всего 28-суточного срока твердения.

Согласно данным табл. 4.7, максимальный прирост прочности образцов при отношении цемента к добавке 4:1-2:1 составляет 34-42 %. При этом увеличение набора $R_{сж}$ в % от 28-суточной прочности изменяется от 145% для бетона М200 до 130% для бетона М400.

При соотношении между цементом и добавкой выше 4:1 и менее 2:1 показатель $R_{сж}$ несколько снижается, оставаясь по-прежнему достаточно высоким в сравнении с образцами без добавки закиси-окиси. В первом случае снижение обусловлено недостатком железа для связывания всей массы гидратационноионизированного в жидкой фазе кремнезема, а во-втором - избытком неусваемого наполнителя.

4.3 Быстротвердеющие в известково-серном затворителе портландцементные смеси с добавкой доменных шлаков

Доменные шлаки в контакте с водой не проявляют заметную гидравлическую активность. Тем не менее в силу химической и минералогической природы, имею-

Таблица 4.7

Результаты опытов с разным содержанием в бетонной смеси портландцемента и наполняющей его добавки закиси-окиси железа

Компоненты бетонной смеси		Затворитель ИСО: $C_{\text{общ}}=220$ г/л; $CaS_5=226,4$ г/л					Значение $R_{\text{сж}}$ через 3 сут, в % от 28 сут	Прочность в % от $R_{\text{сж}}$ контрольных образцов
Нормативная прочность бетона, МПа	Соотношение цемент : добавка	В/Ц	CaS_5 в % от заполнителей	$R_{\text{сж}}$, МПа				
				Через 3 сут	Через 7 сут	Через 28 сут		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	-	0,82	1,56	-	13,5	21,2	-	108,5
30	-	0,52	1,48	-	19,9	31,6	-	107,5
40	-	0,45	1,46	-	19,3	31,5	-	91,8
Опыт с добавкой закиси-окиси (цемент : добавка – 4:1)								
20	4:1	0,82	1,9	16,3	-	28,2	65,0	145,1
30	4:1	0,52	1,83	23,2	-	39,3	59,0	135,0
40	4:1	0,46	1,81	34,2	-	45,0	67,0	130,0
Опыт с добавкой закиси-окиси (цемент : добавка – 2:1)								
20	2:1	0,82	1,9	16,7	-	27,8	60,7	143,0
30	2:1	0,52	1,83	22,9	-	39,1	61,0	133,0
40	2:1	0,45	1,81	30,5	-	44,7	68,0	130,0
Опыт с добавкой закиси-окиси (цемент : добавка – 10:1 и 1:1)								
30	10:1	0,49	1,82	-	-	37,9	-	129,0
	1:1	0,55	1,91	-	-	36,4	-	123,4

щие много общего с клинкерными минералами, в определенных условиях они могут являться гидравлически активными и использоваться в технологии бетонов с целью экономии портландцемента.

В опытах использовали гидравлически не активный гранулированный доменный шлак, химический состав которого приведен в таблице 4.8.

Таблица 4.8

Химический состав доменного шлака, % мас.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃
39,3	16,3	2,9	34,18	3,7	3,02	0,6

Безклинкерный шлаковый цемент готовили измельчением шлака до дисперсности, определяемой остатком 2% на сите №0315, с добавлением двуводного гипса в количестве 7%. Гипс добавлялся после помола для образования тиосульфатсодержащей фазы гидроалюминатов. Для гомогенизации смесь при затворении подвергалась тщательному перемешиванию.

Проведено две серии опытов на чистом шлаковом цементе и с добавкой его к портландцементу. Трамбованные образцы готовили из теста нормальной густоты на воде и ИСЗ, содержащем 220 г/л растворенной серы с добавкой и без таковой порошковой фракции закиси-окиси железа. Отверждение осуществлялось выдержкой образцов кубов 7×7×7 см в нормальных условиях продолжительностью 28 суток.

Результаты опытов на чистом шлаковом цементе и с добавкой наполнителя закиси-окиси железа приведены в табл. 4.9. Рентгенограмма продуктов представлена на рис 4.10.

Согласно приведенным данным, гидравлическая активность шлакового цемента в контакте с водой и ИСЗ весьма слабая. С технологической точки зрения затворение шлакового цемента в ИСЗ не представляет интереса. В опытах с добавкой наполнителя – закисного железа - гидравлическая активность шлакового цемента резко возрастает, и он представляет интерес с учетом использования дешевого вяжущего.

Во второй серии опытов в качестве вяжущего была использована в разном соотношении смесь портландцемента М 400 и шлакового цемента с добавкой напол-

нителя – порошковой фракции закиси-окиси железа в соотношении к вяжущему, равном 1:4.

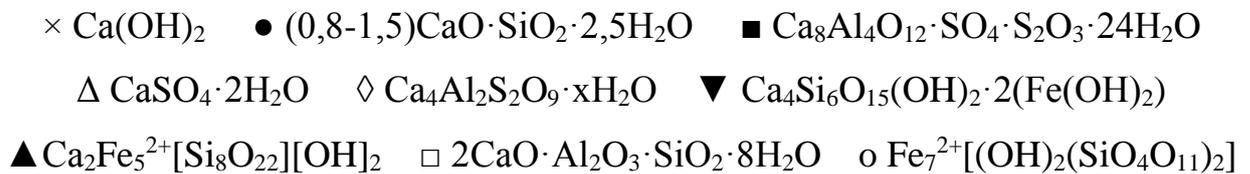
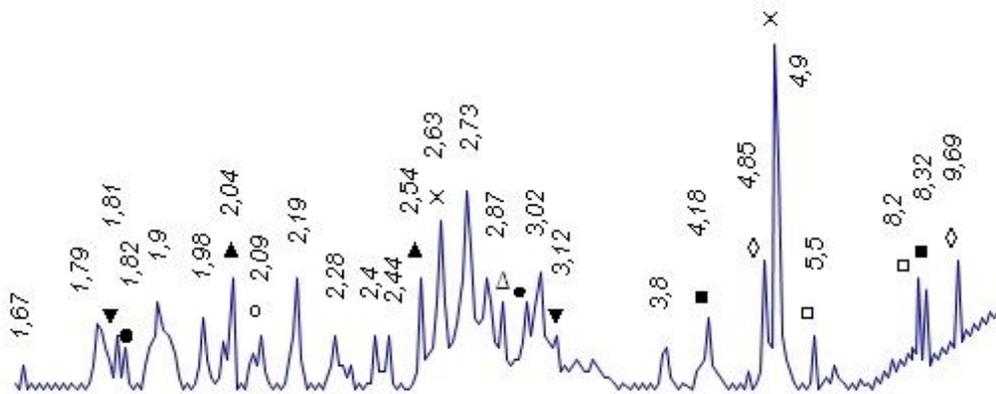


Рис. 4.10. Дифрактограммы продуктов гидратации портландцемент - закиси-окись железа в ИСЗ ($S_{\text{общ}} = 220$ г/л)

Таблица 4.9

Зависимость показателя $R_{\text{сж}}$ образцов на шлаковом цементе с наполняющей добавкой закиси-окиси железа и без нее

Соотношение до- бавка : шлаковый цемент	В/Ц	Начало схваты- вания, час:мин	Конец схва- тывания, час:мин	$R_{\text{сж}}$ МПа че- рез 28 сут
Затворитель - вода (контрольный опыт)				
0 : 1	0,26	2:40	3:35	4,7
Затворитель-ИСЗ				
0 : 1	0,21	2:10	4:20	5,9
Затворитель - ИСЗ с добавкой наполнителя				
1 : 10	0,24	1:50	3:20	18,5
1 : 4	0,29	1:55	3:10	19,4
1 : 2	0,29	1:50	2:40	21,0
1 : 1	0,28	1:55	2:30	19,6

Полученные данные, приведенные в табл. 4.10, практически те же, что на портландцементе без добавки шлака. Они свидетельствуют, что шлаковый цемент в смеси с портландцементом и ИСЗ дополнительно активизируется и представляет при соотношении его к портландцементу 1:2-1:1 равнозначную ему замену.

Согласно рентгенограмме, полученной на продуктах гидратации в концентрированном ИСЗ смеси портландцемента со шлаком, наполняемым порошковой фракцией закиси-окиси железа, высокая прочность цементного камня обусловлена образованием тех же гидратов, что и без добавки шлака. Преобладающими являются низкоосновные гидросиликаты состава $(0,8-1,5)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, образуются также гидрогаленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, антофиллит $\text{F}_7[(\text{OH})_2(\text{SiO}_4\text{O}_{11})_2]$ и тиосульфатсодержащий гидросульфалоюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4(24-x)\text{H}_2\text{O}$ [202, 203].

Полученные результаты показывают возможность эффективной замены существенной части портландцемента в составе быстротвердеющих высокопрочных бетонов на более дешевый шлак.

Таблица 4.10

Зависимость показателя $R_{сж}$ образцов с использованием смеси шлакового цемента и портландцемента

Соотношение портландцемент : шлаковый цемент	В/Ц	Начало схватывания, час:мин	Конец схватывания, час:мин	$R_{сж}$ МПа через 28 сут
Затворитель - вода (контрольный опыт)				
0 : 1	0,26	2:45	3:45	32,8
Затворитель - ИСЗ				
1 : 4	0,32	2:25	3:30	67,6
1 : 1	0,28	2:26	3:20	84,9
2 : 1	0,26	2:24	3:25	85,0

4.4 Получение изделий с использованием белого портландцемента

Практический интерес представляет способность белого портландцемента, затворенного в концентрированном ИСЗ, превращаться в быстросхватывающуюся массу с большой конечной прочностью, что демонстрируется данными табл. 4.11.

Таблица 4.11

Свойства образцов строительного раствора из белого цемента, затворенного в воде и в насыщенном ИСЗ

Концентрация серы в ИСЗ, г/л	В/Ц	Начало схватывания, ч.мин	Конец схватывания, ч.мин	Предел прочности, МПа, при сжатии в возрасте, сут			Прочность, %, относительно 28-суточной, в возрасте, сут		
				3	7	28	3	7	28
0	0,40	2.40	4.20	10,5	20,9	38,9	27	58	100
200	0,42	0.06	0.14	21,7	30,6	40,2	54	76	100

Опыты проводили на вяжущем строительном растворе (1:3), для приготовления которого использовали цемент БЦ-II, а в качестве песковой фракции – карбонатные высевы. Затворение осуществляли водой и насыщенным ИСЗ (концентрация серы 200 г/л). Образцы-кубы выдерживали в нормальных условиях.

Согласно полученным данным, промежуток времени до начала схватывания модифицированного теста сокращается до 6 мин, а конец схватывания наступает не позднее 20 мин. Через 3 сут прочность превышает 50% от 28-суточной. По ряду прочностных показателей такой цемент может использоваться как альтернативная замена глиноземистого в качестве компонента быстротвердеющих вяжущих [204, 205].

Микрофотографии образцов бетона, затворенным в насыщенном ИСЗ, представлены на рис. 4.11.

В таблице 4.12 представлены результаты испытания бетонных образцов разных проектных марок, затворенных в воде и в ИСЗ. Для испытания изготавливались образцы размером 10×10×10 см. Данные свидетельствуют, что при высоких концен-

трациях серы в ИСЗ образцы обладают более высокими прочностными свойствами как в ранние сроки, так и в возрасте 28 суток.

Из полученных бетонных смесей на основе белого портландцемента можно изготавливать быстротвердеющие и высокопрочные тротуарную плитку, фасадно-облицовочную плитку и различные декоративные материалы.

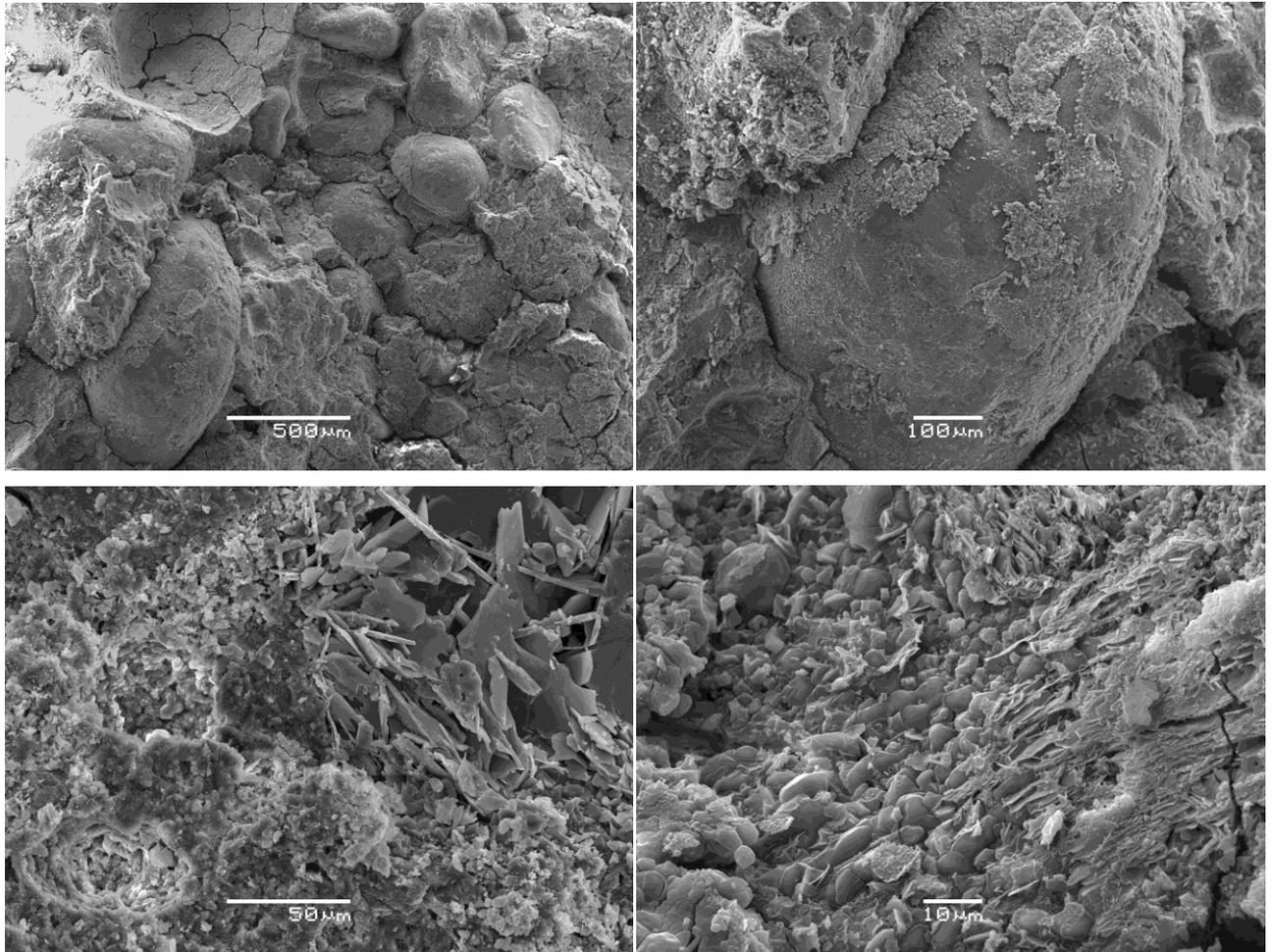


Рис. 4.11 Микрофотографии образцов бетона 28-суточного возраста на белом цементе в насыщенном ИСЗ

Технология изготовления тротуарной плитки включает несколько основных этапов:

- подготовку форм;
- приготовление бетонной смеси;
- формование на вибростоле;
- выдерживание изделий в течение нескольких часов в формах;
- распалубку изделий;
- упаковку и хранение.

За счет ускорения набора прочности и использования дешевых компонентов добавки изготовление изделий является экономичным и экологически более эффективным.

Для использования известково-серного затворителя в составе строительных растворов и бетонов разработана технология его приготовления.

Таблица 4.12

Влияние ИСЗ на скорость набора прочности образцов на белом цементе в зависимости от марки бетона

Расчетная прочность	Ж/Ц	Прочность, МПа, через сут			
		3	7	14	28
Концентрация серы в затворителе – 0 г/л					
В 5	0,92	1,342	2,745	3,859	4,82
В10	0,75	3,096	5,639	7,619	9,76
В15	0,69	4,793	8,659	11,579	14,78
В20	0,59	6,326	11,278	15,839	19,98
В30	0,52	9,89	17,519	23,759	29,58
Концентрация серы в затворителе – 180 г/л					
В5	0,73	2,934	5,437	7,767	9,83
В10	0,67	6,078	9,656	12,365	16,592
В15	0,61	9,657	15,778	18,526	23,24
В20	0,58	12,156	17,384	23,657	28,48
В30	0,55	15,68	24,267	30,934	36,57

4.5 Технология приготовления высокоминерализованного известково-серного затворителя

Для изготовления бетонных изделий с использованием ИСЗ необходимо учитывать следующие особенности:

- известково-серный затворитель рекомендуется изготавливать непосредственно на предприятии;

- для увеличения концентрации серы в добавке необходимо при ее изготовлении использовать дозированно керосин, который улучшает смачиваемость серы растворителем и ускоряет процесс приготовления высокоминерализованного раствора;

- во избежание выделения сероводорода при кипячении в известково-серном затворителе должен поддерживаться некоторый избыток гидроксида кальция.

Ориентировочный расход сырьевых компонентов для производства известково-серного затворителя в расчете на 1 м³ бетона М400 представлен в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Расход компонентов в составе ИСЗ на 1 м³ бетона

Наименование компонента	Расход на 1 м ³ бетона, кг
Сера	2,73
Известь	1,52
Керосин	0,6

Расход воды для приготовления бетонной смеси корректируется с учетом концентрации серы во вводимой добавке и назначения приготовленных изделий.

Схема технологического оснащения для приготовления известково-серного затворителя приведена на рис. 4.12.

Основным сырьем для производства известково-серного затворителя являются известь и сера, находящиеся в измельченном состоянии. В первую очередь в реактор, наполненный горячей водой, подается известь, затем порошок серы. Через 10-15 минут после тщательного перемешивания добавляется керосин. Приготовление добавки происходит в реакторе при температуре $t=90-95$ °С в активном термодинамическом режиме в течение 50 минут.

Реактор представляет собой обогреваемый теплоизолированный герметичный сосуд с пропеллерным смесителем, обеспечивающим динамический режим перемешивания. Образующийся в результате реакции сероводород поступает по газоотводной трубе в расходный бак с водой, где благодаря хорошей растворимости в воде происходит его растворение. Затем вода с растворенным сероводородом поступает в реактор, где в щелочной среде происходит его нейтрализация.

Приготовленный ИСЗ из реактора поступает в расходный бак, а затем в смеситель.

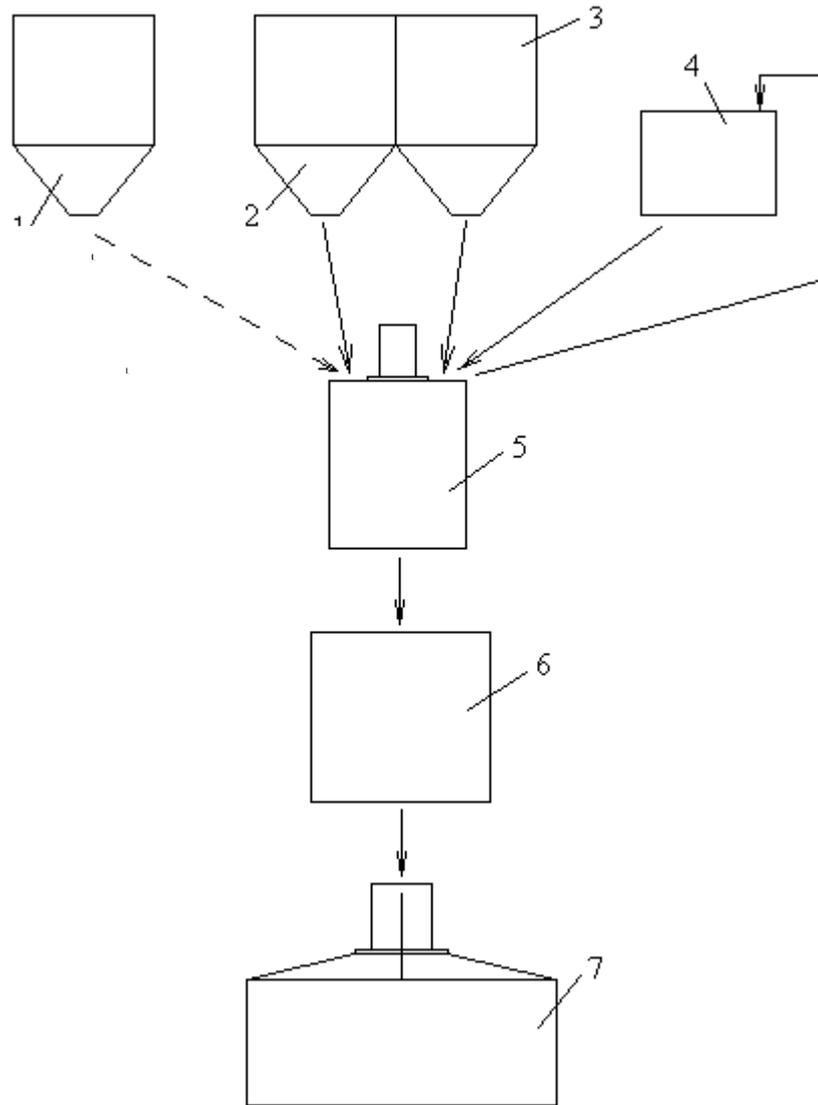


Рис.4.12.Схема технологического оснащения для приготовления известково-серного затворителя и введения его в бетонную смесь: 1 – расходный бункер керосина; 2 – расходный бункер серы; 3 – расходный бункер извести; 4 – расходный бак воды; 5 – реактор; 6 – расходный бункер готовой добавки; 7 – бетоносмеситель.

Выводы по главе 4

1. Высокой эффективностью в бетонах обладает известково-серный затворитель (ИСЗ), получаемый растворением порошковой серы совместно с гидроксидом кальция. Значение его рН составляет 9,7-10,5. Вследствие того, что полисульфид CaS_n обладает малой степенью гидролиза, растворитель, содержащий ионы S_n^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, обладает способностью восстанавливать ионы металлов, обладающих пере-

менной степенью окисления, и образовывать с продуктами гидратации клинкерных алюминатных минералов сложные соединения.

2. В продуктах гидратации портландцемента в ИСЗ наряду с гидросульфоалюминатами кальция фиксируется комплексное соединение, образованное тиосульфатной и сульфатной формами. Это обуславливает высокую скорость увеличения прочности в ранние сроки твердения (65% за первые 3 суток) и высокую прочность цементных образцов, превышающую исходную в 1,5-1,6 раз.

3. Динамика набора прочности бетона в известково-серном затворителе и ее конечное значение зависят от концентрации в нем серы. При малых концентрациях серы (0,5-2 г/л) наблюдается ускоренный устойчивый рост прочности бетона без ее невосполнимых сбросов. При концентрациях 2,5-180 г/л рост прочности при твердении бетона неустойчив и зависит от его состава. При содержании в бетонной смеси 16% портландцемента и концентрации серы в затворителе до 220 г/л конечное значение прочности соответствует контрольным образцам (на воде). Коэффициент упрочнения увеличивается по мере снижения содержания цемента в бетонной смеси. При его содержании, равном 12%, прочность в 28-суточном возрасте увеличивается на 12%, а при содержании цемента 9% рост прочности составляет 93%.

4. При введении добавки, содержащей смесь FeO и Fe₂O₃, полученной прокаливанием при 1100-1200 °С отфильтрованного кека пульпы гидроксида железа из шламонакопителя, прочность бетона при содержании в затворителе серы на уровне 200 г/л возрастает. При соотношении цемента и добавки от 4:1 до 2:1 увеличение прочности бетона в возрасте 28 суток составляет на 34-42%.

5. Введение в состав цемента измельченного доменного шлака в соотношении от 1:2 до 1:1 при использовании известково-серного затворителя обеспечивает значения прочности цементного камня на таком же уровне, что и у образцов на чистом цементе. При этом в составе продуктов твердения обнаруживаются низкоосновные гидросиликаты кальция, гидрогеленит и тиосульфосодержащий гидросульфоалюминат кальция.

6. Белый портландцемент, содержащий повышенную концентрацию алюминатов, восстановленные соединения железа, в известково-серном затворителе образует быстротвердеющую смесь, имеющую время начало схватывания 6 мин и конец схватывания 10 мин. При этом после 3 суток твердения прочность достигает 50% от 28-суточного уровня. Такое вяжущее может быть использовано для приготовления быстротвердеющей и высокопрочной тротуарной плитки, фасадно-облицовочной плитки и различных декоративных изделий.

7. Приготовление известково-серного затворителя целесообразно производить в реакторе при температуре 90-95 °С в активном гидродинамическом режиме с использованием негашеной извести. Процесс насыщения с добавкой керосина протекает автогенно без затрат тепла в течение 50 мин. Расход материалов в составе ИСЗ на 1 м³ бетона составляет, кг: сера 2,73; известь 1,52; керосин 0,6.

5. ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ФАСАДНЫХ КРАСОК, ПИГМЕНТИРОВАННЫХ СЕРНИСТЫМИ ЦИНКОВЫМИ БЕЛИЛАМИ

5.1 Факторы, определяющие эксплуатационную стойкость пленочных покрытий

Минеральные белые пигменты (белила) относятся к разряду дорогих. Учитывая, что большинство из них к действию щелочей нестойки, их выбор для отделки бетонных поверхностей фасадов наиболее часто используемыми полимерцементными красками затруднен. С учетом этого и технико-экономических показателей производства различных белил (титановых, цинковых, свинцовых) практический интерес представляют сернистые цинковые белила, получаемые термообработкой осажденного из раствора цинкового купороса сернистого цинка. Эти белила, а также на их основе литопонные белила, имеют ряд существенных достоинств. Они доступны в части сырьевых источников производства, безвредны и не чувствительны к действию сероводорода по сравнению со свинцовыми и цинковыми, стойки к действию щелочей, совместимы с наиболее чувствительными водными дисперсиями полимеров. Сернистый цинк, не уступая по белизне оксиду цинка, в несколько раз превосходит его по укрывистости, приближаясь по этому показателю к диоксиду титана. В отличие от последнего сернистый цинк неабразивен, это мягкий материал, его измельчение и диспергирование в связующем не требуют больших энергозатрат и времени. Однако низкая светостойкость, отсутствие экономичной и экологически чистой технологии производства затрудняют его применение в качестве пигментного лакокрасочного материала.

Чувствительность к светодеструкции термообработанного сернистого цинка (пигментной квалификации) определяется пространственной структурой твердой фазы (ассоциатов), сформировавшейся в процессе осаждения. Эта структура осажденного сульфида может быть охарактеризована размерами первичных частиц ассоциатов, образующихся при коагуляционных процессах, и плотностью осадка.

Эксплуатационная стойкость лакокрасочных пленочных покрытий зависит как

от материала полимера, так и от пигмента-наполнителя; преобладающим фактором разрушения покрытий, эксплуатируемых при температуре намного ниже температуры стеклования, является рост внутренних напряжений (ВН) до предельных значений.

Основным признаком разрушения фасадных покрытий, вызванных ростом ВН, являются растрескивание и отслаивание (рис. 5.1, 5.2), в связи с чем основным свойством покрытий, противостоящим разрушению, является высокая адгезионная и механическая прочность.

Важным фактором, разрушающим покрытие, являются фотохимические процессы, усиливающиеся тепло-влажностным режимом эксплуатации.

Пигменты-наполнители способны повышать эксплуатационную стойкость покрытий за счет экранирования, усиления когезионной прочности самого полимерного пленкообразователя, инициирования его окисления с проявлением в нем новых полярных кислородсодержащих активных групп, соединяющихся с поверхностью металлической подложки, либо комплексообразования, обусловленного включением функциональных групп пленкообразователя и гидроксильных групп металла во внутреннюю сферу комплекса. Вместе с тем они способны оказывать отрицательное влияние, которое сводится к росту ВН в пленке, локализации надмолекулярных образований, либо адсорбции низкомолекулярных фракций и их локализации в адгезионном слое, уменьшающей адгезионную прочность.

Целесообразно использовать многослойные покрытия, позволяющие выравнивать модуль упругости между слоями, при переходе от подложки к накрывочному слою, снижать пористость до уровня, обеспечивающего наилучшее сочетание водо- и паропроницаемости, осуществлять выбор пленкообразующих полимеров с низкой температурой стеклования, получать лиофильные пигменты, обеспечивающие высокое значение критической объемной концентрации, а также использовать материал оптимальной дисперсности, исключающей как группирование чрезмерно тонких частиц в вязкой среде, так и седиментацию в адгезионную зону чрезмерно крупных.

Повышение атмосфероустойчивости цементных покрытий в жестких темпера-

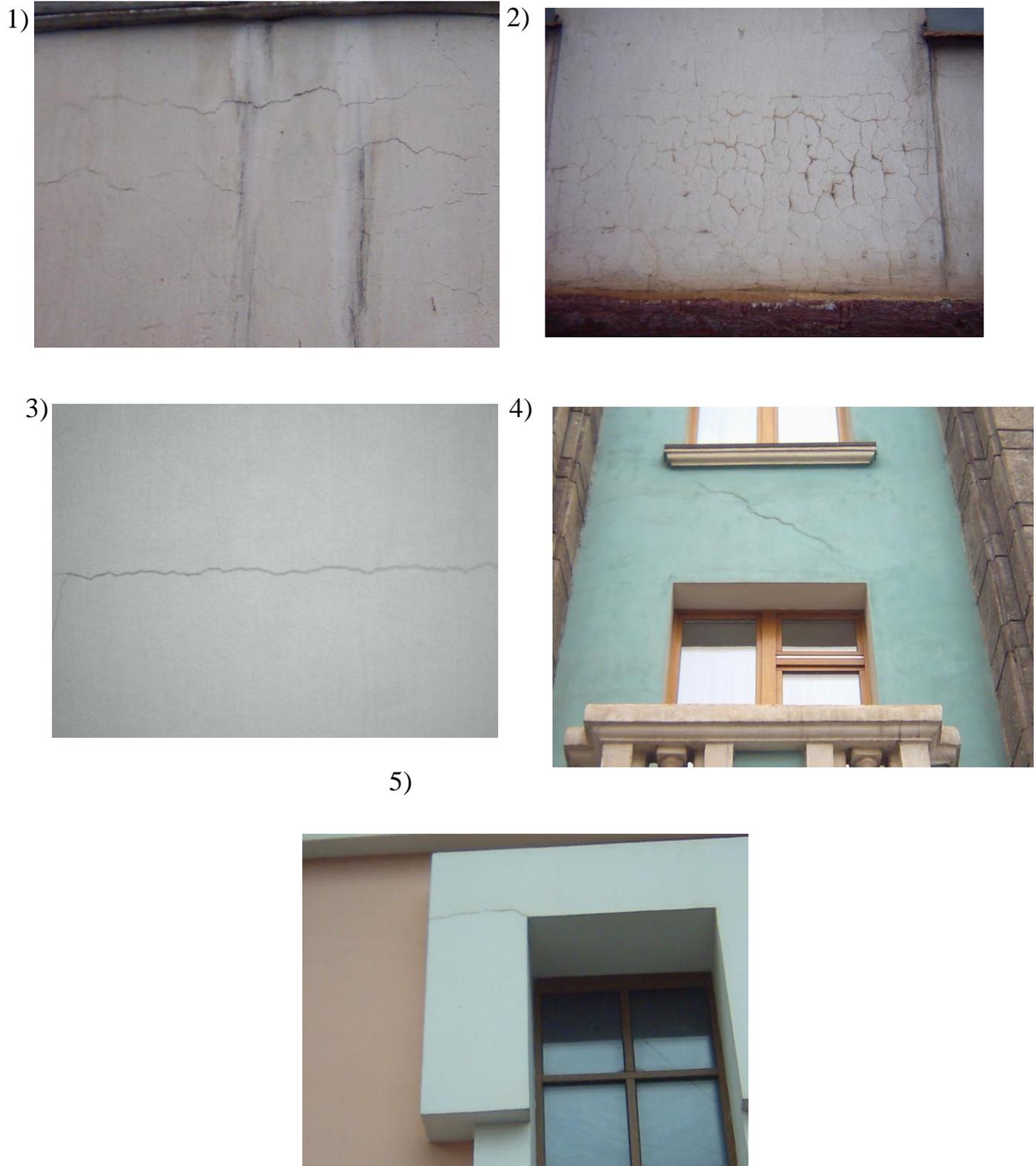


Рис. 5.1. Растрескивание фасадных покрытий при эксплуатации зданий в районе Талнах (1), районе Кайеркан (2), микрорайон Оганере (3), г. Норильске (4), г. Новосибирске (5).

1)



2)



3)



4)



5)



Рис. 5.2. Отслаивание фасадных покрытий при эксплуатации зданий в районе Талнах (1), микрорайон Оганере (2), г. Норильске (3), г. Новосибирске (4), районе Кайеркан (5).

турно-влажностных условиях связывают со снижением влагопроницаемости и усилением механической прочности. Начальным этапом решения такой задачи в дан-

ной работе стало установление модели деструкции цементных и полимерцементных покрытий, ее инициирующих факторов, признаков разрушения, внесение соответствующих изменений в рецептуру и режим отверждения [206].

Таблица 5.1

Технические требования к коллоидным цементным растворам на основе клея (КЦК) и торкерта (КЦТ)

Отделочный состав белого цвета * на основе	Добавка оптимальная	Сроки схватывания (начало, конец), час	Консистенция по конусу, см	Прочность, МПа	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклы
КЦК	-	3-5	7,5	10,0	8	50
КЦК	ПГФА-11	3,5-7,5	7	10,0	8	50
КЦК	ПГНА-9	3,5-7,5	7	10,0	8	50
КЦТ	-	4-6	8	10,0	10	50
КЦТ	ПГФА-11	4,5-8	8	10,0	10	50
КЦТ	ПГНА-9	4,5-8	8	10,0	10	50

* Технические требования к серым и цветным растворам на основе КЦК и КЦТ аналогичны.

Качество и пригодность к эксплуатации цементных покрытий (табл. 5.1) оценивали на основании измерений комплекса технических показателей методом квалиметрии [207]. Были выделены характерные для цементных покрытий, эксплуатируемых в заданных условиях, признаки, сделана оценка их весомостей и по результатам классифицированы технические свойства. С помощью классификации технических свойств сделана оценка преобладающих физико-химических факторов модели разрушения покрытий. По этим признакам выявлены механизм разрушения и факторы, его инициирующие. Главные из них - это неоднородность структуры покрытия, обусловленная изменением водоцементного отношения в приграничных зонах (отсос влаги пористой основой и испарение с поверхности), возникновением в массе покрытия значимых тепловых градиентов в зависимости от теплоемкости подложки и температуры окружающей среды; высокое содержание индифферент-

ного тонкого наполнителя (обычно минеральной муки), ослабляющего контактные связи между цементирующими гидратными новообразованиями. Неодинаковым водотепловым режимом в приграничных зонах и в объеме покрытия обусловлена различная степень и скорость отверждения раствора, разная прочность и возникновение внутренних напряжений, вызывающих преждевременное шелушение поверхностного и ослабевание адгезионного слоев покрытия.

Модель разрушения цементных покрытий предполагает быстрое отверждение коллоидного раствора за счет применения быстротвердеющих портландцементных растворов, наполнение их минеральной дисперсией, способной за счет установления прочных связей с частицами вяжущего образовывать прочные структуры в массе покрытия.

На основе анализа цементно-перхлорвиниловых окрасочных составов аналогичная модель разрушения получена для полимерцементных покрытий. Главным признаком разрушения является растрескивание и отслоение от подложки. Механизм разрушения инициируется локализацией в объеме покрытия внутренних напряжений, вызванных неравномерным распределением грубодисперсных (неколлоидных) минеральных частиц белого цемента. Неспособность грубодисперсной минеральной части равномерно распределяться в объеме полимера вызывает локализацию надмолекулярных образований и неоднородность прочностных свойств в массе покрытия.

Из изложенного следует, что эффективным средством модифицирования структуры и свойств полимерцементных составов и увеличения их эксплуатационной долговечности является наполнение полимера лиофильной пигментной минеральной дисперсией, способной с ним образовывать однородную микрогетерогенную смесь, обеспечивать за счет комплексных связей образование пространственной сетки контактных надмолекулярных фрагментов структуры, связывающих минеральные дисперсии в жесткий каркас, армирующий полимерную пленку.

Осажденный из растворов сульфид цинка представляет собой аморфный продукт с первичными частицами, размеры которых не превышают несколько десятков нанометров, требуемых по теории рассеяния. Не обладают достаточным светорассеянием

и вторичные ассоциаты, имеющие коагуляционную структуру. И только прокаленный в неокислительной атмосфере при 500–700 °С сернистый цинк перекристаллизуется из модификации Сфалерита в пигментный Вюртцит, а его частицы укрупняются до размеров достаточно крупных агломератов, подлежащих измельчению и диспергированию до рабочей дисперсности.

5.2. Крупнозернистая структура сернистого цинкового пигмента как фактор усиления его светостойкости

Аморфность осажденных частиц сульфида цинка, их рыхлая пространственная структура не способствуют получению термообработкой плотных пигментных зерен, повышению светостойкости последних. Известные способы синтеза сульфида осаждением из растворов цинкового купороса не обеспечивают получения высококристаллического осадка, а в масштабах промышленного производства – безотходной экономичной технологии.

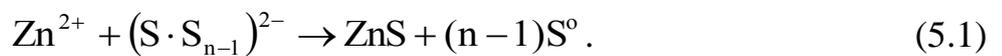
Для устранения этих недостатков в данной работе предложен процесс синтеза сульфида в растворе полисульфидов щелочных металлов [208, 209]. По сравнению с известными новый метод получения сернистого цинка обеспечивает высокие пигментные показатели сернистых белил [210]. Для получения сернистого цинка в осадке в качестве осадителя используются полисернистые щелоки (раствор серы в щелочах). В отличие от традиционных методов осаждения сульфидов из кислых либо нейтральных растворов водорастворимых солей цинка сульфидизация иона цинка осуществляется в избытке щелочи путем последовательного введения цинкового купороса в полисернистый щелок.

Этот метод получения сернистого цинка базируется на оценке возможности получения в осадке дисперсии сульфида цинка пигментной чистоты. Такая оценка проведена исследованием равновесных форм систем $S-H_2O$ и $Zn-S-H_2O$ в координатах $Eh - pH$ (рис. 5.3).

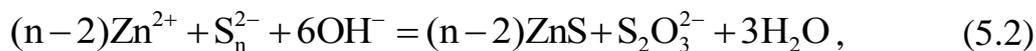
В первом случае превращение серы в устойчивую ионизированную форму может состояться только в щелочной среде ($pH > 8,7$), а сульфидная форма цинка может быть устойчивой при избытке в системе потенциалобразующего полисуль-

фид-иона. Совмещение процессов сульфидизации иона цинка и растворения выделяющейся по реакции (5.1) серы возможно только при избытке в растворе полисульфида и щелочи. В этих условиях с течением процесса и по мере исчерпания S_n^{2-} -иона термодинамически устойчивая область сернистого цинка сужается, и увеличивается вероятность соосаждения гидроксида цинка. Характерной особенностью процесса сульфидизации иона цинка в полисернистом тиосульфатсодержащем щелоке является высокая поляризуемость в растворе цинка, что обуславливает с энергетической точки зрения одновременно высокое перенапряжение выделения гидроксида и устойчивое – сульфида при малых концентрациях S_n^{2-} -иона в растворе.

Процесс осуществляется по реакции



В щелочной среде активированная сера вновь вступает в реакцию со щелочью. В замкнутом цикле кругового процесса акт растворения серы многократно повторяется вплоть до полного превращения полисульфида, т.е. полного усвоения осадителя согласно суммарной реакции



в которой материальный баланс описывается уравнением



Степень превращения (конверсии) серы зависит от количества условных циклов повторения хода процесса, которые можно воспроизвести в эксперименте, если акт осаждения сульфида чередовать с введением в осажденную суспензию необходимого количества щелочи с последующим перемешиванием нагретой суспензии до полного растворения выделившейся в осадок элементной серы. Такие данные приведены в табл. 5.2. Близость расчетных и полученных в опытах данных свидетельствует о том, что процесс осаждения сульфида, осуществляемый в открытой системе, проходит в соответствии с реакциями (5.1) и (5.2).

Аналогично проводили серию опытов, различающихся величиной соотношения щелочи и серы. Результаты опытов при различном соотношении щелочь : сера в суспензии (табл. 5.3) свидетельствуют о том, что оно заметно влияет на число

циклов, при котором достигается практически полное превращение серы.

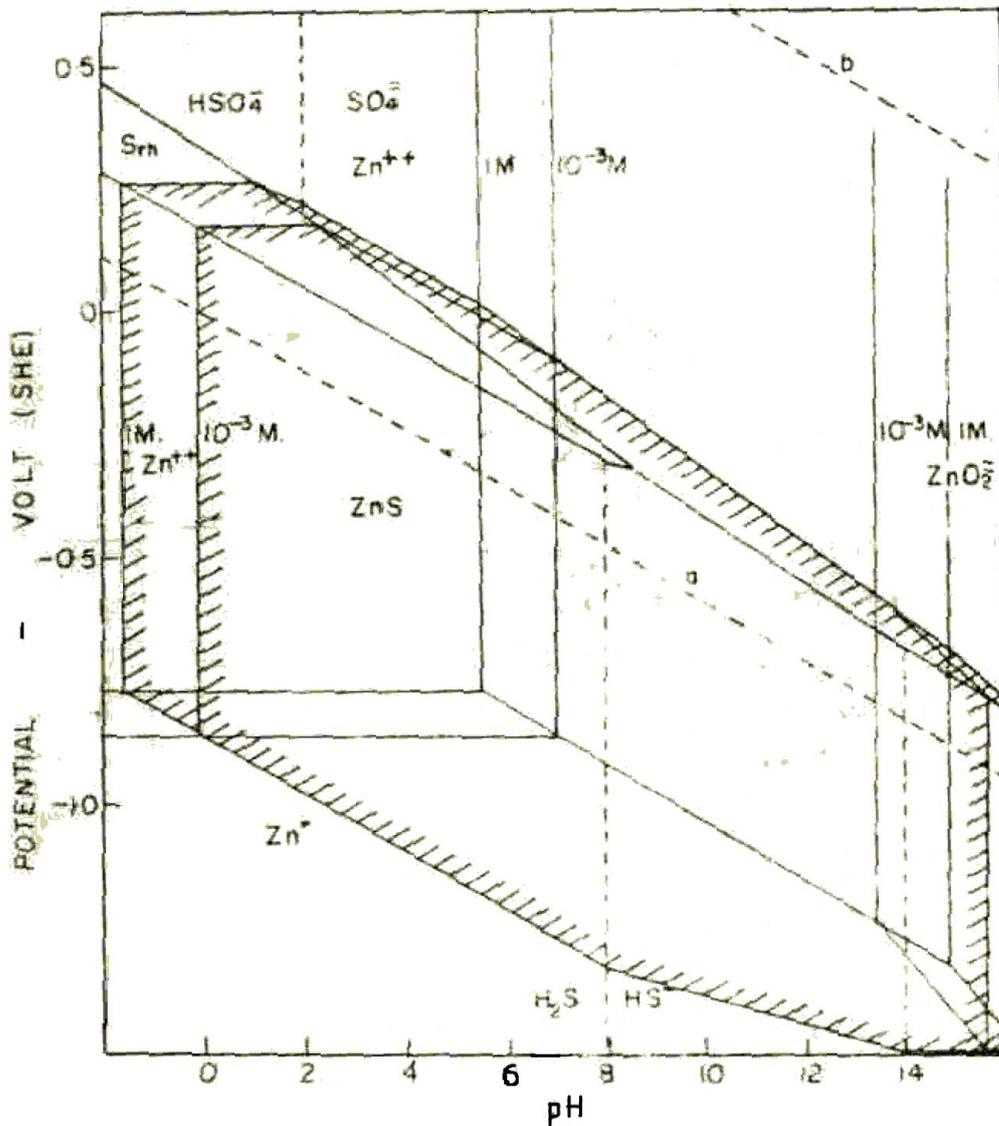


Рис. 5.3. Диаграмма состояния Eh – pH системы Zn-S-H₂O для 25 °C [219]

В непрерывном режиме, в сравнении с периодическим, при одинаково высоком уровне выхода сульфида цинка снижается содержание в нем оксидов, сравнительно быстро достигается полное превращение серы [211-214].

Технические показатели сульфида цинка в осадке и в пигменте, полученном синтезом в растворе полисульфида калия и осаждением традиционным методом из раствора сульфата цинка с использованием сульфида натрия, представлены в табл. 5.4.

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов синтеза
ZnS в зависимости от числа циклов

Номер цикла	Показатели						
	Количество ZnS в осадке, г		Количество серы в осадке, г		Выход ZnS, %		Степень конверсии серы в опыте, %
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	по Zn ²⁺	по сере	
1	25,20	25,16	33,20	33,30	99,5	16,6	33,20
2	45,32	45,24	19,92	19,90	99,7	51,0	60,09
3	57,23	52,27	11,95	11,80	99,6	58,7	76,3
4	64,45	64,50	7,17	7,14	99,3	62,6	85,68
5	68,73	68,80	4,30	4,23	99,5	65,4	91,52
6	71,40	71,35	2,58	2,50	99,4	67,3	94,98
7	72,30	72,30	1,54	1,50	99,5	68,1	96,98
8	73,80	73,85	0,93	0,90	99,6	68,7	98,10
9	74,40	74,50	0,56	0,60	99,3	69,1	98,69
10	74,70	74,76	0,33	0,32	99,8	69,7	99,24
11	74,90	74,98	0,20	0,21	99,6	69,9	99,46
12	75,00	75,05	0,12	0,11	99,4	70,8	99,66
13	75,10	75,18	0,07	0,07	99,4	71,0	99,74
14	75,13	75,16	0,04	0,04	99,5	71,1	99,80

Улучшение светостойкости белил обусловлено уменьшением содержания оксида цинка и снижением дисперсности осадка. Первый фактор является, вероятно, следствием низкой степени гидролиза полисульфида калия, исключая возможность образования в осадке соединения типа $ZnS \cdot Zn(OH)_2$, из которого при прокаливании образуется оксид цинка, а второй обусловлен физико-химическими особенностями процесса кристаллизации и пространственной структуры ассоциатов в осадке.

Образцы высушенных порошков пигмента подвергались исследованию с целью установления соответствия между дисперсностью, с одной стороны, морфологией и удельным объемом, с другой. Согласно полученным данным, частицы недиспергированного порошка сульфида во всех случаях имеют неправильную форму, и размер их изменяется в широких пределах. Диспергирование порошка существенно не изменяет формы и размера частиц, за исключением особо крупных, образованных слипанием при сушке пасты. Частицы, устойчивые под действием диспергирую-

щих нагрузок, представляют собой ассоциаты первичных частиц, выросших при осаждении из растворов.

Таблица 5.3

Результаты синтеза сульфида цинка при различном соотношении щелочь : сера

Соотношение щелочь : сера (моль : моль)	Выход ZnS на Zn ²⁺ , %	Степень конверсии серы, %	Число циклов	Количество ZnO в осадке, %
1,94:1	89,3	99,9	6	1,2
1,25:1	99,6	99,9	6	0,6
0,94:1	98,4	99,93	10	0,5
0,75:1	99,4	99,92	13	0,6
0,63:1	99,5	99,91	16	0,9

Таблица 5.4

Сопоставление технических показателей сернистого цинка

в осадке и в белилах

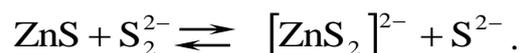
рН среды осаждения	Осадитель	Количество ZnO в осадке, %	Пигментные свойства			Содержание фракций в осадке, %
			Укрывистость, г/м ²	Маслоемкость, г/100 г пигмента	Светостойкость, %	
4,8–6,0	Na ₂ S (традиц. метод)	1,4	40	21	1,9	Менее 1 мкм – 85 Менее 5 мкм – 95
9,6–10,0	K ₂ S _n	0,1	39	18	0,6	Менее 1 мкм – 11 Менее 5 мкм – 22 Менее 15 мкм – 95
10,8–11,0	K ₂ S _n	0,15	39	19	0,6	Менее 1 мкм – 10 Менее 5 мкм – 19 Менее 15 мкм – 95
12,3–12,7	K ₂ S _n	0,15	39	19	0,5	Менее 1 мкм – 9 Менее 5 мкм – 17 Менее 15 мкм – 90

Первичные частицы образцов, полученных осаждением сернистым натрием традиционным методом и полисульфидом калия, обнаруживают довольно сильное взаимное сцепление. В обоих случаях при диспергировании первичные частицы не разрушаются и сохраняют тот размер, который они имели в составе ассоциатов.

При этом средний размер первичных частиц образцов, полученных традиционным методом, изменяется от 10 до 50 нм, в то время как частицы опытных образцов характеризуются большим размером ассоциатов (300–500 нм) и удельным объемом.

Наблюдаемые с помощью электронного микроскопа первичные частицы в обоих случаях представляют собой отдельные микрокристаллики. В образцах, осажденных сернистым натрием с удельным объемом 2,1 см²/г, форма микрокристалликов близка к сферической. В образцах, синтезированных в среде полисульфида калия, характеризующихся крупнозернистой структурой порошка, удельный объем уменьшается до 1,1 см²/г, а кристаллики имеют четкую огранку. Увеличение размеров зерен происходит за счет кристаллизации образующихся при сульфидации иона цинка частиц на гранях растущего кристаллита.

Исходя из представления о кинетической схеме образования кристаллической фазы, дисперсность частиц определяется соотношением скоростей роста кристаллов и образования центров кристаллизации. В рассматриваемом примере последний процесс тормозится высокой поляризуемостью цинка в тиосульфатно-полисульфидном растворе, обусловленной образованием полисульфид- и тиосульфат-содержащих комплексных соединений. Представление о равновесии цинка в осадке и растворе дает схема:



Наличием такого равновесия, а также образованием в растворе достаточно устойчивой в щелочной среде тиосоли цинка обусловлена повышенная комплексообразовательная способность частиц аморфной структуры, отличающихся значительной химической активностью. В этих условиях надстройка кристаллического остова в сравнении с зародышеобразованием энергетически становится более предпочтительной. Таким путем осуществляется укрупнение частиц сульфида в осадке.

Сернистый цинк, как и оксид цинка, по природе относится к разряду фототропных веществ и, следовательно, получить светостойкость его образца, близкую к нулю, весьма трудно, однако уменьшить до уровня, приемлемого для условий эксплуатации в покрытиях, возможно. При этом, учитывая геометрическое различие частиц, полученных традиционным и новым методами сульфидации, решаю-

щими факторами светочувствительности белил следует считать их закристаллизованность и сопутствующие ей показатели плотности, а также наличие сенсibiliзирующих примесей, главным образом оксида цинка.

Рассмотрим результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследований (рис. 5.4 и 5.5), а также проведем сопоставление некоторых физико-технических (табл. 5.5) и колориметрических свойств сульфида цинка, осажденного из слабокислого раствора сульфата цинка сернистым натрием и синтезированного в растворе полисульфида калия (рис. 5.6) при pH 10,8-11,0.

Из приведенных данных следует, что увеличению крупности дисперсий сульфида, выделенных из щелочного раствора полисульфида калия, высокой закристаллизованности сопутствуют уменьшение удельных объема и поверхности и увеличение плотности частиц. В таких осадках обнаруживается пониженное содержание сенсibiliзирующего оксида цинка, наличие дисперсии сульфида, давшей наиболее интенсивное отражение по сравнению с дисперсией, осажденной с использованием сернистого натрия согласно традиционному методу. В последнем случае при исследовании дифрактограммы обнаруживаются линии, не характерные для моносульфида цинка, а также нечетко выраженные линии, характерные для рентгеноаморфных дисперсий. Закристаллизованность частиц с ростом времени их экспозиции в системе растет, и через определенный промежуток свежевыделенные из раствора рентгеноаморфные ассоциаты как продукты коагуляции рекристаллизуются в структуру типа сфалерит. В этом отношении новый способ синтеза, обеспечивающий химическое фракционирование изначально кристаллизующихся из раствора дисперсий, выгодно отличается от традиционного.

Для получения крупнокристаллических частиц сульфида рассматриваемый процесс реализуется при температуре не ниже 80 °С. При температуре менее 80 °С конверсия серы происходит полно, однако образуются тонкодисперсные слабозакристаллизованные частицы в осадке. Такие осадки плохо фильтруются и отмываются от адсорбированных солей. В интервале 80–100 °С основным фактором, определяющим дисперсность, является соотношение в реакционной среде полисульфид-иона и иона цинка, что будет определяться скоростью подачи соли цинка в реакцию.

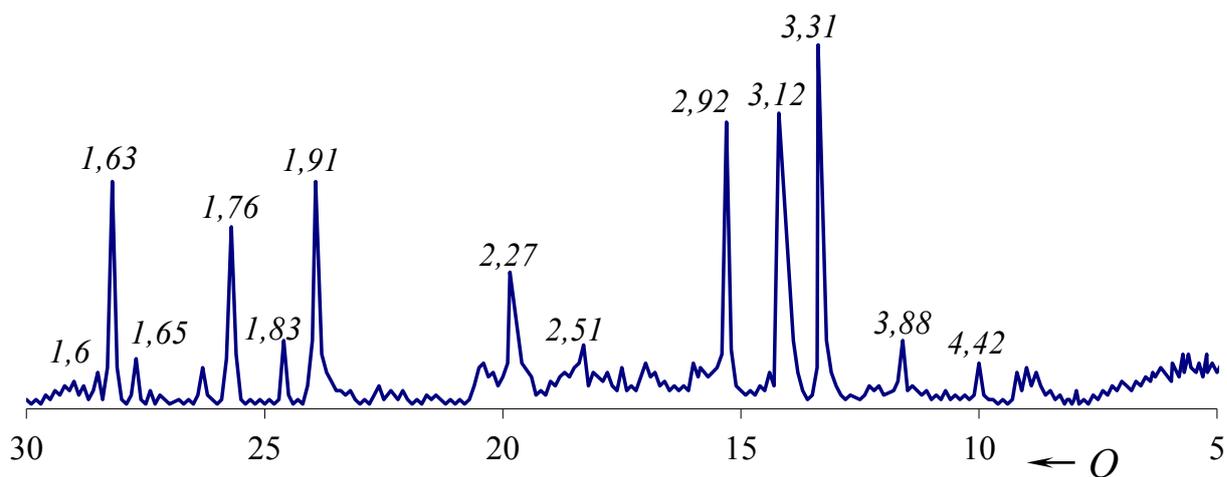


Рис. 5.4 Рентгенограмма сульфида цинка (межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10} м).

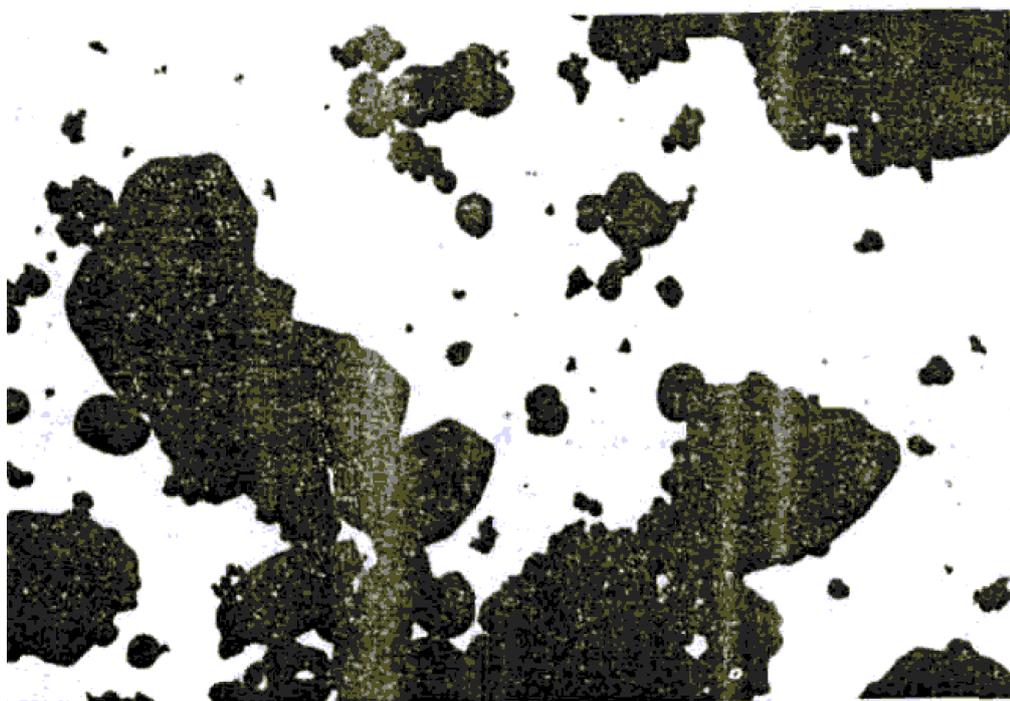


Рис. 5.5 Электронная микрофотография ZnS; $\times 170000$

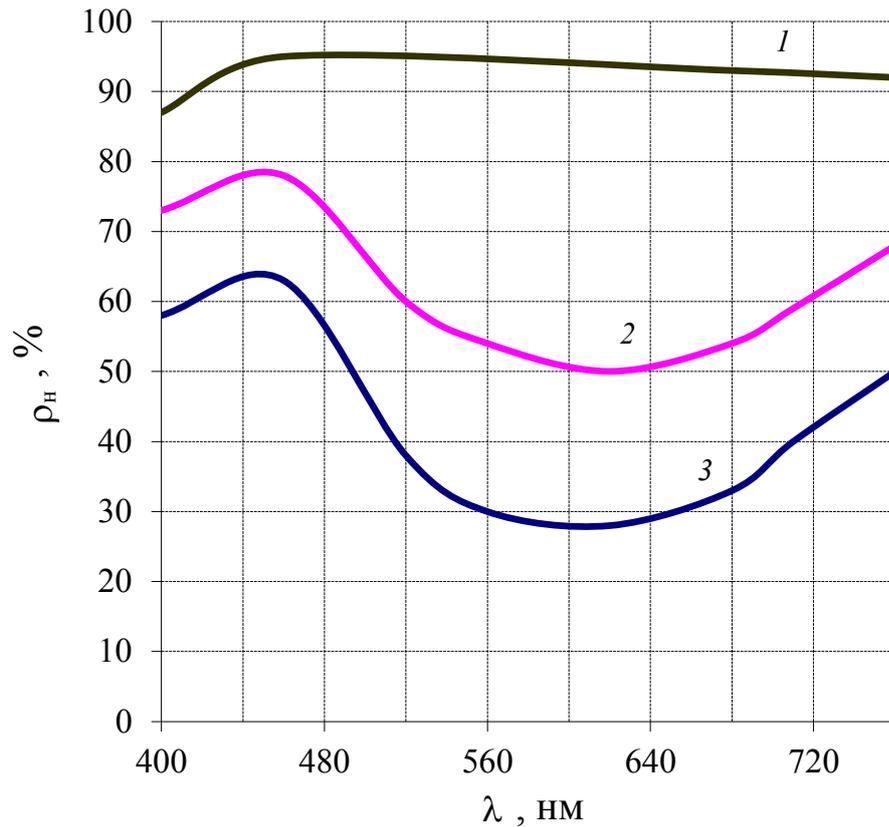


Рис. 5.6 Спектры отражения полученного сульфида цинка:
 1 – полный тон; 2 – в смеси с ультрамарином 5:1;
 3 – в смеси с ультрамарином 1:1

Таблица 5.5

Физико-технические свойства строительных пигментов

Пигменты	Средний размер частиц, мкм	Плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Маслоемкость, г/100 г	Светостойкость, %	Атмосферостойкость, сут
ZnS (традиционный способ получения)	0,3–0,5	3700	7	12–16	2	15/30
ZnS (разработанный способ)	0,4–0,8	3800	5,5	12–18	1,01	25/30

С уменьшением скорости подачи растет время экспозиции растворения рентгеноаморфных тонкодисперсных частиц. Фракционирование осадка в сторону роста закристаллизованности и укрупнения частиц происходит более полно. При этом

максимальный размер частиц остается практически на одном уровне (~ 15 мкм). Осадок представлен узким для этих условий классом дисперсности.

Для получения крупнокристаллических частиц сульфида рассматриваемый процесс реализуется при температуре не ниже 80 °С [223]. При температуре менее 80 °С конверсия серы происходит полно, однако образуются тонкодисперсные слабозакристаллизованные частицы в осадке. Такие осадки плохо фильтруются и отмываются от адсорбированных солей. В интервале 80–100 °С основным фактором, определяющим дисперсность, является соотношение в реакционной среде полисульфид-иона и иона цинка, что будет определяться скоростью подачи соли цинка в реакционную зону. С уменьшением скорости подачи растет время экспозиции растворения рентгеноаморфных тонкодисперсных частиц. Фракционирование осадка в сторону роста закристаллизованности и укрупнения частиц происходит более полно. При этом максимальный размер частиц остается практически на одном уровне (~ 15 мкм). Осадок представлен узким для этих условий классом дисперсности.

5.3 Структурообразование и технические характеристики красок, пигментированных сернистыми цинковыми белилами

5.3.1. Оптимизация составов фасадных красок

Составы красок, пигментированных сульфидом цинка, оптимизировали с использованием метода полного факторного эксперимента типа 2^3 [215]. За величину отклика Y принималась адгезионная прочность получаемого покрытия (МПа). Варьировались три фактора: X_1 - количество сульфида цинка в краске, %; X_2 – количество дополнительных компонентов, состоящих из растворов солей натрия, лецитина и скипидара, %; X_3 – размер первоначальных частиц вводимого сульфида цинка, составляющих 90% от общей массы пигмента, мкм (см. табл. 5.6 и 5.7). В зависимости от выбранного связующего объемную концентрацию пигмента в краске изменяли.

Число опытов в обоих случаях равнялось 8, кратность отклика 10. Проверка

равноточности измерений по критерию Кохрена показала, что все измерения точны. Среднеквадратичная ошибка эксперимента составила в первом случае - 0,975; во втором – 0,981.

Таблица 5.6

Условия эксперимента с стиролбутадиеновым латексом СКС-65

Обозначение	X ₁ , %	X ₁	X ₂ , %	X ₂	X ₃ , мкм	X ₃
Основной уровень, X _{oi}	40	0	4	0	8	0
Интервал варьирования, λ _i	10	-	4	-	4	-
Верхний уровень, X _{vi}	50	+1	8	+1	12	+1
Нижний уровень, X _{ni}	30	-1	0	-1	4	-1

Таблица 5.7

Условия эксперимента с высокостирольным латексом СКС-90

Обозначение	X ₁ , %	X ₁	X ₂ , %	X ₂	X ₃ , мкм	X ₃
Основной уровень, X _{oi}	58	0	5	0	8	0
Интервал варьирования, λ _i	10	-	4	-	4	-
Верхний уровень, X _{vi}	68	+1	9	+1	12	+1
Нижний уровень, X _{ni}	48	-1	1	-1	4	-1

После подсчета коэффициентов получено уравнение регрессии в эксперименте с СКС-65:

$$Y = 2,6 + 0,29 \cdot x_1 + 0,21 \cdot x_2 + 0,32 \cdot x_3 + 0,08 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,01 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,011 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,03 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

и уравнение регрессии в эксперименте с СКС-90:

$$Y = 2,4 + 0,21 \cdot x_1 - 0,06 \cdot x_2 + 0,31 \cdot x_3 + 0,01 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,09 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,063 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,05 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

Среднеквадратичная ошибка при вычислении коэффициентов регрессии составила в первом уравнении 0,345, во втором - 0,312. Проверка по критерию Стьюдента показала, что значимы коэффициенты больше (по абсолютной величине), чем 0,07. После этого уравнения регрессий приняли вид:

$$Y = 2,60 + 0,29 \cdot x_1 + 0,21 \cdot x_2 + 0,32 \cdot x_3 + 0,08 \cdot x_1 \cdot x_2,$$

$$Y = 2,40 + 0,21 \cdot x_1 + 0,31 \cdot x_3 + 0,09 \cdot x_1 \cdot x_3.$$

Таблица 5.8

План эксперимента

№ опыта	Кодовое обозначение строчек	Факторы							Адгезионная прочность (Мпа) с СКС-65	Адгезионная прочность (Мпа) с СКС-90
		x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$		
1	(I)	+	+	+	+	+	+	+	1,8	2,0
2	a	-	+	+	-	-	+	-	2,3	2,4
3	b	+	-	+	-	+	-	-	2,1	1,9
4	ab	-	-	+	+	-	-	+	2,8	2,0
5	c	+	+	-	+	-	-	-	2,5	2,5
6	ac	-	+	-	-	+	-	+	2,83	2,9
7	bc	+	-	-	-	-	+	+	2,72	2,3
8	abc	-	-	-	+	+	+	-	3,5	3,1

Анализ первого уравнения показал, что на адгезионную прочность покрытий на основе латекса СКС-65 наиболее существенно влияет дисперсность первоначальных частиц пигмента X_3 (основной эффект равен 0,62), а также содержание пигмента X_1 (основной эффект 0,59). Менее значимы содержание дополнительных компонентов X_2 (эффект 0,4) и эффект взаимодействия концентраций пигмента и дополнительных компонентов (0,16).

Анализ второго уравнения показал, что на адгезионную прочность покрытий на основе латекса СКС-90 наиболее существенно влияет дисперсность первоначальных частиц пигмента X_3 (основной эффект равен 0,62), а также содержание пигмента X_1 (основной эффект 0,42). Менее значимы эффекты взаимодействия концентрации пигмента с его дисперсностью (0,18) и с содержанием дополнительных компонентов (0,18). Незначимым для адгезионной прочности покрытий на основе СКС-90 оказалось содержание дополнительных компонентов X_2 .

Из уравнений следует, что в красках целесообразно использовать пигменты с размером частиц 10-12 мкм и выше.

Для практических расчетов могут быть использованы уравнения, в которых функция отклика представлена не в относительно кодированных, а в натуральных

величинах:

$$Y = 0,20 + 0,03 \cdot X_1 + 0,03 \cdot X_2 + 0,1 \cdot X_3 + 0,005 \cdot X_1 \cdot X_2 ;$$

$$Y = 0,20 + 0,03 \cdot X_1 + 0,08 \cdot X_3 + 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 ,$$

где X_1 - количество сульфида цинка в краске, %; X_2 – количество дополнительных компонентов, состоящих из растворов натрия, лецитина и скипидара, %; X_3 – дисперсность первоначальных частиц используемого сульфида цинка, составляющая 90% от общей массы пигмента, мкм.

Эти уравнения позволяют определять оптимальный состав фасадных красок. В рассматриваемом случае для достижения высокой адгезионной прочности оптимальными являются следующие составы:

- содержание сульфида цинка: в красках с СКС-65 – 48-40%, в красках с СКС-90 – 68-60%;
- содержание дополнительных компонентов в обоих случаях 4-6%;
- размер первоначальных частиц осаждаемого сульфида цинка в обоих случаях 10-12 мкм.

5.3.2 Исследование структуры и свойств фасадных красок

Сернистые цинковые белила крупнозернистой структуры с повышенной светостойкостью способствуют увеличению сопротивления разрыву полимерной пленки, уменьшению удлинения, остаточной деформации и набухаемости полимеров. Усиление защитных свойств красок обуславливает повышение их атмосферостойкости. Положительное влияние белил на физико-механические свойства красок определяется структурно-дисперсными характеристиками пигмента: снижается склонность к агрегированию гидрофильных частиц сернистого цинка, уменьшается площадь, образующаяся при истирании тонкодисперсной фракции с низким светорассеянием, легче достигается однородность суспендированной массы лакокрасочного материала.

Усиление пигментом полимеров является следствием торможения развития микротрещин в наполненной полимерной массе и образования ориентированных

тонких пленок на поверхности пигмента. Последнее приводит к изменению физических свойств полимера благодаря ориентации его макромолекул. Наличие определенной ориентации макромолекул в поверхностном слое покрытия способствует повышению его механической прочности.

Согласно представлениям об ориентированных тонких пленках полимера на поверхности частиц наполнителя, прочность наполненных полимеров должна возрастать пропорционально содержанию и степени дисперсности пигмента. Оптимальное наполнение может быть достигнуто при создании бимолекулярной пленки полимера между поверхностями частиц. Оптимальным является вариант, при котором максимум прочности полимера будет достигаться при образовании прослоек, соответствующих толщине пачек макромолекул. Такое состояние наступает при критической объемной концентрации пигмента (КОКП), значение которой определяется не только типом пигмента, но и состоянием поверхности, дисперсностью, пористостью, типом пленкообразующего, его способностью смачивать пигмент.

Выбор рецептуры краски, в основном, заключается в установлении оптимальной объемной концентрации пигмента (ОКП) в связующем. В лакокрасочных покрытиях, как правило, ОКП < КОКП. Исключение составляют высоконаполненные шпатлевочные составы и эмульсионные краски. Для шпатлевочных составов ОКП > КОКП, а для вододисперсионных связующих ОКП близка к КОКП.

Значения КОКП определяют экспериментально по физико-механическим показателям пленок. Автором был использован метод определения КОКП по маслосмачиваемости пигмента. В соответствии с этим методом предварительно готовили смесь из следующих компонентов (%): пигмент ZnS – 85,67; летицин – 4,21; 23%-ный раствор едкого натрия – 2,37; 11%-ный раствор гексаметафосфата натрия – 3,63; 10%-ный раствор альгината натрия – 2,05; 50%-ный раствор пентахлорфенолата натрия – 0,28; скипидар – 1,61.

Смесь компонентов тщательно перетирали в фарфоровой ступке, затем добавляли связующее (стиролбутадиеновый латекс – СКС-65 ГП или латекс СК-90 ГП) и фиксировали момент полного смачивания пигмента (образование пасты и подвижной краски). Значение КОКП устанавливали по величине адсорбции пигментом свя-

зующего. За минимум объема связующего принимали количество латекса, необходимое для полного смачивания пигмента и образования однородной пасты, а за максимум – объем связующего, необходимый для получения подвижной краски без сгустков. Расчет КОКП производится по формулам

$$V_1 = \frac{V_n \cdot 100}{V_c + V_n}; \quad V_n = \frac{m}{d}, \quad (5.4)$$

где V_1 – критическая объемная концентрация для пигмента в краске; V_c – объем связующего в расчете на сухой остаток; V_n – объем пигмента; m – масса пигмента; d – плотность пигмента.

По данной методике были определены значения критических объемных концентраций для сернистого цинкового пигмента ZnS, полученного осаждением из раствора сульфата цинка сернистым натрием, и пигмента ZnS-У, синтезированного в растворе полисульфида калия путем обработки его сульфатом цинка при 95 °С (в течение 90 мин).

ZnS и ZnS-У были исследованы в красках при одинаковой степени перетира в пленкообразующем на уровне 12 мкм, с контролем по методу "клина".

Сопоставление полученных значений КОКП образцов пигментов (табл. 5.9), отличающихся удельной поверхностью фракций, свидетельствует о том, что более закристаллизованный, но обладающий меньшей маслосемкостью пигмент ZnS-У имеет несколько большее значение КОКП.

Необходимые количества пигментов и связующих для получения красок с указанными объемными концентрациями пигментов рассчитывались по формулам

$$V_1 \cdot \rho_{\text{ист}}^1 = m_1; \quad V_2 \cdot \rho_{\text{ист}}^2 = m_2, \quad (5.5)$$

где V_1 – объемная концентрация пигмента в краске; m_1 – масса пигмента, г; $\rho_{\text{ист}}^1$ – истинная плотность пигмента; V_2 – объем связующего, мл; m_2 – масса связующего, г; $\rho_{\text{ист}}^2$ – истинная плотность связующего.

У полученных красок определяли твердость по маятниковому прибору, паропроницаемость и малярно-технические свойства (рис. 5.7, табл. 5.10 и 5.11). Пленки красок с 90%-ной ОКП не испытывали вследствие быстрого их меления, а пленки с 20%-ной ОКП оказались малоукривистыми, поэтому такие составы красок не являются практически значимыми.

Значения критических объемных концентраций пигмента (%)
в зависимости от типа связующего

Пигмент	Латекс СКС-65		Латекс СКС-90		ПВАЭ		ЭПВХ	
	max	min	max	min	max	min	max	min
ZnS	46	42	66	62	43	39	47	44
ZnS-У	48	44	68	64	45	41	49	46

Таблица 5.10

Изменение свойств покрытий на основе поливинилацетатной эмульсии (ПВАЭ) в зависимости от объемной концентрации пигмента (ОКП) для ZnS

ОКП	Твердость пленки по маятнику после 24 ч высыхания, усл. ед.	Расход краски до укрывистости		Паропроницаемость, мг / (см ² · сут)	Признаки изменения покрытий после экспозиции в везерометре в течение 300 ч
		Количество слоев	г/м ²		
70	0,26	2	79	2,7	Сильное меление
60	0,25	2	110	2,9	Сильное меление и пожелтение
50	0,24	2	115	3,2	То же
40	0,2	3	127	3,15	Небольшое пожелтение
30	0,13	3	164	3,05	То же

Как видно из приведенных данных, общим для исследованных пленкообразователей является то, что улучшенные физико-механические и малярно-технические показатели красок обнаруживаются в случае пигментирования ZnS-У. При этом значения оптимальной объемной концентрации одинаковы для латекса СКС-65 и ПВАЭ и равны 50%.

Расход краски на основе ПВАЭ до укрывистости, в соответствии с лучшими показателями укрывистости красок на олифе, также меньше в случае использования ZnS-У. При этом минимальный расход краски достигается при ОКП на уровне 70%, т.е. близкой к КОКП.

На рис. 5.8 представлены зависимости значений относительной адгезионной прочности покрытий (A/A_0) на цементном бетоне на основе латекса СКС-65 (а), ЭПВХ (б) эмульсии, состоящей из 15%-ного перхлорвинилового лака и 5%-ного водного рас-

творя мылонафта. Во всех случаях адгезионная прочность пигментированных покрытий оказалась значительно выше, чем непигментированных пленок.

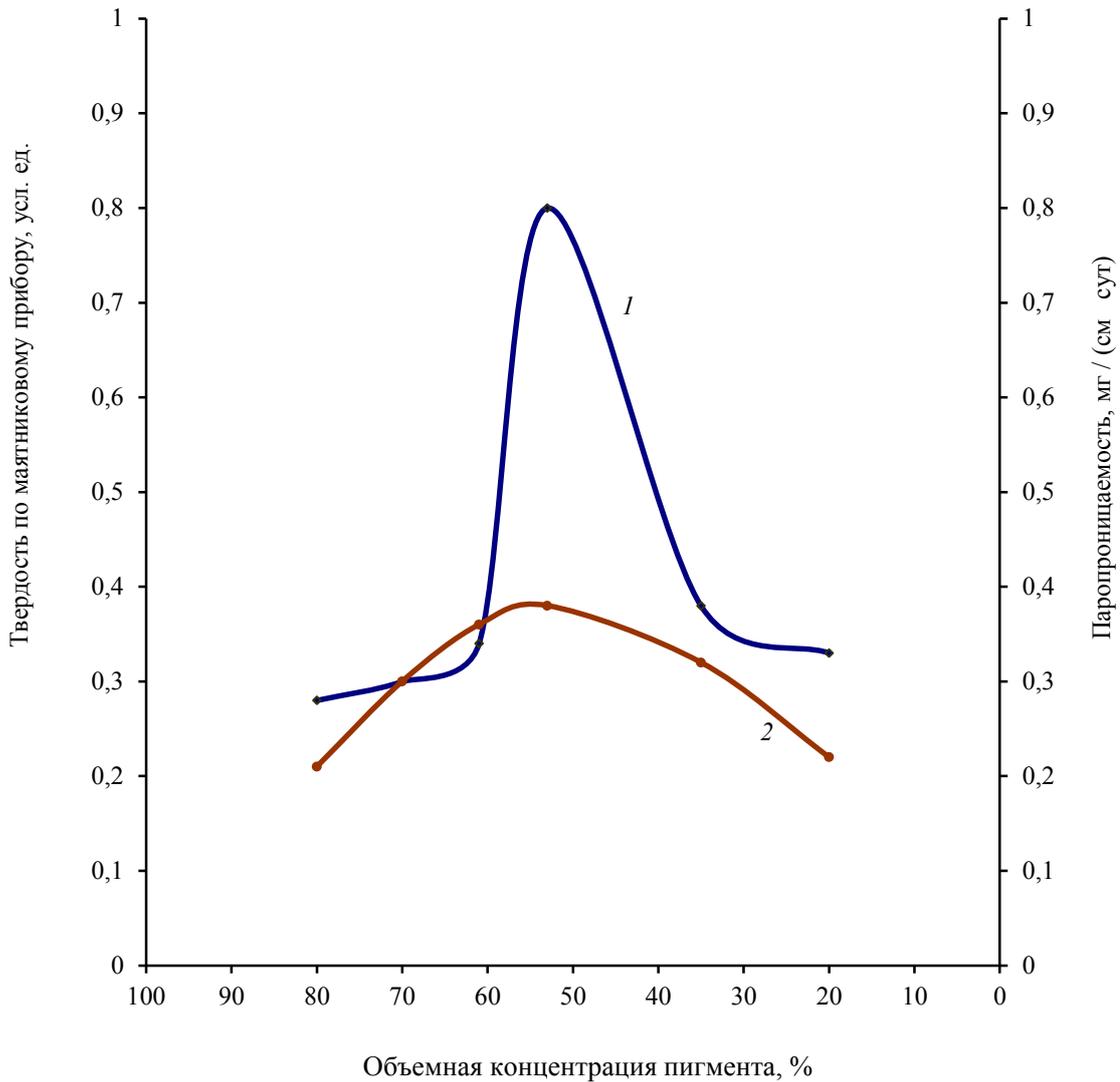


Рис. 5.7. Показатели паропроницаемости (1) и твердости (2) пленок краски на основе латекса СКС-65 и сернистого цинка ZnS-У в зависимости от ОКП.

При этом увеличение прочности стиролбутадиеновых покрытий, наполненных улучшенным пигментом ZnS-У, наблюдается в более широком интервале значений ОКП, в то время как при наполнении обычным пигментом ZnS эта зависимость носит явно экстремальный характер с максимумом, отвечающим значению ОКП на уровне 30%. В то же время адгезионная прочность перхлорвиниловых покрытий растет с увеличением ОКП вплоть до значений, близких КОКП. Таким образом, с улучшением малярно-технических свойств красок, наполненных улучшенными белилами ZnS-У, с усилением прочностных, термо- и светозащитных свойств покрытий повышается их атмосферостойкость.

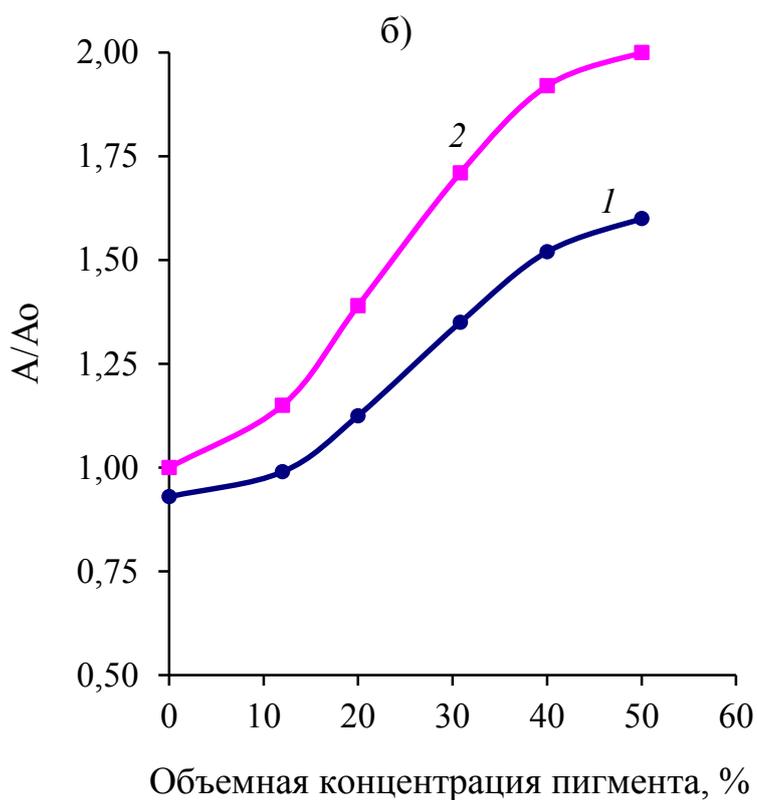
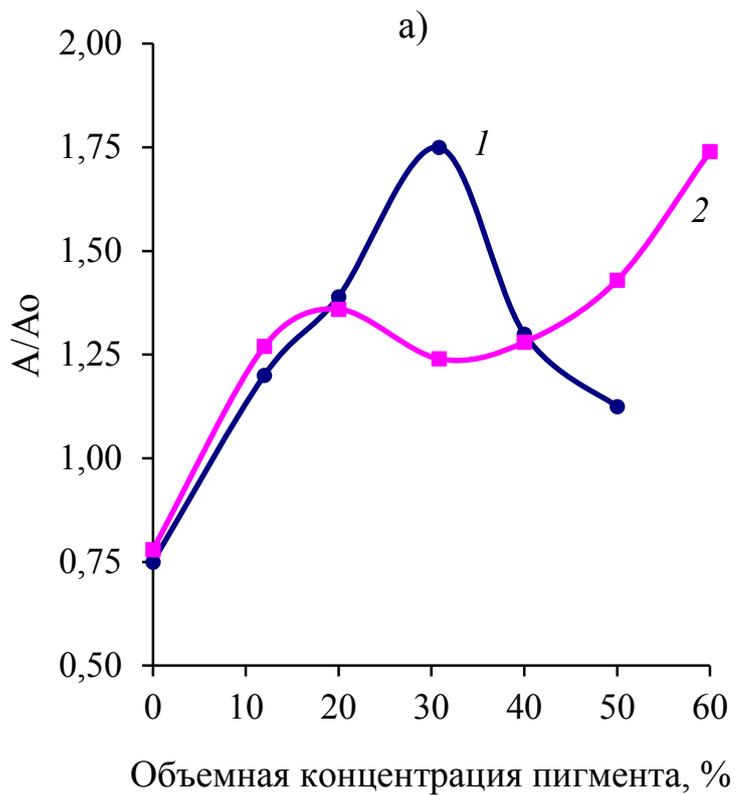


Рис. 5.8 Зависимость относительной адгезионной прочности покрытий на основе латекса СКС-65 (а) и эмульсии ЭПВХ (б), пигментированных ZnS (1) и ZnS-У (2) от концентрации пигмента

Изменение свойств покрытий на основе поливинилацетатной эмульсии
в зависимости от ОКП для ZnS-У

ОКП %	Твердость пленки по маятнику после 24 ч высыхания, усл. ед.	Расход краски до укрывистости		Паропроницаемость, мг / (см ² · сут)	Признаки измене- ния покрытий после экспозиции в везерометре в течение 300 ч
		Количество слоев	г/м ²		
70	0,34	2	65	2,77	Сильное меление
60	0,32	2	70	2,95	Незначительное меление
50	0,3	2	75	3,3	–
40	0,22	3	120	3,15	–
30	0,15	3	162	3,1	–

5.4. Свойства фасадных красок, пигментированных наполненными гипсоцементным композитом сернистыми цинковыми белилами

5.4.1 Процессы получения наполненных гипсоцементным наполнителем сернистых цинковых белил

Большая часть наполненных белых пигментов приходится на литопоны, в производстве которых в качестве осадителя используют сульфид бария. При этом сернистому цинку, входящему в состав литопона, присущи недостатки, характерные для чистого пигмента, осажденного сернистым натрием. Сульфопон, представленный эквимолекулярной смесью осажденных сульфида цинка и сульфата кальция, не получил широкого распространения, несмотря на его более высокую укрывистость в сравнении с обычным литопоном.

Причины, сдерживающие промышленное производство сульфопона, очевидны – это склонность осадителя (сернистого кальция) к глубокому гидролизу даже под действием влаги воздуха и неустойчивость красочных составов, проявляющаяся не только при хранении, но и в стадии перетира, несовместимость его с рядом связующих. Так, в масляных красках неустойчивость проявляется в загустевании. К существенным недостаткам сульфопонных красок следует отнести низкую твердость пленок, высокую грязеудерживающую способность. Сульфопон не может быть использован в вододисперсионных красках.

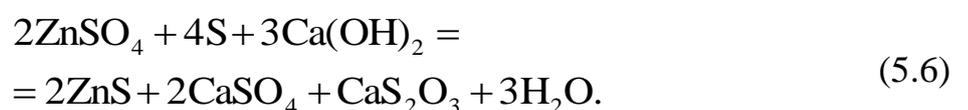
Использование при синтезе сульфопона вместо сернистого кальция слабогидролизованного известкового полисернистого щелока, изготовленного по новой технологии, существенно облегчает синтез сульфопона, позволяет получать пигмент, обладающий крупнозернистой структурой и светостойкостью, как и в случае синтеза чистого сернистого цинка. Однако и этому пигменту присущи вышеперечисленные недостатки, обусловленные природой наполнителя – сульфата кальция.

Химическое поверхностное модифицирование сульфопона алкилсиланами улучшает лиофильность наполнителя по отношению к большинству полимеров, однако большой расход модификатора и его высокая стоимость ограничивают возможность промышленного производства такого пигмента.

В качестве метода улучшения малярно-технических свойств сульфопона выбран способ химического модифицирования белым портландцементом [216].

Пигмент, полученный путем сульфидизирующей обработки цинкового купороса в нагретой до температуры, близкой к кипению, полисернистой известково-цементной суспензии, является продуктом химического взаимодействия в водной среде одновременно компонентов белого портландцемента, сульфата и тиосульфата кальция между собой, сульфата цинка и полисернистого кальция, а также серы со щелочью. Весьма сложный минералогический состав (рис. 5.9) представлен, с одной стороны, сернистым цинком, а с другой – гидратной дисперсией, составленной продуктами взаимодействия в воде компонентов цемента с выделяющимися в процессе сульфидизации иона цинка сульфатом и тиосульфатом кальция (алюминатами, силикатами кальция, алюмосиликатами, ферритсиликатами, тиосульфат- и гидросульфоалюминатами переменного состава). В небольшом количестве обнаруживаются свободный сульфат кальция и гидроксид.

Одновременно протекающие процессы химической конверсии серы и сульфидизации цинка без учета взаимодействия компонентов цемента с водой и продуктами сульфидизации описываются суммарным уравнением:



Содержание извести рассчитывается с учетом того количества, которое выде-

ляется в зоне реакции в процессе гидратации вводимого в рецептурную смесь цемента. Содержание цинка изначально не рассчитывают, поскольку его расход определяется массой вводимой в исходную суспензию серы. Процесс контролируется так же, как и при синтезе сульфида цинка: задается расчетное время полной конверсии серы; окончание процесса контролируется резким скачком рН в нейтральную область, чему сопутствует приобретение осажденной суспензии белого цвета.

С увеличением содержания цемента краска загустевает в меньшей степени, а потребление олифы сокращается (табл. 5.12). При соотношении в суспензии цемента к извести на уровне 1:2 и выше краска при длительном хранении становится реологически устойчивой, а содержание в ней пленкообразующего не превышает 30%. Одновременно с ростом доли цемента увеличивается твердость покрытия до требуемых по условиям эксплуатации показателей.

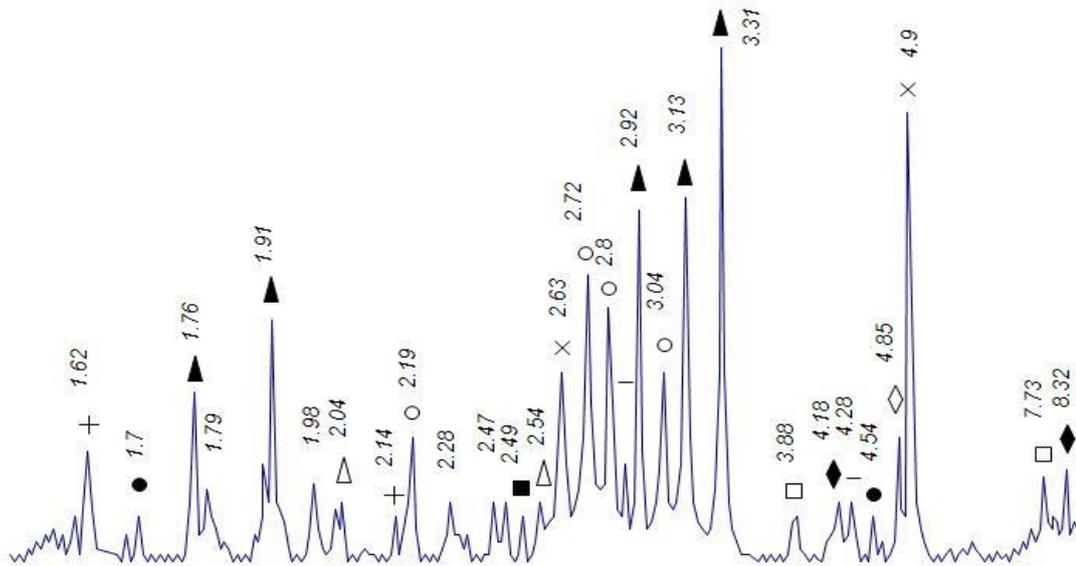
Как видно из приведенных данных, рассматриваемый способ синтеза наполненных белил характеризуется возможностью широкого варьирования составов и свойств получаемого композита путем регулирования соотношения цемента к извести в рецептуре смеси [217-219].

Таким образом, пигментный композит характеризуется высокими пигментными свойствами, высокой лиофильностью наполнителя по отношению ко многим полимерным связующим и высокими малярно-техническими свойствами.

В то же время этот композит, как и белый портландцемент, является гидравлически стойким, обеспечивающим высокую адгезионную прочность на влажной цементной поверхности.

5.4.2 Свойства полимерцементных фасадных красок, пигментированных наполненными сернистыми цинковыми белилами

Согласно экспериментальным данным (табл. 5.13), с ростом содержания в рецептурной смеси пигмента доли цементной составляющей увеличивается адгезионная прочность и снижается водопоглощение бетона, улучшаются малярно-технические свойства, о чем свидетельствуют показатели расхода перхлорвинилового смолы и краски в целом.



× Ca(OH)₂ – CaSO₄ o Ca₂SiO₄·H₂O ◊ Ca₄Al₂S₂O₉·xH₂O ▲ ZnS
 ● Ca₃(FeO₃)₂·6H₂O ◆ Ca₈Al₄O₁₂·SO₄·S₂O₃·24H₂O ■ α₁-Ca₄Al₂O₇·19H₂O
 Δ Ca₂Fe₅²⁺[Si₈O₂₂][OH]₂ □ 4CaO·Al₂O₃·xH₂O + Ca₅Al₂(OH)₄Si₃O₁₂

Рис. 4. Рентгенограмма осажденного наполненного пигмента
(межплоскостное расстояние указано в 10⁻¹⁰м)

Таблица 5.12

Влияние соотношения композитов цемент/известь

на малярно-технические свойства краски на олифе "Оксоль"

Соотношение цемент : из- весть	Содержание ZnS, %	Выход про- дукта относи- тельно суль- фатона, %	Содержание олифы в краске, % (рабочая вязкость по ВЗ-4 120 с)		Укрывистость после хране- ния в течение 30 сут, г/м ²	Белизна, усл. ед.
			через 24 ч после приготовления	через 30 сут по- сле пригото- вления		
0:1	41,5	100	47	61	> 200	92
1:5	40,8	102	43	49	> 200	92
1:4	36,2	115	32	35	175	91
1:2	31,7	131	26	27	117	91
1:1	26,5	156	24	24	89	91
2:1	22,0	190	25	25	104	90
1:0	16	260	28	29	160	87

Защитные свойства таких покрытий улучшаются с уменьшением в композите до определенного уровня собственно пигмента – сернистого цинка, что указывает на более эффективное структурирующее действие, оказываемое на полимерную основу гипсоцементной гидратной дисперсией. Покрытия, пигментированные ком-

позитом, содержащим сульфид цинка в количестве 22–32%, являются адгезионно прочными и водостойкими. В целом составы, полученные путем замены в стандартной краске сухой пигментной составляющей (механическая смесь диоксида титана с белым портландцементом) наполненными сернистыми цинковыми белилами в оптимальных соотношениях, отличаются от стандартных улучшенными малярно-техническими свойствами, повышенным ресурсом эксплуатационной стойкости.

Таблица 5.13

Результаты испытаний рецептурных составов цементных перхлорвиниловых красок (ЦПХВ-К) с различным соотношением в пигментной части компонентов цемент/известь

Соотношение цемент/известь	Адгезионная прочность, МПа	Водопоглощение бетона, %, после выдержки, ч					Расход краски, г/м ²	Расход смолы, %
		1	2	6	24	48		
0:1	1,83	1,3	1,5	1,9	1,4	1,9	180	–
1:4	2,34	0,9	0,96	0,99	1,25	1,4	164	15,5
1:2	2,54	0,64	0,61	0,64	0,62	0,64	85	10,7
1:1	2,78	0,28	0,29	0,31	0,33	0,34	90	9,7
2:1	2,91	0,22	0,26	0,3	0,31	0,32	130	10,3
1:0	2,93	0,2	0,24	0,28	0,29	0,3	150	18,4
ЦПХВ (ГОСТ 9279)	2,64	0,25	0,29	0,3	0,32	0,31	140	13,9

При исследовании морозо- и трещиностойкости стандартных цементно-перхлорвиниловых и поливинилацетатных, а также пигментированных наполненными сернистыми белилами красочных составов, для приготовления использовали эмульсии ЭПХВ и ПВА. В качестве пигмента-наполнителя в первом случае использовали смесь диоксида титана с белым портландцементом, а во втором – композит с максимальным содержанием гипсоцементной составляющей (табл. 5.14).

Образцы покрытий, нанесенные на бетонную поверхность, подвергали во влажном состоянии попеременному замораживанию и оттаиванию в течение ряда суточных циклов. Каждый цикл состоял из выдержки образцов в течение 18 ч в воде, 3 ч при –20 °С и 3 ч при +60 °С и 100%-ной относительной влажности. Покрытия, выдержавшие 25 циклов, считаются весьма стойкими.

Рецептура рекомендуемых цементных и цементно-полимерных составов
на основе гипсоцементного композита

Компоненты	Содержание компонентов, мас.ч., в составах				
	цементном	ЦПХВ		ЦПВА	
	Водораз- бавляе- мый	Красоч- ный	Шпатле- вочный	Красоч- ный	Шпатле- вочный
Перхлорвиниловый лак 15%-ный	–	1,25	1,25	–	–
Водный раствор мылонафта 15%-ный	–	0,25	0,25	–	–
Эмульсия ПВА	–	–	–	1,2	1,2
Эмульсия М/В	–	–	–	1,7	1,7
Портландцемент белый	9–18	0,4–0,6	0,4–0,6	0,3–0,5	0,3–0,5
Гипсоцементный композит – наполнитель	60–70	1,35–1,7	2,2–2,6	7,2	7,5
Стеарат кальция (модификатор)	1,0–1,5	–	–	–	–
Молотый песок	20–30	–	–	–	–
Содержание перхлорвиниловой смолы, %	–	8,5	6,0–7,0	–	–

Согласно данным табл. 5.15, все испытанные образцы покрытий достаточно морозостойки. При этом особенно высокой морозостойкостью отличаются составы на основе эмульсии ЭПХВ, в то время как лучшие показатели диаметра изгиба, при превышении которого покрытие растрескивается, получены для более эластичных покрытий на основе эмульсии ПВА. В обоих случаях покрытия с наполненными сернистыми белилами способны противостоять большим изгибающим нагрузкам.

Аналогичный характер имеет показатель по трещиностойкости, характеризующий способность лакокрасочных покрытий растягиваться над трещиной в бетоне. Этот показатель для пленок, наполненных композитом, также лучше, и определяется способностью гидратной цементной дисперсии образовывать через когезионные связи пространственный жесткий каркас, армирующий пленку [220, 221].

Сравнительные показатели морозо- и трещиностойкости покрытий на основе стандартных красок и улучшенных

Покрытия	Изгиб при трещине по крытию 0,5 мм, мм	Испытания на растрескивание при высыхании пленки	Трещиностойкость при толщине слоя 0,5 мм, мм	Морозостойкость, циклов
ЦПВХ-У	10	Не растрескивается при толщине слоя > 0,5 мм	0,2	> 40
ЦПВХВ (ТУ 206-84)	15	Не растрескивается при толщине слоя < 0,5 мм	0,06	> 40
ЦПВА-У	5	Не растрескивается при толщине слоя > 0,7 мм	0,3	35
Полимерцементное (ГОСТ 19279-93)	7	Не растрескивается при толщине слоя > 0,7 мм	0,3	31

5.5. Повышение эксплуатационной стойкости и долговечности фасадных красок, пигментированных наполненными сернистыми цинковыми белилами

5.5.1. Прогнозирование долговечности фасадных покрытий

Стойкость покрытий оценивалась по изменениям основных свойств в процессе искусственного старения и в натуральных условиях. Искусственное старение покрытия моделировалось в аппарате искусственной погоды ИП-1-3 при 60 °С в течение 70 циклов. По данным испытаний (рис. 5.10) адгезионная прочность у образцов покрытий, наполненных пигментным композитом, уменьшилась на 18–19%, в то время как у стандартных покрытий – на 20–23%. Потеря блеска у первых за тот же период составила 16–23%, а у вторых – 24–28%.

Среди образцов с разным полимерным связующим лучшие результаты получены у разработанной цементно-перхлорвиниловой краски. У разработанных поливинилацетатцементных красок изменение адгезионной прочности сократилась в 2,2 раза, а потеря блеска – в 2 раза.

Сопоставление экспериментальных данных, характеризующих влияние на показатели стойкости стиролбутадиеновых покрытий в процессе искусственного

старения (рис. 5.11), обычного ZnS и с улучшенной светостойкостью ZnS-У, показало существенное достоинство последнего. О свето- и термостойкости покрытий судили по относительным показателям потери глянца $\Delta\Gamma/\Delta\Gamma_0$ и массы $\Delta M/\Delta M_0$ после 55-часового искусственного старения при 60 °С в аппарате искусственной погоды ИП-1-3. Из представленных данных, характеризующих светостойкость покрытий, следует, что в большей степени фотохимической деструкции подвержены покрытия, пигментированные ZnS. Причем деструкция покрытия, пигментированного ZnS, инициируется ростом его содержания в пленке, в то время как с ростом ОКП ZnS-У потеря массы и глянца покрытия уменьшается.

Прогнозирование срока службы фасадных покрытий, состоящих из стиролбутадиеновых, перхлорвиниловых и поливинилацетатных связующих, наполненных моносulfидом и цементным композитом на его основе (сульфопоном, модифицированным белым цементом), осуществляли по стандартной методике.

Эффективная энергия активации разрушения с ZnS-У с потерей блеска 20%, кДж/моль, равна: для стиролбутадиеновых – 91,8; ЦПВХ – 93,4; ПВАЦ – 92,1, а с наполненными цинковыми белилами в том же порядке: 92,7; 96,5; 93,3. У покрытий на основе стандартных цементно-перхлорвиниловых красок, пигментированных диоксидом титана рутильной модификации, значение энергии активации составило 93,1 кДж/моль.

В табл. 5.16 приведены значения эквивалентного времени эксплуатации покрытия ($\tau_{\text{экв}}$) по отношению к температуре 0 °С для районов с холодным климатом. В результате прогнозных испытаний и расчетов, сделанных по ним, установлено, что для стиролбутадиеновых покрытий один цикл испытаний эквивалентен 36,74 сут при температуре 273 К. При числе циклов испытаний, равном 120, общее эквивалентное время составит 4409,2 сут. Эквивалентный срок службы покрытий при числе суточных циклов испытаний, равном 120, определяется из соотношения $\frac{x}{y}$, где x – эквивалентное время эксплуатации по отношению к температуре 0 °С. По полученным данным определяется прогнозируемый срок службы покрытий (табл. 5.17). Согласно данным табл. 5.17, фасадные краски с использованием сернистых

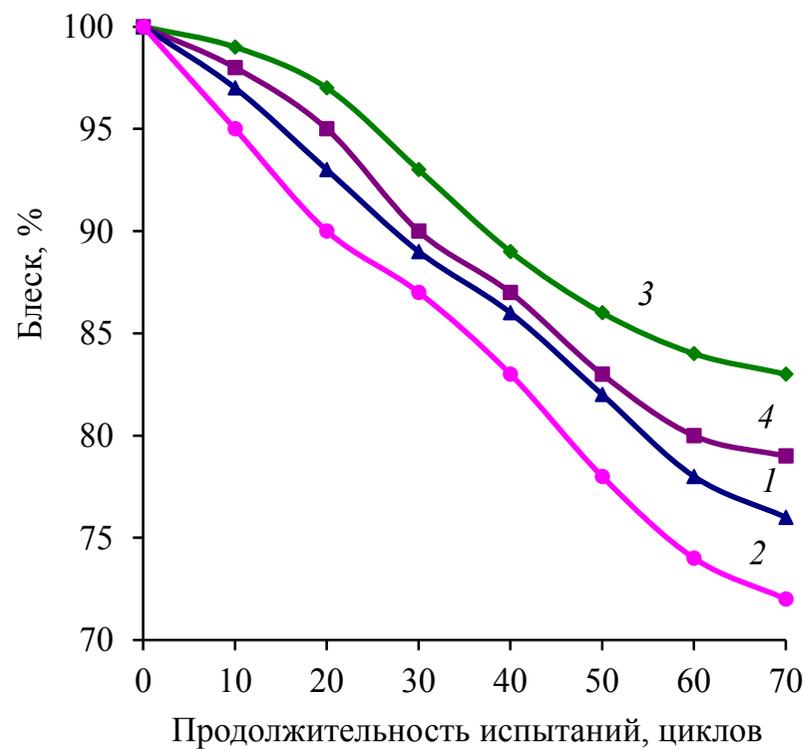
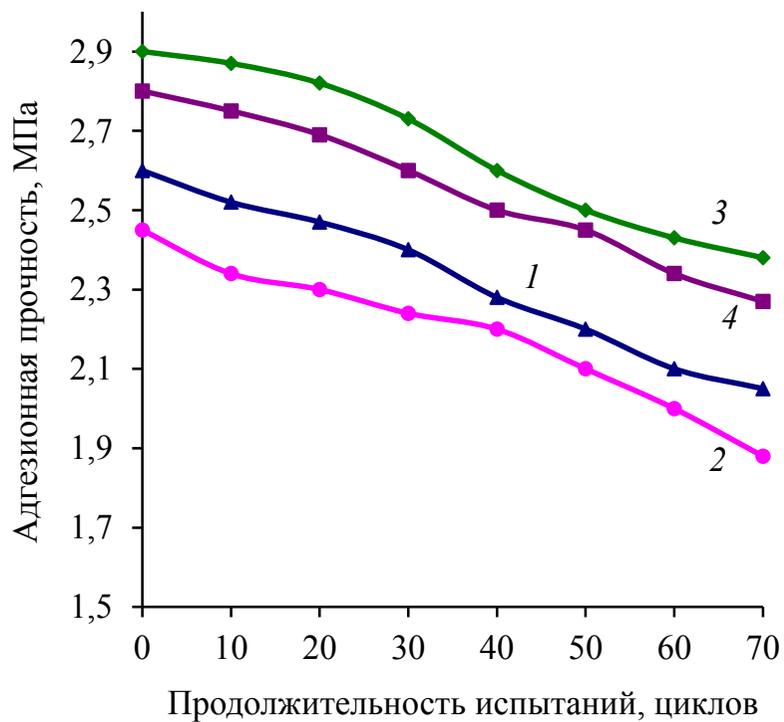


Рис. 5.10 Изменение адгезионной прочности и потеря блеска образцов покрытий после искусственного старения: 1 – стандартная цементно-перхлорвиниловая краска; 2 – стандартная поливинилацетатцементная краска; 3 – цементно-перхлорвиниловая краска улучшенная; 4 – поливинилацетат-цементная улучшенная краска

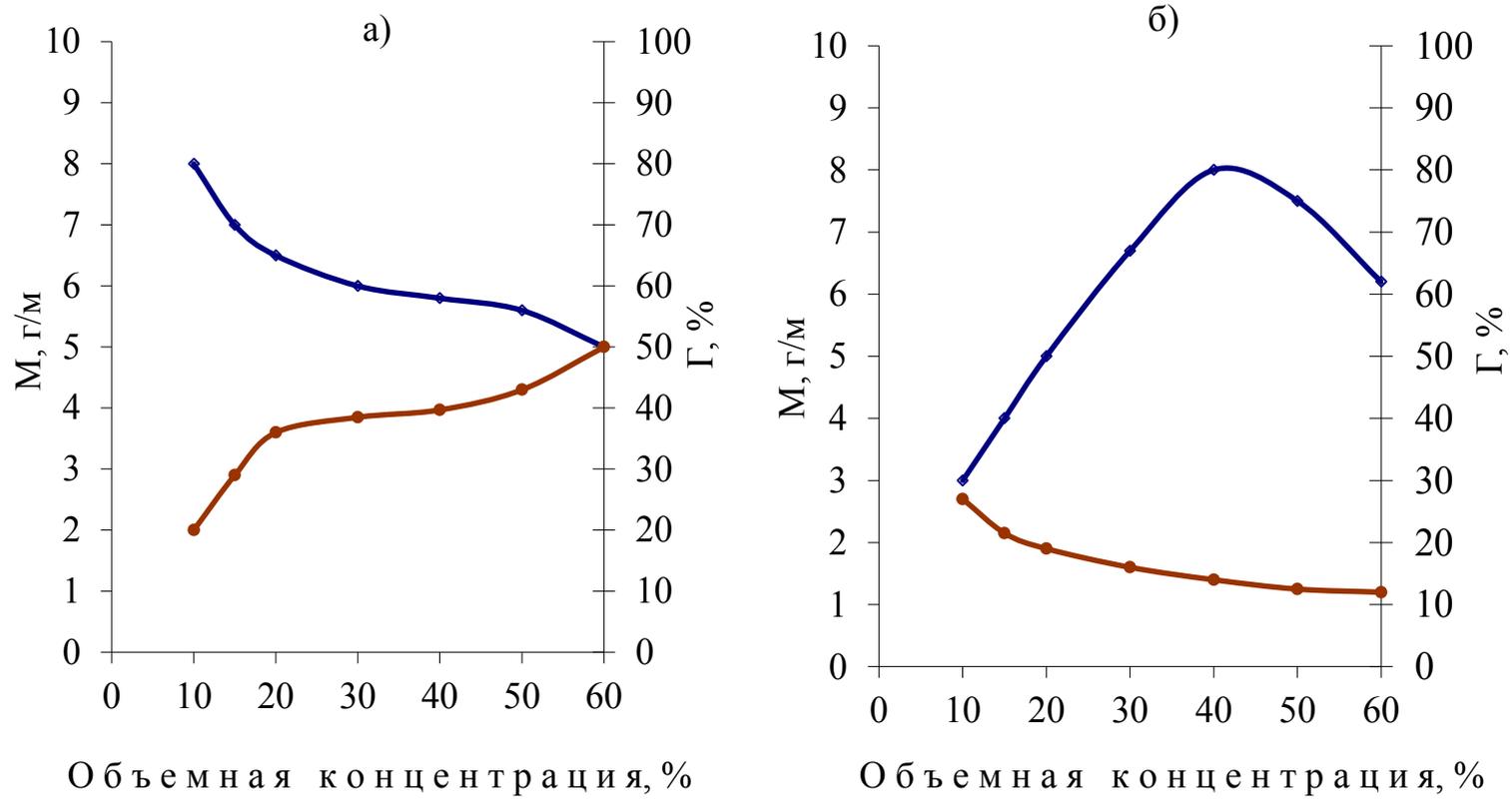


Рис. 5.11 Изменение глянца (Γ) и потеря массы (M) после искусственного атмосферного старения стиролбутадиеновых покрытий, пигментированных: а) ZnS; б) ZnS-У

цинковых белил (ZnS-У) обладают высокой светостойкостью и эксплуатационной долговечностью.

Таблица 5.16

Эквивалентное время эксплуатации (сутки)
по отношению к температуре 0 °С за 12 мес

Пигмент	Покрытие			
	стиролбутадиеновое	ЦПВА-К	ЦПВХ-К	ВПХВ (ТУ 206-84)
ZnS-У	720,5	721,5	724,9	–
Цементно-сернистый цинковый композит	716,8	712,9	717,6	–
TiO ₂	–	–	–	719,3

Таблица 5.17

Результаты расчетов сроков службы покрытий (год)

Пигмент	Покрытие			
	стирол-бутади- еновое	ЦПВА-К	ЦПХВ-К	ВПХВ (ТУ 206-64)
ZnS-У	6,12	6,33	6,46	–
Цементно-сернистый цин- ковый композит	6,36	6,55	7,38	–
TiO ₂	–	–	–	6,44

Прогнозируемый срок службы покрытий с использованием композитных сернистых цинковых белил в красках на основе полимерцементных пленкообразователей значительно выше пигментированных как сернистым цинком ZnS-У, так и титановыми белилами.

5.5.2. Результаты натуральных испытаний фасадных покрытий

Натурным испытаниям подвергались покрытия, пигментированные наполненными гипсоцементным композитом сернистыми белилами. Испытания проводили нанесением покрытий на оштукатуренную бетонную поверхность. Дополнительно поверхность очищали влажным валиком. Имитируя восстановление старой цементной подложки, на штукатурку наносились разрезы-трещины, раковины, каверны и другие изъяны, которые подмазывались известково-цементным раствором. После просушки восстановленные места сглаживались и покрывались либо 5%-

ным лаком ПХВ, либо ПВАЭ в зависимости от вида наносимой краски.

Краски наносились по грунтовочному слою при помощи краскопульты или кистью с наименьшим разрывом по времени между огрунтовкой и окраской. Так, при окраске краскопультом краску наносили на грунтовочный слой сразу же после восстановления тянущейся способности и не позднее 1–1,5 ч, а кистями, во избежание размыва, не позднее 1–2 сут.

Окраску фасадов нанесением ЦПВХ и ПВАЦ стандартных и опытных образцов ЦПВХ-У и ПВАЦ-У производили при температуре наружного воздуха +10 °С. При окраске фасадов цементно-перхлорвиниловым составом (стандартным и опытным) на 100 м² поверхности расходуется 41 кг краски, готовой к употреблению, для первой окраски, и 36 кг – для второй. При окраске ПВАЦ составом на 100 м² расходуется 37 кг краски для первой и 31 кг – для второй окраски.

В течение трех лет экспонирования производились испытания образцов фасадных покрытий, установленных на крыше и стенах фасадов производственных зданий (рис. 5.12). Адгезионная прочность покрытий опытных составов уменьшилась на 18–22%, в то время как у стандартных покрытий – на 43–49%. Потеря массы покрытий на опытных составах за тот же период составила 10–16%, а известных – 29–32%.

Лучшие результаты (минимальное уменьшение массы и прочности после трех лет экспонирования) получены для красок ЦПХВ-У, что подтверждает прогнозные оценки. У разработанных красок ПВАЦ-У убыль адгезионной прочности в сравнении со стандартной в 2,2 раза меньше, а потеря массы сократилась в 2 раза.

Верхний слой стандартных покрытий оказался подвержен мелению и легко удалялся влажным протиранием валиком, в то время как у опытных образцов местами были отмечены небольшие потемнения. Кроме того, у стандартных покрытий в некоторых местах были заметны трещины.

В меньшей мере, чем прочность при экспонировании на стенах зданий, изменились твердость и блеск фасадных покрытий (рис. 5.13). Если прочность опытных образцов фасадных покрытий за год выдерживания снизилась на 5%, то твердость снизилась на 1–3%, а блеск – на 0,3–1%. Более стойкими из стандартных оказались

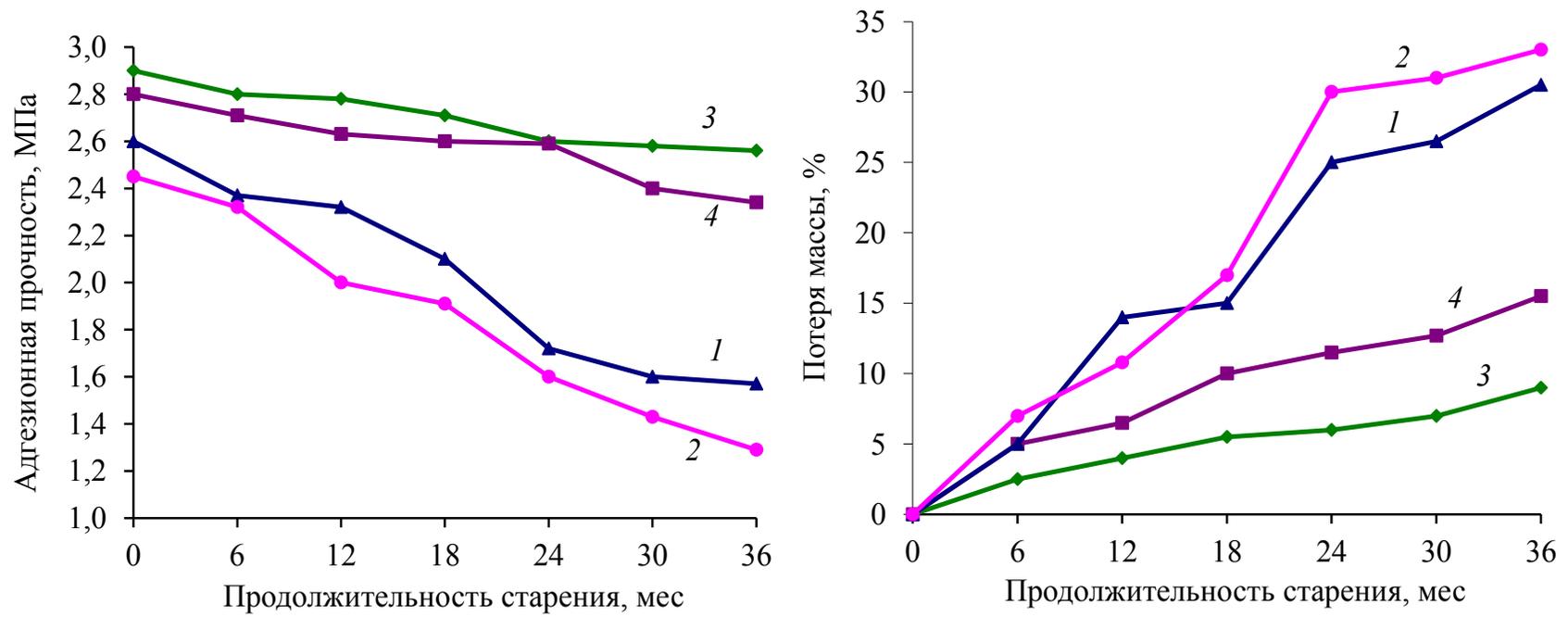


Рис.5.12 Изменение адгезионной прочности и потеря массы образцов по мере атмосферного старения:

1 – краска ЦПХВ; 2 – краска ПВАЦ; 3 – краска ЦПХВ-У; 4 – краска ПВАЦ-У

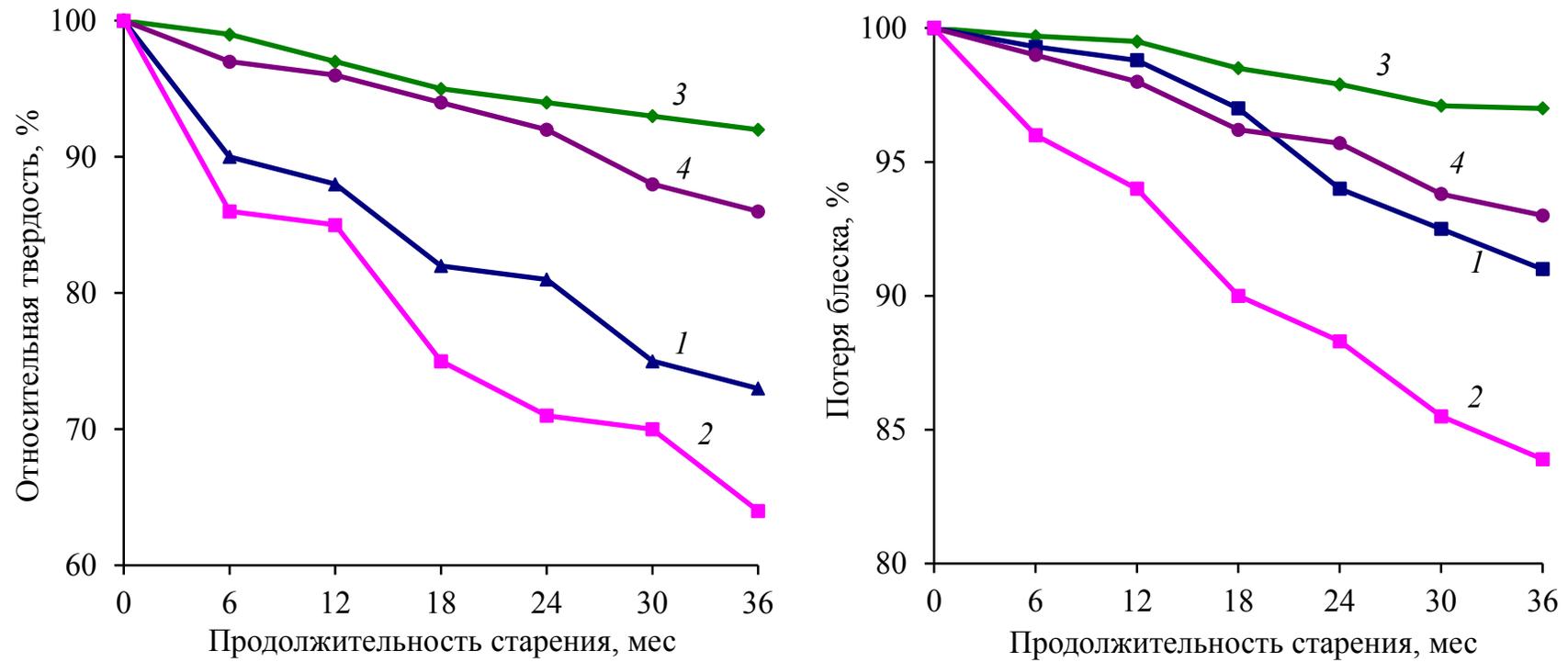


Рис. 5.13 Изменение твердости и блеска образцов по мере атмосферного старения:

1 – краска ЦПХВ; 2 – краска ПВАЦ; 3 – краска ЦПХВ-У; 4 – краска ПВАЦ-У

покрытия из краски ЦПХВ-У. После года выдержки твердость и блеск покрытий снизились соответственно на 10 и 0,6%. Твердость и блеск у покрытий из краски ПВАЦ-У за тот же период уменьшились на 14 и 4% соответственно. Визуальный осмотр образцов показал, что после года эксплуатации разработанные отделочные поверхности находятся в хорошем состоянии. Меления поверхностей и шероховатостей не обнаружено.

После трех лет экспонирования твердость и блеск покрытий из стандартной краски ЦПХВ снизились на 27 и 10% соответственно, в то время как у разработанных покрытий – на 8 и 3%. Потеря твердости и блеска у образцов из стандартной поливинилацетатцементной краски составила за тот же период 37 и 17%, а у разработанных – 15 и 8%. Таким образом, лучшие результаты (минимальные показатели уменьшения блеска и твердости) после трех лет экспонирования получены у покрытий на основе предложенных в работе улучшенных модификаций красок.

Выводы по 5 главе

1. Предложен новый метод получения в осадке дисперсного пигментночистого сульфида цинка, а также пигментированного сульфидом цинка белого наполнителя на основе гипсоцементного композита взаимодействием в избытке щелочи водорастворимой соли цинка соответственно с полисульфидами щелочного металла и кальция, совмещенным с химической конверсией последних и образованием структурнополезного тиосульфата. Полисульфиды, образуя со свежесаждаемым аморфным сульфидом цинка комплексное соединение типа $\text{Ca}[\text{ZnS}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, обуславливают кинетически приоритетное выделение восстановленного сульфида на гранях растущих кристаллов и тем самым инициируют химическое фракционирование дисперсий в сторону роста их крупности и хорошей закристаллизованности.

Получению хорошо закристаллизованных дисперсий сульфида цинка как в чистом виде, так и в смеси с наполнителем способствует порядок смешения ингредиентов, позволяющий регулировать скорость подачи цинкового купороса в осадитель.

2. Определены технические показатели сульфида цинка пигментной модификации, полученного осаждением из полисульфидсодержащего калиевого щелока.

Крупнозернистые, хорошо закристаллизованные пигментные частицы сульфида цинка, содержащие в своей массе следовые количества сенсibiliзирующей примеси – оксида цинка, наряду с высокой укрывистостью характеризуются также высокой светостойкостью.

3. Проведена оптимизация составов фасадных красок на основе нового цинкового пигмента с использованием методов планирования эксперимента. Установлено, что оптимальное содержание сернистых цинковых белил в составе латексных фасадных красок, обеспечивающее максимальную плотность упаковки пигментных зерен с более устойчивой в процессе эксплуатации объемно оструктуренной массы покрытия, составляет 40-48%.

4. Установлено, что структура фасадных красок на основе разработанных сернистых цинковых пигментов отличается высокой плотностью упаковки пигментных зерен с более устойчивой в процессе эксплуатации кристаллической структурой. Улучшенные технические характеристики фасадных красок (светостойкость, адгезионная прочность, паропроницаемость и твердость) на основе сернистого цинкового пигмента обеспечивают их повышенную стойкость в условиях эксплуатационных воздействий.

5. Разработаны основы технологии пигментированного гипсоцементного композита для цементно-полимерных фасадных красок с повышенной стойкостью и долговечностью. Получение такого композита осуществляется обработкой сульфата цинка путем подачи в нагретую прогидратированную суспензию белого цемента, содержащую полисульфид кальция. Фасадные покрытия на основе гипсоцементных композитов отличаются улучшенной адгезией к пористым и плотным поверхностям (2,9 МПа), низкой укрывистостью (130 г/м²), повышенной морозостойкостью (> 40 циклов) и трещиностойкостью (0,3 мм). Прогнозная оценка разработанных фасадных покрытий по данным ускоренных лабораторных испытаний на установке ИП-1 для регионов с умеренно-холодным климатом показала, что их эксплуатационная стойкость и долговечность по сравнению со традиционными покрытиями увеличивается на 30-50%.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВ ФАСАДНЫХ КРАСОК И БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ БЕТОНОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ ПОЛИСУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

6.1. Ресурсосберегающая гидрохимическая технология сернистых цинковых белил с замкнутым водопотреблением

Сокращение объемов производства сернистого цинкового пигмента и литопонов в России обуславливает накопление маловостребованных низкосортных цинксодержащих материалов, большая часть из которых приходится на осадки из очистных сооружений. К ним относятся шламы производства химических волокон, гальванического и металлургического производства. При этом повышенную опасность для окружающей среды представляют отходы, содержащие одновременно цинк, медь, ртуть, никель и кадмий. Они входят в число десяти особо опасных элементов, загрязняющих окружающую среду.

Попытки переработки таких отходов в металлургическом комплексе по традиционной технологии оказались нерезультативными. Для вовлечения в переработку ошламованных техногенных материалов требуется предварительное обогащение, что осуществить весьма сложно. Их использование непосредственно в строительстве в качестве наполнителей недопустимо из-за высокой токсичности.

Базовый вариант промышленной технологии сернистых цинковых белил из промышленных отходов (рис. 6.1) как альтернатива литопонной отличается от нее совмещением производства качественного пигмента и товарных минеральных солей [222, 223]. Его экономической основой является использование дешевого низкосортного сырья, комплексность его переработки, снижение прямых удельных затрат на производство, высокое качество готовой продукции. Используемый в качестве источника щелочи поташ является одновременно и материалом для получения товарных солей. Такое совмещение создает благоприятные технические, экономические и экологические предпосылки для массовой промышленной реализации данной технологии, учитывая широкую рассредоточенность по регионам больших

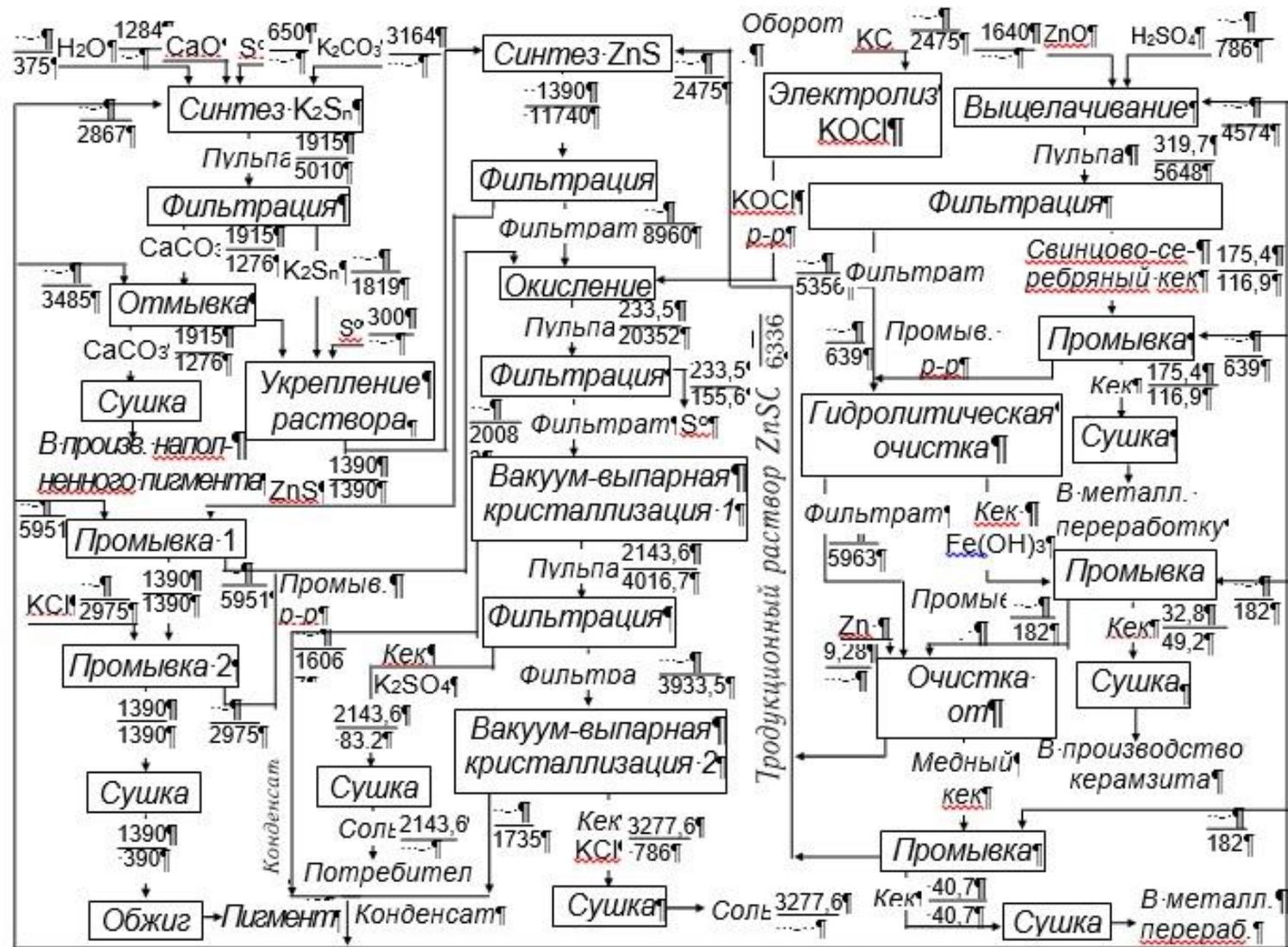


Рис. 6.1. Технологическая схема производства сернистого цинкового пигмента с указанием часовых нагрузок, (кг твердого / м³ жидкого)

масс отходов, содержащих цинк. Оснащение типовым оборудованием, используемым в производстве литопона и минеральных солей упариванием рассолов, облегчает ее промышленное освоение.

Промышленная установка по производству сернистого цинкового полуфабриката включает переделы, оборудованные эмалированными реакторами для выщелачивания цинка из материалов, его содержащих, осаждения из очищенного раствора сульфида и вакуум-выпарную установку. Согласно техническим данным, из расчета на производительность, обозначенную в схеме (рис. 6.1) в виде часовых нагрузок твердого и жидкого компонента в потоке по переделам, норматив удельных капитальных вложений составляет 0,54 руб./руб. В то же время нормативы удельных капитальных вложений, рассчитанные в сопоставимых ценах на эту же производительность для традиционных технологий минеральных солей и пигмента, значительно выше и составляют соответственно 0,8 и 0,75 руб./руб. Снижение затрат обусловлено использованием дешевых серы и извести в сравнении с традиционными сернистыми осадителями, комплексностью утилизации цинкового сырья, полной конверсией в товарные продукты используемых поташа, извести, кислоты, использованием для получения калийных солей.

В случае переработки сырья, например, отходов гальванического производства, в которых совместно с цинком могут содержаться ртуть, кадмий, хром, сульфид цинка осаждают отдельно либо совместно с сульфидами кадмия, ртути и получают таким образом пигменты: желтый кадмиевый и кадмийцинковый, красный ртутный и ртутно-кадмиевый. Однако во всех случаях выход пигмента и солей остается неизменным, в то время как масса получаемых отдельно сульфата и хлорида калия зависит от их содержания в производственном растворе.

Используемое сырье характеризуется многообразием вещественного состава. Цинк в нем содержится в виде сульфата, хлорида, оксида. Выбор хлоридной либо сульфатной технологии определяется экономическими соображениями. Поскольку отмывка сульфидного кека раствором хлористой соли и нормативная очистка производственного раствора от железа гипохлоритом практически неизбежны, деление технологии на сульфатную или хлоридную условно. Маточные растворы во всех

случаях являются смешанными: сульфатно-хлоридными либо хлоридно-сульфатными. Это обстоятельство упрощает переработку сырья некондиционного для металлургии цинка, делает возможным применение для выщелачивания серной или соляной кислот и их смесей, а также загрязненной серной кислоты, так называемой промывной, получаемой в металлургическом производстве цинка, меди, никеля, свинца в цикле аспирации газов.

Маточные растворы характеризуются глубокой очисткой от примесных металлов, осуществляемой на стадии приготовления продукционных растворов. Степень чистоты минеральных солей, получаемых вакуум-кристаллизацией, определяется их взаимным соосаждением.

В практике выпаривание маточного раствора, содержащего 187 г/л сульфата калия и 112 г/л хлористого калия, проводится по двум вариантам. В первом варианте (рис. 6.1) раствор выпаривается в две стадии. На первой стадии раствор с исходной плотностью 1,2 г/см³ выпаривается до достижения плотности 1,62 г/см³. На второй стадии оставшийся раствор высушивается нацело. Продуктами выпаривания являются сульфат калия (среднее содержание основного вещества на уровне 98%) и смесь солей с соотношением хлористого калия и сульфата калия на уровне 1,5:1. Содержание основного вещества в смеси в пересчете на калий составляет 58%. При этом отношение массы полученного высокосортного сульфата калия к массе смешанного продукта равно 1:1,5.

По второму варианту раствор, образующийся после кристаллизации сульфата калия на первой стадии, охлаждают до 30 °С, выделяя смесь хлорида и сульфата калия с соотношением по массе 1,9:1. Затем из раствора, направляемого на высушивание, получают хлористый калий с содержанием основного вещества 98,5%. Масса полученных продуктов по стадиям относится соответственно как 1,7:1:1,6. В случае технологической переработки чисто хлоридных растворов доля хлористого калия в массе получаемых солей возрастет.

Согласно полученным данным, для сульфатно-хлоридных маточных растворов наиболее рентабельной является переработка по первому варианту, а для хлоридно-сульфатных, когда масса получаемой хлористой соли выше, чем сульфата калия, — по второму.

Материальный баланс составлен по данным работы установки на чистом кальцинированном поташе (сорт 1). Вместе с тем в перспективе возможна и даже целесообразна его замена на продукт производства глинозема с меньшим содержанием поташа, но с включениями сульфатно-хлоридной смеси, солей калия, натрия и их тиосолей. Такая замена экономически целесообразна, так как снизит затраты на реагент, увеличит съём массы товарных солей с единицы объема производственного раствора.

Достоинством новой технологии производства сернистых цинковых белил является получение не только дешевого и не уступающего по качеству титановым белилам пигмента, но и получение литопонов разной степени наполнения отбеленным баритом либо бланфиксом, отличающихся более высоким уровнем качества.

Технология производства гипсоцементного композита представляет собой измененный вариант базовой, собственно ее пигментного передела, в котором в качестве щелочного компонента используется известково-цементная смесь. Технология включает те же операции, что и базовая (рис. 6.2). В качестве цинксодержащего сырья в ней используется известковый шлам Красноярского завода химического волокна, содержащий (мас. %): Zn – 16,5; Fe – 1,7; S_{общ} – 5,2; Ca – 13,4; Mg – 1,6; Al – 1,3; Mn – 0,03; SiO₂ – 7,6; C_{общ} – 12,8.

Основные операции технологии: сернокислотная обработка тестообразной массы кека, сопровождающаяся переходом цинка в раствор и образованием сульфата кальция, составляющего основную массу твердого остатка от выщелачивания; осаждение из очищенного раствора цинкового купороса гипсоцементной смеси с сульфидом цинка (пигмента-полуфабриката). Кислота расходуется на растворение всей массы цинка и железа, представленных в шламе гидроксидами, и на сульфатизацию кальция. В лежалых шламах кальций находится в основном в карбонатной форме, а в шламах текущего производства – в виде гидроксида. Остаток от выщелачивания имеет состав: CaSO₄ ~ 56,7; SiO₂ ~ 13,4; фрагменты волокна ~ 17,4.

Обработка сульфата цинка проводится в нагретой до 95 °С водной суспензии белого портландцемента, в которую в определенной последовательности добавляется сначала порошковая сера, а затем, после растворения последней при переме-

шивании, постепенно вводится производственный раствор сульфата цинка. Пигмент получают, как и в технологии чистого сернистого цинкового пигмента, прокаливанием полуфабриката в неокислительной атмосфере при 500-650 °С.

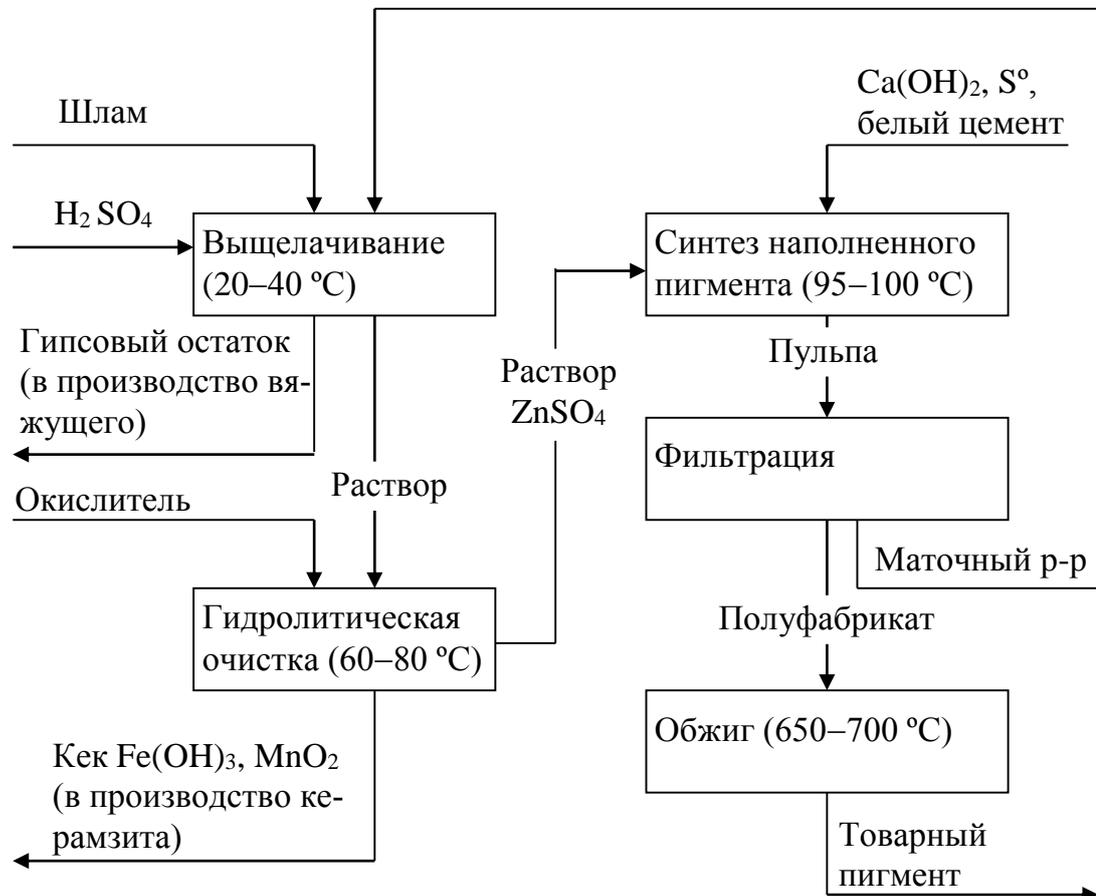


Рис. 6.2. Принципиальная схема производства

гипсоцементного композита

Распределение компонентов шлама по продуктам переработки и их материальный баланс (табл. 6.1) показывают, что операция осуществляется с высоким выходом по массе качественного пигмента относительно вовлеченного в переработку шламового отхода, что существенно снижает себестоимость его утилизации в технологии.

Для производства гипсоцементного композита используется раствор, содержащий 250–280 г/л $ZnSO_4$, и получаемая предварительно суспензия гидратированного белого портландцемента в растворе эквимолекулярной смеси солей полисульфида и тиосульфата кальция, образованная путем растворения серы в гидроксиде кальция. При взаимодействии цинкового купороса с реакционной суспензией образуется белый осадок – гидратная дисперсия, образованная вследствие взаимодей-

ствия гидратирующихся компонентов портландцемента с сульфатом и тиосульфатом кальция.

В технологии (рис. 6.3) используются типовые реакторы периодического действия емкостью 10–20 м³, снабженные мешалками. Цинковый купорос из напорного бака сливается для синтеза в реактор с реакционной суспензией, составленной прогидратированным цементом и полисульфидно-тиосульфатным щелоком. Содержание задаваемого цинка изначально не рассчитывается, поскольку его расход определяется количеством растворенной серы в прогидратированной суспензии портландцемента. Окончание сульфидизации контролируется либо по внешним признакам – по приобретению осажденной суспензии белой окраски, либо фиксированием скачкообразного снижения щелочности среды до 8,5–8,7 рН и остаточного содержания в растворе сульфид-иона ионоселективным электродом.

Осажденная в реакторе суспензия содержит 150–180 г/л твердого полуфабриката. Фильтрация суспензии полуфабриката проводится на барабанном вакуум-фильтре со шнуровым съемом осадка. Барабан и корыто фильтра изготавливаются из дерева во избежание загрязнения пигмента продуктами коррозии металла. Паста пигмента, снимаемая с вакуум-фильтра, содержит 45–50% воды. Удельная производительность фильтра составляет около 60–70 кг/м² в расчете на сухое вещество.

Полуфабрикат высушивается в ленточных сушилках. Высушенная и необоженная окомкованная масса белого наполнителя, измельченная в дезинтеграторе, затаривается в бумажные мешки и используется для получения фасадной декоративной штукатурки, цементных и полимерцементных красочных составов. Для красок высушенная масса дополнительно поступает на прокаливание в муфельную трубчатую печь. Прокаливание проводится в неокислительной атмосфере при 500–650 °С, для чего муфель (рабочее пространство печи) герметизирован, обжигаемый материал в нем не соприкасается с продуктами сгорания топлива и воздухом.

Из муфельной печи прокаленная масса поступает в аппарат для гашения во избежание обратного перехода сульфида цинка из кристаллической системы вюрцит в модификацию сфалерит, которая не обладает столь значимым для пигментных свойств рассеянием света.

Материальный баланс компонентов шлама по продуктам переработки

Таблица 6.1

Продукт	Количество продукта, г (мл)	Zn			Fe			Mn		
		Содержание, г/дм ³ (%)	Количество, г	Извлечение, %	Содержание, г/дм ³ (%)	Количество, г	Извлечение, %	Содержание, г/дм ³ (%)	Количество, г	Извлечение, %
Исходный состав:										
шлам	290	16,3	47,27	100	1,7	4,93	100	0,83	2,41	100
вода, внесенная со шламом	710									
H ₂ SO ₄	208,8									
Полученный состав:										
гипсовый остаток	219	0,32	0,71	1,5	0,052	0,11	2,2	0,033	0,07	2,9
раствор ZnSO ₄	1334	34,8	46,42	98,2	3,62	4,83	97,9	1,76	2,35	97,5
Исходный состав:										
раствор ZnSO ₄	1334	34,8	46,42		3,62	4,83		1,76	2,35	
гипохлорит	47,5									
Полученный состав:										
раствор ZnSO ₄	1450,6	31,6	45,8	98,7						
железомарганцевый кек	24,6	2,3	0,57	1,2	19,6	4,82	97,9	9,55	2,35	97,5
Синтез пигментного композита										
Исходный состав:										
раствор ZnSO ₄	1450,6	31,6	45,8							
сера	45,1									
белый портландцемент	230									
Полученный состав:										
пигмент-полуфабрикат	301	15,2	45,76	96,9						
матовый раствор	1340	0,02	0,027	0,06						

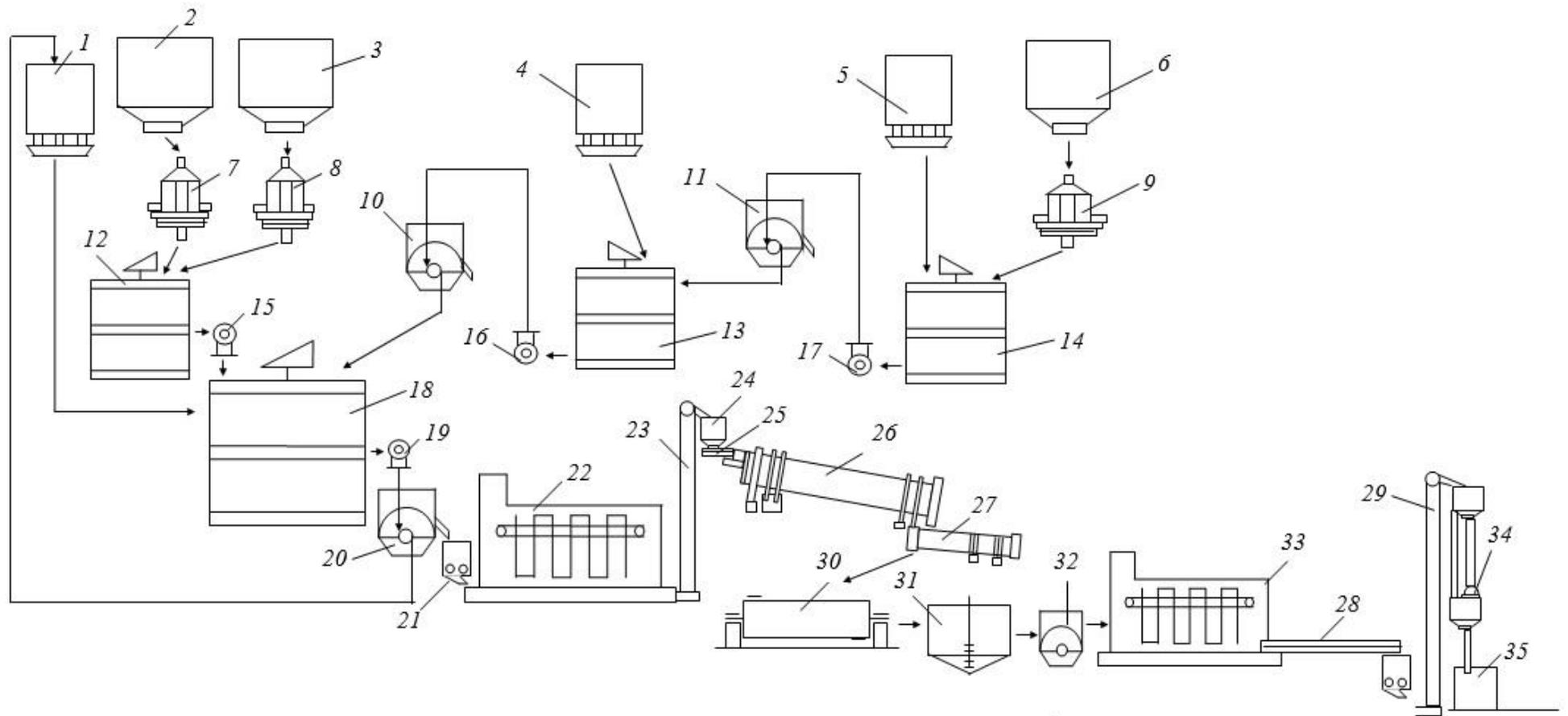


Рис. 6.3 Аппаратурно-технологическая схема получения разбеливающего наполнителя:

1, 4, 5 – мерник; 2, 3, 6, 24, 31 – бункер; 7, 8, 9 – бункерные весы; 10, 11, 20, 32 – барабанный вакуум-фильтр; 12, 13, 14 – реактор; 15, 16, 17, 19 – центробежный насос; 18 – реактор для синтеза композита; 21, 29 – питатель; 22, 33 – ленточная сушилка; 23, 29 – элеватор; 25 – тарельчатый питатель; 26 – муфельная вращающаяся печь; 27 – аппарат гашения; 28 – транспортер; 30 – шаровая мельница; 34 – дез-интегратор; 35 – упаковочная машина

Суспензия из аппарата разбавляется водой до концентрации 50 г/л и поступает в шаровую мельницу, футерованную нержавеющей сталью и заполненную фарфоровыми шарами. Пульпа из мельницы подается на сгущение. Сгущенная суспензия с концентрацией не менее 300 г/л сливается в емкость, а из нее подается на барабанный вакуум-фильтр со шнуровым съемом осадка. Отфильтрованная паста наполненного пигмента влажностью 22–25% высушивается в ленточной сушилке. Высушенный пигмент влажностью 0,2–0,3% подвергается дезагрегации, затем упаковывается в бумажные мешки для отправки потребителю.

6.2 Свойства модифицированных вяжущих и красочных материалов

В эксперименте на образцы бетонной поверхности наносили цементную штукатурку толщиной 10-12 мм. Составы разбеленных сухих смесей для обычных и опытных растворов приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Состав сухих цементных смесей, в % по объему

Компоненты	Производственный состав	Опытные образцы
Портландцемент, серый М 400	26	26
Известняковая мука, крупность зерен 0,15-0,5 мм	33	-
Песок белого известняка, крупность 2-5 мм	37	37
Наполнитель - сульфопон	-	33
Известь – тесто	4% массы цемента	4% массы цемента
ССБ (в виде твердой массы КБП)	0,2% массы цемента	0,2% массы цемента

Приготавливая раствор, сначала смешивают цемент и зернистый наполнитель, затем добавляют фракцию белого известняка и смесь перемешивают. В эту смесь вводят заранее перетертый пластификатор, затем контрольную смесь затворяют водой, одновременно задавая соотношение известь – тесто, а опытную - раствором известково-полисернистого щелока (концентрация растворенной серы 100-120 г/л) и перемешивают до получения тестообразной массы подвижностью 8-10 см (по осадке конуса). Оба раствора имели хорошую пластичность, что обеспечило полу-

чение ровного покрытия. Нанесение штукатурного слоя осуществляли вручную с затиркой поверхности теркой.

В таблице 6.3 приведены основные характеристики растворных смесей.

Таблица 6.3

Физико-механические и эксплуатационные свойства
штукатурных растворов

Наименование показателей	Производственный состав	Опытные образцы
Водопотребность, В/Ц	0,48	0,36
Время начала схватывания	2,5 ч	18 мин
Время конца схватывания	4,5 ч	40 мин
Предел прочности при сжатии в 28-суточном возрасте раствора, МПа	28	39
Водоудерживающая способность, %	34	87
Морозоустойчивость, циклы	42	65
Прочность в 3-суточном возрасте в % от 28-суточной	30	84

Анализ полученных данных показывает сохранение вязкопластичности в течение промежутка времени, достаточного для технологического цикла приготовления и укладки быстротвердеющего модифицированного раствора, и высокую скорость его твердения. Это упрощает технологию многослойной отделки с нанесением на бетонную поверхность штукатурного подготовительного покрытия, значительно сокращает производственный цикл от начала затворения до обработки затвердевшего подготовительного слоя, а затем декоративного накрывочного, увеличивает производительность отделочных работ и строительства в целом. При этом опытные образцы существенно превосходят по основным эксплуатационным показателям (прочности, морозоустойчивости) обычные, что обеспечивает увеличение эксплуатационной долговечности при улучшенных технико-экономических показателях производства покрытий и их эксплуатационного обслуживания.

В практике массового строительства применение белого цемента как разбеливателя и пигмента ограничено его дефицитом. В то же время получение насыщен-

ного цветового оформления в случае использования в качестве разбелителя тонкодисперсных минеральных наполнителей (известь-пушонка, известь-тесто, белая каменная мука) не всегда возможно из-за разупрочняющего их действия на связующее. Так, количество разбелителей белой мраморной либо известняковой муки, извести, взятых в отдельности или в смеси, не должно суммарно превышать 20, 30, 40 и 50% к массе цемента соответственно марок 300, 400, 500 и 600.

Данные о способности белого гипсоцементного наполнителя объемно формировать структуру искусственного камня в структуре покрытия приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Физико-механические и эксплуатационные характеристики опытных штукатурных растворов с различным соотношением в сухой смеси компонентов цемент/наполнитель

Соотношение цемент/наполнитель (% цемента в смеси)	В/Ц	Время начала схватывания, мин	Время конца схватывания, мин	Предел прочности, МПа	Морозостойкость, цикл	Прочность в 3-суточном возрасте, в % от 28-суточной
1:1,3 (26)	0,36	18	40	39	65	87
1:1,9 (20)	0,37	18	40	37	65	86
1:3 (15)	0,39	19	46	33	60	79
1:5 (10)	0,41	19	48	29	59	77

Снижение содержания цемента в смеси с 26 до 10% не приводит к ухудшению показателей. Предел прочности при содержании цемента на уровне 10% (принятом для различных видов цементных и известково-цементных пастовых составов и декоративных штукатурок) в 1,5-2 раза превышает данный показатель для обычных растворов с таким содержанием вяжущего. Высокими являются показатели морозостойкости и скорости набора прочности. Улучшение вязкопластичных свойств позволяет отказаться от использования пластифицирующей извести.

Эквивалентная замена определенной доли цемента наполнителем сульфопоном обусловлена близостью структур и состава его гидратных дисперсий с аналогичными в гидратирующемся цементе.

Наполнение вяжущего большим количеством сульфопона без ухудшения прочностных и прочих показателей позволяет получать выразительные декоративные покрытия на основе серого цемента.

Для декоративных штукатурок, цементных пастовых составов и красок рекомендован комплекс технологических решений, включающий наполнение сухой смеси сульфопоном и затворение ее в полисернистом щелоке. Для обычной штукатурной отделки цементным раствором целесообразно затворение сухой смеси в полисернистом щелоке.

6.3 Влияние технологических факторов на свойства бетона на известково-серном затворителе

6.3.1 Активирование низкоактивных портландцементов

В работе исследован портландцемент, малая активность которого обусловлена низким содержанием алита (17,5%), повышенным количеством белита (46,8%) и большим избытком свободного оксида CaO (8,7%). Содержание остальных минералов находится на уровне, отвечающем среднему для цемента Чернореченского завода (9,4% C₃A и 13,2% C₄AF). Такой минералогический состав получен путем снижения температуры в закалочной печи до 1345 °С при обжиге сырьевой смеси, составленной из расчета на цемент М400 и низкой усваиваемости извести.

Исследование показателей твердения цемента, затворенного в воде и с добавкой ИСЗ, проводили на образцах-кубах 20×20×20 мм с водоцементным отношением 0,24 по мере их выдержки в нормальных условиях. Концентрация серы в затворителе составила 5 г/л (рис. 6.4).

Характер кинетических кривых свидетельствует о значительном увеличении скорости твердения в 3-суточном возрасте и возрастании на 15% конечной прочности.

Таким же методом может быть осуществлена активация серийных партий портландцемента с пониженной активностью, а также стандартного белитового и шлакопортландцемента. В каждом конкретном случае рабочая концентрация серы в затворителе, обуславливающая максимальный порог эффективности модифицирова-

ния, определяется экспериментально.

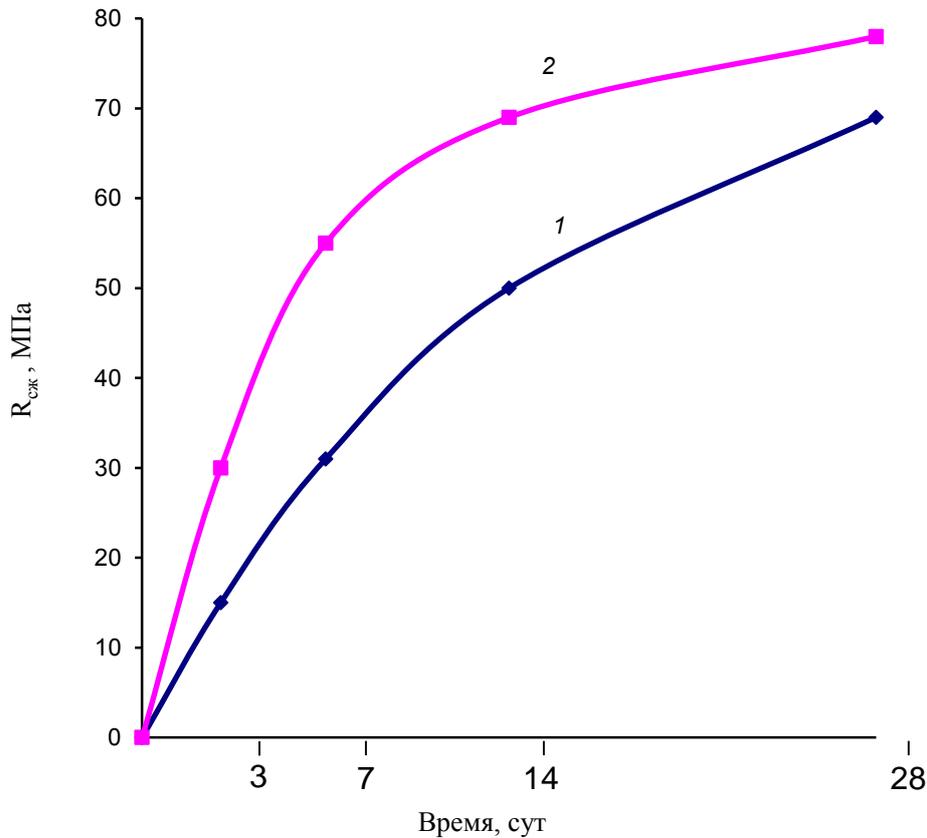


Рис. 6.4. Сопоставление кинетики твердения портландцемента, затворенного в воде (1) и с добавкой препарата ИСЗ (2)

Препарат ИСЗ может быть использован для восстановления активности, утраченной при хранении портландцемента и транспортировке к потребителю. "Старение" поверхности цементных частиц, покрывающихся пленками гидратов и карбонатов, практически неизбежно, поскольку может происходить и под действием внутренних факторов (гигроскопической влаги, содержащейся в минеральных добавках, и кристаллизационной воды гипса). Поэтому проблема активации, особенно тонкоизмельченных быстротвердеющих цементов, доля которых в общей производимой массе цементов в последнее время растет, является актуальной.

Опыты проводили с портландцементом Чернореченского завода. Изменения в составе и структуре "лежалых" цементов определялись по ИК-спектрам (рис. 6.5), полученными на Фурье-спектрометре JFS-66 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим спектры цемента после месячного хранения во влажном воздухе

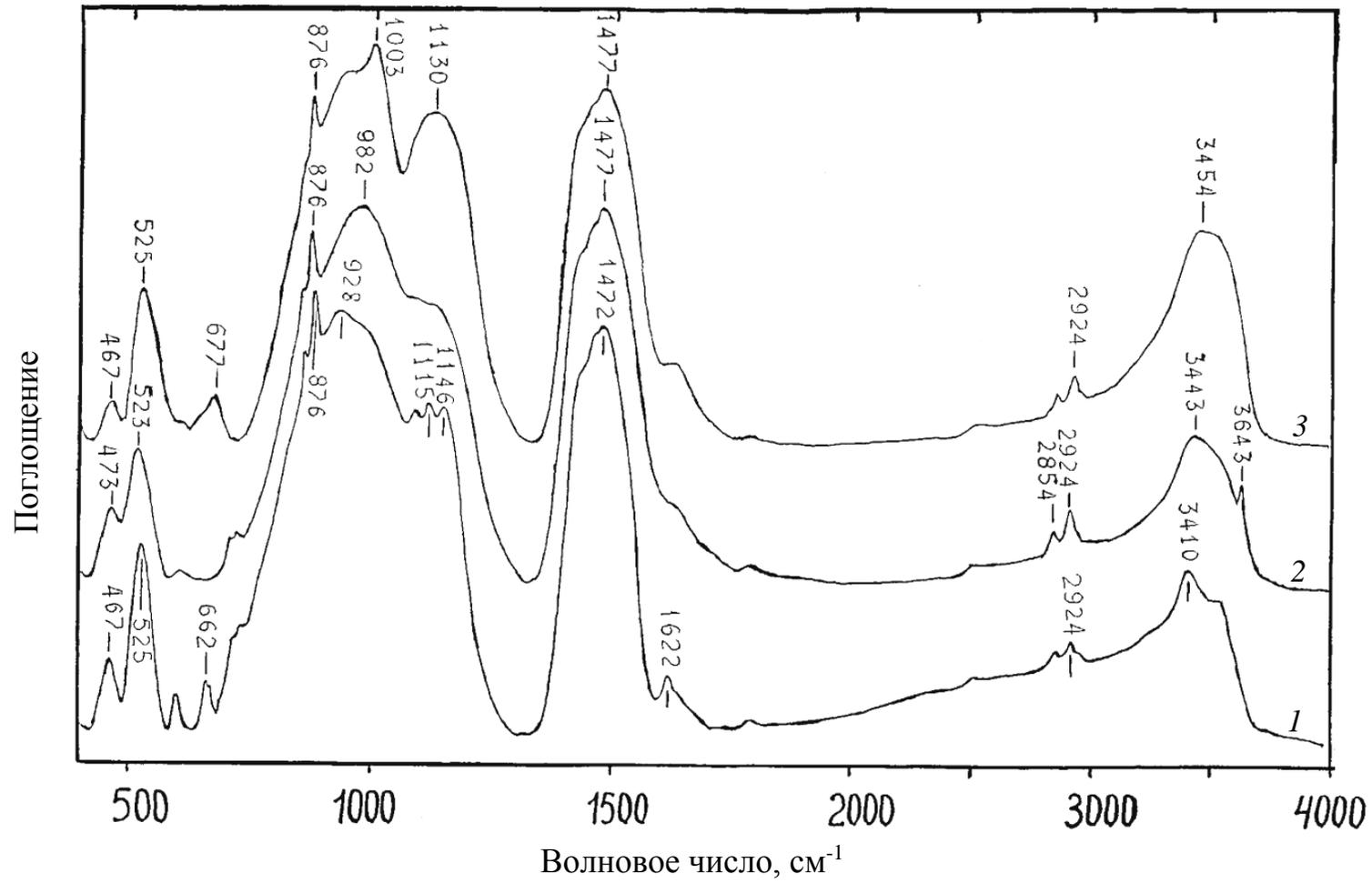


Рис. 6.5 ИК-спектры "лежалого" цемента (1), прогидратированного в воде (2) и в ИСЗ (3)

(влажность не менее 90%) (рис. 6.5, спектр 1), этого же цемента, прогидратированного в воде (рис. 6.5, спектр 2) и в затворителе с ИСЗ (рис. 6.5, спектр 3).

Как и следовало ожидать, характер ИК-спектров на рис. 6.5 аналогичен таковым, приведенным в гл. 3, но с некоторыми изменениями.

Во-первых, в спектре исходного "лежалого" цемента наблюдается достаточно интенсивная полоса 3410 см^{-1} валентного колебания О-Н химически связанной воды, которая отсутствует в спектре исходного свежего цемента.

Во-вторых, увеличилась интенсивность полос $1472, 1477\text{ см}^{-1}$ валентного колебания связи С-О карбонат-иона, что свидетельствует о большем его содержании в этой серии образцов вследствие повышения уровня карбонизации в лежалом цементе.

В-третьих, обнаруживается смещение области валентного колебания от 924 до 928 см^{-1} при переходе от свежего цемента к лежалому, от 974 до 997 см^{-1} при переходе от свежего, прогидратированного в воде, к прогидратированному в ИСЗ, и, наконец, от 982 до 1003 см^{-1} при переходе от лежалого, прогидратированного в воде, к прогидратированному в ИСЗ.

Обнаруживается также смещение валентного колебания от 924 до 928 см^{-1} при переходе от исходного свежего цемента к исходному лежалому, от свежего, прогидратированного в воде (974 см^{-1}), к прогидратированному в ИСЗ (982 см^{-1}), а также от лежалого, прогидратированного в воде (997 см^{-1}), к прогидратированному в ИСЗ (1003 см^{-1}). Усиление интенсивности обозначенных полос указывает на упрочнение связи S-O за счет повышения степени ассоциации в кремнекислородной сетке первоначально изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} .

Таким образом, утраченная в процессе хранения портландцемента активность может быть восстановлена при затворении его в ИСЗ за счет повышения степени гидратации и упрочнения структуры гелевой фазы.

В таблице 6.5 приведены сравнительные показатели твердения образцов-кубов ($20\times 20\times 20\text{ мм}$), полученных затворением в чистой воде и с добавкой ИСЗ цемента текущего производства и выдержанного во влажном воздухе.

С увеличением времени выдержки цемента водопотребность при затворении

его в воде растет, а прочность камня в 28-суточном возрасте падает, в то время как при затворении с добавкой ИСЗ водоцементное отношение сначала снижается (для образцов после месячной выдержки), а прочность увеличивается до уровня показателей для цемента текущего производства. В дальнейшем по мере увеличения срока хранения прочность снижается.

Таблица 6.5

Изменение показателей твердения образцов цемента без добавки
и с добавкой ИСЗ в зависимости от времени хранения

Время хранения, мес	Концентрация серы в затворителе, г/л	В/Ц	Начало схватывания, ч.мин	Конец схватывания, ч.мин	Предел прочности, МПа, при сжатии в возрасте, сут			Снижение прочности относительно эталона, %
					3	7	28	
0	0	0,26	3.40	4.15	44,3	58,8	110,0	Эталон
0	1,5	0,28	3.15	3.55	36,3	51,8	99,3	9
1	0	0,27	3.40	4.40	37,2	56,7	79,5	28
1	1,5	0,27	3.30	3.45	36,9	68,9	109,8	0
2	0	0,33	1.15	1.40	14,1	33,9	51,4	53
2	1,5	0,32	1.00	1.10	14,6	46,5	66,0	40
3	0	0,33	1.05	2.00	9,9	27,2	42,0	62
3	1,5	0,31	1.15	1.40	11,5	28,5	58,0	47

Утраченная после месячного хранения во влажном воздухе активность и обусловленное этим фактором снижение на 28% конечной прочности камня практически восстанавливаются при твердении с добавкой ИСЗ. При дальнейшем увеличении длительности старения цемента восстанавливается активность частично.

6.3.2 Влияние содержания гипса на прочность портландцемента при различной концентрации серы в ИСЗ

В работе проведено исследование влияния количества двуводного гипса на прочность портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе. Исследование проводили на клинкерном порошке, минералогический состав которого приведен в табл 2.5.

Кинетика связывания изучалась путем определения количества несвязанного двуводного гипса в твердеющем портландцементе.

Полученные данные (табл. 6.6) свидетельствуют, что скорость связывания гипса клинкером при наличии в жидкой фазе полисернистых соединений кальция значительно выше, чем в отсутствие таковых.

Таблица 6.6

Влияние концентрации серы в затворителе на связывание гипса в цементе

№ опы-та	Количество гипса, введенного в цемент		Всего SO ₃ в цементе, %	Количество несвязанного гипса (в % SO ₃) в гидратированном цементе через				
	%	в пересчете на SO ₃ , %		6 ч	24 ч	3 сут	7 сут	28 сут
Концентрация S _{общ} = 0 г/л								
I	3,0	1,39	1,64	0,62	0,13	0	-	-
II	5,0	2,27	2,52	1,06	0,30	0,14	0,06	0
III	7,5	3,48	3,73	1,80	0,67	0,34	0,20	0,13
IV	10,0	4,65	4,90	2,50	1,13	0,60	0,30	0,19
V	12,5	5,80	6,05	3,40	1,57	0,90	0,54	0,41
Концентрация S _{общ} = 1,5 г/л								
VI	3,0	1,39	1,64	0,36	0	-	-	-
VII	5,0	2,27	2,52	0,71	0	-	-	-
VIII	7,5	3,48	3,73	1,34	0	-	-	-
IX	10,0	4,65	4,90	2,00	1,30	0,11	-	-
X	12,5	5,80	6,05	2,70	1,30	0,95	0,82	0,70
Концентрация S _{общ} = 3,0 г/л								
XI	3,0	1,39	1,64	0,42	0,11	0	-	-
XII	5,0	2,27	2,52	0,92	0,33	0,23	0,15	0,12
XIII	7,5	3,48	3,73	1,40	0,65	0,37	0,29	0,21
XIV	10,0	4,65	4,90	1,90	1,15	0,72	0,38	0,33
XV	12,5	5,80	6,05	2,80	1,46	1,15	0,63	0,51

Количество связанного гипса во всех случаях не превышает той его части, которая соответствует всему имеющемуся в клинкере трехкальциевому алюминату.

Кинетика реакции гипса с C_3A , характеризующаяся резким замедлением к 3 сут твердения, как и гидратации в целом, объясняется образованием к этому сроку большого количества гидратов, препятствующих массообмену на границе фаз.

При введении добавки ИСЗ лучшие показатели усвоения гипса получены в жидкой фазе, содержащей 1,5 г/л растворенной серы. В данном случае оптимальная концентрация гипса соответствует 7,5%, т.е. в 1,5 раза выше, чем в опытах без добавки.

В опытах с затворителем, содержащим 3 г/л растворенной серы, показатели усвоения гипса значительно ниже (они несколько выше к 6 ч твердения и уменьшаются к 28 сут в сравнении с данными опытов без добавки ИСЗ), что коррелирует с заметным снижением при этих концентрациях серы рН затворителя и с торможением гидратации алита.

Влияние процентного содержания гипса и скорости его связывания на скорость и характер нарастания прочности при разной концентрации в затворителе растворенной серы изучалось путем определения предела прочности образцов цементно-песчаного раствора (1:3) при изгибе. Образцы – балочки размером 1×1×3 см готовились из клинкерного порошка с различной дозировкой двуводного гипса. Одни сутки образцы хранились во влажной среде при комнатной температуре, затем расформовывались и помещались в дистиллированную воду или в раствор ИСЗ с концентрацией серы 1,5 и 3 г/л. После 28 сут твердения в затворителе часть образцов помещалась в агрессивные растворы – 5%-ный раствор Na_2SO_4 , 1%-ный $MgSO_4$ и насыщенный раствор $CaSO_4$, остальная часть продолжала храниться в соответствующем затворителе. Результаты испытаний предела прочности при изгибе образцов, хранившихся в затворителе, приведены в табл. 6.7.

Согласно данным табл. 6.7, полученные показатели по кинетике набора прочности и ее конечным значениям достаточно четко коррелируют с показателями скорости связывания гипса. Так, в опытах без добавки ИСЗ лучшие результаты получены на образцах с содержанием гипса 5%, а с введением ИСЗ – с содержанием гипса 7,5%. При этом в опытах с концентрацией растворенной серы 1,5 г/л прочностные показатели на всем временном отрезке твердения при содержании гипса

10% остаются практически на уровне лучших для цемента без добавки ИСЗ. В случае концентрации серы 1,5 г/л содержание гипса на уровне 10% является предельно допустимым. При содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12,5% во всех опытах наблюдается ускоренное твердение в начальные сроки (от момента затворения до 3 сут), после чего процесс набора прочности отличается неравномерностью, выражающейся невосполняемым сбросом прочности в промежутке от 3 до 28 сут твердения. Тем не менее, процесс твердения после 28 сут в образцах с добавкой ИСЗ стабилизируется, а конечное значение прочности в возрасте 4 мес становится близким к максимальному у образцов, содержащих 5–10% гипса.

Таблица 6.7

Зависимость прочности образцов от количества гипса при разной концентрации в затворителе растворенной серы

№ опыта	Количество введенного гипса, %	Предел прочности при изгибе, МПа, через			
		3 сут	7 сут	28 сут	4 мес
Концентрация $S_{\text{общ}} = 0$ г/л					
I	5,0	41,3	49,6	65,1	73,3
II	7,5	42,4	52,8	61,5	72,9
III	10,0	40,8	45,6	52,4	72,7
IV	12,5	44,1	46,3	47,8	66,5
Концентрация $S_{\text{общ}} = 1,5$ г/л					
V	5,0	42,6	52,5	67,8	73,1
VI	7,5	43,7	56,8	70,4	76,8
VII	10,0	43,5	53,9	62,3	72,8
VIII	12,5	43,9	48,7	52,6	70,6
Концентрация $S_{\text{общ}} = 3$ г/л					
IX	5,0	40,6	44,8	53,7	70,3
X	7,5	41,4	43,9	58,9	73,6
XI	10,0	40,2	45,1	57,3	70,2
XII	12,5	45,7	42,7	44,8	69,9

На рис. 6.6 по оси абсцисс указано время твердения (логарифмическая шкала), по оси ординат – интенсивность нарастания прочности цемента, выраженная процентным отношением прочности в данном возрасте к прочности в 3-суточном возрасте.

Прочность возрастает равномерно в образцах без добавки ИСЗ только при содержании гипса 5% (рис. 6.6, а, кривая 1), а с добавкой ИСЗ ($C_{\text{Soбщ}} = 1,5$ г/л) – при содержании гипса 10% (рис. 6.6, б).

6.3.3 Влияние тепловлажностной обработки на свойства раствора, затворенного с введением ИСЗ

Тепловлажностная обработка отформованных образцов-кубов (20×20×20 мм) цементно-песчаного раствора (1:3) с В/Ц 0,4 проводилась путем пропаривания.

Для каждого опыта изготавливали 6 кубов. Образцы с момента окончания перемешивания раствора и до начала нагрева выдерживались в течение 50 мин. Время подъема рабочей температуры составило 3 ч. После расплубливания образцы делили на две части. Одна из них (3 куба) хранилась 3 ч в помещении при комнатной температуре, после чего кубы испытывались на сжатие. Остальные образцы после хранения в нормальных условиях испытывались в 28-суточном возрасте одновременно с непропаренными контрольными образцами, изготовленными отдельно.

В данной работе исследовано влияние концентрации серы в затворителе, температуры и длительности изотермической выдержки на прочность образцов портландцементного раствора. На рис. 6.7 приведена схема индексации шифра образцов, а в табл.6.8 дано сопоставление экспериментальных данных.

Пропаривание во всех случаях в несколько раз ускоряет твердение.

Согласно полученным экспериментальным данным (табл. 6.8), по влиянию на прочность пропаренных образцов цементного раствора целесообразно различать как отдельно задаваемые параметры (температура изотермической выдержки, продолжительность прогрева, концентрация серы в затворителе), так и их сочетания.

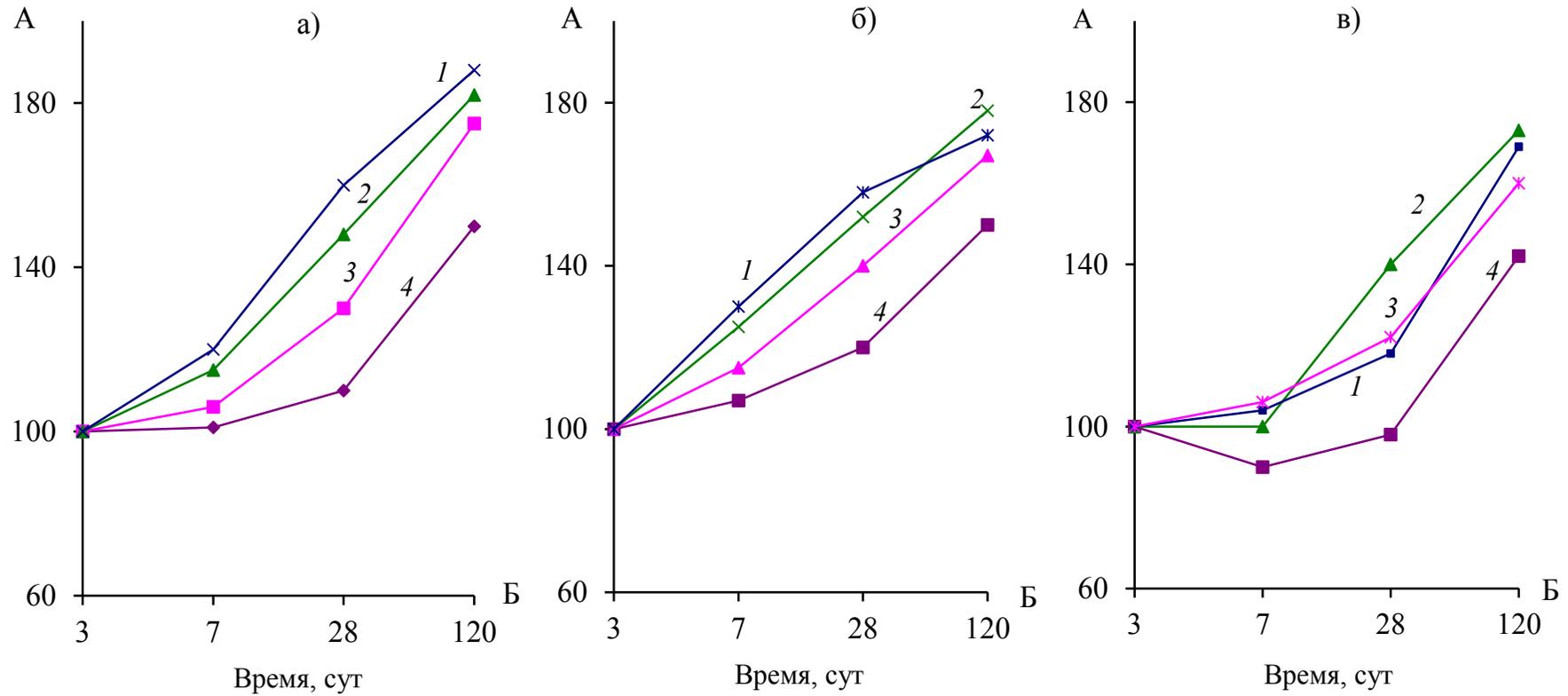


Рис. 6.6 Зависимость интенсивности нарастания прочности цемента при разной концентрации серы в затворителе от времени твердения: А – относительная прочность, %; Б – время твердения, сут;

а) – без добавки ИСО; б) – с добавкой ИСО ($C_{\text{общ}} = 1,5$ г/л); в) – с добавкой ИСО ($C_{\text{общ}} = 3,0$ г/л);

1 – 5% гипса; 2 – 7,5% гипса; 3 – 10% гипса; 4 – 12,5% гипса

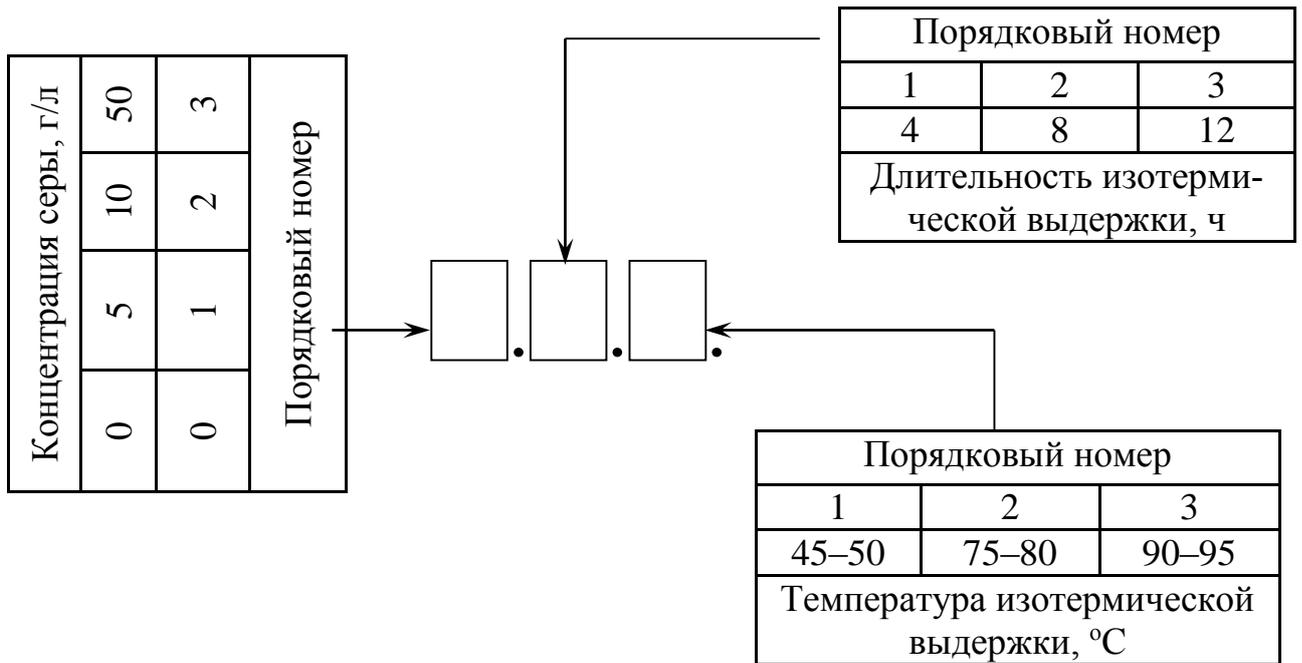


Рис. 6.7. Индексация шифра партии образцов

Лучший вариант, при котором получены более высокие показатели – концентрация серы 5 г/л. При этом высокое значение прочности наблюдаются при мягком варианте режима тепловой обработки (температура 45–50 °С и время прогрева 4 ч). С увеличением температуры и времени выдержки прочностные показатели снижаются.

Концентрацию 5 г/л можно считать эффективным порогом модифицирования, а оптимальным режимом тепловой обработки - температуру прогрева 45–50 °С и время изотермической выдержки 4 ч. Сопоставляя эти данные с полученным ранее значением оптимальной концентрации серы в затворителе для случая твердения в нормальных условиях, видно, что порог эффективности модифицирования увеличивается с 1,5 до 5 г/л.

С увеличением дозы добавки ИСЗ показатели ухудшаются при всех режимах пропаривания, но в разной степени. Особенно это становится заметным при концентрации серы в затворителе 10 г/л и максимальном времени прогрева при всех тепловых режимах. При максимальной температуре и минимальной продолжительности прогрева независимо от концентрации серы в затворителе (в пределах исследуемого интервала от 3 до 50 г/л) показатели улучшаются. При максимальной дозировке ИСЗ показатели становятся выше, чем у исходных образцов [224].

Прочность портландцементного камня, твердеющего при разных режимах пропаривания и концентрации серы в затворителе

Шифр партии образцов	R _{сж} пропаренных образцов, МПа	R _{сж} дополнительно выдержанных 28 сут в нормальных условиях, МПа	Шифр партии образцов	R _{сж} пропаренных образцов, МПа	R _{сж} дополнительно выдержанных 28 сут в нормальных условиях, МПа
0.0.0 (эталон)	-	43,2			
0.1.1	7,1	42,8	1.1.1	19,3	50,5
0.1.2	22,8	43,5	1.1.2	26,8	48,3
0.1.3	28,5	40,6	1.1.3	31,4	47,8
0.2.1	18,6	44,7	1.2.1	22,8	50,3
0.2.2	30,8	43,4	1.2.2	30,9	49,7
0.2.3	33,9	39,5	1.2.3	29,7	42,3
0.3.1	21,2	45,1	1.3.1	25,9	48,8
0.3.2	32,1	43,9	1.3.2	30,3	47,6
0.3.3	35,4	41,2	1.3.3	27,6	39,3
2.1.1	19,6	50,2	3.1.1	14,2	40,8
2.1.2	23,3	47,9	3.1.2	25,7	44,7
2.1.3	29,8	48,1	3.1.3	28,3	36,4
2.2.1	21,6	49,9	3.2.1	27,4	42,9
2.2.2	30,9	50,0	3.2.2	28,6	41,5
2.2.3	29,5	41,6	3.2.3	16,9	39,8
2.3.1	27,4	47,7	3.3.1	23,5	47,3
2.3.2	28,1	44,3	3.3.2	9,4*	-
2.3.3	24,6	30,8	3.3.3	3,3*	-

* Образцы вспучены на поверхности.

Наиболее нежелательным сочетанием является максимальные температура и время прогрева. В этом жестком режиме пропаривания ухудшение показателей тем больше, чем выше концентрация добавки в затворителе. В частности, при концентрации 50 г/л и 12-часовой выдержке происходит вспучивание образцов, и на поверхности появляются трещины, что указывает на возникновение в них чрезмерного кристаллизационного давления. При этом низкая прочность таких образцов обусловлена невозможным ее сбросом по ходу твердения, о чем свидетель-

ствуется практически не увеличивающаяся прочность после 28-суточного хранения в нормальных условиях. Наличие в составе таких образцов в избытке несвязанного гипса свидетельствует, что важным фактором развития деструктивных явлений является образование сульфата кальция по реакции



Показатели прочности коррелируют с массой несвязанного гипса в составе пропаренных образцов (табл. 6.9).

В режиме пропаривания, который является оптимальным (концентрация серы 5 г/л, время и температура изотермической выдержки соответственно 4 ч и 45–50 °С), масса несвязанного структурно гипса остается на уровне, характерном для случая твердения в нормальных условиях. Повышение температуры прогрева в опытах с пропариванием (III и IV) при прочих равных условиях способствует незначительному росту этого показателя.

При максимальной дозировке серы (50 г/л) в опытах VI и X и температуре прогрева 90–95 °С количество несвязанного гипса значительно меньше, чем в опытах V и IX с концентрацией серы в затворителе 10 г/л. Снижение этого показателя прослеживается в указанных опытах и при температуре прогрева 75–80 °С, но не столь явно. Этим обстоятельством, вероятно, объясняется некоторое улучшение прочностных показателей образцов, пропаренных по режиму 4.1.3 и 4.2.3, в сравнении с режимами 3.1.3 и 3.2.3.

Рост массы структурно несвязанного гипса наблюдается во всех случаях, когда время изотермической выдержки было максимальным (12 ч). При этом с увеличением температуры прогрева этот показатель растет, и при 90–95 °С он максимален и составляет 60% от количества гипса в цементе и 30% от введенной в систему серы в пересчете на SO_3 .

Принимая во внимание то, что количество несвязанного гипса в немодифицированных образцах (опыт II) при увеличении температуры прогрева снижается в соответствии с ростом степени гидратации, увеличение в этих условиях в образцах с добавкой ИСЗ массы несвязанного гипса связано с окислением тиосоли.

Зависимость количества структурно несвязанного гипса
от температуры и концентрации серы в затворителе

№ опы-та	Концен-трация серы в за-творителе, г/л	Количе-ство SO ₃ в це-менте, %	Количество несвязан-ного гипса через 7 сут в нормальных условиях тверде-ния, %	Температура изотерми-ческой выдержки, °С		
				45–50	75–80	90–95
Время изотермической выдержки 4 ч						
I	0	2,52	0,06	-	-	-
II	0	2,52	-	0,19	0,07	0,04
III	3	2,52	0,15	0,15	-	-
IV	5	2,52	0,16	0,17	0,17	0,19
V	10	2,52	0,19	0,21	0,36	0,44
VI	50	2,52	0,22	0,26	0,32	0,37
Время изотермической выдержки 8 ч						
VII	3	2,52	0,15	0,17	0,20	0,25
VIII	5	2,52	0,16	0,17	0,23	0,42
IX	10	2,52	0,19	0,26	0,38	1,20
X	50	2,52	0,22	0,25	0,35	0,90
Время изотермической выдержки 12 ч						
XI	3	2,52	0,16	0,16	0,27	0,34
XII	5	2,52	0,18	0,18	0,32	0,46
XIII	10	2,52	0,28	0,28	0,61	1,20
XIV	50	2,52	0,35	0,35	0,90	1,50

Снижение количества несвязанного гипса с ростом температуры от 75–80 до 90–95 °С может быть обусловлено развитием при этих температурах гидролитической реакции выделяющейся серы и связанного с этим явления образования потенциалобразующего полисульфид-иона.

Таким образом, оптимальной концентрацией растворенной серы в затворителе для пропариваемых портландцементных составов является 5 г/л, а оптимальным режимом прогрева – 4 ч при температуре 45–50 °С.

Жесткий режим пропаривания (температура 90–95 °С и время прогрева 4 ч) не может быть рекомендован для практических целей без корректирования содержания гипса в цементе в сторону снижения.

6.4 Исследование эксплуатационной стойкости бетона

6.4.1 Исследование сульфатостойкости изделий, изготовленных с использованием известково-серного затворителя

Образцы после 28 суток твердения при нормальных условиях были подвержены хранению в течение 28 суток и 4 месяцев в 5%-ном растворе Na_2SO_4 , 1%-ном растворе MgSO_4 и насыщенном растворе CaSO_4 .

Результаты определения предела прочности при изгибе образцов, хранившихся в агрессивных условиях, приведены в табл. 6.10-6.12, согласно которым сульфатостойкость у модифицированных цементов, независимо от характера агрессивной среды и от концентрации серы в затворителе, существенно выше, чем у затворенных в воде.

Наиболее агрессивной средой является 5%-ный раствор Na_2SO_4 . В такой среде у немодифицированных образцов показатели изменения прочности имеют экстремальный характер. При этом максимальные значения прочности соответствуют содержанию гипса в цементе 7,5–10%. При содержании гипса 5%, что соответствует оптимальному, обеспечивающему максимальную исходную прочность, образцы через 2 месяца разрушились.

В опытах с добавкой ИСЗ максимально устойчивыми к сульфатной коррозии оказались образцы с содержанием гипса 7,5–10%. При этом сульфатостойкость об-

разцов с концентрацией серы 1,5 г/л несколько уступает таковой для образцов, отвержденных в течение 28 сут в затворителе с концентрацией серы 3 г/л. В последнем случае у цементов с содержанием гипса 7,5–10% наблюдается рост прочности по сравнению с исходной при хранении в агрессивном растворе Na_2SO_4 вплоть до 4 мес (рис. 6.8 в).

Таблица 6.10

Изменение прочности образцов с разным содержанием гипса и концентрацией серы в затворителе при их хранении в 5%-ном растворе Na_2SO_4

№ опыта	Количество введенного гипса, %	Прочность после 28 сут хранения в затворителе, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа, при хранении в 5%-ном растворе Na_2SO_4 через		Примечание
			28 сут	4 мес	
Концентрация $S_{\text{общ}} = 0$ г/л					
I	5,0	65,1	52,3	-	Разрушились в возрасте 2 мес
II	7,5	61,5	50,8	12,7	
III	10,0	52,4	51,4	18,2	
IV	12,5	47,8	42,7	16,3	
Концентрация $S_{\text{общ}} = 1,5$ г/л					
V	5,0	67,8	63,2	54,4	
VI	7,5	70,4	66,2	62,3	
VII	10,0	62,3	60,1	50,8	
VIII	12,5	52,6	44,6	24,5	
Концентрация $S_{\text{общ}} = 3,0$ г/л					
IX	5,0	53,7	50,1	43,2	
X	7,5	58,9	58,8	60,7	
XI	10,0	57,3	59,2	62,4	
XII	12,5	44,8	40,4	37,6	

Воздействие 1%-ного раствора MgSO_4 на исследуемые образцы цемента (табл. 6.11) является менее агрессивным.

Изменение прочности образцов с разным содержанием гипса и концентрацией серы в затворителе при их хранении в 1%-ном растворе $MgSO_4$

№ опыта	Количество введенного гипса, %	Прочность после 28 сут хранения в затворителе, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа, при хранении в 1%-ном растворе $MgSO_4$ через	
			28 сут	4 мес
Концентрация $S_{общ} = 0$ г/л				
I	5,0	65,1	71,6	26,4
II	7,5	61,5	69,9	27,1
III	10,0	52,4	70,3	28,8
IV	12,5	47,8	50,7	22,6
Концентрация $S_{общ} = 1,5$ г/л				
V	5,0	67,8	71,8	63,4
VI	7,5	70,4	72,3	72,2
VII	10,0	62,3	70,5	71,3
VIII	12,5	52,6	63,9	58,7
Концентрация $S_{общ} = 3,0$ г/л				
IX	5,0	53,7	55,6	54,9
X	7,5	58,9	67,2	72,8
XI	10,0	57,3	68,4	71,6
XII	12,5	44,8	53,8	56,4

У модифицированных образцов цемента после 1 мес хранения наблюдается заметный рост прочности. Причем при содержании в цементе 7,5–10% гипса максимальные значения прочности достигаются через 1 мес и остаются практически неизменными при дальнейшей выдержке образцов в агрессивной среде вплоть до 4 мес. Но и в случае граничных содержаний гипса (5 и 12,5%) снижение прочности к 4 мес хранения незначительное.

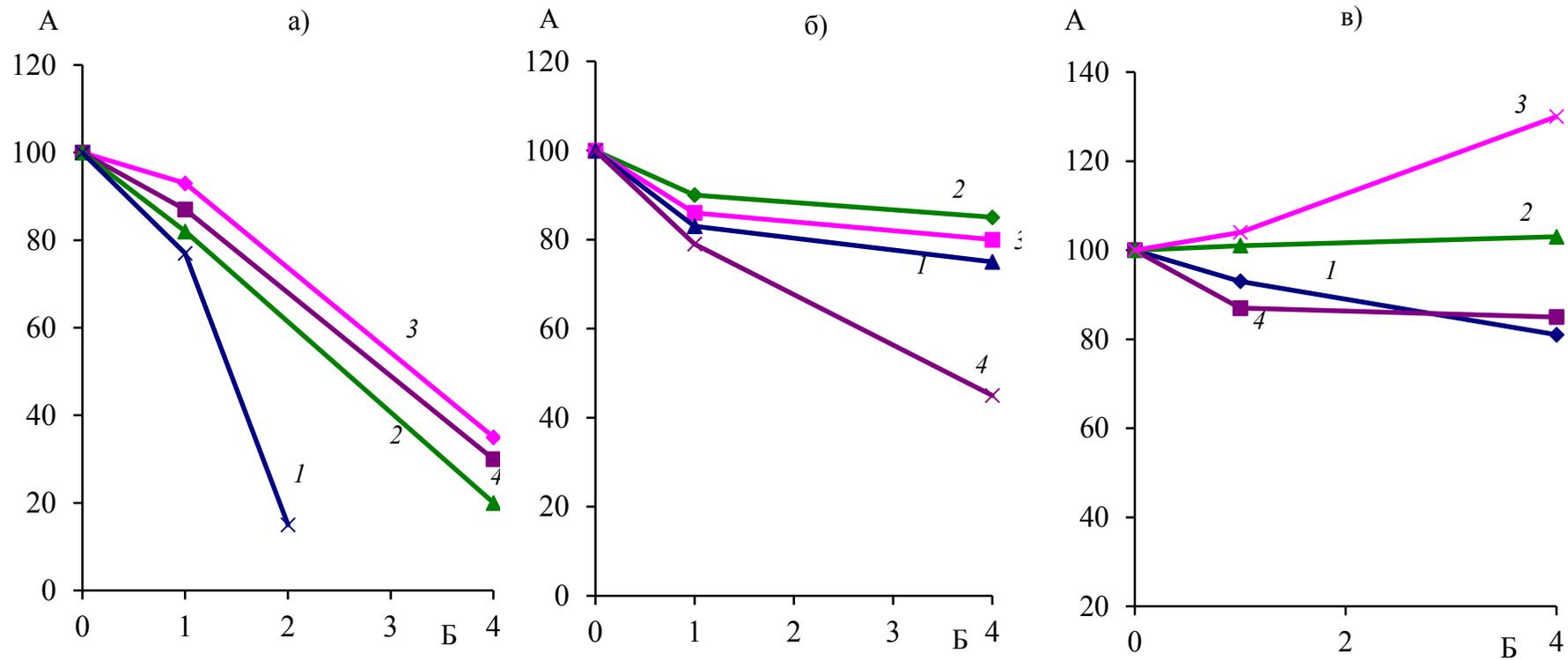


Рис. 6.8 Зависимость интенсивности изменения прочности цемента от времени хранения образцов в 5%-ном растворе Na_2SO_4 при разной концентрации серы в затворителе: А – относительная прочность, %; Б – время хранения образцов в агрессивной среде, мес; а) – образцы без добавки ИСО; б) – с добавкой ИСО ($C_{\text{Сообщ}} = 1,5$ г/л); в) – с добавкой ИСО ($C_{\text{Сообщ}} = 3,0$ г/л); 1 – 5% гипса; 2 – 7,5% гипса; 3 – 10% гипса; 4 – 12,5% гипса

Изменение прочности образцов с разным содержанием гипса
и концентрацией серы в затворителе при их хранении
в насыщенном растворе CaSO_4

№ опыта	Количество введенного гипса, %	Прочность после 28 сут хранения в затворителе, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа, при хранении в насыщенном растворе CaSO_4 через	
			28 сут	4 мес
Концентрация $S_{\text{общ}} = 0$ г/л				
I	5,0	65,1	68,9	70,5
II	7,5	61,5	67,7	69,3
III	10,0	52,4	55,4	53,2
IV	12,5	47,8	49,1	38,6
Концентрация $S_{\text{общ}} = 1,5$ г/л				
V	5,0	67,8	69,3	70,4
VI	7,5	70,4	72,8	75,1
VII	10,0	62,3	71,6	74,9
VIII	12,5	52,6	66,2	60,8
Концентрация $S_{\text{общ}} = 3,0$ г/л				
IX	5,0	53,7	66,4	61,7
X	7,5	58,9	68,3	70,4
XI	10,0	57,3	69,1	73,8
XII	12,5	44,8	56,7	62,5

При содержании в затворителе 3 г/л серы исходные значения прочности (табл. 6.11) заметно ниже, чем показатели, достигаемые при концентрации в затворителе 1,5 г/л. И в данном случае наблюдается устойчивый рост показателей прочности на всем отрезке времени хранения. При этом значения прочности образцов с содержанием гипса в цементе 7,5–10,0% достигают уровня лучших показателей для случая с концентрацией в затворителе серы 1,5 г/л.

Таким образом, образцы цемента, содержащие повышенное количество гипса (7,5–12,5%) и отвержденные в затворителе с концентрацией серы 1,5–3,0 г/л, являются устойчивыми при действии раствора $MgSO_4$.

У немодифицированных образцов с повышенным по сравнению с гостированным содержанием гипса (7,5–10,0%) в течение первого месяца хранения наблюдается рост прочности по сравнению с исходным значением, и она достигает практически уровня максимальных значений, наблюдаемых у образцов, отвержденных в растворе ИСЗ, содержащем 1,5 г/л серы. Однако в отличие от последних к 4 мес хранения прочность заметно снижается.

Еще менее агрессивным является насыщенный раствор сульфата кальция. Даже немодифицированные образцы цемента с содержанием гипса 5,0–7,5% можно считать способными противостоять коррозии в этой среде в течение 4 мес.

Модифицированные цементы в этом случае в зависимости от концентрации серы в затворителе в разной степени показывают рост прочности в течение всего срока хранения в растворе $CaSO_4$. Однако в отличие от хранения в растворах Na_2SO_4 и $MgSO_4$ максимальный прирост прочности наблюдается у образцов с меньшей концентрацией серы в затворителе.

Наблюдаемый в экспериментах характер изменения прочностных показателей образцов цемента, помещенных в агрессивно воздействующую сульфатную среду, связан с тем, что основным фактором сульфатной коррозии является дополнительное образование гидросульфоалюмината кальция в цементном камне в результате реакции C_3A с сульфатом кальция. Чем выше остаток в цементном камне несвязанного C_3A , тем больше возможность развития этой реакции в сульфатной среде, являющейся источником образования реакционноактивного сульфата кальция. С другой стороны, образование в порах и капиллярах камня избыточного сульфата кальция способствует росту кристаллизационного давления и деструкции камня. Оптимальным вариантом с точки зрения совмещения достижения максимальной

прочности и повышенной сульфатостойкости цементов является такое соотношение исходных компонентов в системе, которое обеспечивает их полное связывание в ранние сроки.

Высокой скоростью и степенью усвоения компонентов, вследствие развития реакции образования смешанного тиосульфат-сульфатной формы гидроалюмината кальция, объясняется повышение прочности и сульфатостойкости цементов с ростом содержания гипса в случае модифицирования вяжущего путем затворения в растворе ИСЗ.

Существенно различается способность модифицированных цементов противостоять сульфатной коррозии в растворе Na_2SO_4 , с одной стороны, и в растворах MgSO_4 и CaSO_4 , с другой.

В первом случае зависимость показателей сульфатостойкости и прочности от содержания гипса в цементе имеет экстремальный характер. Максимальные значения прочности соответствуют его количеству 7,5–10,0%.

Этот характер изменения прочности цемента в растворе Na_2SO_4 наблюдается у образцов, содержащих в затворителе 1,5 г/л растворенной серы. По-другому себя ведут образцы, затворенные в растворе ИСЗ с содержанием серы 3 г/л. Эти образцы, содержащие гипс в количестве 7,5–10,0%, отличает от первых положительная динамика нарастания прочности вплоть до 4 мес выдержки в агрессивной среде, что указывает на способность таких цементов в полной мере противостоять сульфатной коррозии в наиболее агрессивном растворе Na_2SO_4 .

Такая разница в показателях сульфатостойкости цемента, отвержденного в растворах с разной концентрацией серы, объясняется процессами, наблюдаемыми при отверждении. Их суть состоит в том, что при 3 г/л серы становится заметным торможение гидратации алита, в результате чего доля его прогидратировавшей части в камне к 28 сут твердения ниже, чем при 1,5 г/л, хотя в обоих случаях происходит полное связывание как гипса (при его содержании 7,5–10,0%), так и C_3A . При помещении таких образцов в раствор сульфатов в отсутствие источника образования

сульфоалюмината кальция получает дальнейшее развитие гидратация непрореагировавшей части зерен алита, в результате чего конечная прочность к 4 мес выдержки в растворе Na_2SO_4 приближается к уровню, характерному для лучших образцов, отвержденных при 1,5 г/л серы в затворителе.

Механизмом положительного влияния на сульфатостойкость повышенной концентрации в затворителе модификатора объясняется улучшение ее показателей при хранении в растворах MgSO_4 и CaSO_4 , в том числе и при содержании в цементе 12,5% гипса, так как при этом затрудняется миграция избыточного сульфата в насыщенный по CaSO_4 раствор.

6.4.2 Исследование морозостойкости образцов цементного камня при затворении в ИСЗ

Методика определения морозостойкости описана в гл. 2. Испытанию подвергались образцы цементного камня с различным содержанием концентрации серы в ИСЗ. Изменение концентрации ИСЗ повлияло на изменение В/Ц, особенно при высоких концентрациях, что обеспечило получение цементного камня с различной прочностью и различной структурой пор (табл. 6.13).

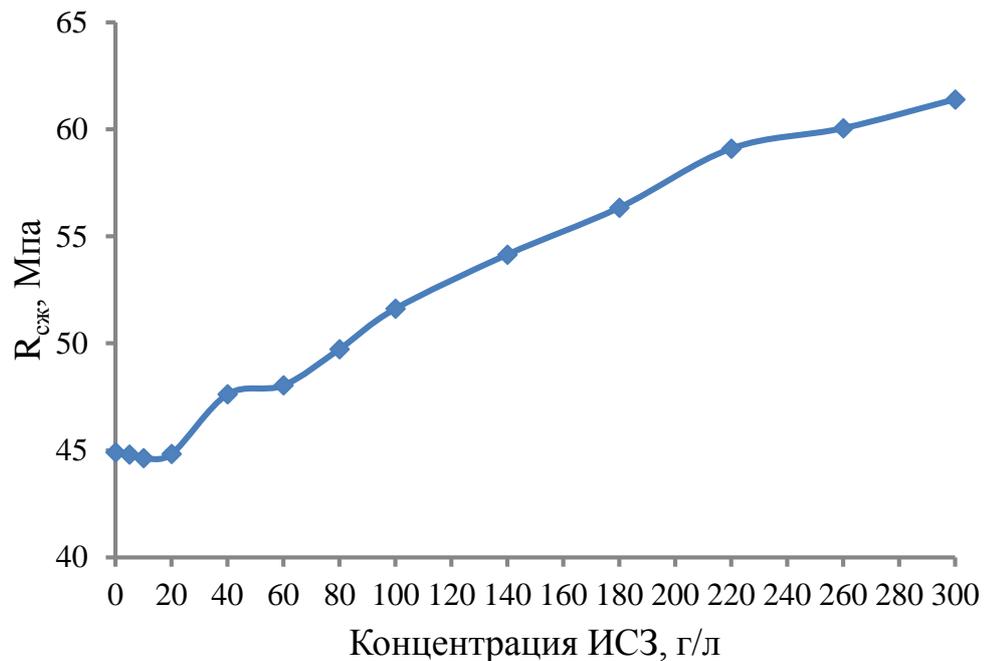


Рис. 6.9 Зависимость прочности цементного камня от концентрации серы в ИСЗ

Результаты испытания цементного камня

Концентрация серы в ИСЗ, г/л	Ж/Ц	В/Ц	Капиллярно-открытая пористость, %	R _{сж} , МПа
0	0,250	0,250	4,76	44,91
5	0,251	0,250	4,75	44,80
10	0,254	0,249	4,74	44,65
20	0,256	0,248	4,72	44,83
40	0,256	0,241	4,59	47,62
60	0,258	0,235	4,47	48,04
80	0,265	0,233	4,44	49,73
100	0,267	0,231	4,40	51,62
140	0,272	0,218	4,15	54,15
180	0,278	0,210	4,00	56,34
220	0,285	0,200	3,81	59,10
260	0,292	0,196	3,73	60,05
300	0,307	0,192	3,66	61,40

Анализируя зависимости, представленные на рис. 6.9 можно судить о том, что введение добавки с концентрацией серы от 40 г/л приводит к увеличению прочности цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения.

Полученные данные показывают, что введение ИСЗ с повышенной концентрации серы повышает морозостойкость полученных образцов, исследованных в эксперименте (рис. 6.10). Следует отметить, что введение ИСЗ с концентрацией 300 г/л общей растворенной серы повышает морозостойкость для образцов цементного камня.

На основании полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что введение известково-серного затворителя повышает морозостойкость цементного камня в связи с уменьшением объема пор.

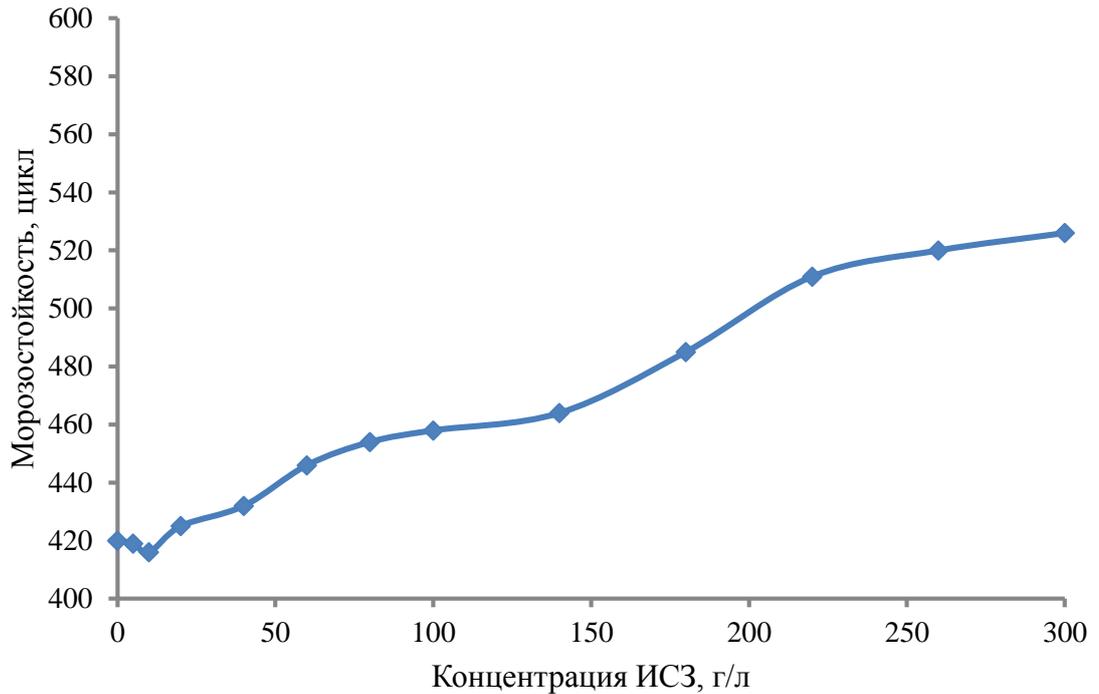


Рис. 6.10 Влияние концентрации ИСЗ на морозостойкость цементного камня

Выводы по 6 главе.

1. Разработана комплексная ресурсосберегающая, экологически чистая технология получения сернистого цинкового пигмента из цинксодержащих отходов, совмещающая его производство с получением калийных солей. Технология характеризуется использованием типового оборудования, доступностью и дешевизной сырья, низкими удельными затратами и возможностью получения высокого качества литопонов различной степени наполнения.

Предложен вариант базовой технологии белого пигментированного гипсоцементного композита для фасадных цементных и полимерцементных красок. Технология характеризуется высокими технико-экономическими показателями, достигаемыми за счет вовлечения в переработку в качестве цинкового сырья известковых шламов вискозного производства, высокого выхода на единицу вовлеченного цинка товарного продукта.

2. Высокая скорость усвоения легкорастворимого тиосульфата CaS_2O_3 в сравнении с труднорастворимым гипсом, низкая энергия активации образования тио-

сульфатсодержащих гидросульфоалюминатов обуславливают повышение гидравлической активности цемента в целом и возможность получения быстротвердеющих составов на основе обычных среднемарочных цементов.

Способностью тиосульфата CaS_2O_3 взаимодействовать с гидратированной частью алюмината кальция обусловлена высокая эффективность восстановления активности лежалых цементов.

3. При концентрации серы в затворителе на уровне 1,5 г/л оптимальная концентрация гипса, обеспечивающая достижение максимальной прочности цементного камня, составляет 7,5 % мас., то есть в 1,5 раза больше, чем у цемента без добавки ИСЗ. В случае тепловлажностной обработки образцов эффективным порогом модифицирования является содержание серы 5 г/л, а оптимальным режимом – температура 45-50 °С, изотермическая выдержка 4 ч.

4. Стойкость образцов цементного камня, полученных с использованием известково-серного затворителя, к растворам Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 существенно выше, чем образцов без него. У модифицированных образцов с содержанием серы 1,5-3,0 г/л наблюдается рост прочности при хранении в течение 4 месяцев в насыщенном растворе CaSO_4 .

5. В случае затворения в ИСЗ наблюдается эффект пластификации цементного теста. Водоцементное отношение снижается с 0,25 до 0,19, понижается капиллярная открытая пористость образцов с 4,76 до 3,66 % и увеличивается морозостойкость изделий.

7. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

7.1. Технология отделки фасадов жилых зданий (г. Норильск) быстротвердеющими красочными составами на цементной и полимерцементной основе

Отделке подвергали кирпичный фасад 5 этажного здания, ранее окрашенного цементной краской по штукатурке. Состав использовавшейся при этом известково-цементно-песчаной красочной пасты (в частях по массе):

Цемент марки 300	1
Молотая каменная (известняковая) крошка	4
Мумия природная сухая	0,2
Вода	до рабочей консистенции

Согласно экспертной оценке срок службы покрытия составил три календарных года, и оно подлежало полному восстановлению. При этом отмечено, что наиболее часто повторяющимися повреждениями, послужившими причиной разрушений покрытий, является образование трещин, вспучивание в местах их локализации и отслаивание (рис. 7.1-7.3)

Новые покрытия наносили цементными и полимерцементными пастовыми составами по штукатурке.

Перед началом отделочных работ бетонную поверхность тщательно готовят, для чего сначала вручную скребками удаляют оставшуюся штукатурку, защищают металлической щеткой, обдувают из шланга сжатым воздухом, а затем пылевидные остатки смывают струей воды.

Цементное основание под покраску делают однослойным, толщиной 12 мм, раствором, приготовленным затворением пластифицированной сухой цементно-песчаной смеси (1:2 в % по объему) полисернистым щелоком (подвижность раствора 11-13 см по стандартному конусу). Концентрация растворенной серы в затворителе составляла 100-120 г/л. Реагент готовили в построечных условиях в реакторе с механическим перемешиванием.



Рис. 7.1. Вспучивание и отслаивание фасадных покрытий



Рис. 7.2. Трещины на фасадных покрытиях зданий г. Норильска

Для этого измельченную “сернистую головку” – оборотный промпродукт сероплавильного передела Надеждинского металлургического завода - загружали совместно с известью - кипелкой в реактор, куда заливали воду. Содержимое обрабатывали в течение 40-60 мин. За счет теплоты гидратации оксида кальция процесс растворения серы протекает нацело автогенно без затрат тепла извне.

1)



2)



Рис. 7.3. Меление и выцветание фасадных покрытий в г. Норильске:
1 – вид фасада здания после ремонта в 1999 г.,
2 – вид фасада здания в 2004 г.

После непродолжительного отстоя в нижней части реактора оседают частицы сульфидов меди, никеля, кобальта, железа, которые выпускают через нижний вентиль в виде густой пульпы, верхний слив - это известковый полисернистый раствор ($\text{pH} = 10,5 \div 10,7$).

Отфильтрованные естественным образом (без давления) через тканевую салфетку сульфиды в виде концентрата возвращают на переработку в плавильный цех Надеждинского завода, а щелок разбавляют водой до требуемой концентрации и используют в качестве затворителя.

Нанесение подготовительного штукатурного слоя осуществляют механическим методом с помощью форсунки и растворотранспортной установки СО-49.

Тип накрывочного слоя определяет вид подготовки оштукатуренной поверхности. Так, у цементной краски на поверхности цементной подложки наблюдаются минимальные остаточные растягивающие напряжения и высокая адгезионная прочность (2,9 МПа) за счет глубокого проникновения в поры покрывающего адгезива и роста удельной поверхности промежуточной контактирующей фазы. Покрытие на такой подложке имеет низкие касательные напряжения, равные 0,1 МПа. Подготовку поверхности штукатурки ограничивают затиркой с помощью пневматической штукатурно-затирочной машины СО-54. Раствор предварительно процеживают через вибросито растворотранспортной установки с ячейкой 4×4 мм.

При нанесении штукатурки в один слой безусадочным быстротвердеющим цементно-песчаным раствором, содержащим в качестве побудителя твердения полисульфид кальция, конечными операциями в технологии оштукатуривания являются выравнивание поверхности и через 0,5-2 ч ее затирка. Такая технология сокращает производственный цикл отделки фасадов цементными составами до одних суток.

Завершающий этап отделки новыми цементными и полимерцементными пастовыми составами производят при температуре от -5 до $+20$ °С.

Состав красочных паст приведен в табл. 7.1, а на рис. 7.4. - общий вид фасада до ремонта и после.

Пастовые составы готовят затворением сухих смесей в полисернистом щелоке. Количество затворителя определяют пробными замесами до получения требуемой консистенции (11-13 см осадки по стандартному конусу).

Таблица 7.1.

Рецептура цементных и цементно-полимерных пастовых составов

Компоненты	Содержание компонентов в составах, мас.ч.		
	Цементный, затворенный полисернистым щелоком		ЦПВХ
	Наполнитель – каменная мука	Наполнитель – сульфопон	
Перхлорвиниловый лак, 15%-ный	–	–	1,25
Водный раствор мылонафта, 15%-ный	–	–	0,25
Портландцемент белый М 400	–	–	0,4-0,6
Портландцемент серый М 400	1	0,5	–
Сульфопон	–	4,5	1,35-1,7
Каменная мука	4	–	–
Известь – тесто	4% массы цемента	4% массы цемента	–
ССБ (в виде твердой массы КБП)	0,2% массы цемента	0,2% массы цемента	–
Содержание перхлорвиниловой смолы	–	–	6,5%

Сухую смесь готовят для всей площади окрашиваемого фрагмента фасада, а затворяют не ранее, чем за 20 мин до начала покрывочных работ в количестве не более, чем для расходования в течение 40 мин. Для приготовления раствора сухую смесь загружают в малогабаритный растворосмеситель и, добавив затворитель, перемешивают в течение 10-15 мин.

Окраску цементной пастой нанесением слоя маховыми кистями начинают после восстановления тянущей способности поверхности штукатурки, но во избежание размыва не позднее 12 ч после нанесения. Свежеуложенный слой флейцируют маховой кистью, смоченной водой.

Контроль качества покрытий является заключительной технологической опера-

цией и выполняется в соответствии с требованиями государственных стандартов. При этом проверяют сплошность (лакокрасочным дефектоскопом), измеряют толщину покрытия (толщиномером) и состояние поверхности (визуально).



Рис. 7.4. Фасад здания до проведения ремонта (1) и после (2).

Цементно-перхлорвиниловый пастовый состав представляет собой высоконаполненную сульфопоном густую массу плотностью 1,35-1,4 г/см³, получаемую в построечных условиях перетиром наполнителя в перхлорвиниловом лаке в барабанах с фарфоровыми истирающими шарами.

Пигментированный белый гипсоцементный наполнитель в виде порошка для натуральных испытаний поставлялся Новосибирским НПЦ “Электрум”, где освоено его опытное производство.

Окраску полимерцементной пастой производят при полностью сухой поверхности штукатурки в умеренно-холодное время года при температуре до -2°C , нанесением пасты в два слоя толщиной 1-2 мм. При этом расход краски на 100 м² поверхности составил 53 кг для первой окраски и 39 кг для второй. Для окраски полимерцементным составом поверхность готовят более тщательно, для этого дополнительно проводят расшивку трещин, очистку щетками от пыли, расчищенные места обрабатывают 15%-ным лаком ПХВ, цементируют с целью минимизации вредного влияния пористости на структуру контактного слоя полимерной основы покрытия.

Использование полимерцементных составов, наполненных сульфопоном, обуславливает способность фасадных красок противостоять растрескиванию и отслаиванию при долговременной эксплуатации. Результаты экспертной оценки состояния эксплуатируемых в течение 5 лет опытных покрытий приведены в табл. 7.2.

Полученные результаты показывают, что после пяти лет эксплуатации новые цементные и полимерцементные покрытия оцениваются как пригодные к дальнейшему функционированию после восстановления повреждений отдельных фрагментов, граничащих с ограждениями лоджий, оконными дождеотражателями, козырьками наружных входных дверей, т.е. вызванных в основном конструкционным несовершенством элементов фасадного оформления.

Наиболее устойчивыми к отслаиванию являются цементные покрытия, а наиболее архитектурно выразительной с насыщенным цветовым оформлением - полуглянцевая поверхность полимерцементных покрытий.

Динамика накопления повреждений защитно-декоративных покрытий

Повреждения декоративно-защитного покрытия	Повторяемость повреждений, %								
	Цементное, наполнитель каменный			Цементное, наполнитель сульфопон			ЦПХВС, наполнитель сульфопон		
	Срок эксплуатации, год								
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Трещины вдоль вертикального стыка панелей	75	85	100	60	85	100	–	75	100
Отслаивание покрытий на площади фасада	3	8	22	3	5	15	–	10	28
Отслаивание по торцам ограждающих панелей лоджий	–	82	100	–	60	75	–	60	80
Разнотонность окраски	15	20,3	64	15	18	57	13	16	27
Общая оценка состояния покрытий по ГОСТу, баллы	IV-5	III-4	II-3	IV-5	IV-5	III-4	–	IV-5	III-4

По данным экономических расчетов, общие удельные приведенные затраты на 1 м² при использовании предлагаемых отделочных составов существенно ниже, чем в случае используемых традиционных. Для цементного покрытия они составляют 332 руб на 1 м², для полимерцементного - 418 руб на 1 м², а для традиционно используемого - 673 руб/м². Снижение общих затрат обусловлено большим межремонтным периодом, сокращением расхода цемента за счет восстановления затворением в ИСО его утраченной активности, а также практически полной компенсации стоимости серы и затрат на приготовление ИСЗ за счет повышения стоимости содержащихся в “серной головке” ценных металлов в виде товарного сульфидного концентрата. Часть единовременных затрат компенсируется ростом производительности отделочных работ за счет сокращения времени отделки быстротвердеющими составами.

7.2. Реализация ресурсосберегающей технологии наружных покрытий (г. Новосибирск) полимерцементной краской, наполненной структурирующим покрытие композитом

Стандартная полимерцементная краска в силу непродолжительной жизнеспособности, которая составляет около 2 ч, обычно поставляется потребителю в двухтарных упаковках: отдельно в виде сухой пигментной части и разбавленной до 15%-ной концентрации водной дисперсии полимера. Готовую к употреблению краску получают на месте работ смешиванием сухой пигментной части с пленкообразующим. Вследствие этого предъявляются повышенные требования к дисперсности и гомогенизации компонентов сухой пигментной части. На практике эта задача решается введением в технологии изготовления краски операции дезинтегрирования в шаровых мельницах смеси пигмента, белого портландцемента и наполнителя.

В отличие от стандартной полимерцементной краски предложенные в данной работе составы ЦПВА-У и ЦПХВ-У обладают жизнеспособностью на уровне 40 ч, что позволяет после смешивания сухой пигментной массы и ПВАЭ полученную сус-

пензию подвергнуть перетиру на месте отделочных работ [225, 226].

Технология ЦПХВ-У и ЦПВА-У включает следующие операции:

1) смешивание и дезинтеграция пигментной части; 2) размешивание в смесителях пигментного композита и части пленкообразующего; 3) растирание полученной смеси; 4) разведение полученной смеси пленкообразующим густотертой массы до требуемой консистенции краски; 5) разлив в тару.

Схема производства краски ЦПХВ-У, включающая передел получения эмульсии ПХВ, приведена на рис 7.5.

Рецептура выпускаемой на опытной установке НПЦ "Электрум" (г. Новосибирск) краски ЦПВА-У (мас. ч.):

эмульсия ПВА	1,2
эмульсия М/В	1,7
портландцемент белый	0,3–0,5
наполненные сернистые цинковые белила	7,2

Краски ЦПХВ-У (мас. ч.):

перхлорвиниловый лак 15%-ный	1,25
водный раствор мылонафта 15%-ный	0,25
портландцемент белый	0,4–0,6
наполненные сернистые цинковые белила	1,35–1,7

Исходный цемент и пигмент-наполнитель шнековым либо тарельчатым питателем из бункеров через бункерные весы подают в чашевый смеситель, откуда усредненная смесь поступает в шаровую мельницу. Последняя представляет собой стальной полый цилиндр из нержавеющей стали, заполненный фарфоровыми шарами.

Пигментная масса, усредненная и истертая до размера частиц 80–60 мкм, подается совместно с отдозированной эмульсией ПХВ в шаровую мельницу для перетирания. Шаровая мельница снабжена загрузочным люком, который плотно закрывается крышкой (с резиновой или асбестовой прокладкой) с помощью прижимных болтов. Напротив загрузочного люка находится отверстие с выпускным краном. Мельница заполнена на одну четвертую объема фарфоровыми шарами, размер и

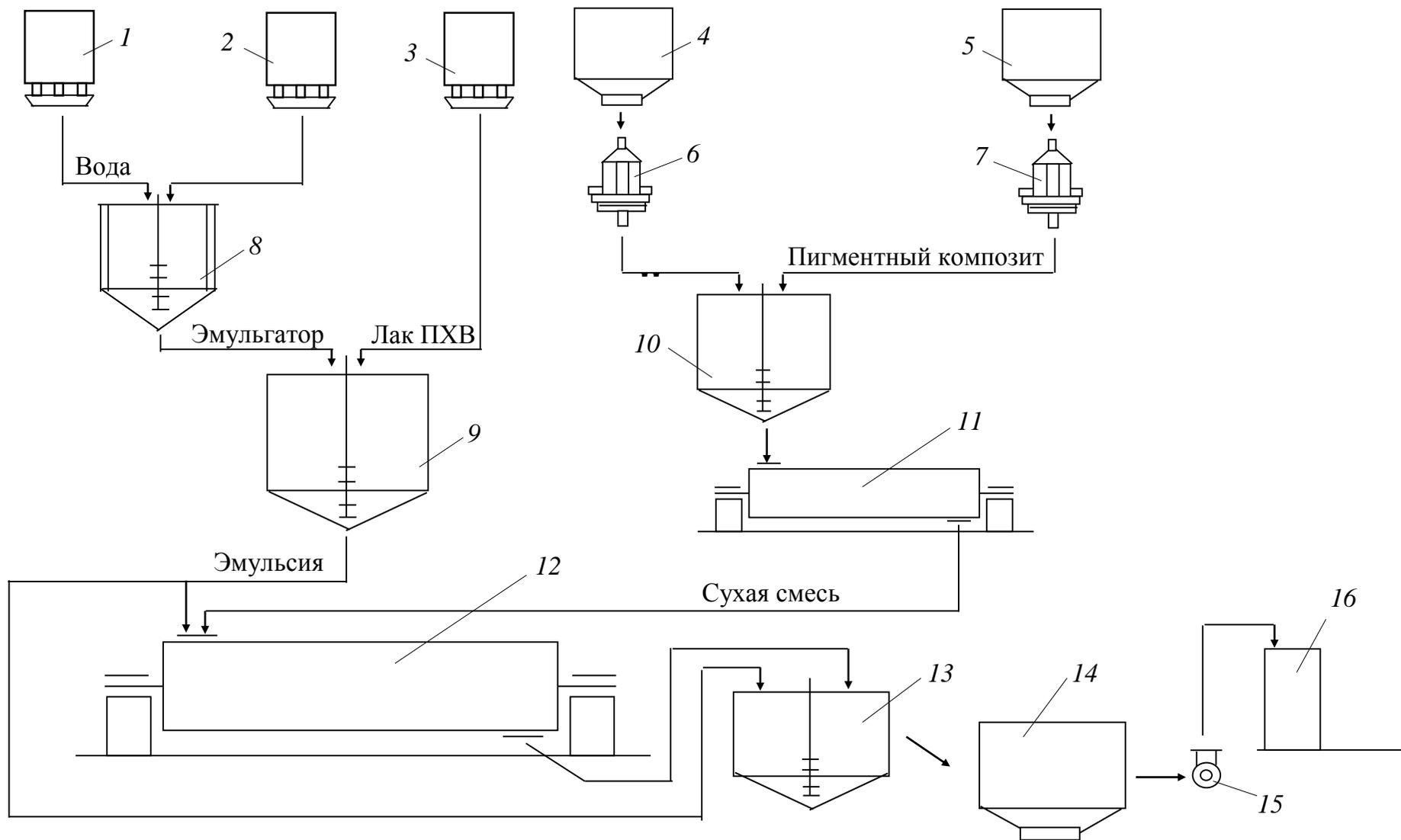


Рис. 7.5. Технологическая схема пооперационного получения фасадных красок:

1, 2, 3 – мерник; 4, 5 – бункер; 6, 7 – бункерные весы; 8, 9, 10, 13 – смеситель;
 11, 12 – шаровая мельница; 14 – приемный бак; 15 – насос; 16 – разливочный аппарат

масса которых подбираются опытным путем. Скорость вращения мельницы 30–40 об/мин. Мельница заполняется пигментом-наполнителем и связующим на три четверти объема. Длительность перетира краски ЦПВА-У и ЦПХВ-У до размера частиц 20–16 мкм составляет соответственно 20–26 и 24–28 ч. Увеличение степени перетира, как показали данные опытов, нецелесообразно (табл. 7.3), поскольку заметно не влияет на малярно-технические свойства красок, а потеря блеска, по данным опыта эксплуатации покрытий в атмосферных условиях, становится более интенсивной.

Хорошо перетертая краска поступает в смеситель для получения требуемой консистенции. Смеситель представляет собой стальной цилиндр со сферическим днищем, снабженный типовой пропеллерной мешалкой, вращающейся со скоростью 300–350 об/мин. Сначала в смеситель заливают перетертую краску, после чего в случае необходимости добавляют до получения требуемой вязкости пленкообразующую эмульсию. Все компоненты тщательно размешиваются, краску при необходимости фильтруют и направляют в разливочный аппарат.

Таблица 7.3

Влияние степени перетира
на малярно-технические показатели краски ЦПХВ-У

Показатели	Степень перетира, мкм			
	70–50	50–30	30–16	16–10
Расход краски ЦПХВ-У при покрытии в 2 слоя	195	180	160	130
Светостойкость, %	0,9	0,9	1	2

Полученной фасадной краской были отделаны стены промышленного цеха по улице Толмачевское шоссе на площади 200 м² (Приложение 2 "Акт о внедрении"). Работы по нанесению краски производились по подготовленному основанию с заделкой всех щелей, сглаживанием неровностей и удалением пыли.

Наносилась краска с помощью пневматической установки С-562 или вручную кистью при малых объемах работ. Основание очищалось предварительно от пыли и грязи.

Краски ЦПХВ-У и ЦПВА-У имеют ряд преимуществ. Они более пластичны,

удобно наносимы, хорошо проникают в мелкие поры, не обладают усадкой, кроме того, характеризуются повышенной трещиностойкостью. Покрытия имеют прочное сцепление с бетонной поверхностью, с масляными и клеевыми шпатлевками, могут наноситься как на холодные, так и на горячие поверхности (до 100 °С).

7.3 Опытнo-промышленное внедрение технологии быстротвердеющих бетонов на известково-серном затворителе

Применение разработанных быстротвердеющих бетонов на основе ИСЗ в производственных условиях потребовало решения некоторых технологических задач.

Было предложено и осуществлено затворение компонентов бетонных смесей по двум технологическим схемам. Различие в схемах состоит в способе введения компонентов в бетоносмеситель при подготовке модифицированных бетонных смесей.

Доставка известково-серного затворителя осуществлялась в бочках автомобильным транспортом. В первом случае предусматривалась отдельная загрузка в бетоносмеситель сухих компонентов бетонной смеси и затем подача ИСЗ. Во втором случае последовательность загрузки компонентов была следующая: вначале работающий бетоносмеситель загружался песок, затем цемент, и смесь затворялась ИСЗ. После перемешивания в течение 30-45 с загружался щебень, и бетонная смесь дополнительно перемешивалась в течение 2-3 мин.

Полученная бетонная смесь обладает сокращенными, по сравнению с бетонной смесью без добавки, сроками схватывания.

Законченность процесса перемешивания определяется однородностью бетонной смеси визуально. При недостаточной продолжительности перемешивания ухудшается однородность бетона и понижается его прочность. Увеличение продолжительности перемешивания сверх оптимального времени может ухудшить свойства бетонной смеси, а также снизить производительность бетоносмесителя и затруднить формование изделий.

Полученные бетонные смеси по первой схеме с использованием окиси-закиси

железа применялись при изготовлении монолитного фундамента под вентиляторную установку Novden (рис. 7.6) на промышленной площадке рудника "Скалистый", ввод в эксплуатацию вентиляторной установки был осуществлен "ЗФ ПАО "ГМК "Норильский никель" Управление капитального строительства (Приложение 3. Акт внедрения).

Готовая разработанная бетонная смесь доставлялась на место и укладывалась в опалубку в сроки, составляющие не более 20-30 минут от момента приготовления, особенно при использовании в качестве заполнителя прокаленного кека гидроксида железа.

Разработанные бетонные смеси с использованием шлакового цемента изготавливали по второй схеме и использовали при усилении фундаментов производственных и жилых зданий в НПО "Фундамент". (Приложение 4. Акты внедрения) (рис. 7.7). Бетонную смесь подавали бетононасосом в обойму усиления сразу после ее приготовления.



Рис. 7.6 Монолитный фундамент под вентиляторную установку Novden, изготовленный на разработанной быстротвердеющей бетонной смеси

По результатам проведенных лабораторных и производственных испытаний бетонов на основе разработанных быстротвердеющих смесей были разработаны следующие нормативные документы:

- рекомендации по изготовлению непропариваемых и частично пропариваемых бетонов с использованием ИСЗ (приложение 5);

- технологический регламент на применение известково-серного затворителя в бетонных смесях (приложение 6).



Рис. 7.7 Усиление фундамента жилого здания

Технико-экономическая эффективность производства и применения быстро-твердеющих высокопрочных бетонных смесей достигается:

- за счет возможного уменьшения сечения железобетонного элемента и расхода арматурной стали;
- применения ресурсо- и энергосберегающих технологий получения высокопрочного бетона.

Выводы по 7 главе

1. Производственное опробирование модифицированных минеральными пигментами – наполнителями цементных и полимерцементных фасадных красок, проведенное в жестких климатических условиях Сибири и Севера, показало их стойкость и эффективность.

2. Технологическое обеспечение в общем виде и в разном сочетании промышленных переделов для каждого вида красок включает: технологию получения полисульфидсодержащего препарата, ресурсосберегающую экологически чистую технологию модифицирующей матричную основу покрытий сернистых цинковых белил и разбеливающего наполнителя, технологию производственных вяжущих и красочных материалов.

3. Техничко-экономическая оценка эффективности от внедрения предложенных составов и технологий обусловлена эксплуатационной долговечностью красок и ресурсосбережением (материальным и трудовым) в сфере технологии обеспечения декоративной защиты фасадов зданий и сооружений.

4. Опытно-производственное опробирование предложенных составов высокопрочных бетонов и технологии проведено на предприятиях ОАО "Заполярная строительная компания", Управления капитального строительства г. Норильска. Экономический эффект составляет от 100 до 500 руб. на 1 м³ бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование минеральных и органических добавок к портландцементу, усиливающих его гидравлическую активность, является актуальной проблемой, интенсивно развиваемой в данное время.

Такие добавки улучшают технические и эксплуатационные свойства бетонных конструкций, позволяют экономить наиболее дорогостоящую составляющую бетонной смеси – портландцемент; делают производство строительного материала более технологичным.

Особую значимость и широкое применение имеют добавки пуццоланы, повышающие коррозионную стойкость в растворах солей сульфатов, нитрит-нитратные, защищающие от коррозии металлическую арматуру и добавки пластификаторов, которые, не ухудшая вязко-пластические свойства теста, усиливают механическую прочность за счет расширения допустимых границ водоцементного отношения в сторону уменьшения.

В материалах представленной исследовательской работы показано эффективное использование в качестве добавки полисульфидов щелочных металлов и кальция совместно с тиосульфатом кальция в составе серощелочных растворов.

В частности, кальциевый серощелочной раствор, так называемый известково-серный отвар, в качестве затворителя бетонной либо растворной смеси вследствие комплекса физико-химических свойств влияет на вязко-пластические свойства теста, на структуру гидроалюминатов, повышает прочностные характеристики искусственного камня в результате формирования оптимальной полисиликатной структуры.

Техническим достоинством использования высокоминерализованного, подверженного гидролизу известково-серного затворителя, является также создание условий для взаимодействия гидратационно-ионизированного кремне-кислородного комплекса цепочной и двухмерной структуры с оксидом железа (II), с образованием полисиликатов. При этом создается возможность вовлекать техническую гидроокись железа в виде шламов и кеков, а также отвалы металлургические шлаки на основе файолита в крупномасштабное производство бетонных изделий.

Взаимодействие в избытке щелочи водорастворимой соли цинка с полисульфидами щелочного металла и кальция, совмещенное с химической конверсией последних и образованием тиосульфата, позволяет получить в осадке дисперсий сульфид цинка пигментной чистоты, а также пигментированный сульфидом цинка белый наполнитель на основе дисперсий гидратов белого цемента.

Стойкость образцов бетона и фасадных красок, полученных с участием полисульфидов, значительно превосходит обычные свойства применяемых в настоящее время составов.

Используемый в работе в качестве методологии принцип совмещения химической конверсии полисульфидов, инициируемой технологическими процессами, открывает возможность распространить его не только на исследуемые в работе гидратационные процессы клинкерных минералов и в технологии светостойкого цинкового пигмента, но и на другие гидрохимические системы, совмещающие щелочной характер основных реакций и деструкцию молекулы полисульфида.

В перспективе данный принцип открывает возможность новой технологии ячеистых бетонов и различных пигментных наполнителей [227, 228].

Предложенные в работе составы бетонов и фасадных красок с использованием полисульфидов обеспечивают надежную эксплуатацию зданий и сооружений в суровых климатических условиях Севера и Сибири. Дальнейшее развитие и реализация этого направления позволит решить проблему эксплуатационной стойкости строительных материалов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Высокой эффективностью в бетонах обладает известково-серный затворитель (ИСЗ), получаемый взаимодействием порошковой серы с гидроксидом кальция. Значение его рН составляет 9,7-10,5 вследствие того, что полисульфид CaS_n обладает малой степенью гидролиза. Растворитель, содержащий ионы S_n^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, имеет способность восстанавливать ионы металлов, обладающих переменной степенью окисления, и образовывать с продуктами гидратации клинкерных алюминатных минералов сложные соединения.

2. Получение известково-серного затворителя при активном механическом перемешивании порошковой серы в нагретой суспензии гидроксида кальция и температуре 90-95°C необходимо осуществлять в течение 70-80 мин. При концентрации растворенной серы более 1 г/л использование части оборотного раствора сокращает время его приготовления до 50-60 мин. При этом уровень концентрации растворенной серы в насыщенных растворах, нагретых до 90-95 °С, составляет 160-180 г/л. Целесообразно введение добавки керосина, облегчающего смачивание частиц суспензии и повышающего массу серы, вовлеченной в реакцию. При гидратации клинкерных минералов в насыщенном известково-серном затворителе значения рабочих рН и Eh жидкой фазы близки к таковым у исходного затворителя. При этом концентрация кремнезема в жидкой фазе находится на уровне 700 мг/л по сравнению с 10-15 мг/л при гидратации в воде.

3. При гидратации портландцемента в известково-серном затворителе более высокая степень взаимодействия наблюдается при малых концентрациях серы. С увеличением этой концентрации степень гидратации уменьшается, а при концентрациях серы 60 г/л процесс практически подавляется. С увеличением концентрации высокоминерализованного затворителя с 15 г/л до 100 г/л время начала схватывания увеличивается от 2 ч 45 мин до 3 ч 46 мин. В продуктах гидратации портландцемента в ИСЗ наряду с гидросульфоалюминатами кальция фиксируется комплексное соединение, образованное тиосульфатной и сульфатной формами. Это обуславливает высокую скорость увеличения прочности в ранние сроки твердения (65% за

первые 3 суток) и высокую прочность цементных образцов, превышающую исходную в 1,5-1,6 раз.

4. Применение высокоминерализованного затворителя приводит к улучшению реологических свойств цементного теста. При концентрации серы на уровне 100 г/л В/Ц отношение уменьшается от 0,325 до 0,26, т.е. на 20%. Применение высокоминерализованного ИСЗ увеличивает скорость и степень гидратации основных цементных минералов на 30-40%. Твердение в известково-серном затворителе обеспечивает высокую скорость набора прочности портландцементных смесей в ранние сроки. Пластифицирующий эффект высокоминерализованного препарата увеличивается с уменьшением марочности бетонных смесей.

5. Динамика набора прочности бетона в известково-серном затворителе и ее конечное значение зависят от концентрации серы в затворителе. При малых концентрациях серы (0,5-2 г/л) наблюдается ускоренный устойчивый рост прочности бетона без ее невосполнимых сбросов. При концентрациях 2,5-180 г/л рост прочности при твердении бетона неустойчив. При содержании в бетонной смеси 16% портландцемента (высокомарочные бетоны) и концентрации серы в затворителе до 220 г/л конечное значение прочности соответствует контрольным образцам (на воде). Коэффициент упрочнения увеличивается по мере снижения содержания цемента в бетонной смеси. При его содержании, равном 12%, прочность в 28-суточном возрасте увеличивается на 12%, а при содержании цемента 9% рост прочности составляет 93%.

6. При введении добавки, содержащей смесь FeO и Fe_2O_3 , полученной прокаливанием при 1100-1200 °С отфильтрованного кека пульпы гидроксида железа из шламонакопителя, прочность бетона при содержании в затворителе серы на уровне 200 г/л возрастает. Скорость твердения с увеличением массы добавки увеличивается. При соотношении цемента и добавки от 4:1 до 2:1 увеличение прочности бетона в возрасте 28 суток составляет 34-42%. Введение в состав цемента измельченного доменного шлака в соотношении от 1:2 до 1:1 при использовании известково-серного затворителя обеспечивает значения прочности цементного камня на таком

же уровне, что и у исходных образцов на чистом цементе. При этом в составе продуктов твердения обнаруживаются низкоосновные гидросиликаты кальция, гидрогеленит и тиосульфосодержащий гидросульфоалюминат кальция. Белый портландцемент, содержащий повышенную концентрацию алюминатов и восстановленные соединения железа, в известково-серном затворителе образует быстротвердеющую смесь, имеющую время начала схватывания 6 мин и конца схватывания 10 мин. При этом после 3 суток твердения прочность достигает 50% от 28 суточного уровня. Такое вяжущее может быть использовано для приготовления быстротвердеющей и высокопрочной тротуарной плитки, фасадно-облицовочной плитки и различных декоративных изделий.

7. Дисперсный пигментночистый сульфид цинка, а также пигментированный сульфидом цинка белый наполнитель на основе гипсоцементного композита может быть получен взаимодействием в избытке щелочи водорастворимой соли цинка с полисульфидами щелочного металла и кальция, совмещенным с химической конверсией последних и образованием тиосульфата. Полисульфиды, образуя со свежеосажденным аморфным сульфидом цинка комплексное соединение $\text{Ca}[\text{ZnS}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, инициируют химическое фракционирование дисперсий в сторону роста их крупности и хорошей закристаллизованности. У сульфида цинка пигментной модификации, полученного осаждением из полисульфидсодержащего калиевого щелока, крупнозернистые, хорошо закристаллизованные пигментные частицы, содержащие в своей массе следовые количества сенсibiliзирующей примеси – оксида цинка, наряду с высокой укрывистостью характеризуются высокой светостойкостью.

8. Оптимальное содержание сернистых цинковых белил в составе латексных фасадных красок, обеспечивающее максимальную плотность упаковки пигментных зерен с более устойчивой в процессе эксплуатации объемно структурированной массой покрытия, составляет 40-48%. Структура фасадных красок на основе разработанных сернистых цинковых пигментов отличается высокой плотностью упаковки пигментных зерен с устойчивой в процессе эксплуатации кристаллической структурой.

Фасадные краски на основе гипсоцементных композитов отличаются улучшенной адгезией к пористым и плотным поверхностям (2,9 МПа), низкой укрывистостью (130 г/м²), повышенной морозостойкостью (> 40 циклов) и трещиностойкостью (0,3 мм). Прогнозные оценки разработанных фасадных покрытий, рассчитанные по данным ускоренных лабораторных испытаний на установке ИП-1 для регионов с умеренно-холодным климатом, показали, что их эксплуатационная стойкость и долговечность по сравнению со традиционными покрытиями увеличивается на 30-50%.

9. Высокой скоростью усвоения легкорастворимого тиосульфата CaS_2O_3 в сравнении с труднорастворимым гипсом, низкой энергией активации образования тиосульфатсодержащих гидросульфоалюминатов обусловлено усиление гидравлической активности цемента и возможность получения быстротвердеющих составов на основе среднемарочных цементов. Способностью тиосульфата CaS_2O_3 взаимодействовать с гидратированной частью алюмината без существенных кинетических осложнений обусловлена высокая эффективность восстановления активности лежалых цементов.

При концентрации серы в затворителе на уровне 1,5 г/л оптимальная концентрация гипса, обеспечивающая достижение максимальной прочности цементного камня, составляет 7,5 % мас., то есть в 1,5 раза больше, чем у цемента без добавки ИСЗ. В случае отверждения тепловлажностной обработкой образцов эффективным порогом модифицирования является содержание серы 5 г/л, а оптимальным режимом – температура 45-50 °С, изотермическая выдержка 4 ч.

10. Стойкость образцов бетона, полученных с использованием известково-серного затворителя, в растворах Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 существенно выше, чем образцов без него. У модифицированных образцов с содержанием серы 1,5-3,0 г/л наблюдается рост прочности при хранении в течение 4 месяцев в насыщенном растворе CaSO_4 . В случае затворения в ИСЗ наблюдается эффект пластификации теста. Водоцементное отношение снижается с 0,25 до 0,19, понижается капиллярная открытая пористость образцов с 4,76 до 3,66 % и увеличивается морозостойкость изделий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юхневский, П.И. Строительные материалы и изделия / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий – Минск: Технопринт, 2004. – 475 с.
2. Калашников, В.И. Высокопрочные порошково-активированные пропариваемые песчаные бетоны нового поколения / В.И. Калашников, Д.М. Валиев, Е.В. Гуляева, В.М. Володин // Известия вузов. Строительство. - 2011. - N 5. - С. 14-19.
3. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
4. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов - М: Россия ГИК, 1987 - 145 с.
5. Tits, J. Strontium binding by calcium silicate hydrates / J. Tits, E. Wieland, C. J. Müller [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 300. – P. 78–87.
6. Юдович, Б.Э. Цемент низкой водопотребности: новые результаты и перспективы / Б.Э. Юдович [и др.]. // Цемент и его применение. – 2006. - №3. - С. 80-84
7. Атоян, В.Р. Снижение энергетических и материальных затрат при изготовлении изделий. / В.Р. Атоян, И.Н. Малый // Бетон и железобетон. - 1992. - № 6. - С. 12-13.
8. Брыков, А.С. Влияние диэлектрического нагрева растворной смеси на ее прочность и подвижность / А.С. Брыков // Цемент и его применение. – 2004. - №1 - С. 65-66.
9. Сулименко, Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: учеб. для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2000 – 303 с.
10. Трембицкий, С.М. Новые способы термообработки. / С.М. Трембицкий, В.И. Шумилин // Бетон и железобетон. – 1979. - № 12.- С.11-12.
11. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. - М.: Стройиздат, 1984- 672 с.
12. Звездов, А.И. Бетон - основной материал современного строительства / А.И. Звездов // Строительные материалы. - 2004. - № 6. - С. 22-24.

13. Горюнов, И.И. Новое в технологии приготовления бетонной смеси на несорттированных заполнителях / И.И. Горюнов, И.И. Мартынов // Известия вузов. Строительство. - 2010. - № 3. - С. 27-30.
14. Марцинкевич, В.Т. Энергосберегающая технология ускоренного твердения бетона / В.Т. Марцинкевич. - Мн. Навука і тэхніка, 1990. – 249 с.
15. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8.
16. Самнер, М. Уменьшение затрат с помощью применения цементных добавок / М. Самнер // Цемент и его применение. - 2008. - №1 - С. 155-162.
17. Gartner, E.M. and Gaidis, J.M., in Materials Science of Concrete J. (ed. J.P. Skalny). //Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, USA - 1989. - P. 95.
18. Гадаев, Н.Р. Опыт поэтапной модификации тяжелого бетона суперпластификатором С-3 / Н.Р. Гадаев [и др.] // Цемент и его применение. - 2004. - №4 - С. 61-64.
19. Мечай, А.А. Формирование состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии сульфоминеральных добавок / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // Цемент и его применение. – 2010. - №5 - С. 128-130.
20. Левина, В.С. Влияние на бетон комплексных пластифицирующих добавок на основе промышленных отходов / В.С. Левина, Н.В. Игнатович // Бетон и железобетон. - 1989. - № 11 - С. 10-11.
21. Розенталь, Н.К. Бетоны с водоредуцирующими и уплотняющими добавками для сульфатных и хлоридных сред. / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний, Г.В. Любарская // Цемент и его применение. – 2011. - №1 - С. 106-110.
22. Бенц, Д.П. Добавки соединений лития, калия и натрия в цементное тесто / Д.П. Бенц // Цемент и его применение. - 2011. - № 4 - С. 82-89.
23. Фаликман, В.Р. Новое поколение суперпластификаторов / В.Р. Фаликман, А.Я. Вайнер, Н.Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. – 2000. - № 8 - С. 5-7.
24. Рахимбаев, Ш.М. О влиянии знака поверхностного заряда заполнителя на разжижающую способность суперпластификаторов / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина // Известия вузов. Строительство. - 2011. - № 2. - С. 22-26.

25. Мосаков, Б.С. К вопросу активации силикатных вяжущих / Б.С. Мосаков // Известия вузов. Строительство. - 2012. - № 11/12. - С. 41-46.
26. Капустин, Ф.Л. Золошлаковая смесь ТЭС — минеральная добавка в портландцемент / Ф.Л. Капустин, Д.В. Рагозин, А.В. Кузнецов, В.А. Клевакин, И.С. Семериков, А.Ф. Капустин // Цемент и его применение. – 2011. - №5 - С. 116-118.
27. Помазкин, В.А. Возможности магнитной активации воды затворения бетонных смесей / В.А. Помазкин, Л.А. Макаева // Технологии бетонов. – 2009. – № 2. – С. 58–63.
28. Jiang, S. Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility / S. Jiang, B.-G. King, P.-C. Aïtcin // Cem. and Concr. Res. – 2000. – Vol. 29. – P. 71–79.
29. Абдугуев, М.А. Опыт использования электромагнитных полей малой мощности для активации твердения бетона / М.А. Абдугуев, М.Г. Гендугов, В.И. Герасимов, Ю.Э. Мартынов, Ю.А. Никонов, И.А. Ордуханов // Цемент и его применение. – 2004. - №4. - С. 68-71.
30. А. с. 672172, СССР, МКИ С 04. Способ приготовления строительной смеси /И. М. Грушко, А. Ф. Михайлов (СССР) // Открытия. Изобретения. - 1979. - № 25. - С. 102.
31. Sung Young An. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol-gel process / Sung Young An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. // J. Magnetism and Magn. Mater. – 2005. – P. 1551–1554.
32. Арбенъев, А.С. Влияние электромагнитного поля на прочность бетона / А.С. Арбенъев // Технологии бетонов. – 2006. – № 6. – С. 64–69.
33. Саркисов, Ю.С. Физико-химические исследования системы «цемент – вода» при воздействии слабого электромагнитного поля / Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, Т.В. Кузнецова // Техника и технология силикатов. – 2004. – Т. 11. - № 3-4. – С. 17–26.
34. Грэйарт, Э. Степень гидратации цемента и шлака в цементной пасте с добавками шлака / Э. Грэйарт, Н. Де Бели // Цемент и его применение. – 2012. - №1 - С. 152-160.

35. Гаркави, М.С. Термодинамический анализ процесса твердения шлакопортландцемента с пластификаторами ЛПМ / М.С. Гаркави, Е.А. Трошкина // Цемент и его применение. – 2007. - №1 - С. 94-96.
36. Вовк, А.И. Гидратация трехкальциевого алюмината С3А и смесей С3А - гипс в присутствии ПАВ: адсорбция или поверхностное фазообразование? / А.И. Вовк // Коллоидный журнал. - 2000. - Т. 62, № 1. - С. 31-38.
37. Гувалов, А.А. Управление структурообразованием цементных систем с полифункциональными суперпластификаторами / А.А. Гувалов // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 24–27.
38. Krivenko, P. Fly ash based geocements modified with calciumcontaining additives / P. Krivenko, G. Kovalchuk, O. Kovalchuk // Proceed. 3rd International Symposium "Non traditional cement & concrete" (Brno). - 2008. - P.400-409.
39. Касторных, Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Л.И. Касторных. – М.:Феникс. - 2007.- 224 с.
40. Ramachandran, V.S. Possible states of Chloride in the Hydratson of Trucalcium Silicate in the Presence of Calcium Chloride / V.S. Ramachandran // Materiaux et Constr. – 1981. - № 4. – P. 3-12.
41. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. – Москва: АСВ, 2007. – 528 с.
42. Лугинина, И. Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: в 2-х ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2004. – Ч. 1. – 240 с.
43. Collepardi, M. Hydration of Tricalcium Silicate / M. Collepardi, L. Massida // J. Amer. Cer. Soc. – 1971. - № 54. – P. 419-422.
44. Kurczyk, H.G. Electron Microscopic and Thermochemical Inveatigations on the Hydration of the Calcium Silicates $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and the Effectes of Calcium Chloride and Gypsum on the Process of Hydration / H.G. Kurczyk, H.G. Schwiete // Tonind. Ztg. – 2000. – № 84. – P. 585-598.
45. Сычев, М.М. Химия поверхности и гидратация / М.М. Сычев, Е.Н. Казанская, И.Э. Мусина // Цемент и его приминение - 1991. - № 1, 2 - С.68-72.

46. Классен, В.К. Взаимодействие в системах карбонат кальция – щелочные хлориды / В.К. Классен, Е.П. Ермоленко, А.Г. Новоселов // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16. - № 4.– С. 7–16.
47. Аяпов, У.А. Твердение вяжущих с добавками-интенсификаторами / У.А. Аяпов, Ю.М. Бутт. - Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. - 256 с.
48. Malek, K. Knudsen self and Fickian diffusion in rough nanoporous media / K. Malek, M.O. Coppens // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5, is. 119. – P. 2801–2811.
49. Бердов, Г.И. Взаимодействие портландцемента с водными растворами электролитов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, М.А. Раков, В.А. Сухаренко // Известия вузов. Строительство. - 2012. - № 11/12. - С. 19-25.
50. Van Geem, M. Achieving sustainability with precast concrete / M. Van Geem // Journal of the Prestressed concrete Institute. 2006. - January-February.- P.42-61.
51. Калашников, В. И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых смесей и прочностные свойства бетонов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев // Известия вузов. Строительство. - 2011. - № 12. - С. 40-45.
52. Celani, A. The Influence of Gypsum and Calcium Chloride on the Hydration of Tricalcium Silicate / A. Celani, M. Collepardi, A. Rio // Industr. Ital. Cemento. – 1966. - № 36. – P. 669-678.
53. Макридин, Н.И. Особенности фазового состава гидросиликатов кальция в зависимости от вида суперпластификатора / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова // Известия вузов. Строительство. - 2009. - № 6. - С. 11-17.
54. Ramachandran, V.S. Elucidation of the Role of Chemical Admixture in Hydrating Cement by DTA Technique / V.S. Ramachandran // Thermochemica Acta. – 1972. - № 3. – P. 343-366.
55. Kondo, R. Influence of Inorganic Salts on the Hydration of Tricalcium Silicate / R. Kondo, M. Daimon, E. Sakai, H. Ushiyama // J. App. Chem. Biotechnol.- 1977.- № 27. – P. 191-197.

56. Бикбау, М.Я. Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальциевого силиката / М.Я. Бикбау // Цемент и его применение. – 2006. - №4 - С. 71-77.
57. Костойа, М. Синтез и гидратация трехкальциевого силиката / М. Костойа, Ш. Бишнои, Э. Галлуччи, К.Л. Скривенер // Цемент и его применение. – 2010. - №5 – С. 18-22.
58. Rio, A. Approaching to Macromolecular Characterization of the C₃S Hydration Process. / A. Rio // Supp. Paper Sec. II, VI Int. Cong. Chem. Cem.: Moscow. – 1974.– 53 p.
59. Бердов Г.И. Взаимодействие силикатных клинкерных минералов с водными растворами электролитов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина // Известия вузов. Строительство. - 2012. - № 10. - С. 3-9.
60. Штарк, Й. Гидратация цемента и микроструктура бетона / Й. Штарк. // Цемент и его применение. – 2011. - №2 - С. 90-92.
61. Skalny, J. Mechanisms of Acceleration by Calcium Chloride / J. Skalny, J.N. Maycock // A. Review, 77th Annual Meeting ASTM, Washington June 1974. – 67 p.
62. Zimonyi, Gy. Physikalische Prufung des Wirkungs Mechanismus / Gy. Zimonyi, Gy. Balazs // Silikattechnik. – 1986. - № 17. – P. 14-16.
63. Изотов, В.С. Комплексная добавка для модифицирования бетона / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // Известия вузов. Строительство. - 2012. - № 2. - С. 38-42.
64. Танганов, Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем: монография / Б.Б. Танганов. – М.: Изд-во РАЕ. - 2009. – 141 с.
65. Невелева, Н.И. Противоморозные добавки для бетонов / Н.И. Невелева, А.Н. Шатов // Технологии бетонов. – 2008. - №11. – С.26-27.
66. Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice / N. Spitatatos, M. Page, N. Mailva nam [et al.]. – Quebec, Canada, 2006. – 322 p.
67. Вовк, А.И. Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера. Закономерности процесса и строение адсорбционных слоев/ А.И. Вовк // Коллоидный журнал. - 2000. - Т. 62, № 2. - С. 161-169.

68. Саркисов, Ю.С. Информационные взаимодействия в системе «цемент – вода» / Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, Г.Д. Семенова // Техника и технология силикатов. – 2004. – Т. 11. - № 1–2. – С. 9–16.
69. Sytschowa, L.I. Synthese und Eigenschaften von Sulfathaltigen Zementen / L.I. Sytschowa, D.W. Bakeew // 16 ibausil. – Weimar, 2006. – Tagungsband 1. – P. 205–211.
70. Акимова, Т.М. Минеральные вяжущие вещества / Т.М. Акимова. - М.: МАДИ (ГТУ). - 2007. - 98 с.
71. Гусев, Б.В. Тенденции развития науки о повышении коррозионной стойкости бетона и железобетона / Б.В. Гусев. – СПб.: Роза мира, 2007. – С. 8–11.
72. Штарк, Й. Некоторые аспекты химии цемента в самоуплотняющемся бетоне / Й. Штарк, М. Фриберт // Цемент и его применение. – 2005. - №6 -С. 58-60.
73. Добавки в бетон. Справочное пособие. Под ред. Рамачандрана В.С., Фельдман Р.Ф. – М.: Стройиздат, 1988. – С. 19-77.
74. Ратинов В.Б, Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат. – 1989. – 137 с.
75. Рахимова, Н.Р. Влияние добавок на марку композиционного вяжущего и свойства бетона на его основе / Н.Р. Рахимова // Промышленное и гражданское строительство. 2008. - №5. - С.43-44.
76. Патент США №4193811, 1М309П, С 04 В 7/02. Состав бетона.
77. Патент США №4198245, 2М319П, С 04 В 7/02. Способ получения высокопрочных бетонных конструкций.
78. Патент США №4193809, 1М306П, С 04 В 7/02. Высокопрочные бетонные изделия.
79. Пат. 2118620 России, С 04 В 22/02. Комплексная добавка для бетонных и растворных смесей / Елесин М.А., Машкин Н.А. –Опубл. 10.09.98. Бюл. № 25.
80. Пат. 2118621 России, С 04 В 28/00. Сырьевая смесь для приготовления жидкой комплексной добавки в бетонную смесь и способ приготовления жидкой комплексной добавки / Елесин М.А., Машкин Н.А. – Опубл. 10.09.98. Бюл. № 25.

81. Патент России № 2167116. Комплексная добавка для бетонных и растворных смесей / Елесин М.А., Павлов А.В., Машкин Н.А., Гуляев М.Н., Белоусов С.В. Оpubл. 15.05.99. Бюл. №25.
82. Ле Су, Г. Влияние наполнителя на гидратацию портландцемента в ранний период. / Г. Ле Су, Б. Бен Хаха // Цемент и его применение. - 2012. - №4 - С. 46-49.
83. Taylor, H.F.W. Chemistry of cement hydration / H.F.W. Taylor // 8th Symp. Chem. Cem. Rio de Janeiro: finer. - 1986. - P. 82-110.
84. Елесин, М.А. Вяжущие составы на основе портландцемента и серосодержащих щелоков / М.А. Елесин. – Норильск: НИИ, 2003. – 130 с.
85. Брыков, А.С. Влияние кремнеземсодержащих добавок на гидратацию портландцемента в ранний период / А.С. Брыков, Р.Т. Камалиев // Цемент и его применение. – 2010. - №1 - С. 146-148.
86. Копаница, О.Н. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / О.Н. Копаница, Л.А. Аниканова, М.С. Макаревич // Строительные материалы. – 2002. - № 9 – С. 2-4.
87. Перфилов, В.А. Применение базальтовых волокон и модифицирующей добавки для повышения прочностных характеристик тяжелых бетонов / В.А. Перфилов, М.О. Зубова, Д.Л. Неизвестный // Известия вузов. Строительство. - 2011. - № 12. - С. 46-49.
88. Медведева, И.Н. Влияние добавок сульфата кальция на свойства быстротвердеющих цементных составов. / И.Н. Медведева, С.А. Погудина // Цемент и его применение. - 2012. - №2 - С. 82-88.
89. Сари, М. Применение в строительстве сульфата кальция и улучшение его свойств / М. Сари // Цемент и его применение. - 2009. - №2 - С. 112-117.
90. Самченко, С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов / С.В. Самченко. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 154 с.
91. Лесовик, В. С. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья / В. С. Лесовик, Н. В. Чернышева, В. Г. Клименко // Известия вузов. Строительство. - 2012. - № 4. - С. 3-11.

92. Борбат, В.Ф., Елесин М.А., Туренко Ф.П. Химия серы в технологии промышленных материалов / В.Ф. Борбат, М.А. Елесин, Ф.П. Туренко. - Омск: Академия, 2004. – 274 с.
93. Капустин, Ф.Л. Химия минеральных вяжущих материалов: учебное пособие / Ф.Л. Капустин, И.С. Семеренко – Екатеринбург, 2005. – 82 с.
94. Структура и гидратационная активность алита / Т.А. Кузнецова [и др.] // Цемент. - 1988. - № 3 - С. 4-5.
95. Фанина, Е.А. Исследование гидратации портландцементов методом радиоспектроскопии. / Е.А. Фанина, А.Н. Лопанов // Цемент и его применение. - 2010. - №6 - С. 100-102.
96. Шмицько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Е.И. Шмицько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова – СПб: Проспект науки 2006. – 206 с.
97. Косач, А.Ф. Влияние минерального состава цемента на теплопроводность цементного камня / А.Ф. Косач, И.Н. Кузнецова, М.А. Рашупкина // Известия вузов. Строительство. - 2009. - N 8. - С. 26-31.
98. А.с. 1053001 ССР, МКИ⁴G 01 N 33/88. Способ определения активности цемента / Бердов Г.И., Книгина Г.И., Тимаков Ю.В. (СССР); № 3422436/23-33; Заявл. 14.04.82; Оpubл. 07.11.83. Бюл. № 41.
99. Евстропов, Н.А. Оценка технического уровня и качества промышленной продукции / Н.А. Евстропов. - М.: АСМС. - 2004. - 335 с.
100. Бердов, Г.И. Воздействие высококачественного электрического поля на гидратационное твердение цемента / Г.И. Бердов, С.И. Линник // Известия вузов. Строительство. - 1987. - № 7. - С. 68-71.
101. Бердов, Г. И. Влияние совместного введения электролитов и минеральных добавок на прочность цементного камня на основе клинкера, хранившегося длительное время во влажных условиях / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина, В. А. Сухаренко // Известия вузов. Строительство. - 2011. - N 4. - С. 10-14.
102. Сидоров, В.И. Химия в строительстве: учебник для вузов / В. И. Сидоров, Э. П. Агасян, Т. П. Никифорова [и др.]. – М.: АСВ, 2007. – 312 с.

103. Степанова, Н.Н. Воздействие солей кобальта, никеля, марганца и меди на активные центры поверхности клинкерных минералов / Н.Н. Степанова, Л.Г. Лукина, М.М. Сычев // Цемент. - 1988. - № 10. - С. 17-18.
104. Вернигорова, В.Н. Закономерности структурообразования известковых композиций с применением наполнителей на основе гидросиликатов кальция / В. Н. Вернигорова [и др.] // Известия вузов. Строительство. - 2010. - № 11/12. - С. 26-31.
105. Шахова, Л. Л. Исследование продуктов гидратации композиционных материалов / Л.Л. Шахова, Д.Е. Кучеров // Известия вузов. Строительство. - 2010. - № 5. - С. 16-21.
106. Сычев, М.М. О природе гидратационной активности клинкерных минералов и цемента / М.М. Сычев, Г.М. Полозов, П.Р. Зозуля, Ю.В. Хабаров // Цемент. -1988. - № 3. - С. 6-7.
107. Самченко, С.В. Безусадочные цементы с сульфоалюминатной добавкой / С.В. Самченко, С.А. Казаков // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17, № 1. – С. 8–12.
108. Лесовик, В.С., Чулкова И.Л. Управление структурообразованием строительных композитов / В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова. - Омск: Сибади, 2011. - 465 с.
109. Королев, А.С. Модифицирование структуры и свойств цементного камня путем регулирования поверхностных явлений / А.С. Королев, Е.А. Волошин, П.С. Олюнин // Бетон и железобетон. – 2008 - № 2. – С. 13-16.
110. Кошмай, А.С. Электрохимическая интерпретация процессов схватывания цементных паст / А.С. Кошмай, О.П. Мчедлов-Петросян // Цемент. - 1980. - № 7 – С. 4-5.
111. Волокитин, Г.Г. Физико-химические основы строительного материаловедения: учеб. пособие/ Г.Г. Волокитин и др. – М.: АСВ, 2004.- 192 с.
112. Березкин, В.А. Комплексная система управления качеством лакокрасочной продукции / В.А. Березкин, М.И. Карякина, Н.В. Майорова // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1977.- №1.- С. 1-4.
113. Королева, Л.Ф. Квалиметрия неорганических пигментов/ Л.Ф. Королева // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2000. - № 9 -С. 18-22.

114. Фомин, В.Н. Квалиметрия. Управление качеством. Сертификация / В.Н. Фомин - М.- 2008. - С. 49-51.
115. Верхованцев, В.В. Классификация свойств лакокрасочных покрытий и ее использование для оценки поведения покрытий в условиях испытаний / В.В. Верхованцев, Т.И. Гуль, М.И. Карякина // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1981.- № 4.- С. 45-47.
116. Индейкина, А. Е. Количественная оценка оптических свойств флуоресцентных материалов / А. Е. Индейкина, Е. А. Индейкин, О. А. Куликова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2005. - N 4. - С. 34-36
117. Каневская, Е.А. Исследование изменения декоративных и защитных свойств пентафталевых покрытий в атмосферных условиях / Е.А. Каневская, И.В. Елисаветская // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1971.- №6.- С. 42-45.
118. Карасев, К.И. Химическая стойкость силикатных красок / К.И. Карасев // Строительные материалы. – 1962. - № 3. – С. 32-37.
119. Фрим, А. Всепогодные защитные фасадные лакокрасочные покрытия / А. Фрим, Ж. М. Шмук, Р. Жуков // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2013. - № 3. - С. 28-33.
120. Шинкарева, Е. В. Однокомпонентная фасадная краска на основе жидкого калиевого стекла производства ОАО «Домановский ПТК» / Е.В. Шинкарева // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2013. - № 6. - С. 28-33.
121. Ильдарханова, Ф. И. Современные технические требования к лакокрасочным покрытиям / Ф. И. Ильдарханова, В. Н. Пучкова, К. Г. Богословский // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2011. - N 9. - С. 42-46.
122. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. // Под ред. Р. Ламбурна. – СПб.: Химия. – 1991.- 512 с.
123. Куликова, Н. Г. Водно-дисперсионные ЛКМ, полиуретановые и акриловые дисперсии, водоразбавляемые алкиды / Н.Г. Куликова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2015.- №7.- С. 14-16.

124. Скороходова, О. Н. Новые водно-дисперсионные пленкообразователи производства ОАО "Кубаньполимер" / О. Н. Скороходова, И. В. Казеннов, О. М. Казакова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2006. - № 2/3. - С. 8-10.
125. Охрименко, И.С. Воднодисперсионные краски на основе поливинилхлоридного латекса / И.С. Охрименко, О.Н. Устинова, В.В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1985.- №4.- С. 6-8.
126. Бабкин, О. Э. Пленки на основе бутадиенстирольного и стиролакрилового латексов, модифицированных метилфенил - полисилоксановой смолой / О. Э. Бабкин, Е. Д. Мыскина // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2013. - № 9. - С. 39-41.
127. Сутарева, Л.В. Опыт расчета содержания ПАВ в воднодисперсионных красках / Л.В. Сутарева, В.Ф. Парфенова, В.В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1979. - №1.- С. 13-15.
128. Пономарев, А. А. Особенность адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности неорганических люминофоров / А. А. Пономарев, Н. А. Апанович, Г. М. Цейтлин // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2010. - № 3. - С. 37-39.
129. Кумаркова, А.С. Влияние условий хранения на свойства водно-дисперсионных красок / А.С. Кумаркова, Л.А. Яковлева, Л.Н. Дамаскина // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1980.- № 4.- С. 53-54.
130. Горчаков, Г.И. Адгезионная прочность цементных и полимерцементных покрытий / Г.И. Горчаков, Л.П. Орендлихер, В.И. Логанина // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1982.- № 6.- С. 28-30.
131. Логанина, В. И. Статистический анализ разрушения лакокрасочных покрытий при воздействии климатических факторов / В. И. Логанина, А. А. Федосеев // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2005. - № 6. - С. 34-37.
132. Лейкин, А.С. Цементно-перхлорвиниловые составы для окраски и гидроизоляции строительных поверхностей / А.С. Лейкин // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1961.- №1.- с. 36-41.
133. Курбатов, В. Г. Исследование физико-механических свойств эпоксидных покрытий, модифицированных полианилином / В. Г. Курбатов, А. А. Ильин, Е. А. Индейкин // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2012. - № 1/2. - С. 72-75.

134. Степин, С.Н. Метод оценки критического состояния объемного содержания пигментов в грунтовочных покрытиях / С.Н. Степин, А.П. Светлаков, С.А. Смирнова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1996.- № 10.- с. 12-15.
135. Оптимизация состава наполнителей в рецептурах водно-дисперсионных лакокрасочных материалов для окрашивания крупногабаритных металлоконструкций / Ф. И. Ильдарханова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2010. - № 1/2. - С. 87-90.
136. Исследование свойств эпоксидных покрытий, наполненных инкапсулированными полианилином, пигментами и наполнителями / В.Г. Курбатов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2013.- №3.- С. 34-36.
137. Устиненко, И. Силиконакриловые эмульсии: уникальное сочетание пористости и водостойкости покрытий / И. Устиненко // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1996. - № 2-3. - С. 22-24.
138. Продление срока службы покрытий для минеральных оснований : новая гибридная акриловая технология для превосходной долговечности наружных покрытий / M. Bleuzen [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2012. - № 1/2. - С. 52-56.
139. Указание по технической отделке фасадов коллоидными цементными растворами при реконструкции жилых и общественных зданий. - М. - 1972. - С. 8-27.
140. Bornemann, R. Ultrahochfester Beton – Eutwicklung und Verhalten / R. Bornemann, E. Fenling // Leipziger Massiv-bauseminar. – 2000. – Bd. 10. – P. 1–15.
141. Старцев, В.О. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий / В.О. Старцев, А.С. Фролов // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2015.- №3.- С. 12-16.
142. Карякина, М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия. - 1988.- №1.- 272 с.
143. Карякина, М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М.И. Карякина. - М.: Химия, 1980. - 216 с.

144. Усков, И.А. Совмещение растворенного полиметилметакрилата с наполнителями / И.А. Усков, Ю.Г. Тарасенко, Т.А. Кусницына // Высокомолекулярные соединения. - 1961.- Т.3. - №1.- С. 37-39.
145. Голубев В.В. Обеспечение качества лакокрасочных покрытий строительных изделий и конструкций : автореф. дис-ции канд.тех.наук. – Пенза. - 2008. - 22 с.
146. Адаменко, Н.А. Конструкционные полимерные композиты / Н.А. Адаменко, А.В. Фетисов. - Волгоград, ВолГТУ. – 2010. – 104 с.
147. Минакова, Т. С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т. С. Минакова. – Томск: Изд-во Томск. ун-та. - 2007. – 284 с.
148. Шишкина, М. Ю. Исследование свойств полистирола с фотосенсибилизирующими добавками, полученного суспензионным методом [Текст] / М. Ю. Шишкина, М. В. Забавников // Молодой ученый. — 2013. — №1. — С. 47-49.
149. Лебедев, И.К. Коррозионно-стойкие трубы и емкости из стеклопластиков. Материалы, свойства, технологии / И.К. Лебедев, В.Н. Наумец. - М.:Энас.- 2015.- 448 с.
150. Якубович, С.В., Зубчук В.А., Курбатова О.Г. Исследование зависимости свойств покрытий на основе пентафталевых связующих от объемной концентрации пигмента / С.В. Якубович, В.А. Зубчук, О.Г. Курбатова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1962.- №1.- С. 12-16.
151. Svoboda, B. Konsistenzmessungen an streichbaren Anstrichfarben / B. Svoboda B., J. Korinsky // Farbe und Lack. - 1991.- №6.- С. 351-353.
152. Outwater, J.O. Basis Research on the Pyrolysis / J.O. Outwater // Modern Plastics. - 1986. - V.33.- №7.- P. 156-158.
153. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит. - 2003. – 592 с.
154. Стабилизация эмульсии модифицированного силикона в воде неионогенными ПАВ на основе оксида этилена / Н. В. Саутина [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2013. - № 3. - С. 44-48.
155. Салистый, С.М. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / С. М. Салистый, Е.Л. Бабин. - Киев: УМКВО, 1989. — 170 с.

156. Зубков, П.И. Реологические свойства растворов сополимера бутилметакрилата и метакриловой кислоты / П.И. Зубков, Н.Ф. Прошлякова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1960. - № 3. - С. 8-12.
157. Орлова, А.М. К вопросу повышения эффективности красочных составов / А.М. Орлова, А.М. Славин // Промышленное гражданское строительство. — 2010. - № 8. - С. 48-49.
158. Каверинский, В. С. Цинкнаполненные неметаллические покрытия / В. С. Каверинский // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2009. - N 1/2. - С. 76-77.
159. Логанина, В.И. Стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий / В.И. Логанина, Л.П. Орендлихер, Ю.А. Соколова. - М.: Изд-во АСВ, 1999. - 105 с.
160. Логанина, В.И. Качество отделки строительных изделий и конструкций красочными составами / В.И. Логанина, Л.П. Орендлихер. - М.: Изд-во АСВ, 2002. - 143 с.
161. Санжаровский, А.Т. Внутренние напряжения в полимерных покрытиях / А.Т. Санжаровский, Г.И. Епифанов, А.Т. Ломакин // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1962.- №3.- С. 21-24.
162. Соснина, С. А. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях / С. А. Соснина, И. Д. Кулешова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2011. - N 1/2. - С. 54-58.
163. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С.Д. Зайцев. - М.: Лань. - 2012.- 224 с.
164. Буянтуев, С.Л. Защитно-декоративные покрытия на строительных изделиях с использованием сырьевых материалов Бурятии / С.Л. Буянтуев, Н.В. Былкова, М.Е. Заяханов // Строительные материалы. - 2002. - №8. - С. 22-25.
165. Богданов, В. Н. Коллоидно-химические свойства неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия / В. Н. Богданов, О. А. Воронцова, А. И. Везенцев // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2013. - № 1/2. - С. 70-73.

166. Захаренко, В.С. Зависимость фотокаталитической активности окиси цинка в реакции окисления окиси углеода от времени контакта с реакционной смесью / В.С. Захаренко, А.Е. Черкашин, Н.П. Кейер // Кинетика и катализ. - 1980. - Т1. - С. 116.
167. Елесин, М.А. Исследования гидратации портландцемента в растворе серы в гидроксиде кальция / М.А. Елесин, А.В. Павлов, Ю.Б. Сокольская // Известия вузов. Строительство. – 2000. - №4. - С. 34-39.
168. Штарк, Й. Изучение процесса гидратации портландцемента с использованием растровой электронной микроскопии / Й. Штарк, Б. Мезер // Цемент и его применение. – 2006. - №3. - С. 49-56.
169. Де Рой, М.Р. Гидратация портландского цемента в первые 24 часа / М.Р. Де Рой, С. Схер // Цемент и его применение. – 2011. - № 5 - С. 122-128.
170. Бердов, Г. И. Взаимодействие алюминатных клинкерных минералов с водными растворами электролитов / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина // Известия вузов. Строительство. - 2012. - № 9. - С. 13-19.
171. Влияние структуры осажденного сульфида цинка на свойства конечного продукта при термообработке / Л.Д. Вилесова [и др.] // Лакокрасочные материалы. – Л.- № 4. – 1987. – С. 18-20.
172. Markovsky, L.Ya. at al., Proc. Intern. Conf. Luminescence/ L.Ya. Markovsky. - Budapest. - 1996. – 1235 p.
173. Заплешко, Н.Н. Строение осажденного сульфида цинка / Н.Н. Заплешко, Л.Я. Марковский, В.И. Винникова // Журнал прикладной химии.- 1974. - № 10. - С. 2170-2173.
174. Модифицирование титансодержащего минерального пигмента / Л.Г. Герасимова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2005. - № 3. - С. 12-15.
175. Бесков, В.С. Лабораторный практикум по общей химической технологии / В.С. Бесков. - М: Бином, 2010. - 280 с.
176. Slegers, P.A. Structural Transformation of Tricalcium Silicate during Hydration / P.A. Slegers, M. Genet, A.J. Leonard // J.Appl. Cryst. - 1977. - V.10. - P. 270-276.
177. Плотникова, Л.Г. Вяжущие вещества: Методич. указ. к лаб. работам для студентов специальности 29.06 / Л.Г. Плотникова. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1989. - 57 с.

178. Вернигорова, В.Н. Современные методы исследования строительных материалов / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.М. Соколова. – М.: АСВ. – 2003. – 224 с.
179. Санжаровский, А.Т. Методы определения механических свойств и адгезионных свойств покрытий / А.Т. Санжаровский.- М.: Наука.- 1974.- С. 38.
180. Методические указания к лабораторным работам по испытанию лакокрасочных покрытий. (Методы определения физико-механических свойств).- Л.: ЛТИ им. Ленсовета.- 1976.- С. 24.
181. Миронов, А. А. Концепция системы управления свойствами лакокрасочных материалов / А. А. Миронов, В. В. Кирик // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2005. - № 3. - С. 35-36.
182. Смачивающая способность и растекаемость простых олигоэфиров / С.А. Богданова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2007. - № 1/2. - С.68-73
183. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. - М.: Лань. - 2014.- с. 368.
184. Алексеев, В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – Москва: Альянс.- с. 504.
185. Физико-химические основы строительного материаловедения: учеб. пособие / Г.Г Волокитин [и др.]. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 192 с.
186. Логанина. В.И. Прогнозирование срока службы защитно-декоративных покрытий / В.И. Логанина, С.И. Мишанин. - Пенза.- 1994.- 48 с.
187. Низамутдинов, А.Р. Исследование гидратации мономинеральных фракций портландцемента в высокоминерализованном затворителе (ИСЗ) / А.Р. Низамутдинов, Е.В. Умнова, И.П. Ботвиньева, М.А. Елесин // Наука и бизнес: пути развития. - 2012. - №10 (16). - С.50-57.
188. Позин, М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин. - Л.: Химия. - 1970.- Ч.1. – 656 с.
189. Елесин, М.А. Технология получения сернистого цинкового пигмента из отходов производств / М.А. Елесин, Г.И. Бердов // Лакокрасоч. материалы и их применение. – 1998. – № 8. – С. 24–26.

190. Елесин, М.А. Гидратация минералов портландцемента в известково-серном затворителе / М.А. Елесин, Г.И. Бердов // Техника и технология силикатов, 2015. - Т. 22. - №4. - с. 20-25.
191. Елесин, М.А. Исследование механизма гидратационного преобразования портландцемента в растворе полисульфида кальция / М.А. Елесин, А.В. Павлов, Г.И. Бердов // Журнал прикладной химии, Санкт-Петербург. – 2002. - Т.75. - Вып. 6. - С. 903-907.
192. Низамутдинов, А.Р. Новый способ гидрохимического модифицирования портландцементных структур в известково-серном затворителе / А.Р. Низамутдинов, Е.В. Умнова, И.П. Ботвиньева, М.А. Елесин // Глобальный научный потенциал. - №10 (19). - 2012. - С.69-72.
193. Елесин, М.А. Строительные материалы, модифицированные полисернистыми соединениями / М.А. Елесин // Столичное качество строительства. – 2007. - №1. - С. 42-45.
194. Горбунов, С.П. Особенности гидратации и твердения цементов с добавками электролитов и ПАВ / С.П. Горбунов, Б.Я. Трофимов // Цемент. - 1984. - №2. - С. 19-20.
195. Высокоэффективные добавки для бетонов различной плотности и строительных растворов на основе отходов органической природы / Я.В. Соловьева [и др.] // Технология бетона. – 2008. - № 2. – С. 8-9.
196. Ушеров-Маршак, А.В. Методологические аспекты современной технологии бетона. / А.В. Ушеров-Маршак, Т.В. Бабаевская, Циак Марек // Бетон и железобетон, 2002. - № 1. - С. 5-7.
197. Низамутдинов, А.Р. Влияние концентрации серы в высокоминерализованном затворителе на реологические свойства и время схватывания бетонной смеси / А.Р. Низамутдинов, Е.В. Умнова, И.П. Ботвиньева, М.А. Елесин // Перспективы науки (Science prospects). - 2012. - №10 (37) - С.53-57.
198. Елесин, М.А. Исследование влияния комплексной сернисто-полимерной добавки на процесс твердения бетона / М.А. Елесин, А.В. Павлов, С.В. Трубина, И.М. Оглезнева, Н.А. Машкин // Известия вузов.Строительство. - 2001. - №12. - С. 27-33.

199. Машкин, Н.А. Гидрохимическое модифицирование низкомарочных бетонных смесей / Н.А. Машкин, М.А. Елесин, А.Р. Низамутдинов, И.П. Ботвиньева // Известия вузов. Строительство. – 2013. - №6. - С. 16-22.
200. Елесин, М.А. Полисульфид кальция как заменитель быстротвердеющих портландцементов в бетонах / М.А. Елесин // Известия вузов. Строительство. – 2008. - №5. - С. 25-28.
201. Elesin, M.A. Mathematical model of kinetic modes of curing the Portland cement-nykh of concrete mixes in limy and sulphur solute / M.A. Elesin, A.R. Nizamutdinov, E.V. Zaytseva // Construction technologies and architectural aesthetics of the information society. - British Digest, London. – 2013. – p. 69-72.
202. Бердов, Г.И. Высокопрочный бетон на основе известково-серного затворителя / Г.И. Бердов, М.А. Елесин, Е.В. Умнова // Строительные материалы. – 2015. - №3. - С. 12-14.
203. Бердов, Г.И. Ячеистый шлакопортландцементный бетон на известково-серном затворителе / Г.И. Бердов, М.А. Елесин, Е.В. Умнова // Строительные материалы. – 2015. - №5. - С. 74-77.
204. Елесин, М.А. Новый метод восстановления активности портландцементов / М.А. Елесин, Ф.П. Туренко, Е.И. Голубева // Известия вузов. Строительство. -2007. - №2. - С. 25-28.
205. Елесин, М.А. Влияние комплексных сернистополимерных добавок на процессы твердения бетонов / М.А. Елесин, А.В. Павлов, Н.А. Машкин // Siberia: Новосибирск. – 2000. - №9. - С. 31-32.
206. Классификация свойств лакокрасочных покрытий и ее использование для оценки поведения покрытия в условиях испытания. / В.В. Верхоманцев Т.И. [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1981. -№ 4 - С. 45-46.
207. Елесин, М.А. Физико-химическая оценка качества покрытий зданий фасадными красками / М.А. Елесин, Ф.П. Туренко // Строительные материалы. - 2005. - № 10. - С. 32-35.
208. Елесин, М.А. Новый метод получения сульфида цинка пигментной чистоты / М.А. Елесин // Журнал прикладной химии. - 1995.- Т.68.- Вып. 7.- С. 1079-1083.

209. Пат. 2105020 России, МКИ С 09 1/04, С 01 9/08. Способ получения сульфида цинка / Елесин М.А., Елесин А.И. – Оpubл. 20.02.98. Бюл. № 5.
210. Елесин, М.А. Синтез сернистого цинкового пигмента в растворе полисульфидов / М.А. Елесин, Н.А. Машкин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. - №9.- С. 10-11.
211. Елесин, М.А. Изучение кинетики растворения серы в гидроксиде кальция / М.А. Елесин // Журнал прикладной химии. - 1996.- Т.69.- Вып. 7.- С. 1069-1072.
212. Елесин, М.А. Некоторые аспекты механизма ионизации полисульфидной серы, подверженной превращению в процессах сульфидизации / М.А. Елесин, Н.А. Машкин // Известия вузов. Строительство. – 1997. - №5. - с. 52-55.
213. Елесин, М.А. Особенности кинетики превращения полисульфида в процессах синтеза сернистых цинковых белил строительного назначения / М.А. Елесин, Г.И. Бердов // Известия вузов. Строительство. – 1999. - №2-3. - С. 49-53.
214. Елесин, М.А. Полисернистые соединения в технологии строительных материалов: монография / М.А. Елесин. - Новосибирск: НГАСУ, 2002. – 180 с.
215. Елесин, М.А. Экспериментальные исследования в строительстве. учеб.пособие / М.А. Елесин. - Норильск: НИИ. - 2010. - 109 с.
216. Пат. 2088620 России, МКИ С 09 5/03, С 04 41/46. Способ приготовления красящей композиции / Елесин М.А. – Оpubл. 27.08.97. Бюл. № 24.
217. Елесин, М.А. Гидрохимический способ переработки шламовых отходов производства химических волокон в пигментный композит / М.А. Елесин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1995. – № 5. – С. 23–24.
218. Елесин, М.А. Способ получения пигментного композита / М.А. Елесин // Известия вузов. Строительство. – 1996. – № 1. – С. 60–62.
219. Елесин, М.А. Синтетический белый наполнитель в строительстве / М.А. Елесин // Известия вузов. Строительство. – 2008. - №1. - С. 22-24.
220. Елесин, М.А. Новые лакокрасочные покрытия для фасадов на гипсо-цементно-полимерной композиционной основе / М.А. Елесин, Г.И. Бердов // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 7. – С. 74–79.

221. Елесин, М.А. Новые лакокрасочные покрытия на гипсоцементно-полимерной композиционной основе для окраски фасадов / М.А. Елесин, Ю.Б. Сокольская, Н.А. Машкин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2000. – № 1. – С. 7–10.
222. Елесин, М.А. Технология получения сернистого цинкового пигмента из отходов производств / М.А. Елесин, Г.И. Бердов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1998. – № 8. – С. 24–26.
223. Елесин, М.А. Технология сернистых цинковых пигментов из промышленных отходов / М.А. Елесин, Н.А. Машкин // Сборник трудов НГАСУ - Новосибирск, 2000. - с.284.
224. Елесин, М.А. Пропаривание портландцемента, затворенного с использованием препарата ИСО / М.А. Елесин, А.Р. Низамутдинов // Научный вестник НИИ. – 2011. - №9. - С. 71-76.
225. Логанина, В.И. Оценка термодеструкции защитно-декоративных покрытий / В.И. Логанина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – №8-9. – С. 38-39.
226. Елесин, М.А. Оценка качества и долговечности фасадных покрытий зданий / М.А. Елесин // Сборник трудов молодых ученых НИИ. Норильск. - 2006. - №1. - С.41-48.
227. Ботвиньева, И.П. Получение газобетона с высокими эксплуатационными свойствами / И.П. Ботвиньева, А.Р. Низамутдинов, Е.В. Умнова, М.А. Елесин // Вестник гражданских инженеров. - 2013. - №2 (37). - С.141-146.
228. Елесин, М.А. Ячеистый высокопрочный бетон / М.А. Елесин, Г.И. Бердов, Е.В. Умнова // Техника и технология силикатов. – 2015. - Т. 22. - №1. - с. 24-28.

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР "ЭЛЕКТРУМ"

Утверждаю
Директор научно-производственного
центра "Электрум"
Г.А. Голованов



КРАСКИ ФАСАДНЫЕ

ВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
(опытные партии)

Срок действия с "1" 01 1997г.
до "31" 12

РАЗРАБОТАНО

Инженер Елесин М.А.

"01" 01 1997г.

Новосибирск

1997г.

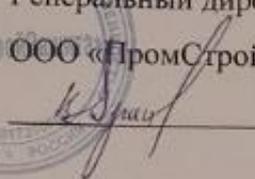


ООО «ПромСтройЗащита»
Юр. адрес: 634061, РФ,
Томская обл., г. Томск,
ул. Герцена, 46/1, кв. 62
Почт. Адрес: 634021, РФ,
г. Томск, пр. Фрунзе, 240а,
офис 316

Тел.: (3822) 243-083, E-mail: psz@x70.ru
ИНН/КПП/ 7017250700/701001
ОКПО 61227025
Бик 046902728
р/с 40702810906290004544
ОАО «Томскпромстройбанк», г. Томск,
к/с 301018105000000000728

УТВЕРЖДАЮ:

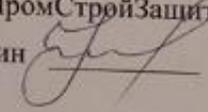
Генеральный директор
ООО «ПромСтройЗащита»


В.А. Афанасьев

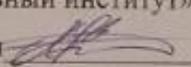
**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ НА ПРИМЕНЕНИЕ
ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОГО ЗАТВОРИТЕЛЯ
В БЕТОННЫХ СМЕСЯХ**

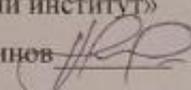
СОГЛАСОВАНО:

Зам. Директора
по производству
ООО «ПромСтройЗащита»
Ю.И. Козлов 

Гл. технолог
ООО «ПромСтройЗащита»
В.В. Ивин 

РАЗРАБОТАНО:

Профессор, к.т.н. каф. СиТ
ФГБОУ ВПО «Норильский
индустриальный институт»
М.А. Елесин 

Ст. преподаватель каф. СиТ
ФГБОУ ВПО «Норильский
индустриальный институт»
А.Р. Низамутдинов 



ПромСтройЗащита

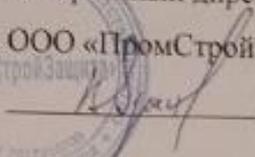
ООО «ПромСтройЗащита»
Юр. адрес: 634061, РФ,
Томская обл., г. Томск,
ул. Герцена, 46/1, кв. 62
Почт. Адрес: 634021, РФ,
г. Томск, пр. Фрунзе, 240а,
офис 316

Тел.: (3822) 243-083, E-mail: psz@k70.ru
ИНН/КПП/ 7017250700/701001
ОКПО 61227025
Бик 046902728
р/с 40702810906290004544
ОАО «Томскпромстройбанк», г. Томск,
к/с 301018105000000000728

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

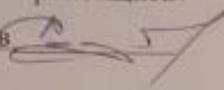
ООО «ПромСтройЗащита»

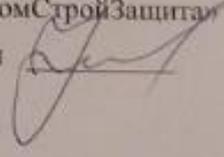

В.А. Афанасьев

РЕКОМЕНДАЦИИ

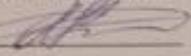
по изготовлению непропариваемых и частично пропариваемых
бетонов на известково-серном затворителе

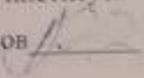
СОГЛАСОВАНО:

Зам. Директора
по производству
ООО «ПромСтройЗащита»
Ю.И. Козлов 

Гл. технолог
ООО «ПромСтройЗащита»
В.В. Ивин 

РАЗРАБОТАНО:

Профессор, к.т.н. каф. СиТ
ФГБОУ ВПО «Норильский
индустриальный институт»
М.А. Елесин 

Ст. преподаватель каф. СиТ
ФГБОУ ВПО «Норильский
индустриальный институт»
А.Р. Низамутдинов 

Норильск 2013г.

Утверждаю
 Директор научно-производственного
 центра "Электрум"
 Г.А. Голованов
 21 мая 1997г.



Акт изготовления опытной партии фасадных красок на цементной композиционной основе.

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер Решетников В.П., начальник строительного участка Шалин И.П., инженер-строитель Голованова Д.Г. составили настоящий акт о том, что в апреле 1997г. на территории НПЦ "Электрум", изготовлены опытные замесы фасадных красок в количестве 50 кг для отделочных работ при следующем соотношении компонентов вес.ч.:

Эмульсия ПВА	1,2
Эмульсия М/В	1,7
Портландцемент белый	0,3-0,5
Цементный композит - наполнитель	7,2

По разработанному составу Елесина М.А.

Массу pripravивали в следующей последовательности:

Исходные цемент и пигментный композит перемещивали в чашовом смесителе в течении 5-10 мин, откуда усредненную смесь подавали в шаровую мельницу. Одновременно готовилась эмульсия М/В.

Пигментную массу истертую в течении 30 мин загружали совместно с дозированной эмульсией ПВА и М/В в шаровую мельницу для перетирания. Скорость вращения мельницы 30 - 40 об/мин. Мельница заполнялась пигментом и полимером на три четверти объема. Длительность перетирания краски ЦПВА-К 20 ч. Хорошо перетертая краска поступала в смеситель, снабженный типовой пропеллерной мешалкой, вращающейся со скоростью 300-350 об/мин. Сначала в смеситель заливали перетертую краску, после чего в случае необходимости добавляли до получения требуемой вязкости пленкообразующую эмульсию. Полученная краска перекачивалась насосом в бочку с плотно закрывающейся крышкой.

Полученная краска была однородной, без заметных для глаз комков и нитей вязущего. Работы были выполнены звеном рабочих из 2-х человек. Новый материал удобен в приготовлении на строительном объекте и не требует больших материальных и трудовых затрат.

Главный инженер

Начальник строительного участка

Инженер-строитель

Решетников В.П.

Шалин И.П.

Голованова Д.Г.


 Утверждаю
 Директор научно-производственного
 центра "Электрум"
 Г.А. Голованов
 1 июня 1997г.

Акт о внедрении фасадных красок на цементной композиционной основе.

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер Решетников В.П., начальник строительного участка Шалин И.П., инженер-строитель Голованова Д.Г. составили настоящий акт о том, что в мае 1997г. на территории НПЦ "Электрум" были проведены работы по применению фасадных красок на цементной композиционной основе.

Состав предложен М.А. Елесиным. Фасадной краской были отделаны стены промышленного цеха по улице Толмачевское шоссе на 100 м². Работы по нанесению краски производились по подготовленному основанию, с заделкой всех щелей, сглаживанием неровностей и удалением пыли.

Наносилась краска с помощью пневматической установки С-562 или вручную кистью при малых объемах работ, причем основание очищалось предварительно от пыли и грязи.

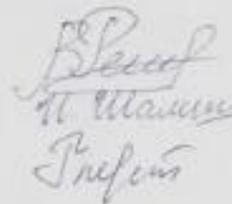
Краска имеет некоторые преимущества за счет введения цементного композита, она более пластична, удобна в нанесении, хорошо проникает в мелкие поры, не обладает усадкой. Особенно отличается хорошая адгезионная прочность фасадного покрытия. Покрытие быстро высыхает. Жизнеспособность краски 6 месяцев, она имеет прочное сцепление с бетонной поверхностью, с масляными и клеевыми шпаклевками, может наноситься как на холодные так и на горячие поверхности (до 100 °С).

Выполненные работы позволяют судить о технологичности и удобстве использования нового материала, его экономичности и целесообразности.

Главный инженер

Начальник строительного участка

Инженер-строитель



Решетников В.П.

Шалин И.П.

Голованова Д.Г.


 Утверждаю
 Директор научно-производственного
 Центра "Электрум"
 Г.А. Голованов
 7 декабря 1998г.

Акт обследования участков фасадных покрытий на цементной композиционной основе.

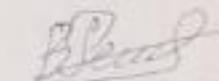
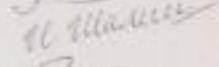
Пятнадцатого октября 1998г. был обследован участок уличных стен отделанных фасадными красками.

Отделка была выполнена новой фасадной краской на цементной композиционной основе. Визуальный осмотр показал, что после года эксплуатации отделочные поверхности находятся в хорошем состоянии. Меление поверхностей и шероховатостей нет. Глубоких трещин и сетки морщин не наблюдается, отделанные поверхности сохранили красивый внешний вид и эстетичность. Для определения основных физико-механических свойств покрытий с цементным композитом были подобраны 15 образцов бетонных кубиков на которые была нанесена новая краска.

Лабораторные испытания производились в мастерской НИЦ "Электрум". Лабораторный контроль показал соответствие опытного материала техническим требованиям, предъявленным к покрытиям:

Прочность сцепления с бетонной поверхностью Мпа	2,2
Эластичность, мм по шкале гибкости	7
Усадка, наличие трещин	нет
Твердость по маятнику, ус. ед.	0,35
Паропроницаемость, мг/см ² -сутки	0,7
Морозостойкость, циклы	40

Главный инженер
 Начальник строительного участка
 Инженер-строитель

 Решетников В.П.
 Шалин И.И.
 Голованова Д.Г.



ООО "Геркулес-Сибирь"

Россия, 630055
г. Новосибирск
ул. Мусы Джалиля, 21

Тел. (383-2) 32-17-51
32-31-42
Факс (383-2) 32-17-51

"15" декабря 1999 г.

Исх. № 2

АКТ
Внедрения научно-технической разработки
(г. Новосибирск, 10.12.1999 г.)

Мы, нижеподписавшиеся, Кравченко Д.Н. - директор ООО «Геркулес-Сибирь», Дулепов Е.В. - начальник производства ООО «Геркулес-Сибирь», Ненашев А.Б. - главный технолог ООО «Геркулес-Сибирь» и Елесин М.А. - разработчик фасадных красок, составили настоящий акт о том, что цех сухих строительных смесей ООО «Геркулес-Сибирь» принял к внедрению у разработчика 50 кг фасадных красок, пигментированных разработанным сульфидом цинка.

Разработанные фасадные краски будут наноситься с помощью пневматической установки С-562 или вручную кистью на территории предприятия.

Директор
ООО «Геркулес-Сибирь»

Начальник производства
ООО «Геркулес-Сибирь»

Главный технолог
ООО «Геркулес-Сибирь»

Разработчик-аспирант

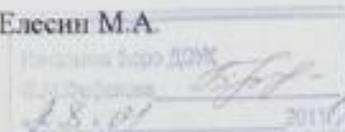


Кравченко Д.Н.

Дулепов Е.В.

Ненашев А.Б.

Елесин М.А.



ООО "Геркулес - Сибирь", г. Новосибирск, ул. Мусы Джалиля, 21
ИНН 5408156204 БИК 045004641
Р/с 40702810044050180427 Новосибирский Банк СБ РФ
Кор/с 30101810500000000641
ОКОНХ 161000 ОКПО 49720964

АКТ

Внедрения научно-технической разработки
(г. Новосибирск, 27.02.2001)

Мы, нижеподписавшиеся, Евсеев А.В. - генеральный директор ЗАО «Стройдобавка», Цветков О.С. – начальник производства ЗАО «Стройдобавка» и Елесин М.А. – научный руководитель и разработчик темы, к.т.н., составили настоящий акт о том, что ЗАО «Стройдобавка» изготовило и внедрило добавку ИСО (полисульфидосодержащий препарат). Добавку получали путем растворения элементной серы в гидроксиде кальция при температуре 95°C в реакторе с механическим перемешиванием. Добавку изготавливали с концентрацией растворенной серы в растворе 10, 50, 120 г/л. После получения, добавку переливали в пластиковые или металлические бочки и транспортировали на стройплощадку.

Разработанная Елесиним М.А. добавка применяется для ускорения первых сроков твердения цементных растворов и бетонов. Введение модифицированной добавки в бетонную смесь в количестве 1,6-2,4% от массы цемента позволяет снизить температуру (до 60°C) и длительность (до 4 ч) тепло-влажностную обработку бетона, и уменьшить на 25% расход цемента.

Генеральный директор
ЗАО «Стройдобавка»



Евсеев А.В.

Начальник производства
ЗАО «Стройдобавка»

Цветков О.С.

Разработчик:
к.т.н.

Елесин М.А.



Утверждаю
Зам. директора Инженерно-
строительного центра
РИА
Ж.Г. Петухова
10 июня 2002

АКТ
Внедрения научно-технической разработки

Мы, нижеподписавшиеся, Петухова Ж.Г. – зам. главного директора, Москаленко С.Г., главный инженер составили настоящий акт о том, что в июне 2002 году «Инженерно-строительный центр Российской инженерной академии» организовал участок по изготовлению фасадных красочных паст для отделочных работ. На участке изготавливались цементно-перхлорвиниловый пастовый состав, представляющий собой высоконаполненную сульфопонем густую массу плотностью 1,35-1,4 г/см³, получаемую перетиром наполнителя в перхлорвиниловом лаке в барабанах с фарфоровыми истирающими шарами.

Состав, разработанный Елесиним М.А., цементно-полимерных пастовых красок следующий, масс. ч.:

Перхлорвиниловый лак 15%-ный	1,25
Водный раствор мылонафта 15%-ный	0,25
Портландцемент белый	0,4-0,6
Сульфопон	1,35-1,7

Сульфопон в виде белого порошка в объеме, необходимом для натуральных испытаний поставлялся Новосибирским НПЦ «Электрум», где освоено его опытное производство. Полученная краска была однородной, удобна в приготовлении и не токсична.

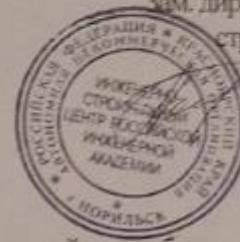
Главный инженер

Москаленко С.Г.

Разработчик:

Елесин М.А.

Доцент, к.т.н.



Утверждаю
Зам. директора Инженерно-
строительного центра
РИА
Ж.Г. Петухова
19 июня 2002

АКТ
Внедрения научно-технической разработки

Мы, нижеподписавшиеся, Петухова Ж.Г. – зам. главного директора, Москаленко С.Г., главный инженер составили настоящий акт о том, что в июне 2002 году «Инженерно-строительный центр Российской инженерной академии» изготовил и внедрил цементные пастовые составы при следующем соотношении компонентов вес.ч.:

Портландцемент серый М 400	0,5
Сульфопон	4,5
Известь – тесто	4% массы цемента
ССБ (в виде твердой массы КБП)	0,2% массы цемента

По разработанному составу Елесина М.А.

Пастовые составы готовили затворением сухих смесей в полисернистом щелоке. Количество затворителя определяли пробными замесами до получения требуемой консистенции (11-13 см осадки по стандартному конусу).

Сухую смесь готовили на всю площадь окрашиваемого фрагмента фасада, а затворение не ранее чем за 20 мин до начала покрывочных работ в количестве не более, чем для расходования в течение 40 мин. Для приготовления раствора сухую смесь загружали в малогабаритный растворосмеситель и добавив затворитель перемешивали в течение 15 мин.

Главный инженер

Разработчик:

Доцент, к.т.н.

Москаленко С.Г.

Елесин М.А.

Утверждаю
Зам. директора Инженерно-
строительного центра
РИА
Ж.Г. Петухова
24 июля 2002



АКТ

Внедрения фасадных пастовых составов

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер Москаленко С.Г., начальник строительного участка Иванов С.В., инженер-строитель Обозный М.И., составили настоящий акт о том, что в июле 2002г. «Инженерно-строительным центром Российской инженерной академии» были проведены работы по применению фасадных пастовых составов.

Составы предложены М.А. Елесиним.

Фасадными пастовыми составами были отделаны стены промышленного здания по улице Заводская, д. 20, 21. Перед началом отделочных работ бетонную поверхность тщательно готовили, для чего сначала вручную скребками удаляли оставшуюся штукатурку, защищали металлической щеткой, обдували из шланга сжатым воздухом, а затем пылевидные остатки смывали струей воды. Работы по нанесению паст производились по подготовленному основанию.

Окраску цементной пастой нанесением слоя маховыми кистями начинали после восстановления тянущей способности поверхности штукатурки, но во избежание размыва, не позднее 12 ч после нанесения. Свежеуложенный слой флейщировали маховой кистью, смоченной водой.

Окраску полимерцементной пастой производили при полностью сухой поверхности штукатурки нанесением пасты в два слоя толщиной 1-2 мм. При

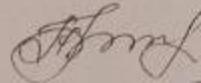
этом расход краски на 100 м² поверхности составил 53 кг для первой окраски и 39 кг для второй.

Для окраски полимерцементным составом поверхность готовили более тщательно, для этого дополнительно проводили расшивку трещин, очистку щетками от пыли, покрытие расчищенных мест обрабатывали 15%-ным лаком ПХВ, цементировали с целью минимизирования вредного влияния пористости на структуру контактного слоя полимерной основы покрытия.

Выполненные работы позволяют судить о технологичности и удобстве использования новых материалов, их экономичности и целесообразности.

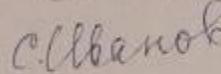
Пасты имеют высокую пластичность, удобнаносятся, не обладают усадкой. Особенно отличается хорошая адгезионная прочность фасадного покрытия. Покрытия быстро высыхают.

Главный инженер



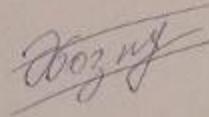
Москаленко С.Г.

Начальник строительного участка



Иванов С.В.

Инженер-строитель



Обозный М.И.

Разработчик:

Доцент, к.т.н.



Елесин М.А.

АКТ
Внедрения научно-технической разработки
(г. Норильск, 20.07.2004)

Мы, нижеподписавшиеся, Макаров В.И. - генеральный директор ООО «Проектно - исследовательский мерзлотный центр» и Елесин М.А. - научный руководитель и разработчик темы, к.т.н., доцент Норильского индустриального института (НИИ) составили настоящий акт том, что ООО «ПИМЦ» изготовило и внедрило модифицированные цементные растворы под покраску. Цементные растворы получали затворением обычной пластифицированной сухой цементно-песчаной смеси (1:2 в % по объему) в полисернистом щелоке (подвижность раствора 11-13 см по стандартному конусу). Концентрация растворенной серы в затворителе составляло 100-120 г/л. Реагент готовили в реакторе с механическим перемешиванием из измельченной «серной головке» и извести кипелки.

Нанесение подготовительного штукатурного слоя осуществляли механическим методом с помощью форсунки и растворотранспортной установки СО-49.

Часть экспонировавшихся в течении трех лет установленных ранее образцов отправлена для исследований в лабораторию строительных материалов кафедры промышленного и гражданского строительства НИИ. Образцы модифицированных материалов сохранили свои эксплуатационные функции в условиях повышенной влажности и низких температур, не нарушены и маркировка образцов. В тоже время стандартные образцы за тот же период времени во многих случаях пришли в негодность из-за растрескивания и коррозии.

По результатам натуральных наблюдений и производственных испытаний можно сделать вывод о технико-экономической целесообразности и перспективности использования стойких модифицированных вяжущих материалов в отделочных работах, особенно в суровых климатических условиях Севера.

Генеральный директор
ООО «ПИМЦ»



Макаров В.И.
Макаров В.И.

Разработчик:
Доцент, к.т.н.

Елесин М.А.
Елесин М.А.



НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ

ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

ЗАПОЛЯРНЫЙ ФИЛИАЛ

УПРАВЛЕНИЕ КАПИТАЛЬНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника УКС
ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»



А.А. Негодяев

май 2012 г.

А К Т

промышленного испытания технологии быстротвердеющих бетонных смесей

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Управления капитального строительства ЗФ ОАО «ГМК «Норильский Никель» - главный специалист Мамедов Р.Я., а также сотрудники кафедры строительства и теплогазоснабжения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Норильский индустриальный институт: к.т.н., доц. Елесин М.А. и аспирант Низамутдинов А.Р. составили настоящий акт о том, что в период с 6 по 8 мая 2012 г. на промышленной площадке рудника "Скалистый" было проведено промышленное изготовление монолитного фундамента под вентиляторную установку Novden с применением быстротвердеющих бетонных смесей на известково-серном затворителе.

При изготовлении бетона были использованы следующие материалы:

Портландцементы марки М400 Норильского цементного завода удовлетворяющего требованиям ГОСТ 10178-85.

В качестве мелкого заполнителя использовали шлаковый песок Никелевого завода (ТУ.041.14-9-95) серый, фракцией до 60мкм (содержание зерен от 31,5 мкм до 60 мкм до 93,1%).

В качестве крупного заполнителя использовался известняковый щебень, фракции 5-20 мм, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8267-97.

Окись-закись железа - черный тяжелый порошок, пл. 5,1-5,18 г/см³.

Известково-серный затворитель представлен смесью полисульфида и тиосульфата кальция (ИСЗ).

Расход компонентов на 1 м^3 бетонной смеси: цемент – 487 кг, щебень — 1250 кг, песок – 560 кг, окись-закись железа - 102,3кг, ИСЗ - 154л. Марка бетонной смеси по удобоукладываемости — П2.

Доставка известково-серного затворителя осуществлялась в бочках автомобильным транспортом. В технологии бетонирования предусматривалась раздельная загрузка в бетономеситель сухих компонентов бетонной смеси и затем подача ИСЗ. После перемешивания в течении 30-45 с загружался щебень и бетонная смесь дополнительно перемешивалась в течении 2-3 мин. Твердение бетонной смеси осуществлялось при температуре 22°C в цехе под каркасным сводом, покрытым полиэтиленовой пленкой.

Полученная бетонная смесь, обладала сокращенными, по сравнению с бетонной смесью на воде, сроками схватывания.

В процессе изготовления изделий проводился текущий контроль суточной и нормативной прочности бетона. Интенсификация процесса твердения за счет использования известково-серного затворителя позволила получить высокопрочный бетон с суточной прочностью 60-70% от общей нормативной прочности.

Полученный бетон характеризуется высокими физико-механическими свойствами, что особенно важно для изделий и конструкций, эксплуатирующихся в попеременного замораживания и оттаивания, увлажнения и высушивания.

Физико-механические показатели бетона: суточная прочность — 31,6 МПа, водопоглощение - 2,6%. Испытания бетона на морозостойкость были прекращены после 500 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Марка по водонепроницаемости не ниже W15.

Результаты испытаний подтверждены материалами освидетельствования, выполненного центральной строительной лабораторией ООО «Заполярная строительная компания».

Главный специалист
УКС ЗФ ОАО «ГМК «НН»

Мамедов Р.Я.

ФГБОУ ВПО «НИИ»
доцент, к.т.н.

Елесин М.А.

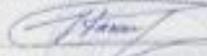
ФГБОУ ВПО «НИИ»
аспирант

Низамутдинов А.Р.




ЗАПОЛЯРНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ КОМПАНИЯ
общество с ограниченной ответственностью

УТВЕРЖДАЮ
 Заместитель Генерального директора
 ООО «Заполярная строительная компания»
 по экономике и финансам

 И.В. Качин

« 12 » 08 2013 г.



А К Т
о промышленном внедрении научно-исследовательской работы

« 12 » 08 2013 г.

№ ЗСК/144-акт

Настоящим актом подтверждается, что результаты научных исследований к.т.н., профессора Елеси М.А. и аспиранта Низамутдинова А.Р. были использованы ООО «Заполярная строительная компания» на территории Норильского промышленного района в производственном процессе при изготовлении быстротвердеющих монолитных блоков и фундаментов под оборудование.

И.о. начальника ЭПС УС ООО «ЗСК»



И.В. Пашин



**МИНИСТЕРСТВО
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Норильский индустриальный институт»
(ФГБОУ ВПО «НИИ»)
ул. 50 лет Октября, д.7, г. Норильск,
663310, Красноярский край
Телефон (3919) 42-16-32, факс (3919) 42-17-41
E-mail: niia@norgunz.ru



УТВЕРЖДАЮ:
Ректор ФГБОУ ВПО «НИИ»
 профессор В.В. Забусов

13.09.13. № СГ-117.9

На № _____ от _____

АКТ

о внедрении научно-исследовательской работы в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты научных исследований к.т.н., профессора Елесина М.А. и аспиранта Низамутдинова А.Р. применялись в учебном процессе при разработке и постановке лекций и лабораторных работ по дисциплине «Строительные материалы».

Предложенные разработки используются студентами, бакалаврами обучающимися по направлению 270100 «Строительство»

Председатель методического совета
«Горно-технологического факультета»,
декан, к.т.н., доцент  Ю.В. Маловичко

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО "НПО "Фундамент"

 Керимов А.Г.-о.

А К Т

серийного промышленного внедрения быстротвердеющих бетонных смесей

Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО "Научно-производственное объединение "Фундамент": главный технолог Ахунова И.А., а также сотрудники кафедры строительства и теплогазоснабжения Норильского индустриального института (НИИ): к.т.н., проф. Елесин М.А. и ст. преподаватель Низамутдинов А.Р. составили настоящий акт о том, что в мае 2013 г. было проведено промышленное апробирование быстротвердеющих бетонных смесей на известково-серном затворителе для использования при производстве ремонтных работ несущих конструкций свайных фундаментов жилых кирпичных (серии К-69, НК-12) и крупнопанельных (серии 111-84, 111-112) зданий Муниципального образования город Норильск, возведенных в 1970-1990 гг.

Ростверк свайных фундаментов представлен в виде балочной системы монолитных железобетонных изгибаемых элементов с опиранием на оголовки свай. Элементы фундамента, расположенные в техническом подполье зданий не имеют дополнительной защиты от негативного воздействия в период эксплуатации. Балки ростверков регулярно подвергаются воздействию низких значений температуры и влаги. Техническое состояние конструкций ростверка оценивается как ограниченно-работоспособное.

Как правило, для ремонтов ростверков фундаментов в регионе применяется метод «железобетонной рубашки». Деформированный защитный слой железобетонных балок очищается от пыли и мелких частиц, после производится армирование, устраивается опалубка и заливается бетон. В подобных условиях, происходит увеличение сечения элементов, растет нагрузка на сваи, нарушается эстетический вид жилых зданий за счет выступающих частей «рубашек» (балки расположенные по периметру здания) и зачастую не обеспечивается совместная работа существующей балки и элемента усиления, поскольку основная нагрузка от вышележащих конструкций на фундаменты передается через основную балку. Следует также учесть, что подобная технология является трудоемкой и имеет большую стоимость, что не позволяет широкое применение существующей технологии.

Учитывая эти факторы, наиболее перспективным являются методики, направленные на снижение себестоимости затрат на ремонтные работы и имеющие высокие эксплуатационные свойства.

Внедренная методика имела следующие отличительные особенности: используется модифицированный бетон с высокими эксплуатационными параметрами; исключается дополнительное армирование; значительно уменьшается толщина ремонтного слоя (до 30-50 мм в зависимости от степени повреждения); незначительное увеличение собственного веса.

В качестве основных компонентов модифицированной бетонной смеси были использованы портландцемент марки М400 Норильского цементного завода, безклинкерный шлаковый цемент, шлаковый песок Никелевого завода (содержание зерен от 31,5 мкм до 60 мкм до 93,1%), известняковый щебень (фракции 5-20 мм), известково-серный затворитель ($C_{\text{затв}} = 220$ г/л).

Безклинкерный шлаковый цемент готовили измельчением шлака до дисперсности, определяемой остатком на сите №0,315 в %, с добавлением двуводного гипса в количестве 7%. Гипс добавлялся после помола доменного шлака. Для гомогенизации смесь шлакового цемента при затворении подвергалась тщательному усреднению перемешиванием.

Расход компонентов применяемой бетонной смеси на 1 м^3 замеса представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав используемой бетонной смеси

плотность, кг/м ³	Расход компонентов, кг				
	цемент	шлаковый цемент	шлаковый песок	щебень	затворитель, ИСЗ
2300	376	526	650	1230	210

Доставка известково-серного затворителя осуществлялась в бочках, безклинкерный шлаковый цемент доставляли в бумажных мешках автомобильным транспортом.

Последовательность загрузки компонентов в бетоносмеситель была следующая: в начале загружался песок, затем цементы и вся смесь перемешивалась в течении 30 с, затем смесь затворялась ИСЗ. После перемешивания в течении 30-45 с загружался щебень, и бетонная смесь дополнительно перемешивалась в течении 2-3 мин. Затем бетонную смесь подавали бетононасосом в обойму усиления.

Полученная бетонная смесь обладала сокращенными сроками схватывания. Законченность процесса перемешивания определяется однородностью бетонной смеси визуально.

В процессе ремонтных работ проводился текущий контроль суточной и нормативной прочности бетона. Полученный бетон характеризуется высокими физико-механическими свойствами: суточная прочность —

53,2 МПа, 28 суточная прочность – 71 МПа, водопоглощение - 2,4%, морозостойкость свыше 500 циклов.

Данные характеристики свидетельствуют о высоких эксплуатационных характеристиках, что является актуальным, для конструкций, эксплуатируемых в условиях постоянного воздействия негативных факторов.

Основные преимущества: высокая суточная прочность позволяет в короткие сроки произвести демонтаж опалубки (сокращение сроков ремонта); низкое водопоглощение и большой цикл по морозостойкости (ранее применяемые бетоны имеют морозостойкость не выше 300 циклов) увеличивают долговечность конструкций.

На основании испытаний и анализа полученных результатов можно заключить, что предлагаемые состав и технологию следует рекомендовать для широкого внедрения в производство при выполнении ремонтно-восстановительных работ свайных фундаментов жилых зданий.

Главный технолог
ООО "НПО "Фундамент"



И.А. Ахунова

Профессор ФГБОУ ВПО «НИИ», к.т.н.



М.А. Елесин

Старший преподаватель
ФГБОУ ВПО «НИИ»



А.Р. Низамутдинов



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "ФУНДАМЕНТ"

ООО "НПО "ФУНДАМЕНТ"

663300, г. Норильск, ул. 1138 Тел. (3919) 460089, (3919)462265, Факс (3919) 460089 e-mail: npl4455@rambler.ru



УТВЕРЖДАЮ:

Директор "НПО "Фундамент"

Керимов А.Г.-о.

А К Т

промышленного внедрения быстротвердеющих бетонных смесей

Мы, нижеподписавшиеся, представители НПО «Фундамент»: главный технолог Ахунова И.А., а также сотрудники кафедры строительства и теплогазоснабжения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Норильский индустриальный институт»: к.т.н., проф. Елесин М.А. и ст. преподаватель Низамутдинов А.Р. составили настоящий акт о том, что в мае 2013 г. было проведено промышленное апробирование быстротвердеющих бетонных смесей на известково-серном затворителе для усиления фундамента производственного здания (по ул. Октябрьская 24/2).

В качестве основных компонентов бетонной смеси были использованы портландцемент марки М400 Норильского цементного завода, безклинкерный шлаковый цемент, шлаковый песок Никелевого завода (содержание зерен от 31,5 мкм до 60 мкм до 93,1%), известняковый щебень (фракции 5-20 мм), известково-серный затворитель (С_{общ} = 220 г/л).

Безклинкерный шлаковый цемент готовили измельчением шлака до дисперсности, определяемой остатком на сите №0315 в %, с добавлением двуводного гипса в количестве 7%. Гипс добавлялся после помола доменного шлака. Для гомогенизации смесь шлакового цемента при затворении подвергалась тщательному усреднению перемешиванием.

Химический состав доменного шлака приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав доменного шлака, % мас.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃
39,5	16,3	2,9	34,18	3,7	3,02	0,6

Расход компонентов применяемой бетонной смеси на 1 м³ замеса представлен в таблице 2.

Таблица 2

Плотность, кг/м ³	Расход компонентов, кг				
	цемент	шлаковый цемент	шлаковый песок	Щебень	Затворитель, ИСЗ
2300	376	526	650	1230	210

Доставка известково-серного затворителя осуществлялась в бочках, безклинкерный шлаковый цемент доставляли в бумажных мешках автомобильным транспортом.

Последовательность загрузки компонентов в бетоносмеситель была следующая: в начале загружался песок, затем цементы и вся смесь перемешивалась в течении 30 с, затем смесь затворялась ИСЗ. После перемешивания в течении 30-45 с загружался щебень и бетонная смесь дополнительно перемешивалась в течении 2-3 мин. Затем бетонную смесь подавали бетононасосом в обойму усиления.

Полученная бетонная смесь, обладала сокращенными сроками схватывания.

Законченность процесса перемешивания определяется однородностью бетонной смеси визуально.

В процессе усиления фундамента проводился текущий контроль суточной и нормативной прочности бетона. Полученный бетон характеризуется высокими физико-механическими свойствами: суточная прочность — 53,2 МПа, 28 суточная прочность — 71 МПа, водопоглощение - 2,4%, морозостойкость свыше 500 циклов.

На основании испытаний можно утверждать, что предлагаемые состав и технологию можно рекомендовать для широкого внедрения в производство.

Главный технолог
ООО "НПО "Фундамент"

Ахунова И.А.

Профессор ФГБОУВПО «НИИ», к.т.н.

Елесин М.А.

Старший преподаватель
ФГБОУВПО «НИИ»

Низамутдинов А.Р.