

УДК 691.32

Инж. О.В. Романенко

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ З ДОБАВКАМИ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРА ТА ПРИСКОРЮВАЧА ТВЕРДІННЯ

Представив д-р техн. наук, професор А.А. Плугін

Вступ. Стаття є розвитком робіт [1–4] з розроблення складу бетону, який забезпечуватиме досягнення передаточної міцності бетону і тріщиностійкості залізобетонних шпал за 12 годин природного твердіння.

Аналіз попередніх досліджень. У роботах [1–4] висунуто гіпотезу про їх досягнення за 12 годин за рахунок сполучення оптимального складу бетону і оптимального вмісту комплексної добавки суперпластифікатора сульфонафтальнформальдегіду С-3 і прискорювача твердіння хлориду кальцію ХК, проведено експериментальні дослідження, в результаті яких розроблено склад бетону з вмістом С-3 – 0,3% і ХК – 1% маси цементу. Проте, як вказує В.Б. Ратінов [5], спільний ефект від добавок різних класів, особливо 1-го або 2-го (електролітів) і 4-го (ПАР), потребує конкретного аналізу для кожного сполучення індивідуальних складових. У роботах [1–4] фазовий склад продуктів гідратації, які забезпечили досягнення потрібної ранньої міцності, залишився невивченим.

Мета дослідження – встановлення впливу комплексної добавки суперпластифікатора С-3 і хлориду кальцію ХК

на фазовий склад продуктів гідратації портландцементу в ранні терміни твердіння.

Методи досліджень. Досліджували цементний камінь без добавок і з добавками С-3 і ХК. Інфрачервону спектроскопію цементного каменю у віці 1 доби проводили за допомогою ІЧ-Фур'є-спектрометра Bruker Alpha і програмного забезпечення Opus, рентгенофазовий аналіз – у віці 4 діб за допомогою модернізованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 і ПЗ DifWin, мікроскопічний аналіз – у віці 16 місяців за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-840.

Результати досліджень. Інфрачервоні спектри поглинання зразків цементного каменю без добавок і з добавкою С-3 і ХК наведено на рис. 1. З рис. 1 видно, що ІЧ-спектри цементного каменю в цілому схожі, що свідчить про близький фазовий продукт гідратації цементу без добавок і з добавками. У результаті аналізу зміни інтенсивності найбільш інформативних ліній спектрів у результаті введення добавок встановлено:

- інтенсивність ліній C_{3A} – сильної 1103 см^{-1} і середньої сили 468 см^{-1} для цементного каменю без добавок і з

добавками приблизно однакова (рис. 2, а, б), що свідчить про те, що ступінь гідратації C_3A в цементному камені без добавок і з добавками залишається на приблизно однаковому рівні;

- інтенсивність максимуму подвійної лінії середньої сили 2920 і 2861 см^{-1} гідромоносульфоалюмінату кальцію для цементного каменю з добавками зменшується порівняно з цементним каменем без добавок (рис. 2, в), що свідчить про його меншу кількість у цементному камені з добавками;

- інтенсивність сильної лінії гідросилікатів кальцію $CSH(I)$ 1442 см^{-1} у цементному камені з добавками зростає порівняно з цементним каменем без добавок (рис. 2, г), що свідчить про більшу кількість $CSH(I)$ у цементному камені з добавками суперпластифікатора С-3 і хлориду кальцію;

- інші лінії ІЧ-спектра менш інформативні через відповідність їм відразу декількох мінералів клінкера й продуктів гідратації.

Рентгенограми зразків цементного каменю без добавки і з добавками С-3 і ХК наведено на рис. 3. З рис. 3 видно, що на 4 добу твердіння цементний камінь містить усі характерні для нього фази – клінкерні залишки (C_3S і C_2S), портландит $Ca(OH)_2$, гідросилікати кальцію $CSH(I)$ і $CSH(II)$, гідроалюмінат кальцію C_3AH_6 , гідромоносульфоалюмінат кальцію $C_3A \times CaSO_4 \times 12H_2O$, еtringіт $C_3A \times 3CaSO_4 \times 31H_2O$. При цьому фазовий склад цементного каменю без добавок і з добавками С-3 і ХК відрізняється несуттєво.

Інтенсивність дифракційних максимумів C_3S і C_2S залишається приблизно на одному рівні (рис. 4), що свідчить про приблизно однакову ступінь їх гідратації без добавок і з добавками.

Інтенсивність дифракційних максимумів портландиту $4,93$, $2,63$ і $1,93\text{ Å}$ в цементному камені з добавками нижче, ніж без добавок (рис. 5). Інтенсивність дифракційних максимумів еtringіту $9,73$, $5,61$ і $3,88\text{ Å}$ в цементному камені з добавками зменшується порівняно з цементним каменем без добавок (рис. 6). Інтенсивність дифракційних максимумів гідросилікату кальцію $CSH(I)$ $3,07$, $2,8$ і $1,83\text{ Å}$ в цементному камені з добавками порівняно з цементним каменем без добавок у середньому зростає (за рахунок $2,8\text{ Å}$) (рис. 7).

Дифракційні максимуми, характерні для гідрохлоралюмінату кальцію $3CaO \times Al_2O_3 \times CaCl_2 \times 10H_2O$ і гідрооксихлориду кальцію $3CaO \times CaCl_2 \times 15H_2O$, на рентгенограмі цементного каменю з добавками присутні, однак їх наявність на рентгенограмах цементного каменю без ХК свідчить про їх збіг з максимумами інших мінералів і не дозволяє однозначно стверджувати про утворення даних гідратів.

Таким чином, у результаті аналізу інфрачервоних спектрів поглинання і рентгенограм встановлено, що введення добавки С-3 і ХК у ранньому віці 1–4 діб не виявляє істотного впливу на ступінь і якісний фазовий склад продуктів гідратації. При введенні добавки С-3 і ХК вміст кристалогідратів – портландиту, еtringіту, гідромоносульфоалюмінату кальцію – знижується, а низькоосновних гідросилікатів кальцію $CSH(I)$ – збільшується, отже, змінюється співвідношення між кількістю позитивно заряджених кристалогідратів і негативно заряджених гідросилікатів кальцію, що обумовлює збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі цементного каменю.

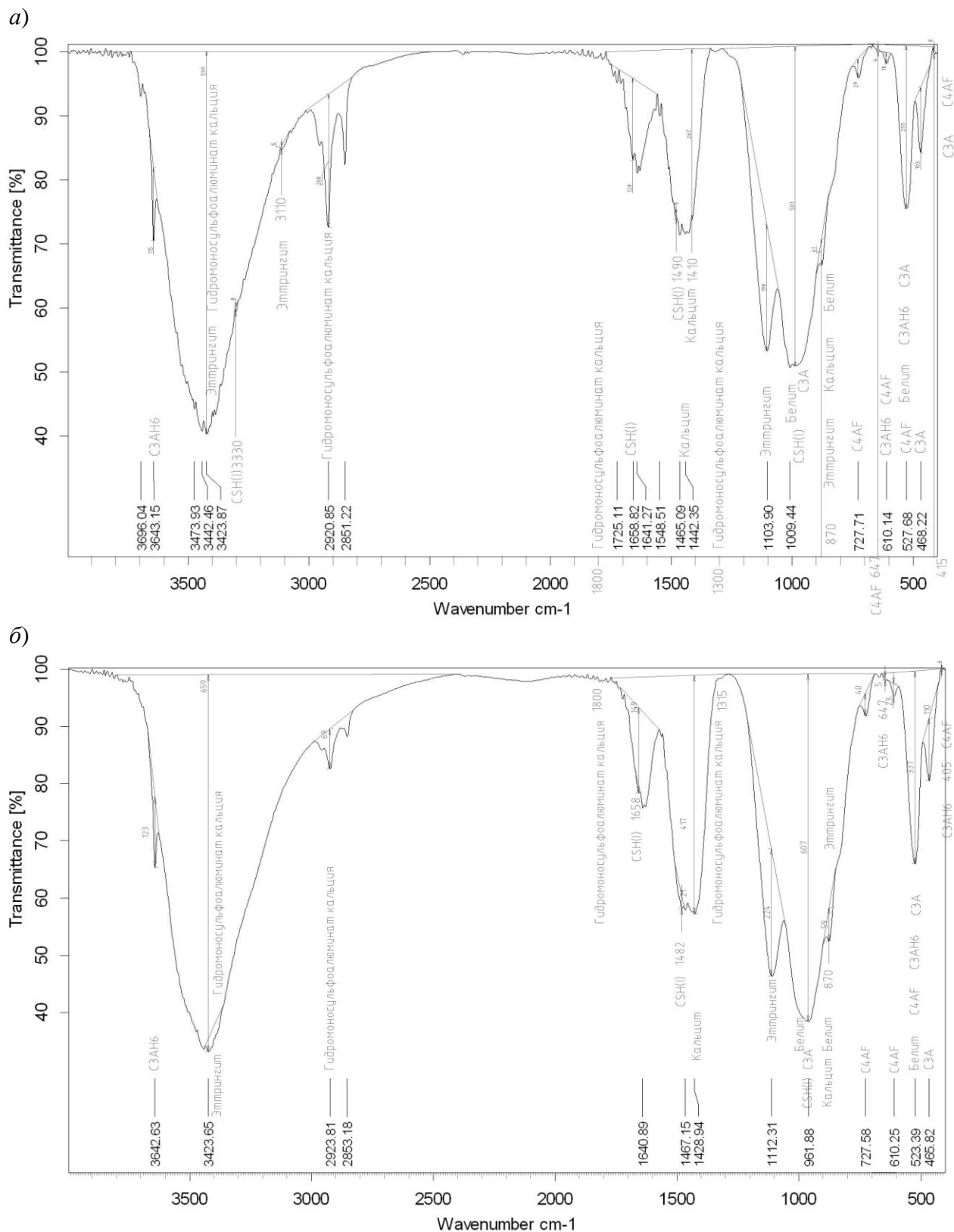


Рис. 1. Інфрачервоні спектри поглинання цементного каменю:
а – без добавок; б – з добавками С-3 і ХК

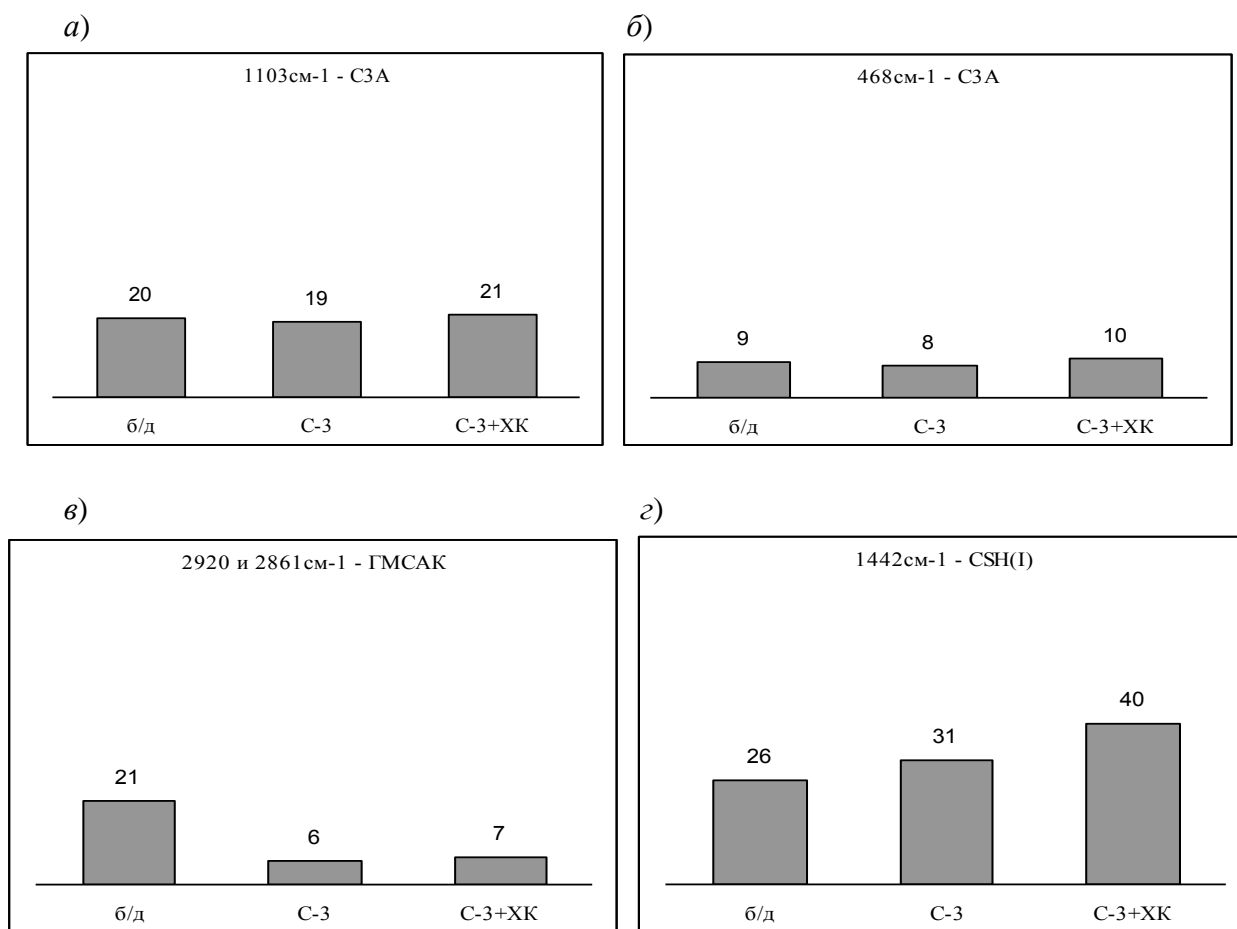


Рис. 2. Інтенсивність, %, ліній поглинання в ІЧ-спектрах цементного каменю без добавок (б/д), з добавкою С-3 і з добавкою С-3+ХК: а – C_3A 1103 cm^{-1} ; б – C_3A 468 cm^{-1} ; в – гідромоносульфоалюмінату кальцію ГМСАК 2920 і 2861 cm^{-1} (подвійної); г – гідросилікатів кальцію $CSH(I)$ 1442 cm^{-1}

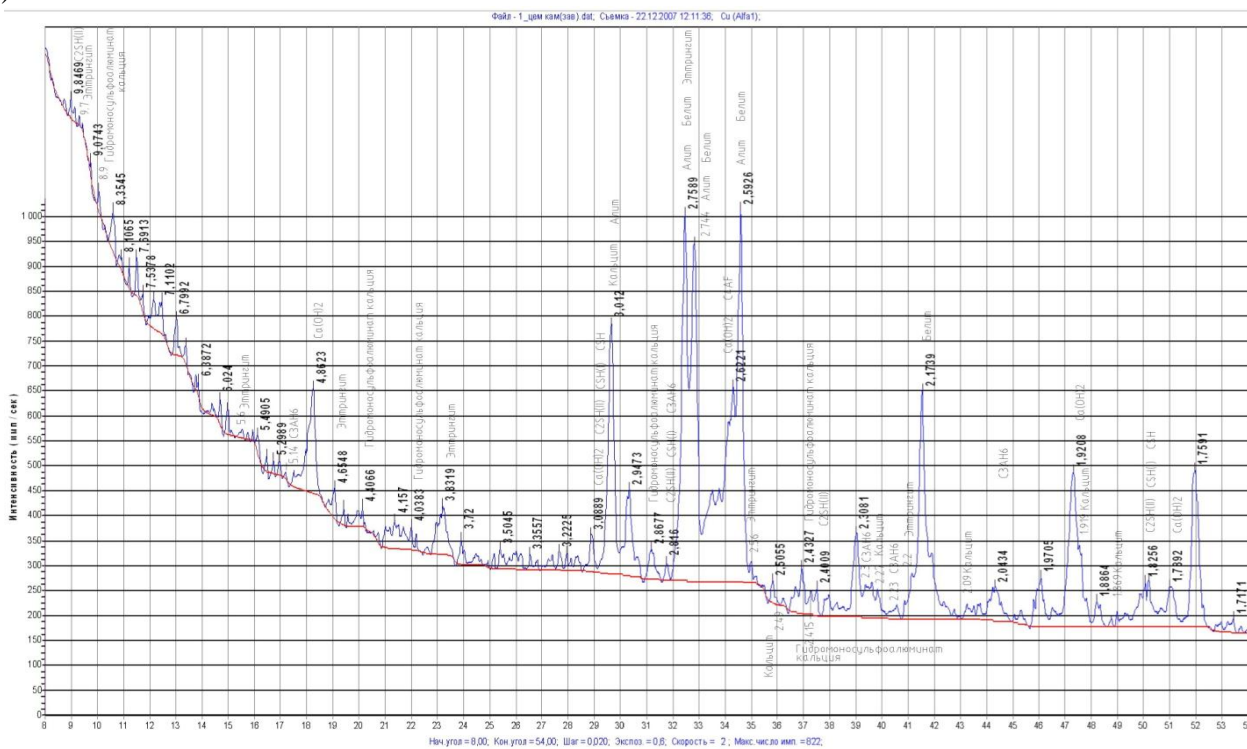
Електронні цифрові знімки відколів цементного каменю без добавок і з добавкою С-3 і хлориду кальцію наведено на рис. 8. При невеликому збільшенні $\times 50$ (рис. 8, а, б) на знімках спостерігаються округлі повітряні пори розміром 50–100 мкм у цементному камені без добавок і більші розміром до 300 мкм у цементному камені з добавками.

При збільшенні $\times 5000$ – 10000 (рис. 8, в–е) у цементному камені без добавок відзначаються утворення, що складаються зі сферичних глобул гідросилікатного гелю розміром у десятки частки мікрметра, довгасті кристали еtringіту розміром

близько 1 мкм, що виростили в капілярні пори, місцями нашарування гексагональних пластинок портландиту.

У цементному камені з добавками відзначаються переважно утворення зі сферичних глобул гелю розміром у десятки частки мікрметрів, лише місцями пластинки портландиту, великі кристали еtringіту не відмічаються. При цьому структура продуктів гідратації в цементному камені з добавками набагато більш однорідна й щільна, ніж в цементному камені без добавок.

а)



б)

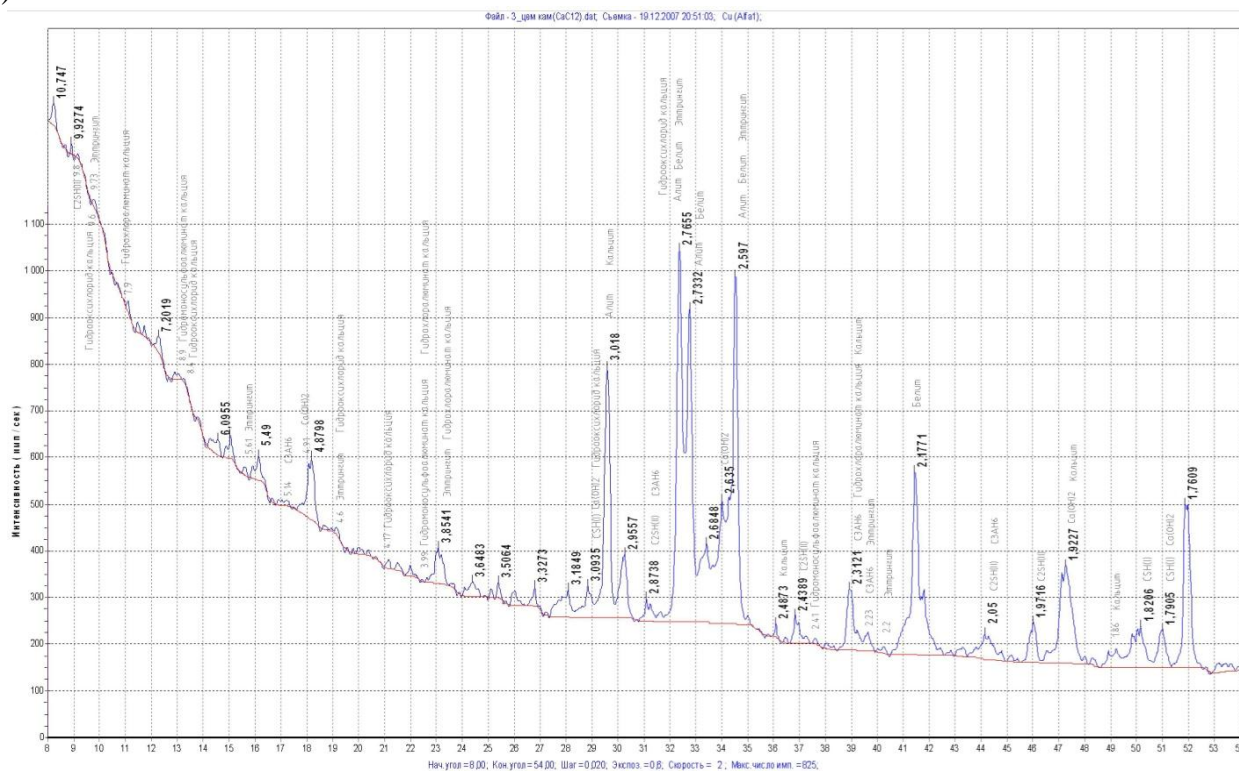


Рис. 3. Рентгенограми цементного каменю:
а – без добавок; б – з добавкою С-3+ХК

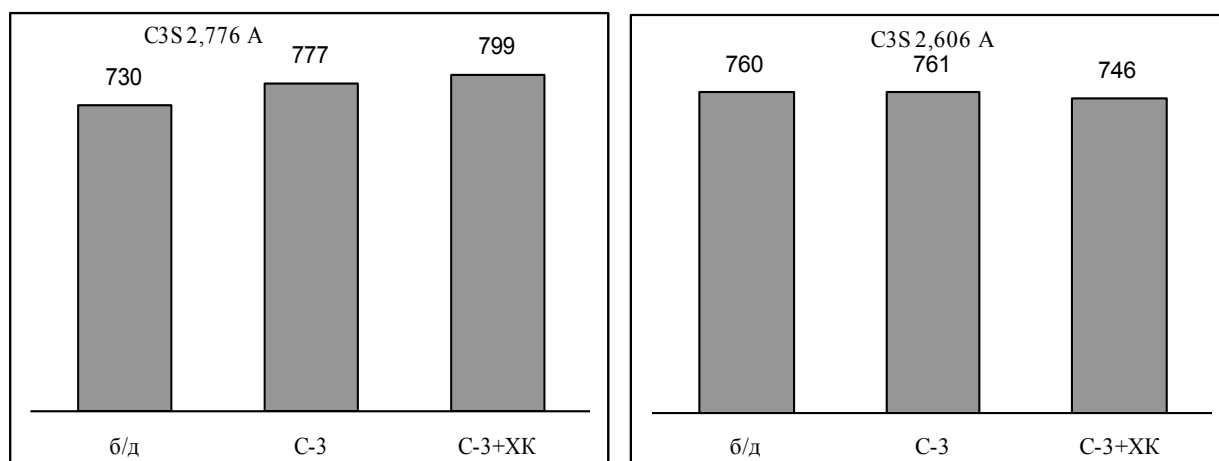


Рис. 4. Інтенсивність (імп./с) дифракційних максимумів аліту 2,776 і 2,606 Å у цементному камені без добавок (б/д), з добавкою С-3 і з добавкою С-3+ХК

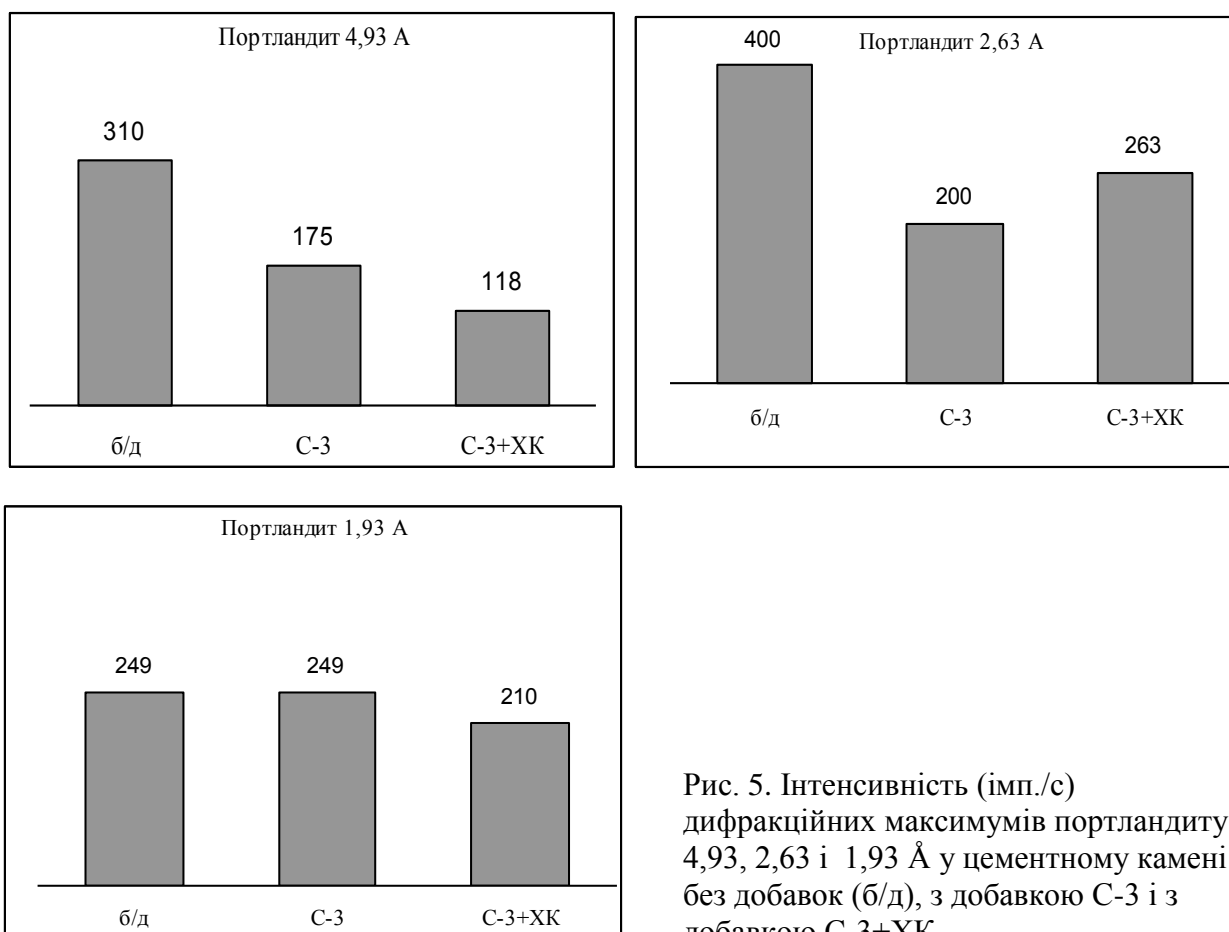


Рис. 5. Інтенсивність (імп./с) дифракційних максимумів портландиту 4,93, 2,63 і 1,93 Å у цементному камені без добавок (б/д), з добавкою С-3 і з добавкою С-3+ХК

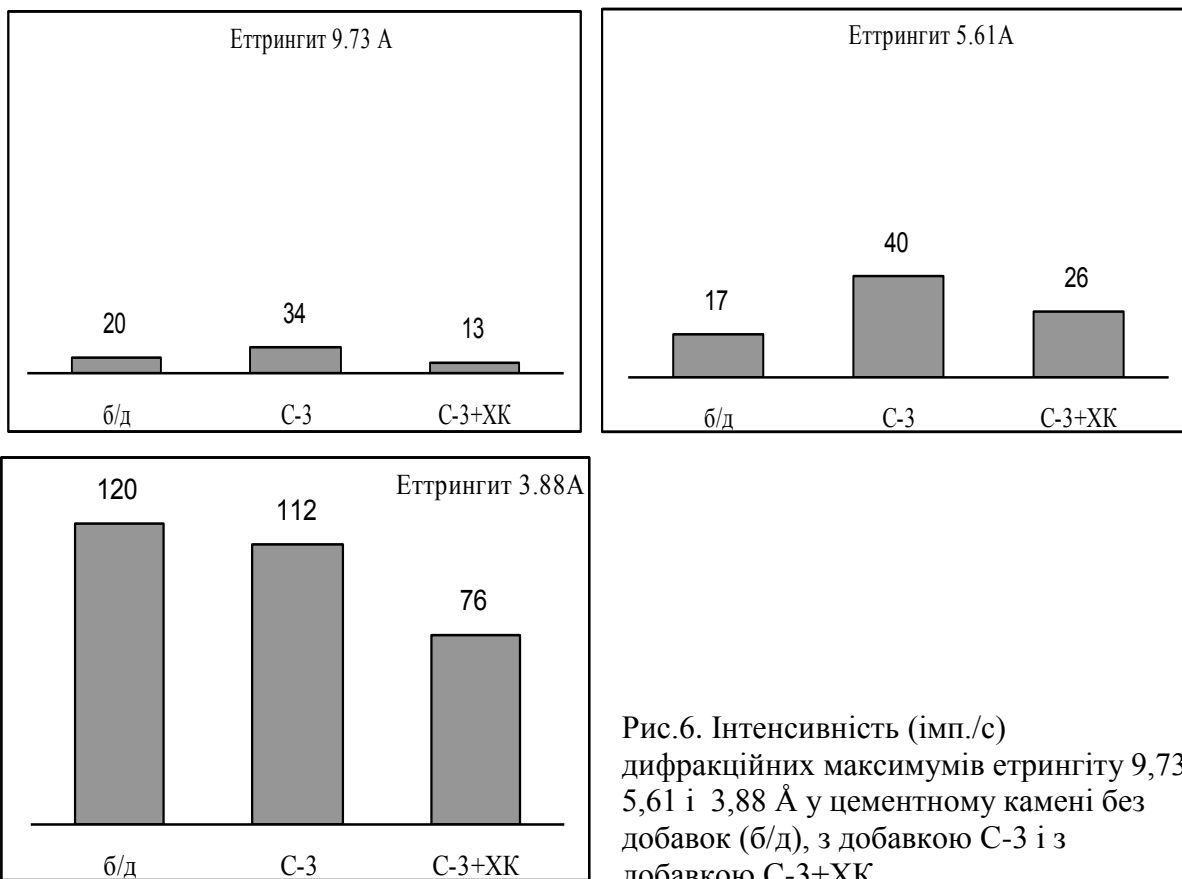


Рис.6. Інтенсивність (імп./с) дифракційних максимумів етtringиту 9,73, 5,61 і 3,88 Å у цементному камені без добавок (б/д), з добавкою С-3 і з добавкою С-3+ХК

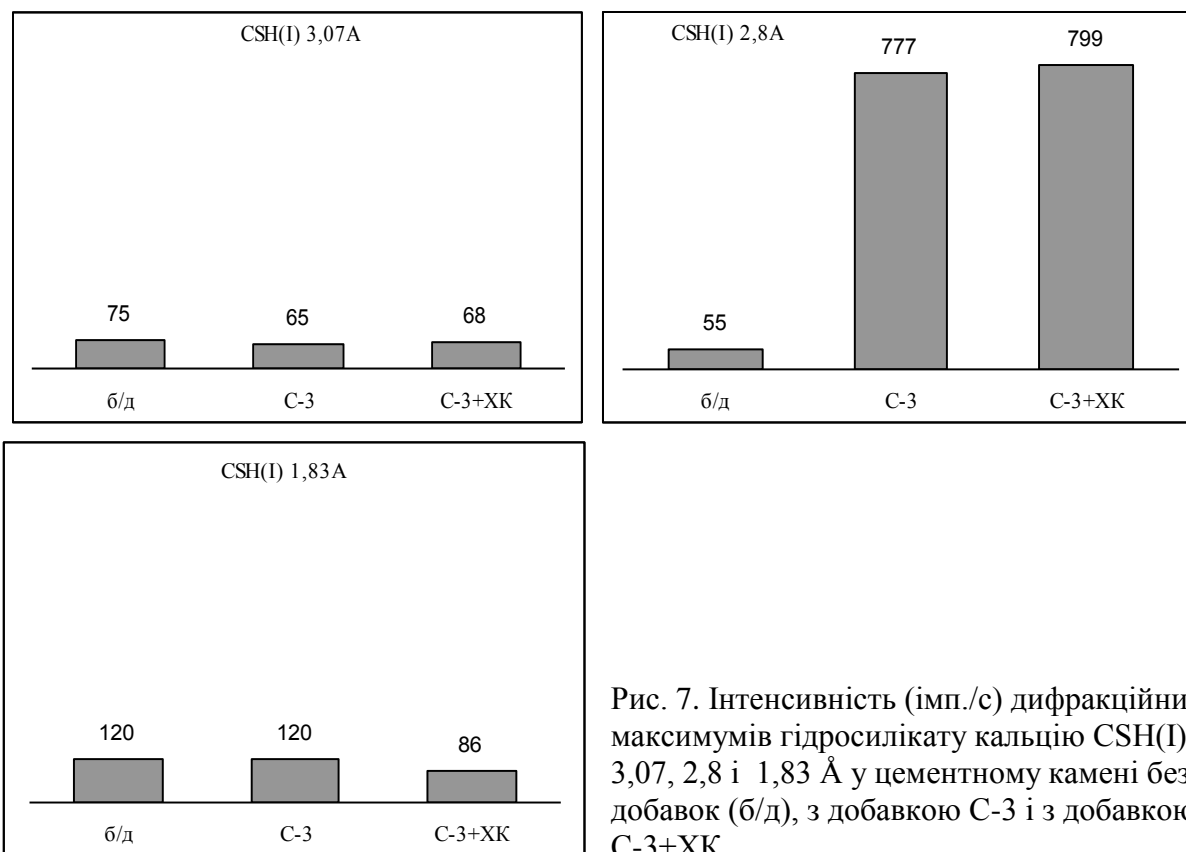


Рис. 7. Інтенсивність (імп./с) дифракційних максимумів гідросилікату кальцію CSH(I) 3,07, 2,8 і 1,83 Å у цементному камені без добавок (б/д), з добавкою С-3 і з добавкою С-3+ХК

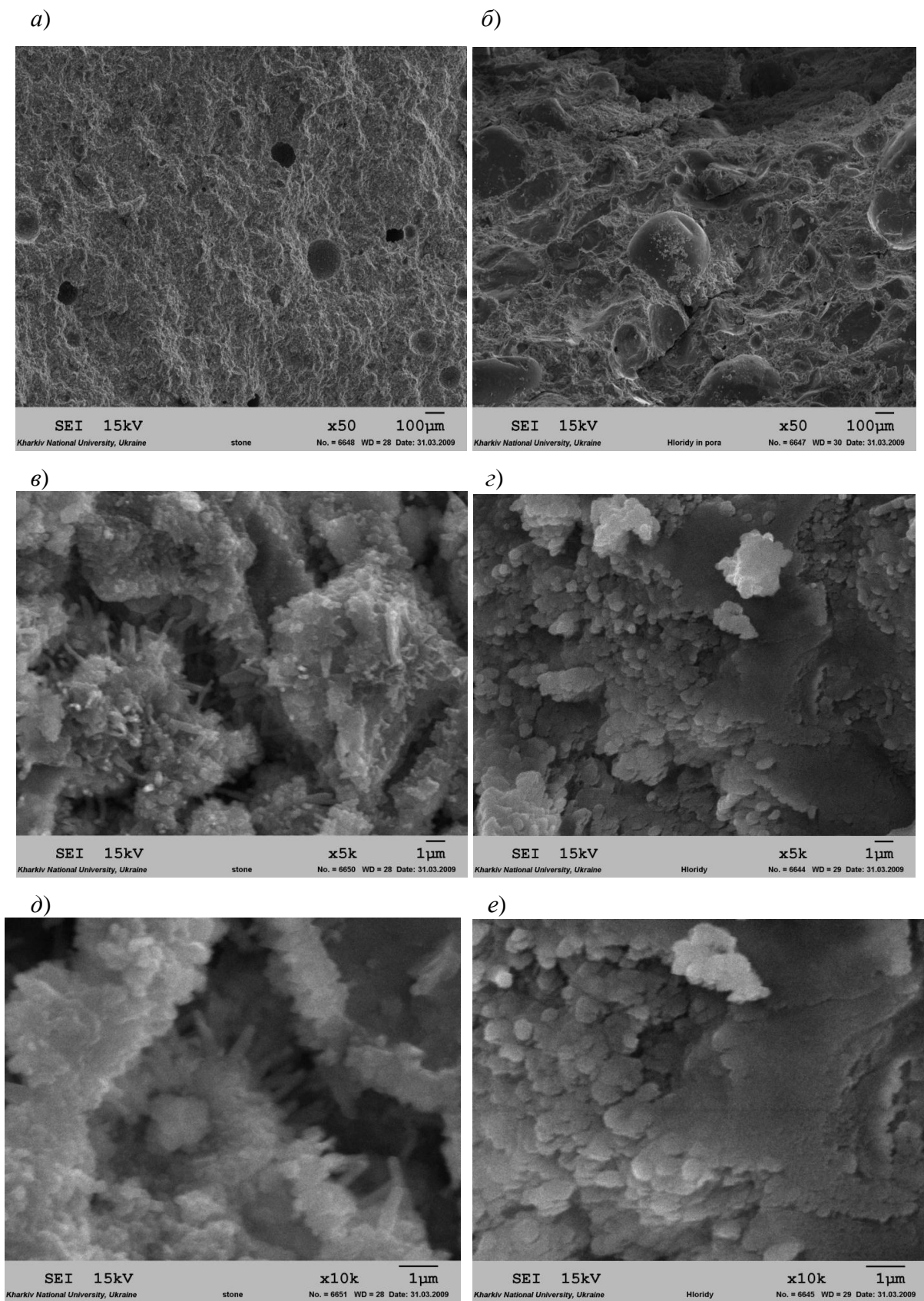


Рис. 8. Електронні цифрові знімки відколу цементного каменю без добавок (а, в, д) і з добавкою С-3+ХК (б, г, е), ×50 (а, б); ×5000 (в, г); ×10000 (д, е)

Таким чином, структура цементного каменю з добавками більш щільна й у ній відзначається більша кількість гідросилікатного гелю й менша – кристалогідратів, ніж у структурі цементного каменю без добавок.

Висновки. У результаті фізико-хімічних досліджень – інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового та мікроскопічного аналізу – встановлено, що введення комплексної добавки суперпластифікатора С-3 і прискорювача твердіння хлориду кальцію в ранньому віці (1–4 доби) у кількості відповідно 0,3 і 1% маси цементу не призводить до істотної зміни ступеня і фазового складу продуктів

гідратації, отже, С-3 гальмує прискорення гідратації, обумовлене ХК. Однак при введенні добавки С-3+ХК структура цементного каменю стає більш щільною, вміст кристалогідратів (портландиту, гідросульфоалюмінатів кальцію) знижується, а низькоосновних гідросилікатів кальцію *CSH(I)* – збільшується, тобто змінюється співвідношення між кількістю позитивно заряджених кристалогідратів і негативно заряджених гідросилікатів кальцію, що обумовлює збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі цементного каменю і збільшення міцності бетону в ранньому віці.

Список літератури

1. Плугін, А.А. Дослідження можливості виробництва залізобетонних шпал за безпропарувальною технологією [Текст] / А.А. Плугін, А.М. Плугін, О.В. Романенко та ін. // Удосконалення конструкції залізничної колії та системи ведення колійного господарства: зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2008. – Вип. 91. – С. 211–224.
2. Романенко, О.В. Розробка комплексної добавки для виробництва залізобетонних шпал без тепловологісної обробки [Текст] / О.В. Романенко, Д.П. Войтко, О.Б. Ружицький, С.О. Пилипенко // Зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2008.- Вип. 103. – С. 235–243.
3. Плугін, А.А. Обґрунтування скорочення енерговитрат при тепловологісній обробці залізобетонних шпал [Текст] / А.А. Плугін, О.В. Романенко, В.О. Яковлев // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2009. – Вип. 109. – С. 38–56.
4. Романенко, О.В. Уточнення оптимальної витрати добавки суперпластифікатора при виробництві залізобетонних шпал без тепловологісної обробки [Текст] / О.В. Романенко, А.А. Плугін, В.О. Яковлев // Зб. наук. праць.- Харків: УкрДАЗТ, 2010. – Вип. 115. – С. 97–103.
5. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

Ключові слова: бетон, портландцемент, добавка, суперпластифікатор, прискорювач, продукти гідратації, фазовий склад.

Анотації

Проведено фізико-хімічні дослідження впливу комплексної добавки суперпластифікатора С-3 і хлориду кальцію ХК на фазовий склад продуктів гідратації портландцементу в ранні терміни твердіння. Встановлено, що добавка С-3+ХК у застосованій кількості призводить до зміни співвідношення між кількістю позитивно заряджених кристалогідратів і негативно заряджених гідросилікатів кальцію, що обумовлює

збільшення кількості електрогетерогенних контактів у структурі цементного каменю і збільшення міцності бетону в ранньому віці.

Проведены физико-химические исследования влияния комплексной добавки суперпластификатора С-3 и хлорида кальция ХК на фазовый состав продуктов гидратации портландцемента в ранние сроки твердения. Установлено, что добавка С-3+ХК в используемом количестве приводит к изменению соотношения между количеством положительно заряженных кристаллогидратов и отрицательно заряженных гидросиликатов кальция, что обуславливает увеличение количества электрогетерогенных контактов в структуре цементного камня и увеличение прочности бетона в раннем возрасте.

The physical-chemical study of the effect of complex additive superplasticizer С-3 and calcium chloride СС to the phase composition of portlandcement hydration products of the early stages of hardening carried out. It is established that the addition of С-3+СС to your number leads to a change in the relation between the number of positively charged crystalline-hydrate and negatively charged calcium hydrosilicates, resulting in an increase in the number of electroheterogeneous contacts in the cement stone structure and increase the strength of concrete at early ages.