

**СНІТИНСЬКИЙ В. В.,
НІКОНЕЦЬ І. І.,
ШМИГ Р. А.**

**ЦЕМЕНТ
ДЛЯ РОЗЧИНІВ І БЕТОНІВ
В АГРАРНОМУ БУДІВНИЦТВІ**

**ЛЬВІВ
Український бестселер
2013**

ББК 38.325
С-53
УДК 624:691.54:691.32

Автори:

В.В. Снітинський, І.І. Ніконець, Р.А. Шмиг

Рецензенти:

П.В. Кривенко, *д.т.н., професор*
(*Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів*
Київського національного університету будівництва та
архітектури);

Й.Й. Лучко, *д.т.н., професор*
(*Дніпропетровський національний університет залізничного*
транспорту ім. академіка В. Лазаряна)

Рекомендовано до друку вченою радою
Львівського національного аграрного університету
(протокол №5 від 01.03.2013 р.)

С-53 **Снітинський В.В. Цемент для розчинів і бетонів в аграрному будівництві / В. В. Снітинський, І. І. Ніконець, Р. А. Шмиг. – Львів: Український бестселер, 2013. – 125 с.**

ISBN 978-966-2384-18-5

У монографії розглядається процес формування мікроструктури білітового цементного каменю. Досліджено процеси гідратації та структуроутворення білітових портландцементів, які містять різну кількість двокальцієвого силікату.

Отримані результати дослідження дадуть змогу означити напрями подальшого використання білітових портландцементів в аграрному будівництві, а також сприятимуть отриманню будівельних матеріалів з наперед заданою структурою і, як наслідок, властивостями.

Для наукових працівників, керівників сільськогосподарських підприємств, інженерів та проєктантів, викладачів і студентів вищих навчальних закладів III-IV рівнів акредитації.

ББК 38.325

ISBN 978-966-2384-18-5 © В. В. Снітинський, І. І. Ніконець,
Р. А. Шмиг, 2013



ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ЗА ЛІТЕРАТУРНИМИ ДАНИМИ	7
1.1. β -двокальцієвий силікат – основний клінкерний матеріал білітових портландцементів	7
1.2. Використання білітових портландцементів у різних країнах світу	12
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ ЦЕМЕНТІВ	14
2.1. Фізико-механічні випробування	14
2.2. Хімічний аналіз	14
2.3. Термічний аналіз	16
2.4. Петрографічний метод	17
2.5. Метод електронної мікроскопії	18
2.6. Рентгенографічний аналіз	19
2.7. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз	21
2.8. Метод інфрачервоної спектроскопії	22
2.9. Метод ядерного магнітного резонансу	23
2.10. Метод радіоактивних ізотопів	25
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	27
3.1. Характеристика матеріалів	27
3.1.1. Характеристика клінкерних матеріалів	27
3.1.2. Характеристика цементів	28
3.2. Фізико-механічні випробування	30
3.2.1. Вплив віку твердіння на межу міцності на стиск каменю C_2S і C_3S	30
3.2.2. Вплив віку твердіння на міцність цементного каменю	32
3.3. Термічний аналіз	37

3.3.1. Термічний аналіз β -C ₂ S і C ₃ S, гідратованих до одного року	37
3.3.2. Термічний аналіз портландцементів, гідратованих до однієї доби	38
3.3.3. Термічний аналіз портландцементів, гідратованих від однієї доби до одного року	41
3.4. Рентгенографічний аналіз	48
3.4.1. Рентгенографічний аналіз C ₂ S і C ₃ S, гідратованих до одного року	48
3.4.2. Рентгенографічний аналіз портландцементів, гідратованих до однієї доби	50
3.4.3. Рентгенографічний аналіз портландцементів, гідратованих від однієї доби до одного року	57
3.4.4. Визначення швидкості гідратації цементів	59
3.5. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз	63
3.6. Інфрачервона спектроскопія	69
3.6.1. Інфрачервона спектроскопія вихідних матеріалів	69
3.6.2. Інфрачервона спектроскопія β -C ₂ S і C ₃ S, гідратованих до одного року	72
3.6.3. Інфрачервона спектроскопія портландцементів, гідратованих до одного року	76
3.7. Електронномікроскопічний аналіз	82
3.7.1. Електронномікроскопічне дослідження процесу гідратації C ₂ S і C ₃ S від моменту замішування водою до одного року	82
3.7.2. Електронномікроскопічні дослідження портландцементів, гідратованих до однієї доби	92
3.7.3. Електронномікроскопічні дослідження портландцементів, гідратованих від однієї доби до одного року	107
ВИСНОВКИ	118
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК	122



ПЕРЕДМОВА

Численними дослідженнями встановлено, що білітові цементи і вироблені на їх основі розчини й бетони мають значні переваги, а саме: значну водонепроникність і морозостійкість, низьку екзотермію, зростаючу з віком міцність, високу антикорозійну стійкість. Ці властивості важливі для всіх видів будівництва. Висока антикорозійна стійкість виходить на перший план у сільськогосподарському будівництві для тваринницьких приміщень.

Наші попередні дослідження показали, що під дією агресивного середовища у тваринницьких приміщеннях зовнішній шар бетону, виготовленого на основі алітового цементу, втрачає захисні і бактерицидні властивості. Мікроорганізми – збудники інфекційних захворювань, потрапляючи в пори бетону залізобетонної конструкції ферм, не знищуються під час дезінфекції.

За кордоном, особливо у США та Великій Британії, у сільськогосподарському будівництві переваги надають використанню білітових цементів з умістом біліту, який сягає інколи 70%.

В Україні частіше для цих цілей використовують алітові і пуцоланові цементи, які за своїми якостями поступаються білітовим. Це пояснюється радше тим, що фізико-механічні особливості цементів не до кінця вивчені, тобто не до кінця з'ясоване питання будівельних можливостей білітових цементів.

Необхідне ретельне вивчення процесу формування мікроструктури білітового цементного каменю, спроба якого зроблена в цій роботі.

Метою роботи є дослідження процесів гідратації та структуроутворення маловивчених білітових портландцементів, які містять різну кількість

двокальцієвого силікату, починаючи з моменту замішування водою до одного року.

Дослідження проведено найсучаснішими методами електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікрозондового аналізу, інфрачервоної спектроскопії з одночасним використанням поширених методів фізико-механічних, термічних і рентгенографічних досліджень.

Отримані результати досліджень дадуть змогу означити напрями подальшого використання белітових портландцементів у різних сферах народного господарства (безпосередньо в аграрній промисловості), а також сприятимуть отриманню будівельних матеріалів з наперед заданою структурою і, як наслідок, властивостями.

* У роботі використано загальноприйняті позначення:

C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃; H = H₂O.



СТАН ПИТАННЯ ЗА ЛІТЕРАТУРНИМИ ДАНИМИ

1.1. β -двокальцієвий силікат – основний клінкерний матеріал білітових портландцементів

Двокальцієвий силікат існує в чотирьох поліморфних модифікаціях: α , α' , β і γ .

α - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (силікоглазерит) кристалізується з розплаву при 2130°C і стійкий до температури 1447°C , при якій переходить в α' - C_2S .

α -форма C_2S характеризується тригональною сингонією.

Мікроскопічне дослідження дало змогу побачити однорідні, прозорі, злегка жовтуваті кристали, які мають аномальне синє інтерферентне забарвлення у перетинаючих ніколях. Питома маса кристалів, отриманих з основного шлаку, – 3,04.

α - C_2S у природі не зустрічається. α - C_2S часто зустрічається в технічних продуктах: доменних, мартенівських, феромарганцевих, ферованадієвих та інших шлаках, у доломітових, магнезитових і магнезито-доломітових вогнетривах тощо.

α -форма C_2S не має в'язучих властивостей.

α' - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (брідигіт) відрізняється від інших модифікацій своєю високою густиною. Питома маса його складає 3,4.

Бредигіт стійкий у межах температур від 800 до 1447°C під час нагрівання.

При охолодженні α' - C_2S залишається незмінним аж до температури 670°C , після чого перетворюється в β -форму.

У виробничих умовах бредигіт зустрічається у піддонах мартенівських печей, у шлаках від виплавки чавуну, у портландцементному клінкері.

α' -форма C_2S характеризується дуже низькою міцністю.

$\gamma\text{-}2CaO\cdot SiO_2$ є найбільш стабільною модифікацією ортосилікату кальцію.

γ -форма утворюється тільки в результаті охолодження інших високотемпературних модифікацій цього матеріалу. Питома маса її – 2,97. $\gamma\text{-}C_2S$ у природі не зустрічається. Вона існує у піддонах мартенівських печей.

Тривалий час існувала думка, що $\gamma\text{-}C_2S$ за нормальної температури не має стабільних властивостей. Однак працями П.Буднікова [1] було доведено, що чистий $\gamma\text{-}C_2S$ при замішуванні водою і зберіганні у вологому середовищі піддається гідратації з виділенням гелеподібних новоутворень, скоріш за все, гідросилікатів кальцію.

При цьому швидкість гідратації γ -модифікації є наближеною до такої, як у $\beta\text{-}C_2S$.

Міцність на стиск становить 19-26 кг/см², а до трьох місяців твердіння сягає 100-165 кг/см².

Було встановлено, що присутність $\beta\text{-}C_2S$ погіршує процес твердіння $\gamma\text{-}C_2S$ і знижує міцність його взірців.

Негативна дія $\beta\text{-}C_2S$ зумовлена підвищенням концентрації CaO в рідинній фазі за рахунок відщеплення Ca(OH)₂ при його частковому гідролізі, який чинить опір гідратації більш стійкої γ -модифікації C_2S .

Підвищення температури до 140-150 °C прискорює процес гідратації $\gamma\text{-}C_2S$ і призводить до появи гідросилікатів різної основності.

Ще більше гідравлічні властивості $\gamma\text{-}C_2S$ проявляються під час автоклавування.

$\beta\text{-}2CaO\cdot SiO_2$ (ларніт) є другим важливим компонентом алітових портландцементів і найважливішим компонентом белітових портландцементів. Він утворюється при охолодженні $\alpha'\text{-}C_2S$, під час нагрівання легко переходить в α -форму. Цю модифікацію розглядають як метастабільну.

Чистий β - C_2S в разі охолодження до 520 °C переходить у γ -модифікацію. Питома маса беліту – 3,28.

В. Ейтель [2] подає фізико-хімічні константи β - C_2S : коефіцієнт лінійного розширення – $1,47 \cdot 10^{-5}$; теплота розчинення – 562,6 кал/г.

Стабілізації β - C_2S можна досягти, якщо мінерал перебуватиме в ущільненій, застиглій рідкій фазі.

Стабілізація досягається також за допомогою дуже швидкого і різкого охолодження.

β - C_2S можуть стабілізувати домішки, які в межах визначених концентрацій сприяють підвищенню його гідралічної активності.

Стабілізаторами можуть бути оксиди бору, хрому, фосфору, барію, ортосилікати магнію, заліза, марганцю тощо.

Питанню гідратації β - C_2S присвячена велика кількість праць [3-6]. Результати цих досліджень часто суперечливі. Ці протиріччя радше стосуються визначення основності гідросилікатів кальцію, які утворюються при гідратації β - C_2S .

Відзначаючи значні коливання у визначенні основності гідросилікатів кальцію, які утворюються при гідратації β - C_2S з віком, дослідники не дають цьому пояснення. Якщо β - C_2S за кімнатної температури змішати з водою у кількісному співвідношенні 0,7 до його ваги і цю суміш залишити в стані спокою, реакція гідратації не завершується навіть упродовж декількох років.

На наш погляд, це дуже суттєво, і в даній роботі це пояснюється змінами в мікроструктурі каменю β - C_2S з віком твердіння.

Процес гідратації β - C_2S , склад і мікроструктуру каменю на його основі не можна розглядати відірвано від тих самих даних для C_3S . Це тим більше необхідно під час переходу до розгляду процесів гідратації белітових цементів.

За пропозицією С.Окорочова [4], белітовими вважаються цементи, які мають у своєму складі понад 37,5 беліту. Зазначимо, що беліт і аліт у клінкері не являють собою чисті мінерали β - C_2S і C_3S . До їх складу

входять у невеликих кількостях інші мінерали й оксиди, які впливають на поведінку цих мінералів.

Перехід від розгляду складу продуктів гідратації β - C_2S і C_3S до властивостей каменю на їх основі слід почати, очевидно, з фізико-механічних характеристик.

За ретельного вивчення спостерігається загальна тенденція швидкого збільшення міцності C_3S і повільного – β - C_2S у перші терміни твердіння (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Міцність клінкерних мінералів за даними різних авторів
[7-9]

Відношення цемент/пісок	Межа міцності на стиск, кг/см ² через								
	3 добы	7 діб	28 діб	3 міс.	6 міс.	1 рік	3 роки	5 років	10 років
Трикальцієвий силікат									
1:3	100	98	115	178	215	227	-	-	-
1:0	255	387	543	538	617	638	-	-	-
1:3	247	316	430	588	590	-	-	-	-
1:3	57	94	192	224	-	-	-	-	-
1:0	300	375	450	525	800	850	856	800	660
Двокальцієвий силікат									
1:3	15	17	24	41	68	75	-	-	-
1:0	17	40	86	229	275	395	-	-	-
1:3	5	14	35	43	115	-	-	-	-
1:3	0	15	14	56	-	-	-	-	-
1:0	12	30	137	650	800	937	920	930	950

Ідентично поведуть себе білітові і алітові портландцементи.

Білітові портландцементи порівняно зі звичайними і алітовими цементами твердіють повільно в перші місяці і продовжують підвищувати свою міцність упродовж років. Зростання міцності їх завмирає ближче до 10 років, у той час як у звичайних та алітових цементів зростання міцності завершується в періоді до одного року, а надалі спостерігається навіть її падіння.

Тому двокальцієвий силікат є носієм механічної міцності цементу і виробів на його основі в пізні терміни твердіння (після 28 діб).

Міцність бетонів на основі цементів значною мірою залежить від тепловиділення цементів у процесі гідратації.

Гідратація β - C_2S порівняно з C_3S характеризується малим тепловиділенням (табл. 1.2).

Таблиця 1.2
Теплота гідратації основних клінкерних мінералів

Мінерал	Теплота гідратації, кал/г через			
	3 доби	7 діб	28 діб	3 місяці
$3CaO \cdot SiO_2$	97	110	116	124
$2CaO \cdot SiO_2$	15	25	40	44

У табл. 1.3 і 1.4 наведені дані, як впливає мінералогічний склад цементів на їх тепловиділення.

Таблиця 1.3
Мінералогічний склад цементів

Назва цементу	Вміст мінералів, %			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
«К» білітовий	24	50	6	14
«Г» алітовий	57	19	6	15
«В» високоалітовий	65	10	-	14
«Ф» браунмілеритовий	69	3	-	23

Таблиця 1.4
Тепловиділення цементів

Тип цементу	Тепловиділення цементів, кал/г, визначене					
	методом розчинення			методом термосів		
	3 доби	7 діб	28 діб	1 доба	2 доби	7 діб
«К»	33	47	63	36	45	57
«Г»	47	56	67	39	53	74
«В»	62	71	81	46	64	81
«Ф»	51	64	74	42	57	71

З табл. 1.4 бачимо, як зі збільшенням вмісту в цементному камені двокальцієвого силікату зменшується тепловиділення, тобто білітові цементи є низькотермічними.

Великий вплив двокальцієвий силікат має на корозійну стійкість портландцементу.

Недостатня стійкість алітового портландцементу у воді зумовлена виділенням вапна в процесі твердіння.

Такий погляд присутній і донині в працях різних авторів [7-9].

Затверділий белітовий портландцемент вміщує мало або зовсім не містить вільного вапна у твердій фазі. Цим пояснюється висока корозійна стійкість белітових портландцементів.

Белітові портландцементи мають підвищену морозостійкість. Порівнюючи морозостійкість белітового портландцементу, який містить 63,1% C_2S , сульфатостійкого портландцементу, який містить 25% C_2S , і алітового портландцементу, який містить як активну домішку 8% трепелу, помічаємо найбільшу морозостійкість белітового цементу, який містить 63,1% C_2S .

Навіть в умовах багаторазового заморожування і розмерзання міцність бетону на белітовому цементі не тільки не знижується, а, навпаки, зростає.

Цемент белітового типу має своєрідний резерв у вигляді зерен двокальцієвого силікату, які повільно гідратуються. Повільне твердіння виробів на основі белітового цементу можна прискорити за допомогою обробки їх парою високого тиску. Оптимальним є тиск в 15 – 25 атм.

Белітові портландцементи добре реагують на швидкі режими пропарювання, причому і в подальшому при твердінні у воді продовжують набирати міцність, а до 90 діб випереджають нормально твердіючі.

1.2. Використання белітових портландцементів у різних країнах світу

Технічними умовами США, Великої Британії, Австралії, Куби, Мексики, Португалії тощо передбачено використання белітових цементів у різних сферах людської діяльності і безпосередньо в аграрному будівництві з вмістом C_2S від 35-40 до 65% (табл. 1.5).

Доходимо висновку про необхідність провести дослідження процесу формування мікроструктури білітового цементного каменю з використанням найсучасніших методів аналізу з метою більш широкого використання будівельних розчинів і бетонів, виготовлених на основі білітового портландцементу, в аграрному виробництві.

Таблиця 1.5

Хімічний та мінералогічний склад білітових
портландцементів,
які використовуються в різних країнах світу

Країна	Вимоги до хімічного і мінералогічного складу
Австралія	$C_3S \leq 40\%$, $C_2S \geq 35\%$, $C_3A \leq 8\%$, $C_4AF \leq 20\%$
Венесуела	$C_3S \leq 50\%$, $C_3A \leq 8\%$
Куба	$C_3S \leq 35\%$, $C_2S \geq 40\%$, $C_3A \leq 7\%$
Мексика	$C_3S \leq 30\%$, $C_2S \geq 40\%$, $C_3A \leq 7\%$
Португалія	$C_3S \leq 35\%$, $C_2S \geq 40\%$, $C_3A \leq 7\%$
Японія	$C_3S \leq 50\%$, $C_3A \leq 8\%$



МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ ЦЕМЕНТІВ

Для дослідження фазового складу і структури цементного каменю, а також змін, які відбуваються під дією різних факторів, і передусім часу, використовують:

- фізико-механічні випробування;
- хімічний аналіз;
- термічний аналіз;
- петрографічний аналіз;
- метод електронної мікроскопії;
- рентгенографічний аналіз;
- рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз;
- метод інфрачервоної спектроскопії;
- метод ядерного магнітного резонансу;
- метод радіоактивних ізотопів.

Розглянемо сутність кожного з цих методів.

2.1. Фізико-механічні випробування

До фізико-механічних методів випробувань в'язучих речовин належать методи визначення питомої та об'ємної маси, пластичності, текучості, термінів тужавіння, рівномірності змін об'єму, тонкості помелу, межі міцності на стиск, розтяг і згин, корозійної стійкості, що так важливо у сільськогосподарському будівництві. Ці найважливіші методи фізико-механічних досліджень докладно розроблені та внесені у відповідні стандарти.

2.2. Хімічний аналіз

Для регулювання процесу структуроутворення цементного каменю, крім хімічного складу цементів і продуктів їх гідратації, необхідно знати склад рідкої фази у твердіючому цементному камені.

Досліди деяких учених [7] дали змогу отримати загальну уяву про зміни складу рідкої фази в період гідратації цементу від двох хвилин до 28 діб.

Отримані кінетичні криві складу рідкої фази свідчать про те, що реакція між цементом і водою починається практично миттєво.

Уже через 10 хвилин з моменту замішування в рідкій фазі міститься значна кількість іонів лужних металів, кальцію і сульфатів.

Через одну годину після замішування водою спостерігається зниження концентрації іонів кальцію. Це пояснюється утворенням навколо цементних зерен плівок з дрібних кристалів гідросульфоалюмінату кальцію, які заважають подальшому надходженню іонів кальцію до розчину. Утворені плівки можуть руйнуватися, і тоді концентрація іонів кальцію в рідкій фазі досягатиме високих значень.

Через 28 діб у рідкій фазі твердіючого портландцементу концентрація вапна складає приблизно 0,2 г/л, тобто розчин залишається перенасиченим. Концентрація вапна в рідкій фазі залежить від вмісту в ній лугів, причому, чим більше лугів, тим менше вапна.

Через шість годин спостереження постійно збільшується вміст силікатів у рідкій фазі. Зниження в розчині концентрації силікатів через одну годину з моменту замішування можна пояснити утворенням плівок.

Хімічні методи визначення вмісту вільного вапна в цементному камені не завжди достатньо надійні, тому що вимучується також частково СаО, який входить до складу високоосновних гідросилікатів.

На сьогодні розроблені аналітичні методи досліджень, які дають змогу визначити не лише вміст значної кількості складових дослідного матеріалу, а й мікродози. З їх допомогою можливо вивчити вплив вмісту оксидів барію, стронцію, хрому, титану, фосфору тощо на властивості цементу.

Хімічний аналіз сприяє розшифруванню даних рентгенографічного, петрографічного та інших видів досліджень.

2.3. Термічний аналіз

Термічний аналіз є одним із методів фізико-хімічного аналізу, який використовується в дослідженнях неорганічних та органічних речовин.

Суть цього аналізу полягає у визначенні температур, за яких змінюється фізичний стан речовини та її хімічний склад.

Фізико-хімічні процеси, як правило, супроводжуються виділенням чи поглинанням теплової енергії. Тому за наявності відповідної апаратури ці процеси найлегше контролювати за зміною температури.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) дає змогу констатувати присутність у збірці тієї чи іншої фази, виявити реакції взаємодії, розкладання, перетворення, а також підійти до кількісного визначення складу твердих фаз.

Великий інтерес становить ДТА гідратованих основних клінкерних мінералів цементу.

Криві ДТА гідратованого в нормальних умовах C_2S не мають термічних ефектів. Це пояснюється цеолітним характером води, яка входить до складу утвореного гідросилікату кальцію.

Крива ДТА C_3S , гідратованого в різний час, має ендоефекти при 140, 550, 815 і 870 – 915 °С.

Перший ендоефект при 140 °С відображає втрату води з C_2SH , другий при 550 °С – з гідроксиду кальцію, невеликий ефект при 815 °С відповідає втратам води з гідросилікатів і ефект при 870-915 °С відповідає розкладенню $CaCO_3$.

Крива ДТА кубічного C_3AH_6 має ендотермічний ефект при 340 і 550 °С, які відповідають ступеневій його дегідратації. При 340 °С від C_3AH_6 відщеплюється 4,5 молекули кристалізованої води, а потім при 550 °С – ще 1,5 молекули.

Високосульфатна форма гідросульфоалюмінату характеризується ендотермічними ефектами при 160-170 і 260-270 °С, а низькосульфатна – великим ендотермічним ефектом при 200-300 °С, меншими – при 100-200, 300-320 і 500 °С.

Диференціально-термічний аналіз – один із найбільш поширених методів фазового аналізу цементного каменю.

2.4. Петрографічний аналіз

Петрографічний метод дослідження виконують за допомогою мікроскопа, який має важливе значення для дослідження цементів та інших в'язучих. Цей аналіз є ефективним способом швидкого, зручного і точного визначення складу речовини навіть за незначної її кількості.

Вивчення продуктів гідратації цементів і цементних мінералів петрографічним методом проводиться, як правило, на прозорих шліфах у відбитому світлі.

У прозорих шліфах можна підрахувати кількість непрореагованих зерен, заміряти їх розміри, визначити характер пористості із заміром розмірів пор, встановити взаємодію цементного тіста зі заповнювачами і характер новоутворень.

У взірцях C_3S , замішаних малою кількістю води і які твердіють у нормальних умовах за кімнатної температури, до 28 діб реагує лише 25% усього матеріалу, а 75% зберігається у вигляді округлих зерен. При цьому виділяється велика кількість гідрооксиду кальцію.

Петрографічні дослідження гідратації C_2S з малою кількістю води показують, що вона відбувається повільніше порівняно із C_3S . Автоклавна обробка прискорює реакційну здатність двокальцієвого силікату.

Петрографічний аналіз дає інформацію про процес гідратації портландцементу і його мінералів, але не дозволяє провести фазовий аналіз продуктів гідратації останніх. Це пояснюється високим ступенем дисперсності гідратів. У цьому випадку є сенс використовувати електронний мікроскоп.

2.5. Метод електронної мікроскопії

Багато відкриттів пов'язано з використанням електронного мікроскопа. У сфері досліджень будівельних матеріалів електронний мікроскоп почали використовувати порівняно недавно. Сучасні електронні мікроскопи дають змогу бачити частинки розміром до $15 \cdot 10^{-8}$, а в окремих випадках – до $8 \cdot 10^{-8}$ см.

Електронномікроскопічні дослідження проводять:

- у суспензіях;
- методом реплік.

Силікати здебільшого досліджують у суспензіях і меншою мірою – методом реплік.

Для дослідження в суспензіях як дисперсне середовище використовують дистильовану воду й етиловий спирт. Недоліком цього методу є великий об'єм води, який руйнує структуру матеріалу і не відображає істинного процесу гідратації.

Електронномікроскопічне дослідження цементного каменю методом реплік є більш досконалим, тому що дає змогу досліджувати матеріали в натуральних умовах.

Однією з найцікавіших робіт з електронної мікроскопії цементів є дослідження Л. Шпинової [8; 9].

Репліка являє собою тонку плівку з матеріалу, прозорого для електронів, яка точно відповідає поверхневій топографії взірця. Платиновугільні репліки отримують вакуумним випаровуванням платини і вуглецю на поверхню свіжого сколу цементного каменю.

Відділяють репліку від взірця розчиненням у соляній, а потім у плавиковій кислотах. Необхідно щоразу підбирати концентрацію кислоти, тому що інтенсивне розчинення призводить до руйнування репліки. Інколи для закріплення платиновугільної репліки на неї наносять зверху колоїдну плівку, яка після розчинення взірця в соляній кислоті легко відділяється в гарячій воді. Отриману репліку, часто-густо зі залишками препарату, переносять у плавикову кислоту.

Після розчинення складу препарату плівка піднімається на поверхню, її промивають у воді і викладають на сітку для дослідження в електронному мікроскопі.

У роботі Л. Шпинової [8] показана агрегатно-ритмічна структура цементного каменю.

У більш пізніх роботах Ю. Бута і В. Тимашова [10] підтверджуються висновки Л. Шпинової про агрегатно-ритмічну структуру цементного каменю.

Електронна мікроскопія надає морфологічну картину досліджуваного об'єкта, але склад цього об'єкта можна розшифрувати за допомогою електроннографії і рентгенографії.

2.6. Рентгенографічний аналіз

Поруч з методами термічного і петрографічного аналізів рентгенографічний аналіз справедливо вважають одним з основних методів вивчення фазового складу дрібнокристалічних новоутворень у цементному камені.

Залежно від об'єкта дослідження застосовують такі методи рентгенографічного аналізу:

- для монокристалів – метод Лауе – метод обертання;
- для полікристалів – метод порошку, чи метод Дебая-Шерера.

Оскільки цемент є полікристалом, для його дослідження використовують метод порошку.

Взірець полікристалів готують у вигляді пластинки (шліфа) і встановлюють у центрі камери.

Пучок характеристичних рентгенівських променів проходить через взірець і виходить через отвір у плівці до вловлювача. На кінці вловлювача є екран, який світиться під дією рентгенівських променів.

Промені, які відбиваються від взірця під різними кутами, попадають на рентгенівську плівку, розташовану всередині по колу камери, і після проявлення плівки дають дифракційну картину, яка характерна для певної речовини.

На отриманій рентгенограмі нумерують лінії в напрямі від першого пучка і за допомогою лінійки заміряють віддаль між центрами кожної пари симетричних ліній з точністю до десятих часток міліметра й визначають інтенсивність кожної лінії.

Кожна кристалічна речовина завдяки особливостям своєї будови дає специфічну, тільки їй притаманну рентгенограму.

Зіставляючи список міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності отриманої дебаєграми з даними довідника, можна встановити, які кристалічні фази входять до складу дослідного взірця. Зі збільшенням вмісту фази в суміші інтенсивність її лінії зростає.

Надійне виявлення якої-небудь фази в суміші можливе лише за визначеної її кількості.

Фазовий склад продуктів гідратації C_3S і $\beta-C_2S$ найбільш суттєво впливає на властивості затверділого цементного каменю. Тому більшість робіт із рентгенографічного аналізу присвячена вивченню процесу гідратації силікатів кальцію.

Деякі вчені зазначають, що серед продуктів гідратації C_3S і C_2S спостерігаються сполуки різного складу. Значно менші розходження спостерігають під час рентгенографічних досліджень продуктів гідратації C_3A , алюмоферитів і феритів кальцію. Ще складніше ідентифікувати новоутворення у портландцементному тісті.

Рентгенограми гідратованих портландцементних паст мають деякі загальні характеристики з гідратованими C_3S і C_2S .

Зафіксовані диференціальні максимуми в гідратованій цементній пасті гідроалюмоферитів кальцію, низько- і високосульфатного гідроалюмінату кальцію.

Сьогодні необхідно знати не лише ваговий склад різних фаз у цементному камені, а й розподіл в об'ємі, взаємний зв'язок та орієнтацію.

Розв'язанню цих питань сприяє рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз.

2.7. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз

Для з'ясування окремих питань інколи необхідно визначити склад матеріалу в кожній його точці. Вирішенню цього складного завдання значною мірою може сприяти використання рентгеноспектрального мікрозондового аналізу.

Принцип роботи мікрозондового обладнання полягає в тому, що на дослідну ділянку взірця спрямовується пучок електронів, тобто електронний зонд. Діаметр електронного пучка не перевищує 1,5 мікрона при силі струму від 0,02 до 0,3 мкА.

При дотику пучка електронів зі взірцем виникає рентгенівське випромінювання, довжина хвилі якого типова для різних видів елементів, які знаходяться на поверхні. Інтенсивність випромінювання кожного окремого елемента залежить від вмісту його в препараті.

За допомогою кристал-аналізатора і гоніометра проводять відбір рентгенівських променів визначеної довжини хвилі, які характерні для досліджуваного елемента і які потім спрямовують до детектора для фотографування чи реєстрації за допомогою самописця.

Для отримання кривої розподілу того чи іншого елемента взірець пересувається під зондом зі швидкістю 5 мм на хвилину.

Яскравість точки на мікрофотографії визначає концентрацію досліджуваного елемента. Чим вища яскравість, тим більший вміст елемента. Дуже важливою є гомогенність еталона. Надійним еталоном є спектрально чистий метал.

Досліджуючи неметалеві взірці, необхідно створити умови для відведення електронів з поверхні дослідного матеріалу. Для цього використовують напилення взірця електропровідними елементами – вуглецем чи алюмінієм. Товщина плівки повинна бути в межах 150 -200 Å.

Рентгеномікрозондовий аналіз використовується для вивчення основних елементів (Ca, Si, He, Fe) у клінкері.

Роботи з вивчення цементного каменю рентгеноспектральним мікрозондовим аналізом нам невідомі.

2.8. Метод інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія, порівняно нова ділянка сучасної фізики, розвинулася за останні 10-15 років. Предметом вивчення ІЧ-спектроскопії є коливальні дії атомів, які спричинюються дією інфрачервоних променів.

Спектри поглинання характеризуються залежністю величини поглинання від довжини хвилі. Ця залежність проглядається у вигляді смужок, кожна з яких викликана поглинанням енергії для створення визначених коливань атомів чи атомних груп.

Внаслідок цього кожна хімічна сполука має свій коливальний спектр, який відрізняє її від іншої сполуки.

Для вимірювання використовують електрографи: ІЧС-11, ІЧС-12 і УЧС-14.

Підготовку взірця до зйомки проводять трьома способами:

- матеріал розтирають в агатовій ступці до розмірів частинок близько 2 μ . Отриманий порошок відмочують у спирті. Декілька крапель верхнього шару спиртової суспензії наносять на поверхню пластини з кам'яної солі, на якій після випаровування рідини залишається тонкий шар порошку з малими розмірами частинок;

- тонко помелену речовину перемішують з порошком КВч і пресують у вигляді дисків. Пресування проводять під тиском 10000 кг/см² з одночасним вакуумуванням. Зазначимо, що цей метод є найбільш прискореним. Він забезпечує краще відтворення спектра і тому більш розповсюджений;

- порошковий матеріал змішують з вазеліном і тонким шаром наносять на поверхню пластини для дослідження.

Як правило, отримані дані інтенсивного пропускання інфрачервоних променів показують за допомогою графіків, де на осі абсцис відкладають довжину хвилі в мікронах, а на осі ординат – відсоток пропускання.

Інфрачервоний спектр для будь-якої хімічної сполуки має визначений характер і є такою самою її характеристикою, як температура плавлення, показник заломлення та інші фізичні константи. Тому під час порівняння двох сполук ідентичність їх інфрачервоних спектрів поглинання завжди вказує на ідентичність сполук. Таким чином, за виглядом отриманих спектрів можна визначити хімічну сполуку, тобто провести якісний аналіз.

Методи спектроскопії дають змогу проводити й кількісний хімічний аналіз, тобто визначити кількість речовини, яка входить до тієї чи іншої сполуки. Для кількісного аналізу отримують спектр поглинань різної довжини хвиль при проходженні випромінювання через шар певної речовини.

Якщо для речовини відоме поглинання для всіх довжин хвиль, тоді результативна крива дає змогу визначити справжню кількість поглинаючої речовини.

Дослідження процесу гідратації C_3S і C_2S проведене низкою вчених [11] на взірцях у віці до семи діб. Вони вважають, що C_3S майже повністю гідратується у віці однієї доби, а β - C_2S за той самий час гідратується наполовину і що в процесі взаємодії з водою C_3S і β - C_2S утворюють однакові гідросилікати.

Зовсім інший погляд є в роботах Л. Шпинової [8], яка стверджує, що в процесі гідратації C_3S і β - C_2S утворюються різні гідросилікати. Це видно з того, що характер зміни ІЧ-спектрів цих цементних мінералів з віком гідратації неоднаковий.

Відсутні роботи з дослідження гідратованих портландцементів методом інфрачервоної спектроскопії.

2.9. Метод ядерного магнітного резонансу

Ядерний магнітний резонанс використовують для вивчення стану води в неорганічних матеріалах. Аналізатор ядерного магнітного резонансу являє собою постійний магніт ($B=1720$ гс) з 50-міліметровим зазором

між полюсами діаметром 254 мм. Обмотка на полюсах змінює магнітну індукцію в межах ± 20 гс.

Взірець масою 50 г поміщають у скляну ампулу й ущільнюють. Ампулу закладають до радіочастотної обмотки між полюсами магніту і записують діаграму поглинання енергії при зміні впродовж 4 хвилин магнітної індукції на 10 гс нижче і вище від потрібної для протонного резонансу незв'язаної води.

Використовують метод ядерного магнітного резонансу для вивчення цементів порівняно недавно. Було доведено, що за допомогою резонансного поглинання можна визначити співвідношення зв'язаної води і вільної. Наведені відповідні характеристики фізико-механічних властивостей цементів, які містять різну кількість зв'язаної води.

Досліджувались властивості води цементних паст з $V/C=0,4$, витриманих різний час. Для охолодження взірців використовували рідкий азот. У цементній пасті, яка витримувалась упродовж одного місяця, спостерігався лише невеликий пік вільної води.

Через два місяці стало очевидно, що вільна вода майже зовсім відсутня, тобто вода в пасті складається в основному з адсорбованої і зв'язаної.

Кількість зв'язаної води у цементній пасті, витриманій впродовж 3, 7 діб, 1, 6 місяців, була відповідно 12,4, 15,2, 18,8, 23,2%.

Крім цементних паст, досліджували трикальцієвий силікат і гідроксид кальцію, які містять 40% води. Криві C_3S і CH були подібні кривим, отриманим із цементної пасти, витриманої впродовж доби. Тільки ширина ліній цих паст була трошки меншою порівняно з лініями цементної пасти. Це пояснюється тим фактом, що цементна паста є багатокомпонентною системою і тому віддаль між протонами звужується.

Однак у процесі охолодження спостерігається різке збільшення ширини ліній гідрату C_3S . Це свідчить про те, що вода в гідраті трикальцієвого силікату зв'язується різними способами.

Немає свідчень про дослідження методом ядерного магнітного резонансу двокальцієвого силікату β -C₂S.

2.10. Метод радіоактивних ізотопів

Розвиток ядерної фізики дає змогу розробляти й використовувати у найрізноманітніших дослідженнях новий метод, заснований на використанні радіоактивних ізотопів різних елементів, так званий метод радіоактивних індикаторів, або «мічених» атомів.

Проведено роботи з використанням «мічених» атомів у дослідженні силікатів кальцію. Ці роботи стосуються теоретичних питань хімії в'язучих речовин, а також питання технології. Вивчались процеси ізотопного обміну кальцію між оксидом кальцію і γ - і β -формами двокальцієвого силікату.

Для вивчення цих процесів використовувався радіоактивний ізотоп Ca⁴⁵ у вигляді вуглецевого кальцію.

Кількість залишкового незв'язаного оксиду кальцію, визначеного радіохімічним методом, була завжди меншою, ніж визначеного хімічним методом. Таким чином, різниця між умістом оксиду кальцію, визначеним хімічним і радіохімічним методами, дає нам кількість оксиду кальцію, яка бере участь у процесі ізотопного обміну.

Використаний метод радіоактивних ізотопів дає змогу визначити, що ізотопний обмінний процес з β -C₂S іде більш інтенсивно, ніж з γ -C₂S.

Дослідження процесу дифузії радіоактивного Ca⁴⁵ до ґратки C₃S дало змогу виявити природу дефектів кристалічної ґратки, оцінити енергію взаємодії між атомами, виявити механізм їх рухомості.

Радіоактивний ізотоп Ca⁴⁵ використовується також для дослідження механізму й кінетики гідратації оксиду кальцію.

Стало очевидним, що гідратація оксиду кальцію відбувається дуже швидко і супроводжується утворенням пересичених відносно кальцію розчинів. Це відповідає уяві про механізм процесу гашення вапна. Через 30 хв

після початку гідратації встановлюється рівновага і пересичення зникає.

Інтерпретація результатів, отриманих при проведенні «мічених» атомів до розчину, ускладнюється накладанням процесів ізотопного обміну, гідратації і рекристалізації. Тому краще вводити радіоактивні індикатори прямо до кристалічної ґратки твердої фази з тим, щоб при появі і зміні активності розчину в процесі гідратації судити про його кінетику і механізм.

Таким чином, введення радіоактивних індикаторів до кристалічної ґратки дослідних матеріалів може значною мірою допомогти у вивченні такого складного процесу, як гідратація мінералів цементного клінкеру.



3.1. Характеристика матеріалів

3.1.1. Характеристика клінкерних матеріалів

Синтез клінкерних матеріалів. Двокальцієвий і трикальцієвий силікати синтезували. Для їх синтезу використовували:

- хімічно чистий вуглецевий кальцій;
- хімічно чистий гель кремнієвої кислоти.

Вуглекислий кальцій і гель кремнієвої кислоти у співвідношеннях, необхідних для отримання C_3S і C_2S , ретельно змішували у фарфоровому млині і зволожували до отримання вологості 8-10% води від маси матеріалу.

Зі зволоженої шихти формували циліндри діаметром 5 см, які перед опаленням висушували в сушильній шафі.

Опалення спочатку проводилось в газовому горні за температури $1400^\circ C$, а потім у криптоловій печі – за температури $1550^\circ C$.

Трикальцієвий силікат опалювався двічі в газовому горні і двічі в криптоловій печі. Охолодження щоразу було різким – повітряним.

Двокальцієвий силікат опалювався двічі в газовому горні і двічі в криптоловій печі. Охолодження щоразу було різким – повітряним, а після останнього опалення – водяне.

Після кожного опалення поверхню циліндрів очищували від можливого забруднення: матеріал подрібнювався і знову формувався в циліндри.

Після третього опалення до шихти двокальцієвого силікату для стабілізації його в β -модифікації додавали 0,5% від маси продукту борний ангідрид (B_2O_3). Готові мінерали подрібнювались у фарфоровому млині до повного проходження через сито 6400 отв./ cm^2 .

Готовність синтезованого мінералу контролювали визначенням вільного оксиду кальцію – методом Уайта й етилогліцератним методом.

Визначенням питомої маси, петрографічним методом, хімічним аналізом перевіряли склад готового продукту. Готові мінерали поміщали до скляних колб, закривали корком і парафінували.

Хімічний аналіз. Результати хімічного аналізу клінкерних мінералів C_3S і C_2S наведені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1
Хімічний аналіз клінкерних мінералів

Назва мінералу	в.п.п*, %	CaO, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Σ, %
Трикальцієвий силікат	0,20	72,90	26,52	0,54	0,28	100,44
Двокальцієвий силікат	0,02	64,05	35,20	0,58	0,18	100,03

* в.п.п. – втрати при проколюванні.

Питома маса:

трикальцієвий силікат – 3,23 г/см³;

двокальцієвий силікат – 3,21 г/см³.

Петрографічні дослідження. Трикальцієвий силікат має ізотропні зерна із заломленням світла $n - 1,714$. Вільне вапно не знайдене.

Двокальцієвий силікат має неправильну, іноді таблетчасту форму зерен. Вільне вапно відсутнє.

3.1.2. Характеристика цементів

Хімічний аналіз. Для досліджень використовували чотири види цементів:

- алітовий;
- нормальний;
- два види білітових.

З метою виявлення впливу алюмоферитної фази на гідратацію силікатної складової всі види цементів готувалися з однаковим вмістом C_3A і C_4AF . У

лабораторних умовах перевіряли хімічний склад портландцементів. Результати випробувань зведені у табл. 3.2, 3.3.

Таблиця 3.2

Хімічний склад цементів

Назва портландцементу	Хімічний склад, %								
	В.П.П.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Нерозчинений залишок	Сума, W
№ 1	0,8	21,17	5,56	3,0	64,70	0,87	2,35	1,08	97,68
№ 2	1,35	21,80	6,10	3,61	61,30	2,62	2,35	-	99,13
№ 3	0,35	23,30	5,70	3,53	59,74	2,65	2,35	-	97,62
№ 4	0,50	24,50	5,80	3,00	58,20	1,38	2,35	-	95,73

Таблиця 3.3

Розрахунковий мінералогічний склад цементів

Назва портландцементу	Відсотковий уміст мінералів					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	Сума
Алітовий № 1	60,82	14,73	9,65	9,12	4,0	98,32
Нормальний № 2	40,06	32,58	10,97	10,08	4,0	97,69
Белітовий № 3	24,59	48,25	9,12	10,73	4,0	96,51
Белітовий № 4	9,2	63,18	9,28	9,12	4,0	94,87

Стандартні фізико-механічні випробування. Усі цементи пройшли стандартні випробування. Визначали нормальну густину цементного тіста, строки тужавіння, питому поверхню, об'ємну й питому масу, межу міцності портландцементів у пластичних взірцях. Результати випробувань подано в табл. 3.4.

Як бачимо (див. табл. 3.4), зі збільшенням вмісту β-C₂S у цементі зростання міцності різко гальмується. Причому це гальмування великою мірою проявляється у перші строки твердіння і навіть у віці 28 діб.

У добовому віці міцність цементу №2 у 2,4 раза нижча від міцності цементу №1, цементу №3 – у 5, а цементу №4 – у 5,5 раза.

У 28-добовому віці міцність цементу №2 менша від міцності цементу №1 тільки в 1,4 раза, цементу №2 – в 1,7 і цементу №4 – у 3,4 раза.

Таблиця 3.4

Стандартні фізико-механічні випробування цементів

Назва цементу	Нормальна густина цементу, %	Строки тужавіння		Питома поверхня, см ² /г	Питома маса, г/см ³	Об'ємна маса, кг/л
		початок	кінець			
Алітовий №1	27,5	2 год. 30 хв	4 год. 10 хв	2950	3,02	1,4
Нормальний №2	26,3	2 год. 30 хв	4 год. 35 хв	3100	3,25	1,21
Белітовий №3	26,3	2 год. 50 хв	5 год. 10 хв	3500	-	-
Белітовий №4	24,3	3 год. 10 хв	7 год. 25 хв	3600	-	-
Назва цементу	Межа міцності пластичних взірців, кг/см ²					
	стиск			згин		
	3 доби	7 діб	28 діб	3 доби	7 діб	28 діб
Алітовий №1	156	320	356	32	45	45
Нормальний №2	65	205	250	8	22	30
Белітовий №3	31	106	200	5	10	25
Белітовий №4	28	81	104	5	10	18

3.2. Фізико-механічні випробування

3.2.1. Вплив віку твердіння на межу міцності на стиск каменю C₂S і C₃S

Для клінкерних мінералів визначається межа міцності на взірцях – кубах розміром 1,41x1,41x1,41 см. Куби формували з тіста нормальної густини. Для трикальцієвого силікату кількість води – 42%, а для β-двокальцієвого – 29%. Кубики після формування зберігали у вологому середовищі за кімнатної температури (в ексікаторі над водою). Випробування проводили через 1, 7, 28 діб, 3 і 6 місяців, 1, 3, 5 і 10 років. На кожний термін випробовували по шість кубів. Найбільші та найменші

значення відкидали, і результат приймали як середнє з чотирьох значень. Зі залишками з випробуваних кубиків проводили подальші дослідження. Результати випробувань наведені у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Межа міцності на стиск клінкерних мінералів,
які твердіють у вологих умовах
(кубики 1,41x1,41x1,41 см із тіста)

Назва клінкерного мінералу	Межа міцності на стиск через					
	1 добу	7 діб	28 діб	3 міс.	6 міс.	1 рік
кг/см ²						
Трикальцієвий силікат	140	368	461	730	794	860
β-двокальцієвий силікат		35	140	570	800	940
у відсотках до міцності однорічних взірців						
Трикальцієвий силікат	16,3	43,0	54,0	84,8	92,4	100
β-двокальцієвий силікат	-	3,7	14,9	68,2	85,3	100

З даних табл. 3.5 видно, що трикальцієвий силікат найінтенсивніше нарощує міцність у перші терміни тужавіння, а далі зростання його міцності стабілізується. Так, у добовому віці міцність трикальцієвого силікату складає 140 кг/см², а до семи діб міцність збільшується у 2,5 рази. У пізніші строки не спостерігається такого різкого нарощування міцності. Міцність збільшується повільно і до одного року сягає 860 кг/см².

β-двокальцієвий силікат відомий як повільнотвердіючий мінерал. З табл. 3.5 видно, що кубики з β-двокальцієвого силікату до семидобового віку сягають 3,7% річної міцності, тобто всього лише 35 кг/см². До 28-добового віку міцність зростає в чотири рази. Однак вона все ж залишається в три рази меншою порівняно з міцністю трикальцієвого силікату. До трьох місяців міцність взірців β-двокальцієвого силікату досягає міцності взірців трикальцієвого силікату. А в річному віці міцність взірців з β-C₂S дорівнює 940 кг/см², а із C₃S – лише 260 кг/см². До десяти років зафіксовано значний спад міцності взірців C₃S, у той час як взірці C₂S продовжують набирати міцність (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Межа міцності на стиск β - C_2S і C_3S , твердіючих більше року (куби 1,41x1,41x1,41 см, вологе зберігання)

Назва клінкерного мінералу	Межа міцності на стиск, кг/см ²		
	3 роки	5 років	10 років
C_3S	856	800	660
β - C_2S	920	930	950

3.2.2. Вплив віку твердіння на міцність цементного каменю

Для дослідження механічної міцності портландцементів виготовляли куби 20x20x20 мм з цементного тіста 1:0 і балочки 4x4x16 см з цементного розчину 1:3. Умови зберігання і випробування міцності на стиск портландцементів на взірцях-кубах розміром 20x20x20 мм відображено в табл. 3.7.

На основі даних, які наведені у таблиці, доходимо висновку, що первинне зростання міцності повністю залежить від вмісту C_3S у цементі.

Таблиця 3.7

Межа міцності на стиск цементів, твердіючих у вологих умовах (кубики 2x2x2 см з тіста)

Назва цементу	Межа міцності на стиск через						
	1 добу	3 доби	7 діб	28 діб	3 міс.	6 міс.	1 рік
кг/см ²							
Алітовий № 1	350	600	850	910	975	940	970
Нормальний № 2	200	400	650	850	900	950	980
Белітовий № 3	150	300	436	760	813	820	934
Белітовий № 4	104	106	108	332	712	800	910
у відсотках до міцності на стиск алітового портландцементу №1							
Алітовий № 1	100	100	100	100	100	100	100
Нормальний № 2	57,1	67,0	76,4	93,4	92,3	101,0	101,0
Белітовий № 3	43,0	50,0	51,2	83,4	85,4	87,3	96,5
Белітовий №4	30,0	17,5	12,7	36,5	73,0	85,0	93,8

Чим більший відсоток трикальцієвого силікату в цементному клінкері, тим вища міцність показників на початковій стадії твердіння.

Так, міцність портландцементу №1, який вміщує 60,82% C_3S , у перші строки складає 350 кг/см², у той час як міцність білітового портландцементу №4, який містить 9,2% C_3S , – усього лише 104 кг/см².

До семи діб спостерігається інтенсивне зростання міцності портландцементу №1. Міцність взірців цього портландцементу підвищується у 2,4 раза порівняно з однодобовими взірцями.

Міцність портландцементу №2 до семидобового віку збільшується у 3,2 раза, портландцементу №3 – у 3 рази, а портландцементу №4 – практично не змінюється.

Незважаючи на абсолютне збільшення міцності цементів, відносна міцність їх все ж таки відстає.

Так, міцність портландцементу №2 у семидобовому віці складає 76,4% від міцності портландцементу №1, №3 – 51,2%, а цементу №4 – всього лише 12,7%.

До 28-добового віку зростання міцності портландцементу №1 незначною мірою, але сповільнюється.

Взірці портландцементу №1 збільшують свою міцність в 1,07 раза порівняно з взірцями 7-добового віку.

Міцність 28-добових взірців портландцементів №2, №3 і №4 за абсолютною величиною залишається меншою від міцності портландцементу №1. Однак, порівняно із взірцями 7-добового віку, міцність збільшилася в 1,3 раза у взірців портландцементу №2, в 1,7 раза – портландцементу №3 і в 3 рази – портландцементу №4.

До трьох місяців очевидна інтенсивність збільшення міцності портландцементів №2, №3 і №4.

Якщо міцність портландцементу №1 збільшилася у 2,7 раза порівняно з однодобовими взірцями, то міцність портландцементу №2 зросла в 4,5 раза, цементу №3 – у 5,4 раза, портландцементу №4 – у 6,85 раза.

Але тільки до шести місяців взірці портландцементів №2, №3 і №4 починають наздоганяти за міцністю взірці портландцементу №1.

До року міцність усіх дослідних видів цементів вирівнюється і стає приблизно однаковою.

Балочки розміром 4x4x16 см зберігали і випробовували відповідно до технічних умов.

Упродовж перших діб після формування балочки зберігали у формах у ванні з гідравлічним затвором. Після звільнення від форм балочки занурювали до ванни, наповненої водою.

Укладали балочки на деякій відстані одна від одної в горизонтальному положенні і зберігали до випробувань на згин і на стиск.

Випробування проводили через 1, 3, 7, 28 діб, 3, 6 місяців і один рік. Для кожного випробування готували три взірці. Межу міцності на згин визначали як середнє арифметичне від випробувань трьох взірців.

У результаті визначення межі міцності при згині отримали шість половинок балочок. Внаслідок випробування всіх половинок на пресі отримували міцність на стиск.

Середнє значення межі міцності на стиск дослідного портландцементу розраховували як середнє арифметичне чотирьох найбільших значень із шести випробуваних взірців.

Випробування цементів на механічну міцність на стандартних пластичних взірцях підтверджує висновки, зроблені в результаті механічних випробувань взірців-кубів 2x2x2 см.

З табл. 3.8 видно, що міцність на стиск балочок портландцементу №1 в однодобовому віці становить 68 кг/см², а в тридобовому віці збільшується у 2,6 рази й складає 176 кг/см².

Коли міцність на стиск балочок портландцементу №2 сягає 65 кг/см², то портландцементу №3 – 31 кг/см². До семидобового віку міцність на стиск усіх видів портландцементів значно зростає. Однак міцність портландцементів №2, №3 і №4 за абсолютною величиною відстає від міцності портландцементу №1.

Якщо міцність на стиск балочок портландцементу №1 прийняти за 100%, то міцність на стиск балочок портландцементу №2 складає 64% від міцності

портландцементу №1, міцність цементу №3 – 33,1%, а цементу №4 – 25%.

Таблиця 3.8

Межа міцності на стиск та згин цементів у пластичних
взірцях (балочки 4x4x16 см)

Назва цементу	Межа міцності пластичних взірців						
	1 доба	3 доби	7 діб	28 діб	3 місяці	6 місяців	12 місяців
на стиск, кг/см ²							
Алітовий №1	68	176	320	356	381	398	461
Нормальний №2	-	65	205	250	350	420	450
Белітовий №3	-	31	106	200	280	371	521
Белітовий №4	-	28	81	104	220	346	433
на згин, кг/см ²							
Алітовий №1	15	42	45	45	51	56	68
Нормальний №2	-	8	22	30	45	50	64
Белітовий №3	-	5	10	25	32	41	56
Белітовий №4	-	5	10	18	35	35	48
у відсотках до міцності на стиск та згин алітового портландцементу №1							
на стиск, кг/см ²							
Алітовий №1	100	100	100	100	100	100	100
Нормальний №2	-	37,0	64,0	70,2	91,8	105,0	97,5
Белітовий №3	-	17,6	33,1	56,1	73,4	93,0	113,0
Белітовий №4	-	16,0	25,0	29,2	57,7	87,0	94,0
на згин, кг/см ²							
Алітовий №1	100	100	100	100	100	100	100
Нормальний №2	-	19,0	50,0	66,6	90,0	90,0	91,0
Белітовий №3	-	11,9	22,2	55,5	62,7	73,2	82,3
Белітовий №4	-	11,9	22,2	40,0	68,6	62,5	70,6

Порівнюючи міцність на стиск балочок усіх видів портландцементів тримісячного віку, доходимо висновку, що міцність на стиск балочок портландцементу №1 збільшилася не набагато порівняно з 28-добовими взірцями – всього лише на 46 кг/см², водночас міцність на стиск балочок портландцементу №2 збільшилася на 100 кг/см², портландцементу №3 – на 80 кг/см², портландцементу №4 – на 116 кг/см².

До шести місяців міцність на стиск балочок портландцементів №2, №3 і №4 інтенсивно збільшується і за своєю абсолютною величиною наближається до міцності портландцементу №1.

До одного року портландцемент №1 досягає міцності на стиск 461 кг/см^2 , взірці портландцементу №2 – 450 кг/см^2 , портландцементу №3 – 521 кг/см^2 , а портландцементу №4 – 433 кг/см^2 , тобто міцність балочок усіх видів цементів у річному віці вирівнюється.

Міцність балочок цементів №2, №3 і №4 на згин не дуже зростає аж до 28-добового віку, водночас міцність балочок на згин портландцементу №1 збільшується у три рази порівняно з однодобовими взірцями.

У 28-добовому віці міцність на згин портландцементу №2 збільшилась у чотири рази порівняно з міцністю тридобових взірців, портландцементу №3 – у 5 разів, портландцементу №4 – у 3,6 рази.

До того часу зростання міцності на згин взірців портландцементу №1 призупиняється і фіксується на значенні 45 кг/см^2 .

До трьох місяців міцність на згин портландцементу №1 збільшується лише на 13,3% порівняно з 28-добовими взірцями, міцність на згин портландцементу №2 – на 50%, портландцементу №3 – на 30%, портландцементу №4 – майже на 100%. Однак абсолютна величина міцності на згин взірців цементів №2, №3 і №4 залишається нижчою порівняно з міцністю взірців цементу №1.

До шести місяців спостерігаємо деяке вирівнювання показників міцності на згин усіх видів портландцементів. До цього віку міцність на згин взірців портландцементу №2 складає 90% від міцності на згин взірців портландцементу №1, портландцементу №3 – 73,2%, а портландцементу №4 – 62,5%.

До року спостерігаємо ще більше вирівнювання міцностей за рахунок більш інтенсивного збільшення міцностей на згин взірців портландцементів №2, №3 і №4.

Проведені дослідження підтвердили, що:

- $\beta\text{-C}_2\text{S}$ є повільнотвердіючим клінкерним мінералом;
- C_3S є швидкотвердіючим клінкерним мінералом;
- міцність цементів у перші терміни твердіння визначається вмістом у них C_3S ;

- вплив мінералогічного складу портландцементу на його міцність різко зменшується до шестимісячного терміну твердіння.

3.3. Термічний аналіз

3.3.1. Термічний аналіз β - C_2S і C_3S , гідратованих до одного року

Диференціальні криві нагріву і криві втрат у вазі трикальцієвого силікату, гідратованого від однієї доби до одного року, подано на рис. 3.1.

Диференціальна крива нагріву C_3S , гідратованого один день, має два чітко відображені ендотермічні ефекти при 120 і 530 °С і два ледь помітні – при 730 і 870-900 °С.

З віком твердіння C_3S ефекти збільшуються в розмірах.

Ендоефекти при 870-900 °С можна пов'язати з розкладом $CaCO_3$, який утворюється в процесі зберігання й підготовки проби до аналізу.

Ендоефект в інтервалі температур 80-300 °С до 28 діб розтягується до 320 °С, через три місяці – до 380 °С, а через один рік – до 400 °С.

До більших температур зміщується також мінімум цього ефекту: від 120 °С – у добовому віці, до 170 °С – до річного віку твердіння.

Водночас має місце поступове збільшення ендоефекту гідрооксиду кальцію при 520 °С.

Збільшення продовження першого ефекту з одночасним відносно невеликим збільшенням втрат маси свідчить про зміцнення зв'язку води в гідросилікатах, тобто про постійні зміни складу утворених гідросилікатів з віком твердіння цементного каменю.

Диференціальні криві нагріву β - C_2S , гідратованого від однієї доби до одного року (рис. 3.2), являють собою злегка хвилясті лінії, на яких з віком гідратації чітко проявляється ендотермічний ефект в інтервалі температур 80-250-300 °С. Цьому ефектові відповідає

основна втрата маси, яка відповідає втраті основної частини води.

Залишкова вода виділяється поступово: для C_2S , гідратованого до трьох місяців, при температурах до $700\text{ }^\circ\text{C}$, а після трьох місяців – до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Подібним чином поводять себе гідросилікати, які містять цеолітну воду [12; 13].

Після шести місяців твердіння на диференціальній кривій нагріву з'являються невеликі ендотермічні ефекти $420\text{-}430$, $500\text{-}520$, $600\text{-}630$, $780\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$.

Невеликий ендоефект при $500\text{-}520\text{ }^\circ\text{C}$ пов'язують з утворенням у камені $\beta\text{-}C_2S$ незначних кількостей гідроксиду кальцію.

Інші ефекти свідчать або про утворення деяких кількостей різних модифікацій C_2SH (α , β і γ) або про наявність кристалізації β -двокальцієвого гідросилікату, з якого виділення води проходить з великими витратами енергії [8].

3.3.2. Термічний аналіз портландцементів, гідратованих до однієї доби

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) для дослідження взаємодії гіпсу з цементом на ранній стадії гідратації використовувався доволі широко [14; 15].

Доведено, що за гідратації цементу в присутності гіпсу первинно утворюється високосульфатна форма гідросульфоалюмінату кальцію, яка з віком переходить у низькосульфатну. Ці дослідження, як правило, проводились на алітових цементах. Цікавим є вивчення цих процесів на белітових цементах. Тому в даній роботі проведені термографічні дослідження гідратації чотирьох цементів, які мають у своєму складі однакову кількість гіпсу й відрізняються один від одного вмістом C_3S і C_2S (див. табл. 3.3).

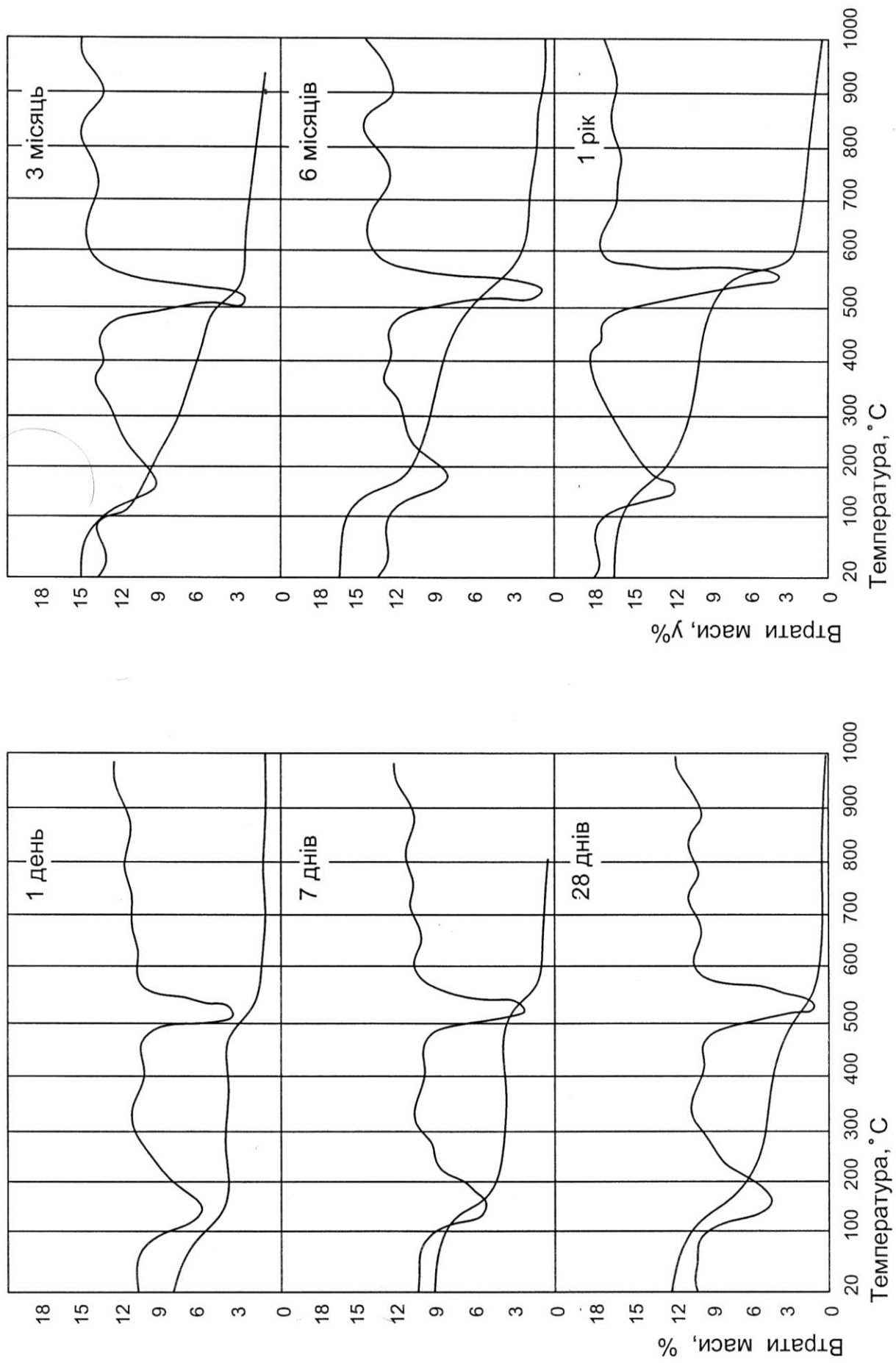


Рис. 3.1. Диференціальні криві та криві дегідратації C_3S , гідратованого у вологому середовищі.

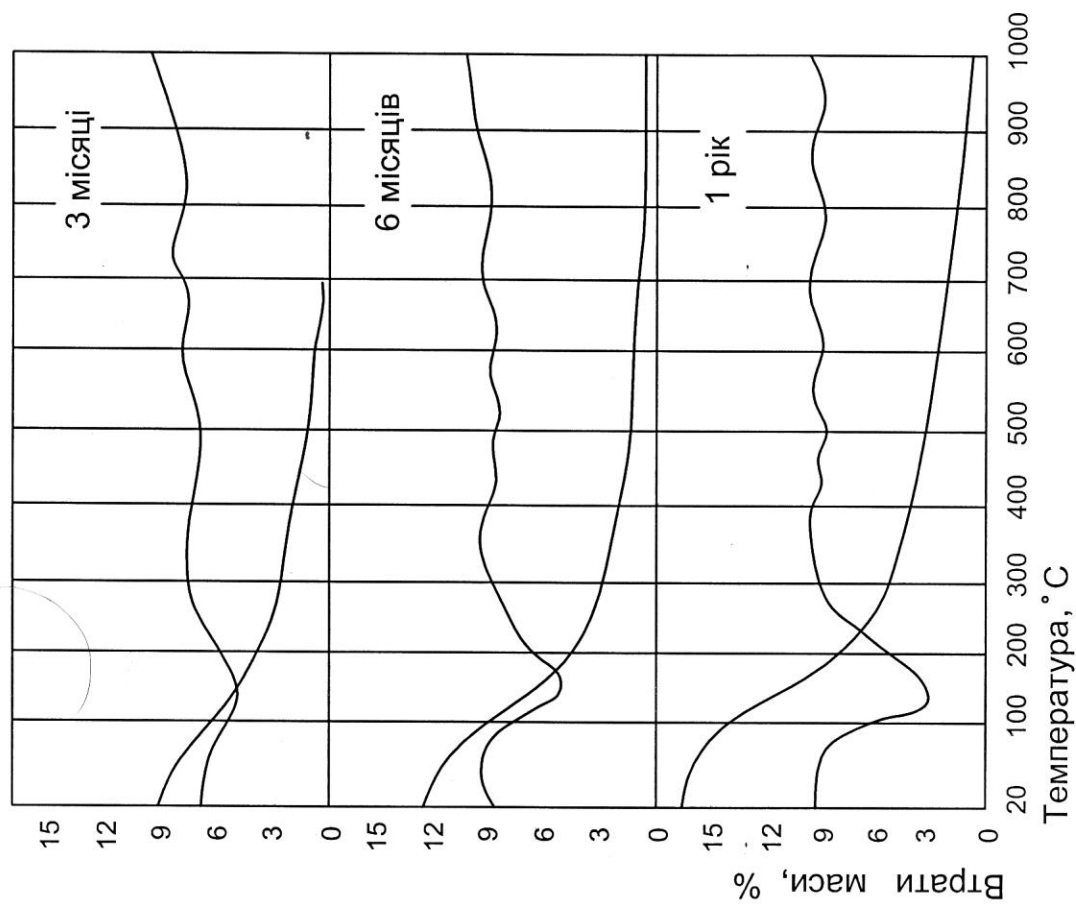
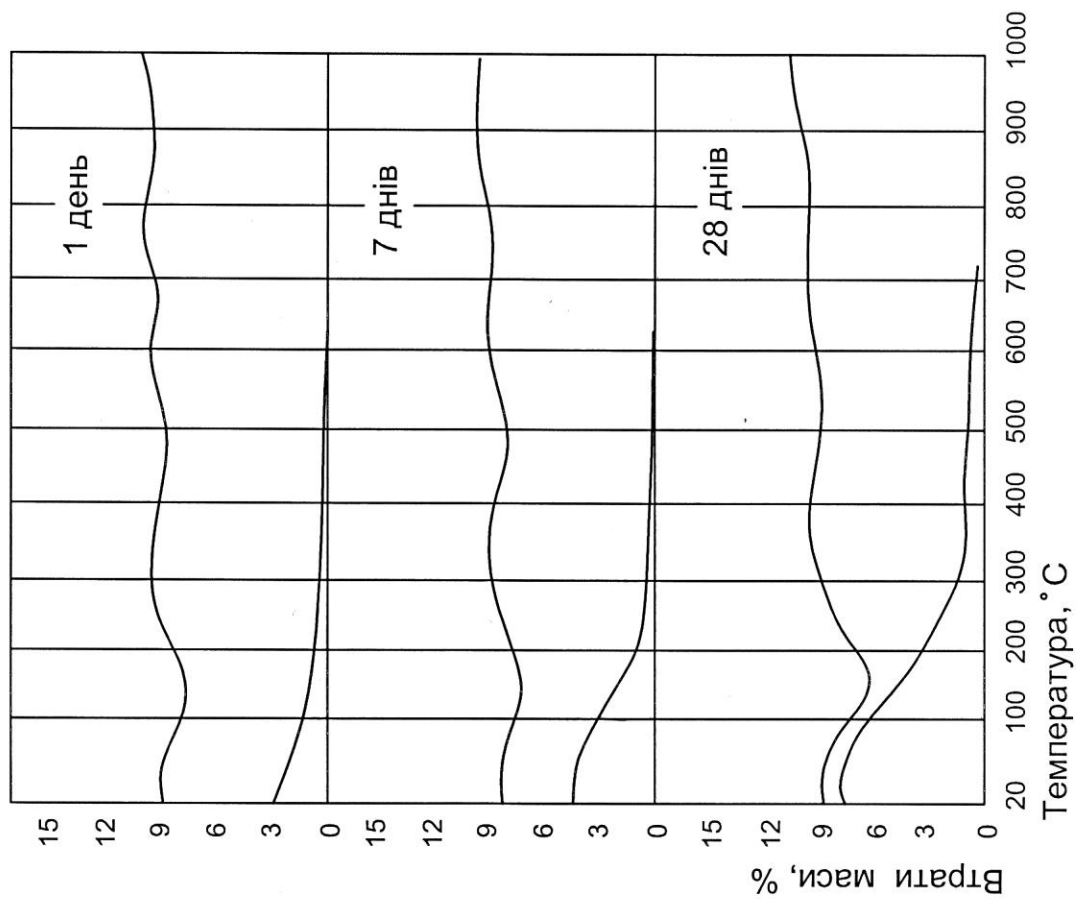


Рис. 3.2. Диференціальні криві нагріву та криві дегідратації C_2S , гідратованого у вологому середовищі.

Результати ДТА подано на рис. 3.3. Вони свідчать, що названі цементи, гідратовані до 24 годин, мають різний характер, хоча у всіх цементах первинним продуктом гідратації є високосульфатний гідросульфоалюмінат кальцію.

Він утворюється доти, доки у цементі є гіпс. Утворення інших алюмінатних гідратів відбувається після того, як весь гіпс вступить у реакцію. За відсутності гіпсу високосульфатний гідросульфоалюмінат кальцію перекристалізується в низькосульфатний.

Різний характер диференціальних кривих нагріву чотирьох цементів, гідратованих до однієї доби, пояснюється накладанням ендоефектів продуктів гідратації C_3S (див. рис. 3.1) і $\beta-C_2S$ (див. рис. 3.2) на ендоефекти гідросульфоалюмінатів і гідроалюмоферитів кальцію (див. рис. 3.3), а також можливою взаємодією їх між собою.

Зі зменшенням кількості C_3S у цементі ефекти новоутворень алюмінатної фази на диференціальних кривих нагріву проявляються чіткіше.

Термічний аналіз фіксує утворення гідросилікатів кальцію в алітовому цементі через 30 хвилин, у белітовому цементі №3 – через шість годин, а у белітовому цементі №4 – через 24 години.

3.3.3. Термічний аналіз портландцементів, гідратованих від однієї доби до одного року

Диференціальні криві нагріву цементів, гідратованих від однієї доби до одного року, зображені на рис. 3.4 і 3.5.

Диференціальна крива нагріву портландцементу №1 має два великі ендотермічні ефекти при 140 і 520 °С і два невеличкі – при 320 і 780 °С. Ендоефект при 140 °С свідчить про наявність у цементному камені гідросилікатів кальцію, низькосульфатного гідросульфоалюмінату або твердого розчину цієї сполуки з чотирикальцієвим гідроалюмінатом.

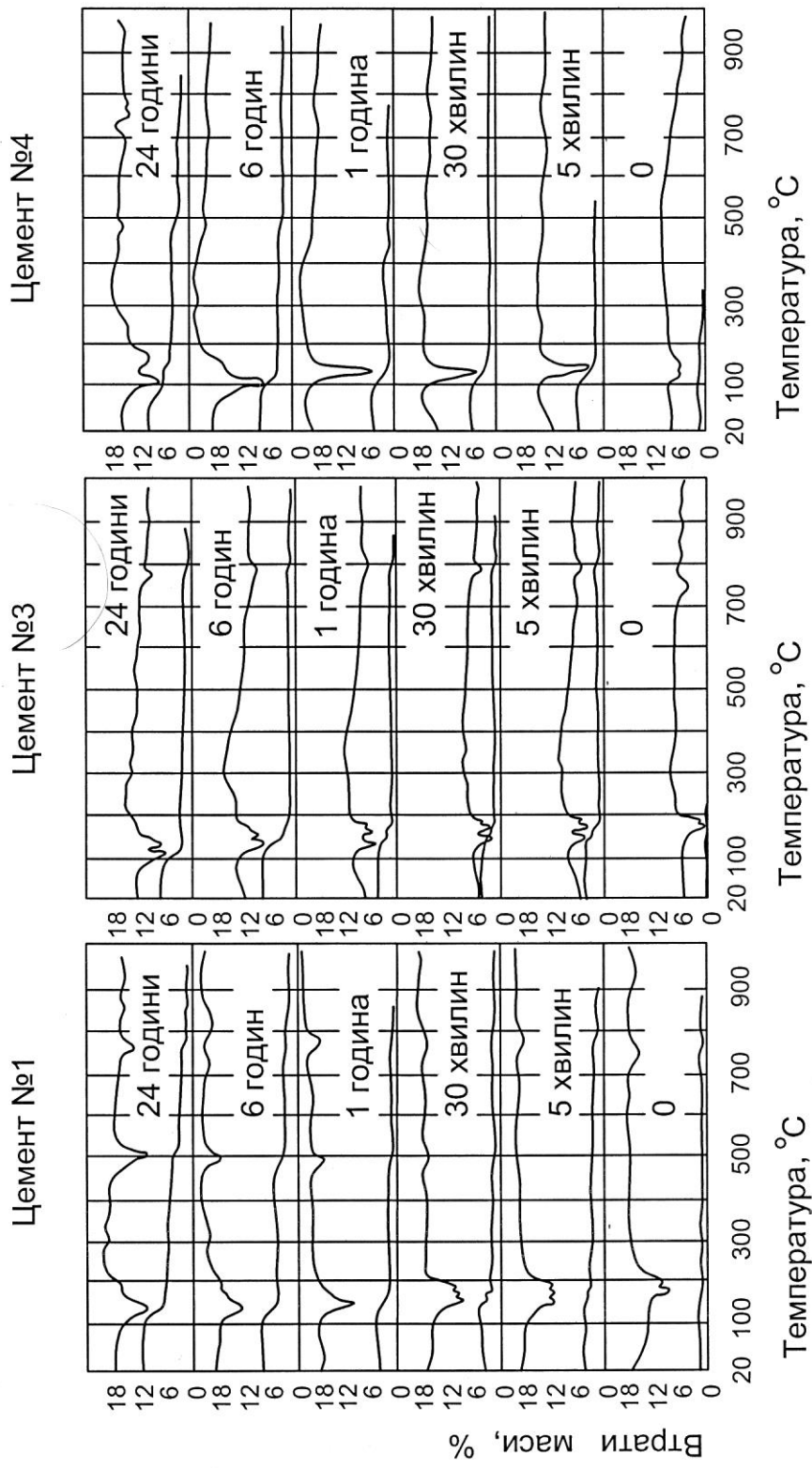


Рис. 3.3. Диференціальні криві нагріву та криві втрат маси цементів.

Ефекти при 320 і 520 °С пов'язують із двоступеневим розкладанням незначної кількості кубічного гідроалюмінату кальцію, при 520 °С – з дегідратацією гідроксиду кальцію, а ефект при 780 °С – з розкладенням вуглекислого кальцію.

Диференціальні криві нагріву цементу №1, гідратованого 3, 6 місяців та 1 рік, мають теж три основні ефекти при 120-140, 520 і 780 °С. Розміри останніх з віком твердіння цементу дещо збільшуються.

Ефекти гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів кальцію на диференціальних кривих нагріву цементу №1, гідратованого понад 28 діб, відсутні.

На диференціальній кривій нагріву цементу №2 (див. рис. 3.4), гідратованого одну добу, має місце великий розмитий ендоефект 70-350 °С. Він складається з чотирьох невеликих ендоефектів.

Ендоефекти при 140 і 205 °С свідчать про одночасну наявність у цементному камені високо- і низькосульфатних гідросульфоалюмінатів, а ендоефекти при 300 °С за наявності ефектів при 500 °С – про присутність кубічного гідроалюмінату кальцію.

На ендоефекти гідроалюмінатів накладаються ендоефекти гідросилікатів, які мають мінімум при 120 °С.

На кривій ДТА є також ендоефект гідроксиду кальцію при 530 °С і карбонату кальцію – при 870 °С.

Характер диференціальної кривої нагріву цементу №2, гідратованого 28 діб, різко змінюється. В інтервалі температур до 400 °С переважає ендоефект гідросилікату кальцію. Ендоефект еtringіту ледь помітний. Інших ефектів гідроалюмінату кальцію не видно.

У тримісячному віці ефект еtringіту відсутній. За температури 450 °С з'явився невеликий ендоефект α - C_2SH , який з віком твердіння цементу зменшується в розмірах. ДТА цементу №2, гідратованого 6 місяців та один рік, аналогічний попередній кривій нагріву і має дещо більші розміри ефектів.

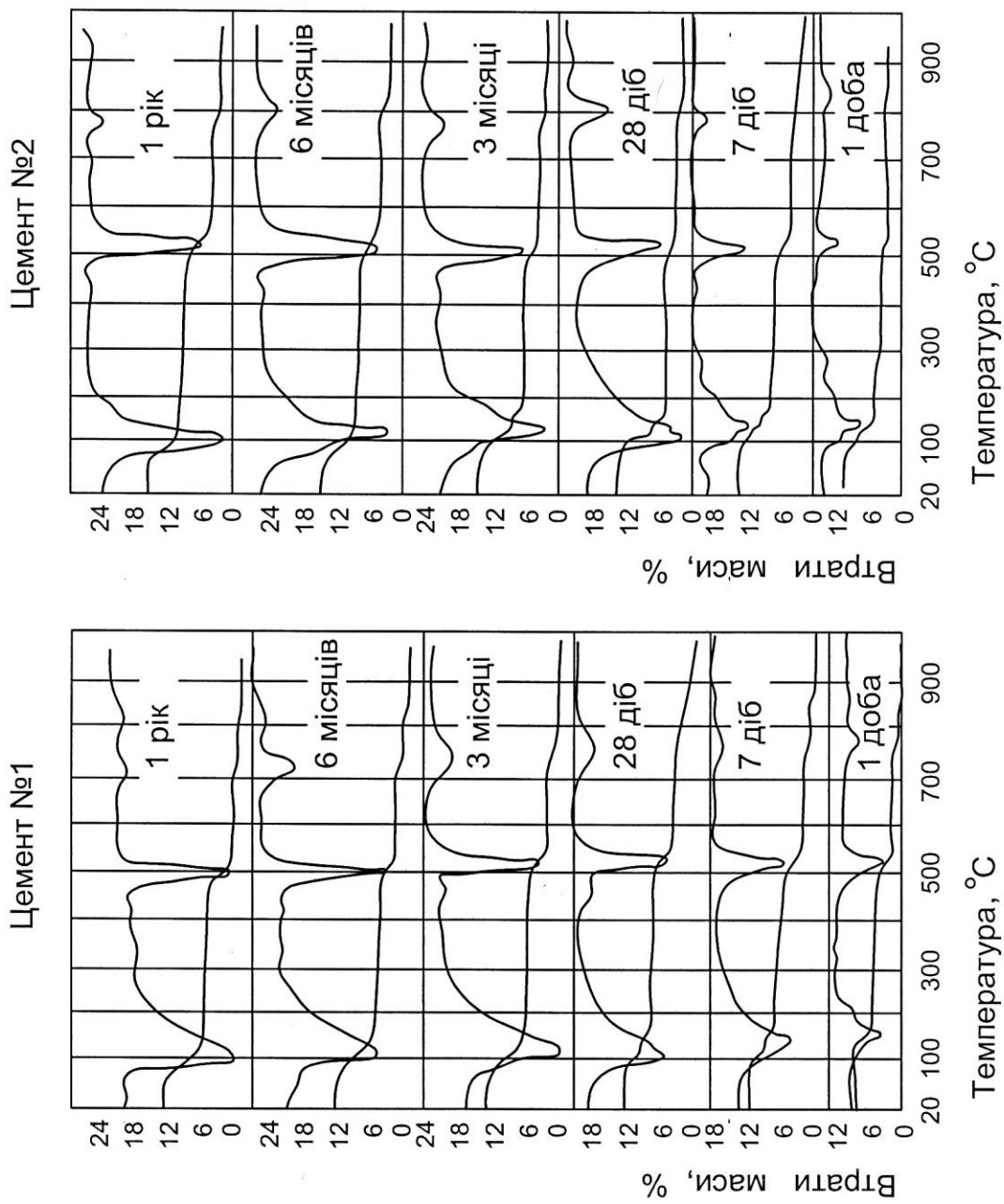


Рис. 3.4. Диференціальні криві нагріву та криві втрат маси цементів.

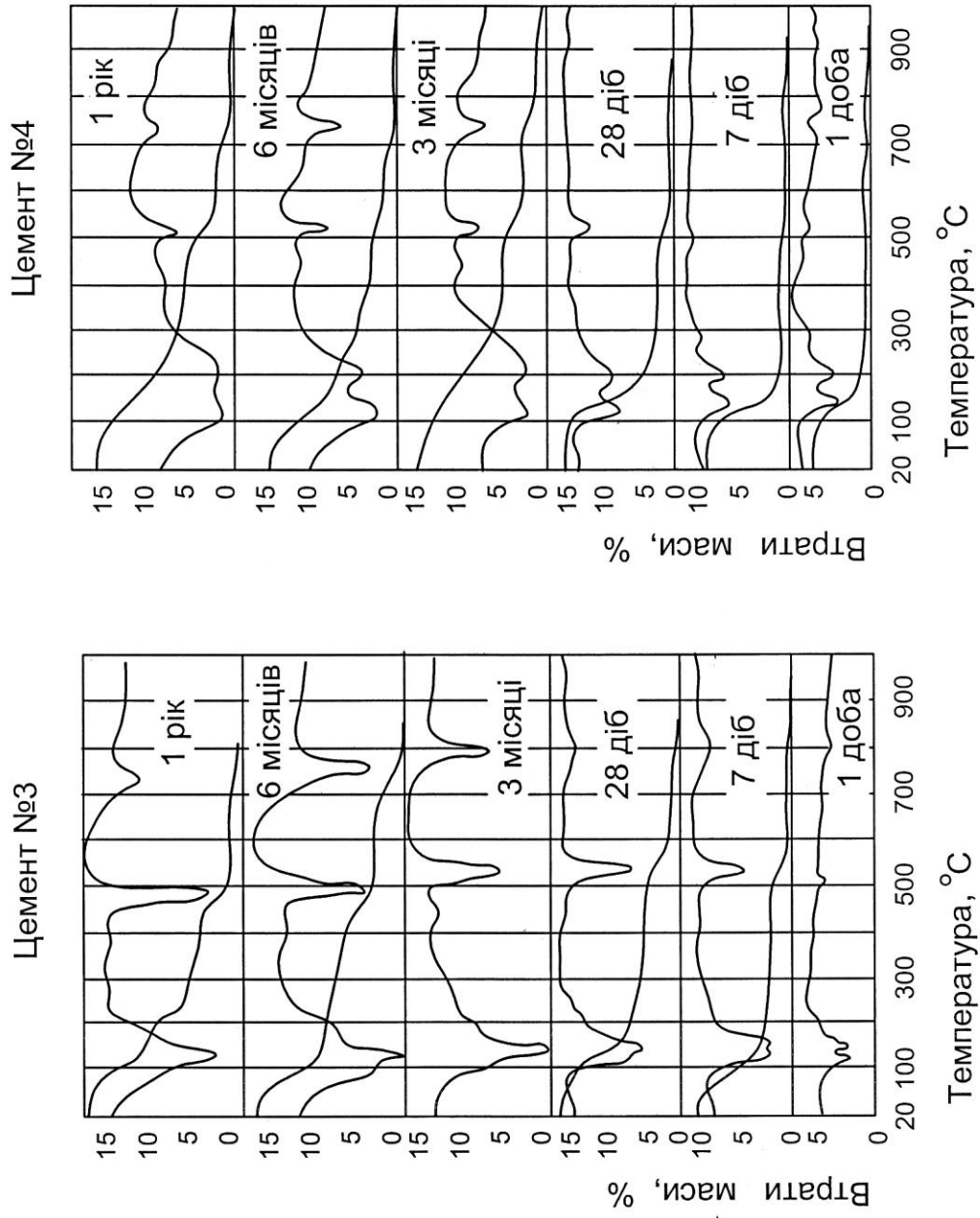


Рис. 3.5. Диференціальні криві нагріву та криві втрат маси цементів.

Диференціальна крива нагріву цементу №3 (див. рис. 3.5), гідратованого одну добу, має п'ять ендотермічних ефектів.

Перший ендоефект при 120 °С стосується розкладання гексагонального гідроалюмінату кальцію і втрат води гідросилікатами кальцію. Другий ефект при 140 °С – еtringіту. Третій – при 205 °С – низькосульфатного гідросульфоалюмінату кальцію. Ефекти при 320 °С – C_3AH_6 ; ендоефект при 510 °С – СН, а ефект при 800 °С – $CaCO_3$.

На диференціальній кривій нагріву цементу №3, гідратованого 28 діб, 3, 6 місяців та 1 рік, помічаємо злиття ендоефектів гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

Треба виділити той факт, що на кривій нагріву цементу №3, гідратованого 3 місяці, окрім усіх раніше розглянутих ендоефектів, з'явився новий при 460 °С, розмір якого з віком твердіння цементу зменшується.

Цей ендоефект звичайно стосується $\alpha-C_2SH$. Зазначимо, що він з'явився на кривих ДТА цементу №3 пізніше, ніж на кривих ДТА цементу №1.

Диференціальна крива нагріву цементу №4 (див. рис. 3.5), гідратованого одну добу, має ендоефект еtringіту при 140 °С, низькосульфатного гідросульфоалюмінату кальцію і гексагонального гідросульфоалюмінату кальцію при 200 °С, кубічного C_3AH_6 – при 280 і 510 °С.

На диференціальній кривій нагріву цементу №4, гідратованого 28 діб, спостерігається збільшення всіх ендоефектів, тільки ефект кубічного C_3AH_6 відсутній. Можливо, це пояснюється накладанням на нього ендоефектів гідросилікатів кальцію.

З віком твердіння цементу №4 всі ендотермічні ефекти збільшуються в розмірах. На кривій нагріву цементу №4, гідратованого три місяці, з'являється ендоефект при 450 °С, який ми раніше віднесли до α -гідрату C_2SH . Цей ефект з віком твердіння цементу зменшується в розмірі.

На кривих нагріву цементу №4, гідратованого від однієї доби до року, можна помітити чітко виявлені ендотермічні ефекти низькосульфатного гідросульфоалюмінату і гексагонального гідроалюмінату кальцію.

Таким чином, на кривих нагріву всіх чотирьох портландцементів проглядається поступова еволюція ендоефекту при 120-220 °С, характерного для низькосульфатного гідросульфоалюмінату і гексагонального гідроалюмінату кальцію. Усі ці цементи мають практично однакову кількість гіпсу (див. табл. 3.3) і відрізняються один від одного вмістом C_3S і C_2S .

Гідратація білітових портландцементів перші дні проходить у два рази швидше, ніж чистого β - C_2S , а алітового – в 1,5 рази швидше C_3S (див. криві втрат маси на рис. 3.1-3.5).

Різниця в кількості C_3S і C_2S у цементях починає проявлятися через шість годин гідратації і найбільш помітна через 24 години. Кількість зв'язаної води в цементному камені зменшується зі збільшенням вмісту C_2S у цементі, тобто від цементу №1 до цементу №4.

До шести місяців ця різниця зникає, а до року білітовий цемент №4 вміщує вже зв'язаної води більше, ніж алітовий цемент №1.

Подібним чином веде себе і чистий двокальцієвий силікат.

Якщо в добовому віці кількість зв'язаної води в камені β - C_2S у 2,6 рази менша, ніж у камені C_3S , то в річному віці – уже на 3% більша.

Отже, у процесі гідратації C_3S утворюються гідроксид кальцію і гідросилікати кальцію; склад останніх змінюється з віком твердіння каменю.

Основним продуктом гідратації β - C_2S є двокальцієвий гідросилікат.

Зі збільшенням кількості біліту у цементі ефекти новоутворень, які містять алюміній, виявляються чіткіше. Це дає змогу за формою першого ендоефекту орієнтовно визначити співвідношення аліту і біліту в цементі.

На початку гідратації цементу термічний аналіз чітко не фіксує утворення гідросилікатів кальцію. Про початок гідратації силікатів кальцію в цементах можна робити висновок за появою на диференціальній кривій нагріву ендотермічного ефекту гідроксиду кальцію. На кривій нагріву алітового цементу №1 ендоефект СН з'являється через 30 хв, а белітового цементу №4 – через 24 години від початку гідратації.

3.4. Рентгенографічний аналіз

3.4.1. Рентгенографічний аналіз C_2S і C_3S , гідратованих до одного року

Рентгенограма клінкеру β - C_2S , подана на рис. 3.6, як за кількістю ліній, так і за їх інтенсивністю, відповідає еталонній рентгенограмі цієї сполуки, наведеній у довідковій літературі [16].

Рентгенографічний аналіз проводиться методом порошку на дифрактометрі УРС-50 ІМ на мідному випромінюванні. На рис. 3.6 видно, що рентгенограми β - C_2S негідратованого і гідратованого від одної доби до одного року збігаються за кількістю ліній, відносною інтенсивністю їх і міжплощинними відстанями.

З часом гідратації β - C_2S спостерігається пропорційне зменшення інтенсивності всіх ліній на рентгенограмах.

Рентгенограма клінкеру C_3S , подана на рис. 3.7, відповідає еталонній рентгенограмі трикальцієвого силікату, наведеній у довідковій літературі [16].

На рентгенограмі C_3S , гідратованого одну добу, чітко виділяються всі лінії гідроксиду кальцію (4,87; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,48Å).

На рентгенограмі трикальцієвого силікату, гідратованого 7 і 28 діб, 3, 6 місяців та 1 рік, зафіксовано подальше збільшення інтенсивності всіх ліній гідроксиду кальцію з одночасним зменшенням інтенсивності ліній негідратованого трикальцієвого силікату.

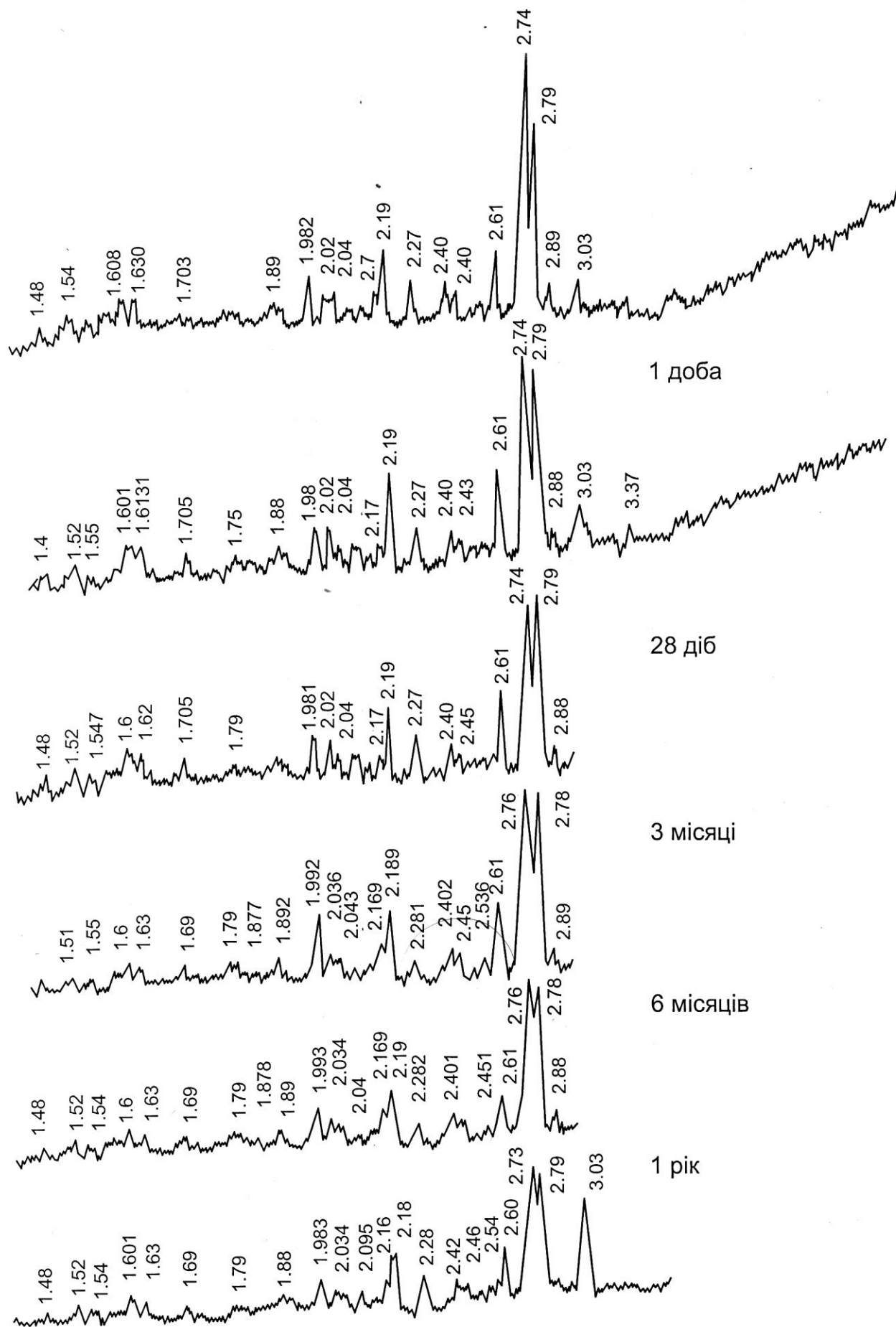


Рис. 3.6. Рентгенограми C_2S гідратованого.

На основі даних рентгеноструктурного аналізу можна говорити про кількість прореагованого мінералу, тобто про швидкість гідратації C_3S . Так, інтенсивність основних ліній трикальцієвого силікату 2,78 і 2,75 Å до добового віку зменшується на 31%, до 7 діб – на 39%, до 28 діб – на 58%, до 6 місяців – на 75% і до одного року – на 85%. Ці дані зведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Рентгенографічні дослідження впливу часу твердіння на ступінь гідратації моно- і полімерних цементів

Час гідратації	Кількість прореагованого цементу, %					
	C_3S	C_2S	цемент №1	цемент №2	цемент №3	цемент №4
1 доба	31	10	35	20	23	13
28 діб	58	38	68	65	45	39
6 місяців	75	45	78	70	62	50
1 рік	85	60	85	75	65	60

На рентгенограмах трикальцієвого силікату, гідратованого до одного року, ліній, які не стосуються C_3S чи CH , не виявлено.

3.4.2. Рентгенографічний аналіз портландцементів, гідратованих до однієї доби

Рентгенограма негідратованого портландцементу №1, яка показана на рис. 3.8, має всі лінії аліту (3,02; 2,96; 2,78; 2,75; 2,60; 2,30; 2,18; 1,97; 1,93; 1,82; 1,76; 1,63; 1,53; 1,48Å), беліту (3,20; 3,02; 2,78; 2,72; 2,60; 2,43; 2,38; 2,30; 2,18; 1,97Å), лінії C_3A і C_4AF (2,70; 2,19; 2,04; 1,83; 1,53Å) та лінії гіпсу (7,4; 4,27; 3,16Å).

На рентгенограмі цементу №1, гідратованого 5 хвилин, зберігаються всі вищеперелічені лінії і додаються лінії еtringіту (10,1; 5,60; 3,85; 2,17Å), гідрооксиду кальцію (4,93; 3,11; 2,63Å).

Лінія 1,93Å, яка належить до CH , збільшується в розмірі.

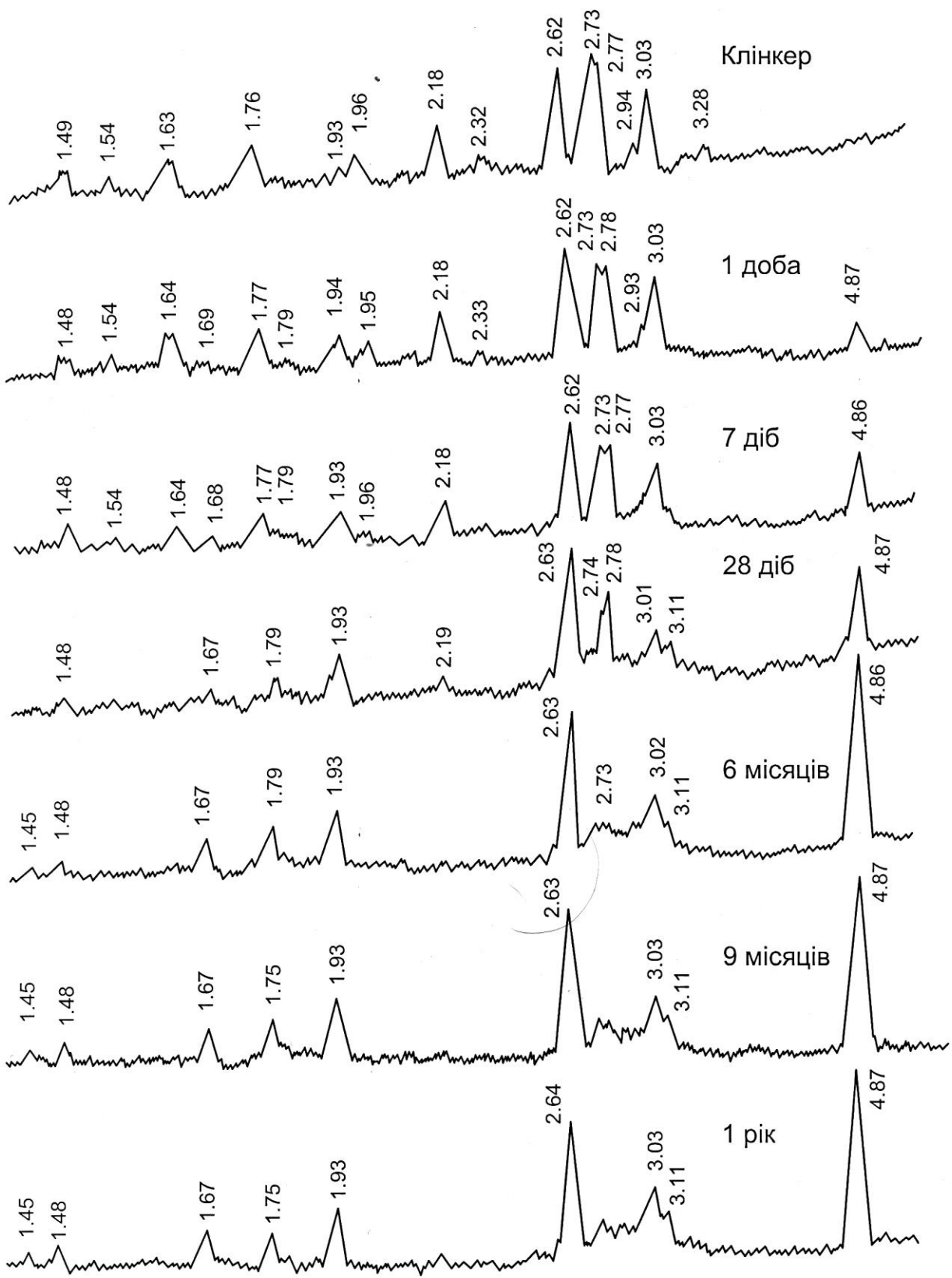


Рис. 3.7. Рентгенограми C_3S гідратованого.

На рентгенограмі цементу №1, гідратованого 24 години, зменшується інтенсивність усіх ліній клінкерних мінералів і збільшилась інтенсивність ліній гідроалюмоферитів, гідроксиду кальцію, низькосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію. Присутні лінії еtringіту (9,8; 5,60; 3,85; 2,51; 2,18Å). Таким чином, рентгенографічний аналіз цементу №1 повністю відповідає даним термічного аналізу (див. рис. 3.3).

Дані рентгенографічного аналізу цементу №2 в основному аналогічні рентгенографічному аналізу цементу №1, і тому ми їх не наводимо.

Рентгенограми цементу №3 наведені на рис. 3.9. Рентгенограми негідратованого цементу №3 мають чітко виражені лінії аліту, беліту і гіпсу.

На рентгенограмі цементу №3, гідратованого 5 хвилин, спостерігається незначне зменшення інтенсивності ліній гіпсу, аліту і беліту.

До 24 годин різко зменшується інтенсивність усіх ліній клінкерних матеріалів. Зникають лінії еtringіту і з'являються лінії СН (4,89; 2,63; 1,93Å), лінії низькосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію (8,50; 4,50; 3,99Å) і гексагонального гідроалюмінату кальцію C_4AH_{13} (7,70; 3,85Å).

На рентгенограмі негідратованого цементу №4 (рис. 3.10), крім ліній клінкерних мінералів, доволі чітко виявляються лінії гіпсу. Лінії гіпсу видно на рентгенограмах цементу, гідратованого 5 і 30 хвилин.

На рентгенограмі цементу №4, гідратованого одну добу, видно лінії високосульфатного і низькосульфатного гідросульфоалюмоферитів кальцію. З'явилися лінії СН (4,90; 3,11; 2,63; 1,97Å). Поява нових ліній з одночасним збільшенням інтенсивності існуючих свідчить про наявність у препараті кубічного гідроалюмофериту кальцію - C_3AFH_6 .

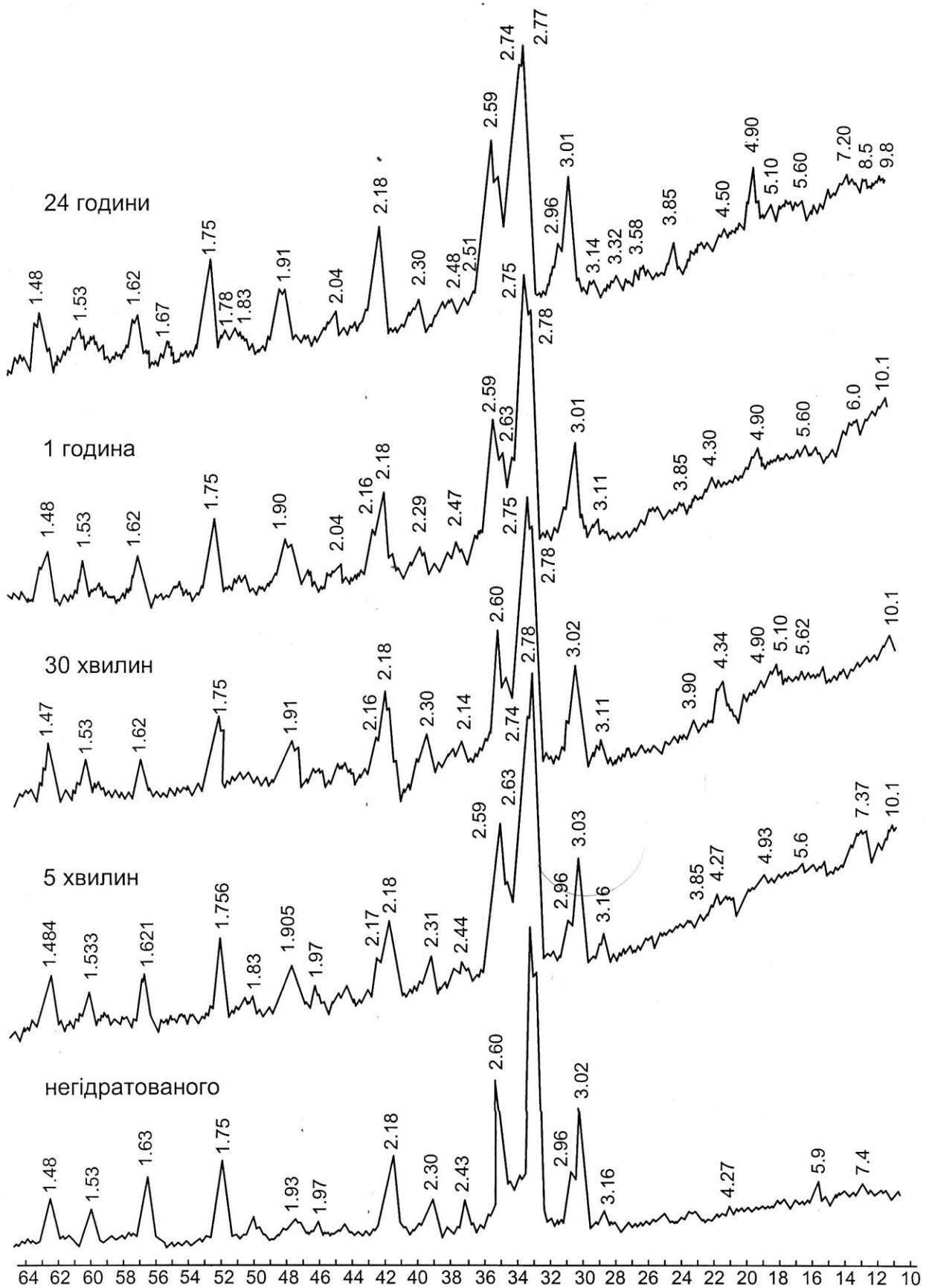


Рис. 3.8. Рентгенограми портландцементу №1 гідратованого.

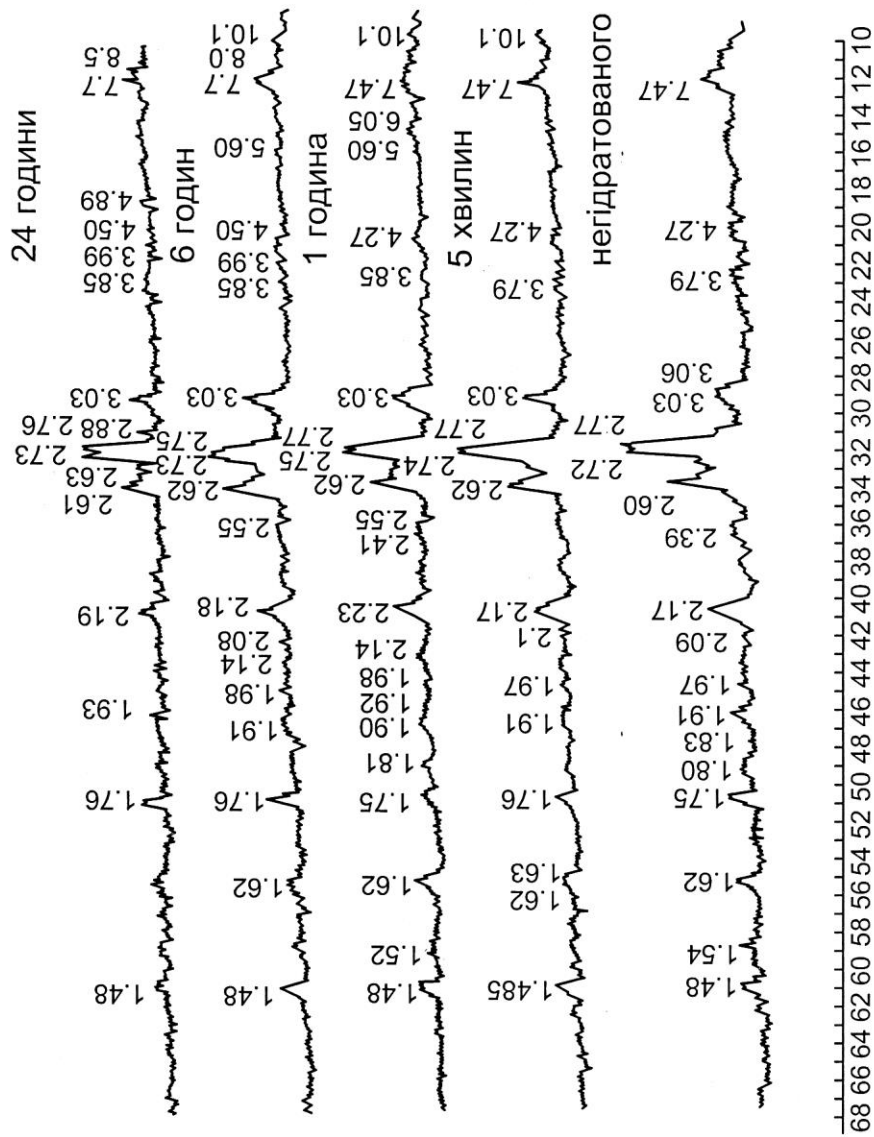


Рис. 3.9. Рентгенограми білогового портландцементу №3

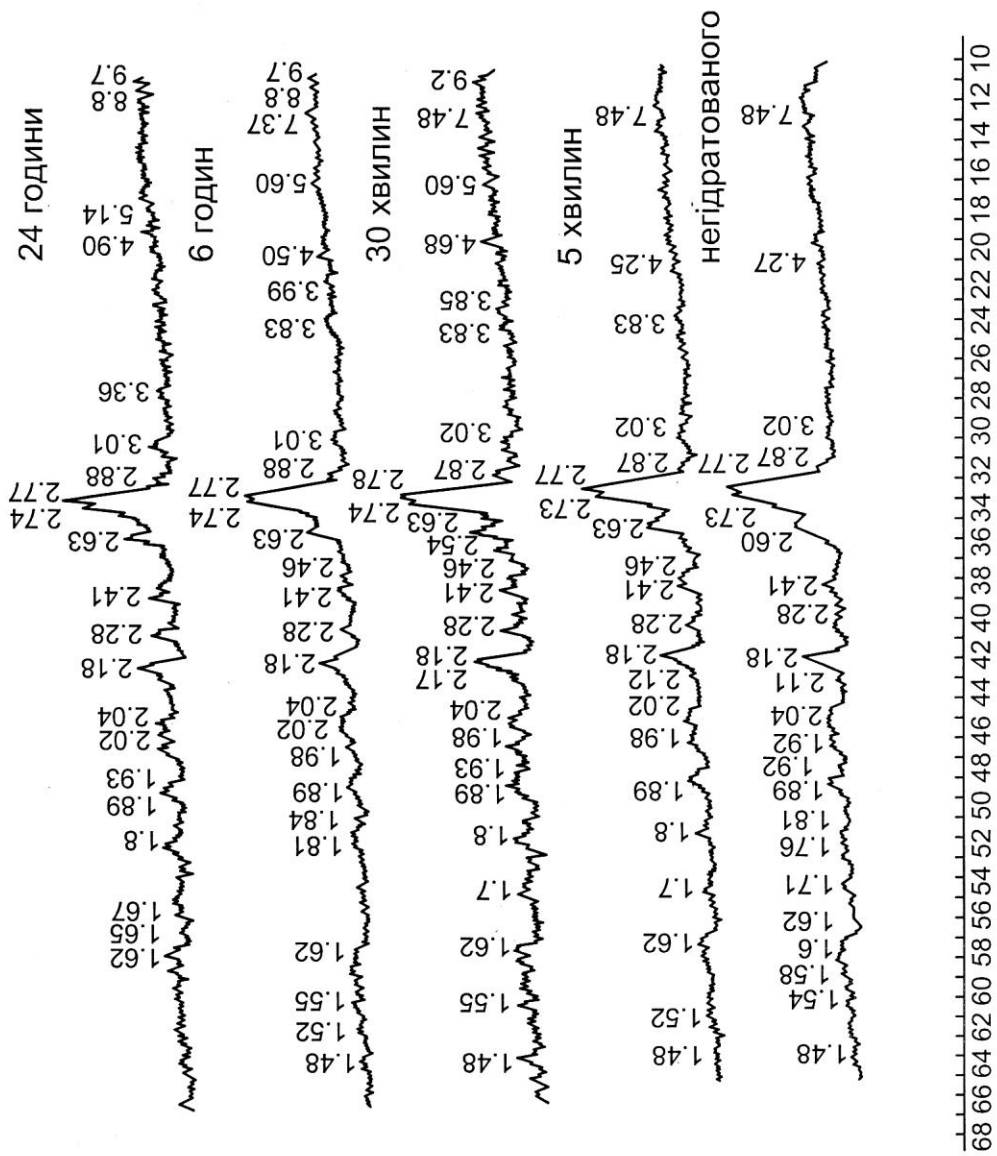


Рис. 3.10. Рентгенограми білогового портландцементу №4 гідратованого.

Таким чином, на основі рентгенографічного аналізу процесу ранньої гідратації чотирьох цементів можна відзначити наступне:

1. Підтверджено дані термічного аналізу про утворення в присутності гіпсу високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію (етрингіту), наявність перекристалізації високосульфатної форми гідросульфоалюмофериту кальцію у низькосульфатну після зникнення гіпсу. Одночасно з утворенням низькосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію рентгенографічний аналіз виявляє гідроалюмінати кальцію.

2. Поява етрингіту через п'ять хвилин гідратації всіх цементів, тобто початок його утворення, не залежить від мінералогічного складу цементу. Але початок перекристалізації високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію в низькосульфатний залежить від вмісту C_3S і C_2S у цементі. Зі збільшенням вмісту C_2S у цементі початок процесу перекристалізації відтермінується.

В алітовому портландцементі №1 перекристалізація високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію у низькосульфатний закінчується до шести годин, а в білітовому портландцементі №4 етрингіт спостерігається в добовому віці.

3. Наявність процесу гідратації трикальцієвого силікату спостерігається за появою ліній СН і зменшенням інтенсивності ліній мінералу.

Процес гідратації двокальцієвого силікату спостерігається за зменшенням інтенсивності ліній.

Говорити про склад гідросилікатів за рентгенографічним аналізом раннього процесу гідратації цементів немає можливості, тому що лінії останніх не виявляються.

3.4.3. Рентгенографічний аналіз портландцементів, гідратованих від однієї доби до одного року

На рентгенограмі портландцементу №1 (рис. 3.11), гідратованого одну добу, чітко виявляються лінії аліту і беліту.

Лінії C_3A ($2,70\text{Å}$) і C_4AF ($2,63\text{Å}$) зникли. На лінію C_4AF наклалась інтенсивна лінія СН.

Спостерігаються лінії високосульфатного гідросульфоалюомофериту кальцію ($5,60$; $3,85$; $3,42$; $2,76$; $2,55$; $2,18\text{Å}$), низькосульфатного гідросульфоалюомофериту ($4,50$; $4,00$; $2,42\text{Å}$), кубічного гідроалюмінату кальцію ($5,10$; $3,32$; $3,14$; $2,30$; $2,04$; $1,67\text{Å}$).

Рентгенограма цементу №1 у віці одного року фіксує раніше зазначені лінії і появу ліній, характерних для сполуки C_2ASH_8 . Поява цих ліній становить інтерес, тому що свідчить про можливість утворення комплексних сполук [3].

Рентгенограми гідратованого портландцементу №1 (див. рис. 3.11) також показують періодичність змін інтенсивності ліній гідроалюомоферитів кальцію з віком твердіння.

На рентгенограмі цементу №3 (рис. 3.12), гідратованого одну добу, крім ліній негідратованого цементу, є лінії СН, низькосульфатного гідросульфоалюомофериту і гексагонального гідроалюмінату кальцію.

Рентгенограма дає змогу легко простежити процес подальшої гідратації цементу. Найчіткіше це проявляється із збільшенням інтенсивності всіх ліній гідроксиду кальцію з одночасним зменшенням інтенсивності ліній негідратованих силікатів кальцію, які вміщує цемент.

Після шести місяців фіксують найсильніші лінії кубічного гідроалюмінату кальцію ($5,14$; $2,80$; $2,29$; $2,04\text{Å}$). З подальшим віком твердіння цементу збільшується фон рентгенограми, що свідчить про збільшення розміру кристалів новоутворень [17].

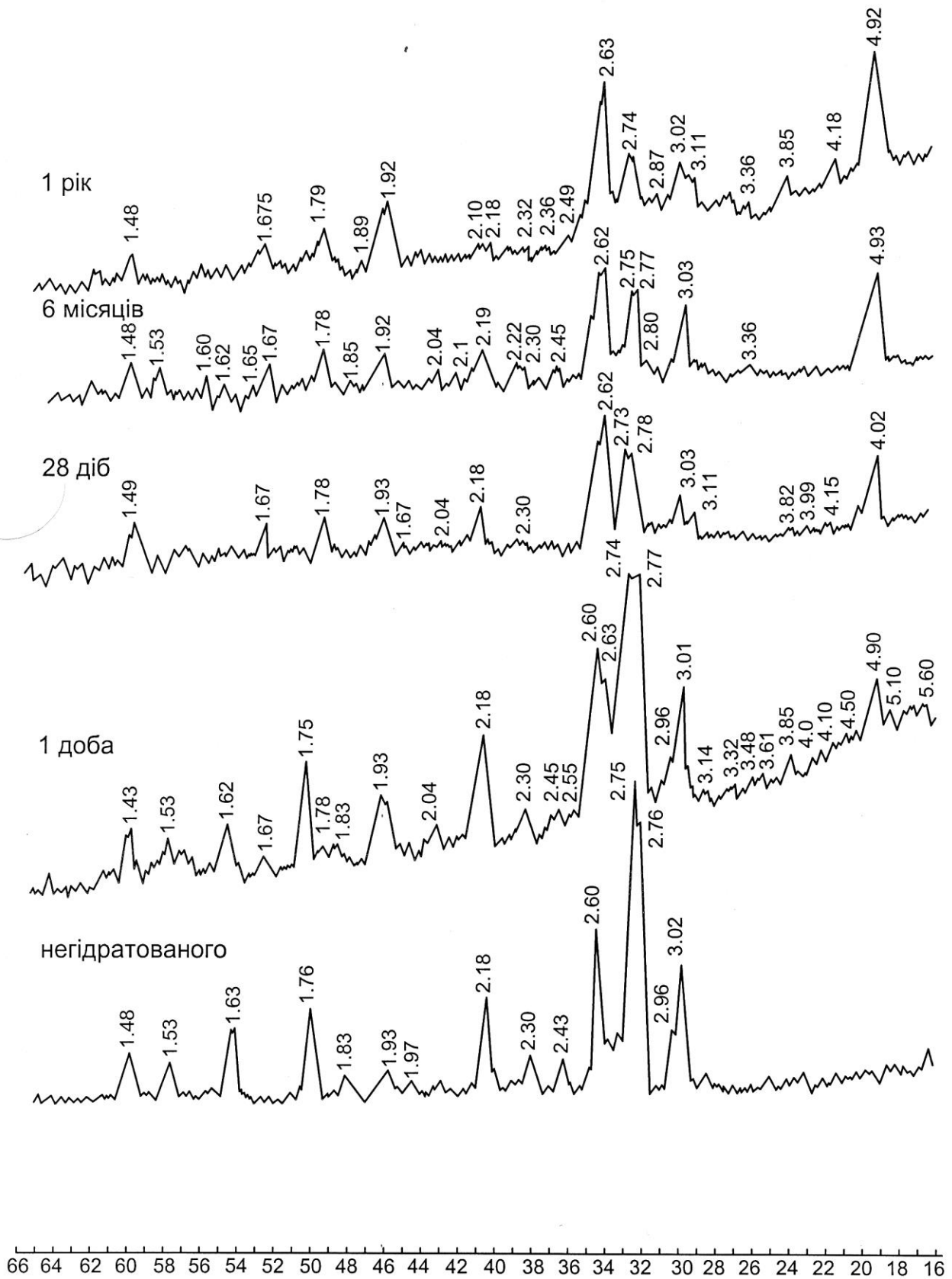


Рис. 3.11. Рентгенограми портландцементу №1 гідратованого.

Лінії гідросилікатів видно на рентгенограмі цементу, гідратованого один рік. Таким чином, рентгенограми цементу №3, гідратованого від однієї доби до одного року, показують наявність у цементному камені гідроксиду кальцію, низькосульфатного гідросульфоалюмінату кальцію, кубічного і гексагонального гідроалюмінату кальцію, гідросилікатів кальцію змінного складу і кальциту.

На рентгенограмах портландцементу №4, гідратованого від однієї доби до одного року (рис. 3.13), відсутня основна лінія високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію 560Å . Лінії низькосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію ($8,60; 8,30; 4,50; 3,92; 2,88; 2,41\text{Å}$) спостерігаються на всіх препаратах.

У процесі гідратації цементу найчіткіше проявляється одна з основних ліній гідроксиду кальцію – $4,89\text{Å}$. Інтенсивність цієї лінії на рентгенограмах цементу №4, гідратованого до трьох місяців, дуже мала і тільки після шести місяців дещо збільшується, залишаючись менш інтенсивною, ніж на рентгенограмах інших дослідних цементів.

Лінії, характерні для гідросилікатів кальцію, виявляються тільки у віці одного року і часто накладаються одна на одну. Найчіткіше видно лінії C_2SH_4 ($9,80; 4,90; 3,07; 2,85; 2,80; 2,41; 2,20; 2,00; 1,56; 1,40\text{Å}$). На рентгенограмах є лінія $3,03\text{Å}$, яка характерна для кальциту.

3.4.4. Визначення швидкості гідратації цементів

Рентгенографічний аналіз дає змогу одночасно проводити якісні й кількісні визначення складу цементного каменю. Водночас рентгенографічний кількісний аналіз є єдиним прямим методом визначення швидкості гідратації цементів.

Найзручніше швидкість гідратації цементів визначати за зміною інтенсивності основних ліній C_3S і C_2S на рентгенограмах цементів, гідратованих різний час.

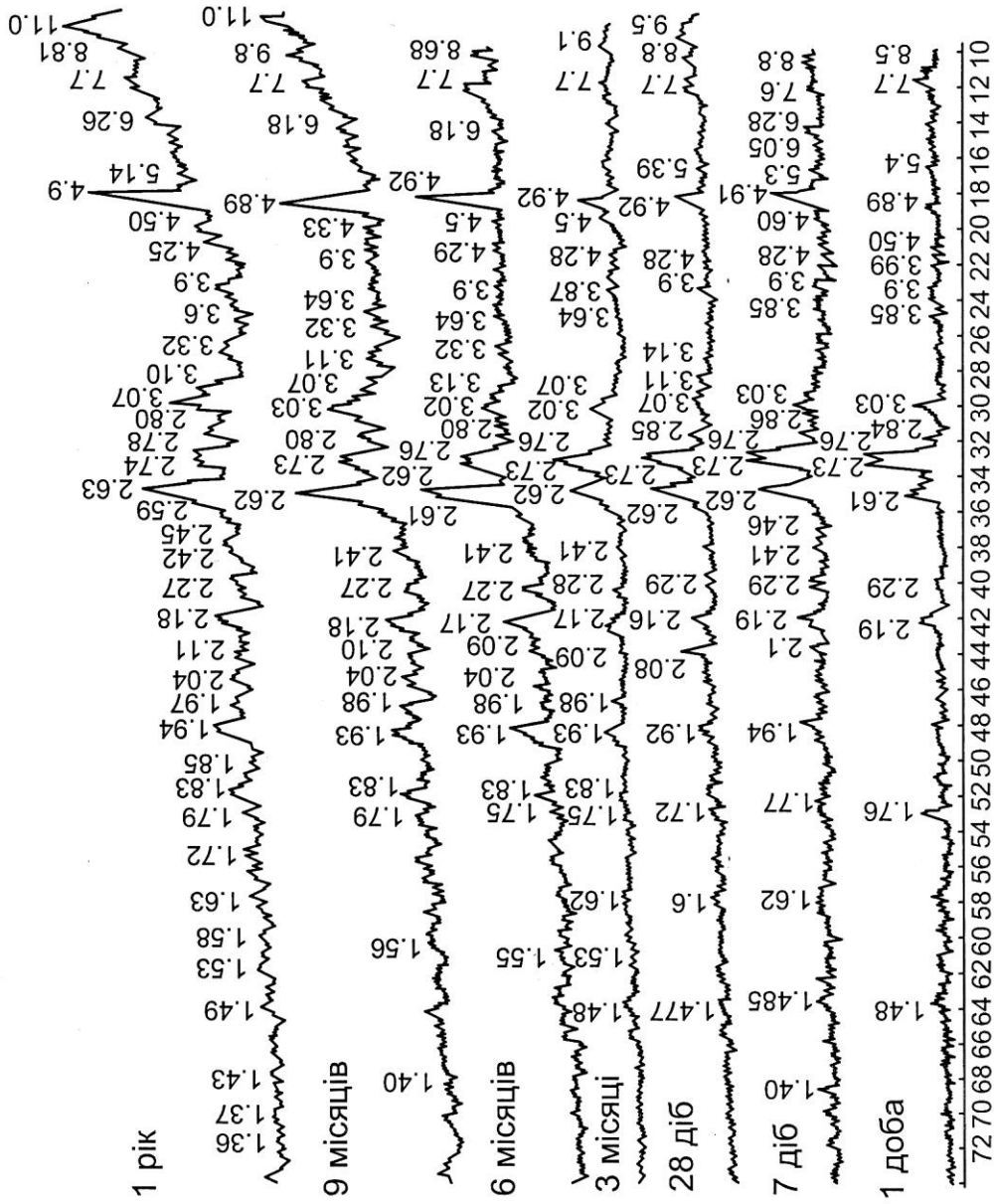


Рис. 3.12. Рентгенограми білогового портландцементу №3 гідратованого.

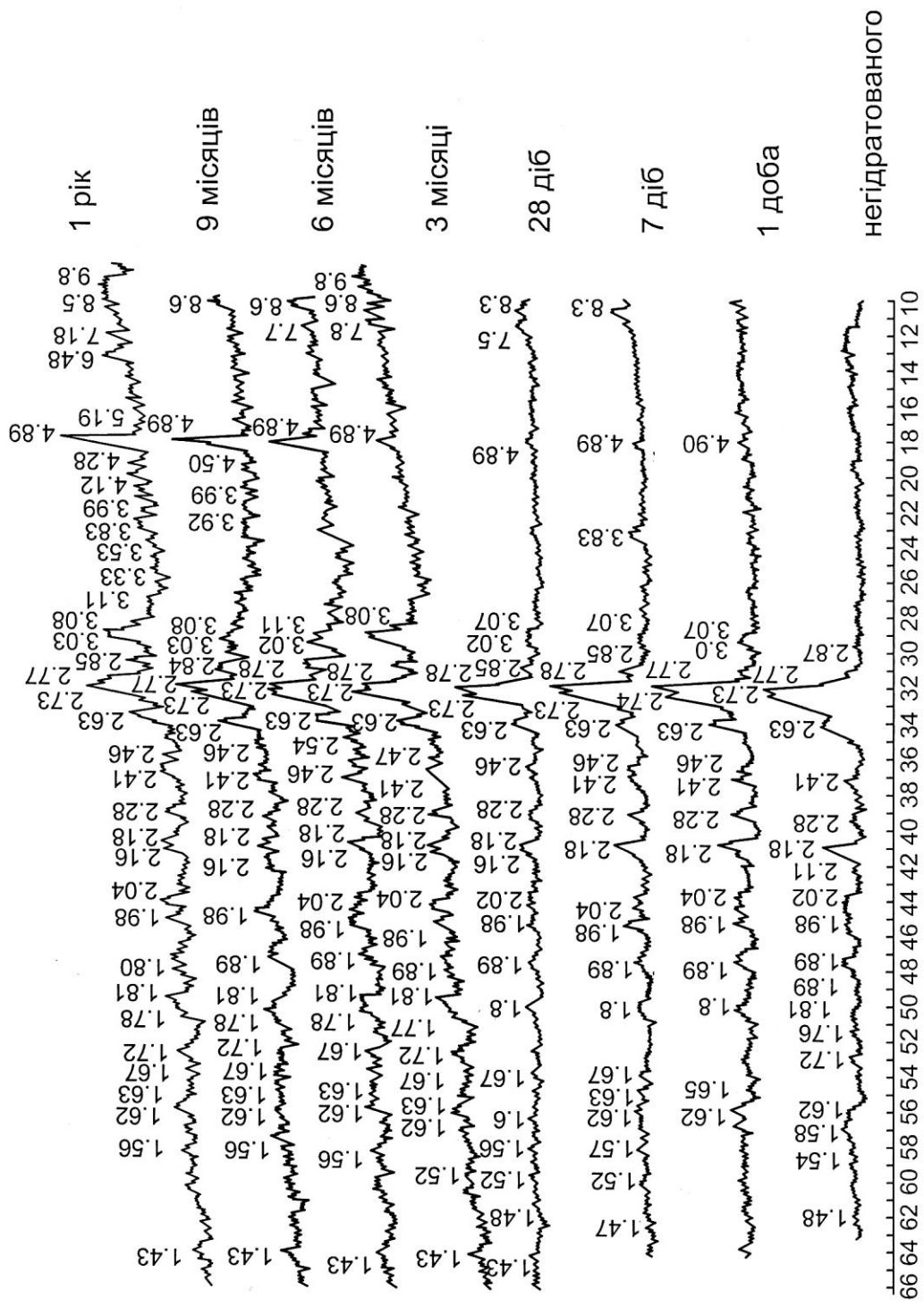


Рис. 3.13. Рентгенограми білогового портландцементу №4

Результати цих досліджень наведені у табл. 3.9.

Як бачимо (див. табл. 3.9), трикальцієвий силікат до добового віку гідратується на $1/3$, до двадцятивосьмидобового віку – більше ніж наполовину, а до шести місяців – на $3/4$.

Двокальцієвий силікат першу добу твердіння гідратується тільки на 10%, тобто в три рази менше, ніж C_3S .

До 28 діб гідратується 38% C_3S , а до шести місяців – близько до 45%.

Таким чином, розрив у ступені гідратації C_3S і C_2S з віком твердіння постійно зменшується.

Ступінь гідратації цементів підвищується зі збільшенням вмісту в них трикальцієвого силікату від портландцементу №4 до цементу №1.

Портландцемент №1 перші шість місяців гідратується швидше, ніж чистий C_3S . До річного віку гідратується 85% портландцементу №1, що збігається зі ступенем гідратації чистого трикальцієвого силікату.

Для всіх цементів, включаючи портландцемент №4, ступінь гідратації у всі терміни твердіння вищий, ніж ступінь гідратації C_2S . З одного боку, це можна пояснити і одночасною наявністю в цементах C_3S і C_2S у різних співвідношеннях, а з іншого – прискоренням гідратації силікатів кальцію у присутності алюмінатів і алюмоферитів кальцію.

Таким чином, рентгенограми каменю двокальцієвого силікату, який твердіє від однієї доби до одного року, мають лінії тільки $\beta-C_2S$, інтенсивність яких з віком гідратації зменшується.

Продуктом гідратації трикальцієвого силікату є гідрооксид кальцію і гідросилікат змінного складу.

При гідратації цементів спочатку утворюється високосульфатний гідросульфоалюмінат кальцію, який пізніше перекристалізовується у низькосульфатний. Поява еtringіту не пов'язана з мінералогічним складом цементу. Початок його перекристалізації повністю залежить від останнього. Зі збільшенням кількості беліту у цементі початок перекристалізації еtringіту відсувається від

декількох годин до декількох діб. Одночасно з початком перекристалізації гідросульфоалюмінату кальцію утворюється гідроалюмоферит кальцію. Рентгенографічні дослідження показують зміни кількості останніх у різні періоди гідратації цементу, тобто наявність їх перекристалізації.

Початок гідратації силікатів кальцію в цементі виявляється за зменшенням інтенсивності їх ліній на рентгенограмах, а для трикальцієвого силікату також за появою ліній гідрооксиду кальцію. Показано наявність у цементному камені одночасно декількох видів гідросилікатів кальцію і зміни їх складу з віком.

У камені на основі алітових і нормальних портландцементів виявляються гідроалюмосилікати кальцію. Різноманітність складу гідросилікатів кальцію у цементному камені зменшується зі збільшенням кількості беліту в ньому.

У цементному камені на основі белітових цементів переважає двокальцієвий гідросилікат складу C_2SH_2 .

Ступінь гідратації цементів підвищується зі збільшенням вмісту в них трикальцієвого силікату від портландцементу №4 до портландцементу №1.

3.5. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз

Попередні методи дослідження дають ваговий склад дослідного матеріалу. Однак для вирішення окремих питань бажано мати склад мінералу в кожній його точці, зокрема для виявлення можливого перерозподілу окремих елементів у мікрооб'ємі цементного каменю порівняно з клінкером у процесі гідратації.

Для цього проведено рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз клінкеру двох складів і цементного каменю на основі алітового цементу №1 і белітового цементу №4 у віці одного року [18; 19]. Дослідження проводились на чотирьох елементах: Ca, Si, Al і Fe.

Електронне зображення поверхні алітового клінкеру (рис. 3.14, а) свідчить про зернисту будову матеріалу.

Розмір зерен приблизно становить 40-50 мк. Рентгенівське зображення цієї ж поверхні в променях K_{α} , Ca, Si, Al і Fe подано на рис. 3.14, б-д. Як видно з рис. 3.14, Ca розподіляється по площі взірця більш рівномірно, ніж Si, Al і Fe, хоча кількість його в окремих точках коливається до $\pm 7-8\%$, за середнього вмісту у взірці близько 47%.

Кремній розподіляється в основному в зернах (рис. 3.14, б). Окремі зерна світліші. Відповідно цим ділянкам на рентгенівському зображенні у променях K_{α} Ca (рис. 3.14, в) помітні теж світліші ділянки, які являють собою беліт.

Al і Fe розподілені по площі клінкеру більш нерівномірно і переважно знаходяться між зернами. Невелика кількість Al і Fe розподілена також у зернах, причому Al більше, ніж Fe [20].

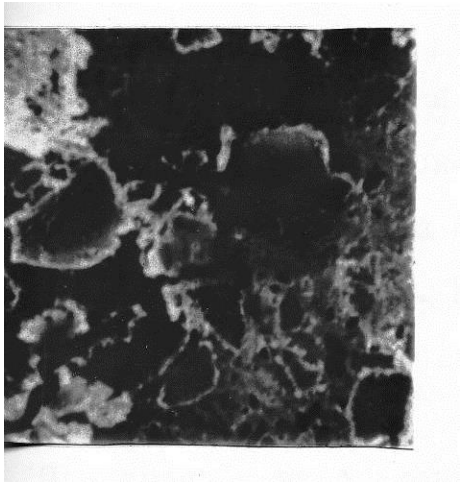
Електронне зображення поверхні каменю у віці одного року (рис. 3.15, б) на основі вищерозглянутого клінкеру показує, що камінь складається з окремих блоків. Але структура блоку при цих збільшеннях не виявляється.

Рентгенівські зображення в променях K_{α} , Ca, Si, Al і Fe (рис. 3.15, б-д) показують, що, як і у клінкері, Ca розподілено більш рівномірно, ніж Si, Al і Fe. Кремній розподілений в основному в зернах, а Al і Fe – між зернами.

Розглянувши результати аналізу клінкеру й каменю на його основі, можна помітити, що в процесі гідратації цементу перерозподілу окремих елементів у мікрооб'ємі не спостерігається.

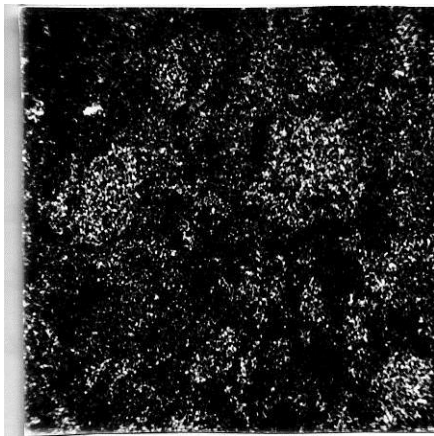
Ця ж закономірність у розподілі елементів характерна і для белітового клінкеру та цементного каменю на його основі. На електронному зображенні белітового клінкеру (рис. 3.16, а) видно пори, а на рентгенівському зображенні добре видно зернистість матеріалу.

На відміну від попередніх взірців, проглядаються заокруглені зерна розміром 15-30 μ з шарами Al і Fe навколо.

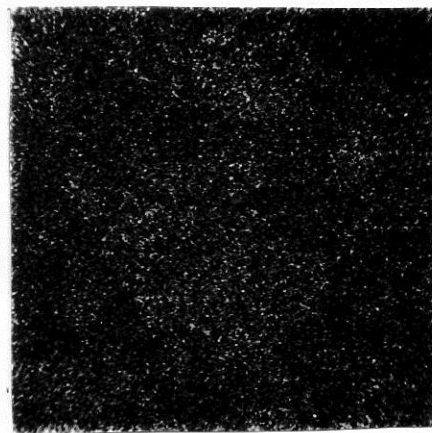


а

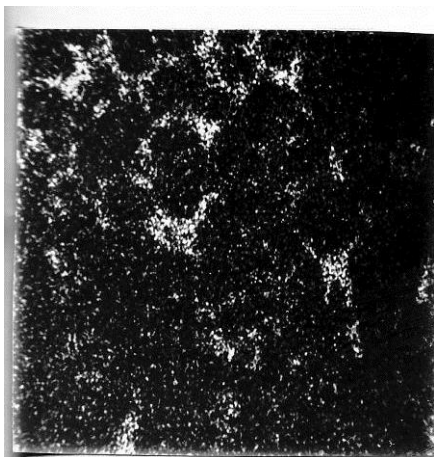
Електронне зображення
(200x200μ)



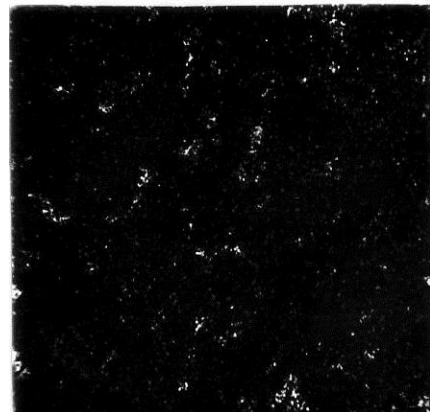
б - Si



в - Ca

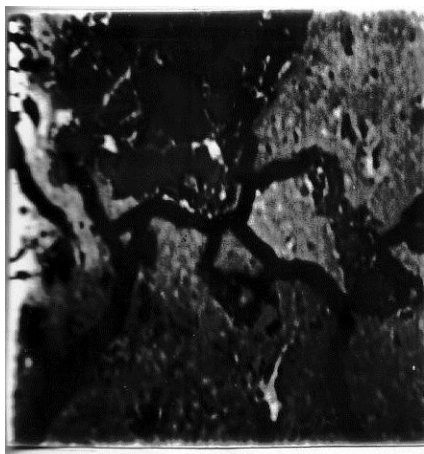


г - Al



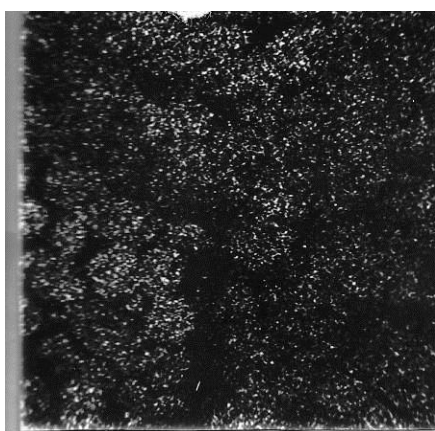
д - Fe

Рис. 3.14. Результати дослідження клінкеру алітового портландцементу №1 за допомогою електронного зонда.

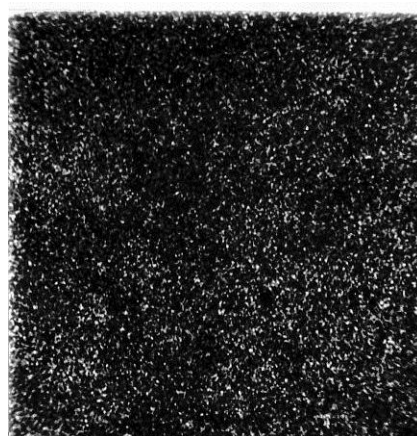


Електронне зображення
(200x200μ)

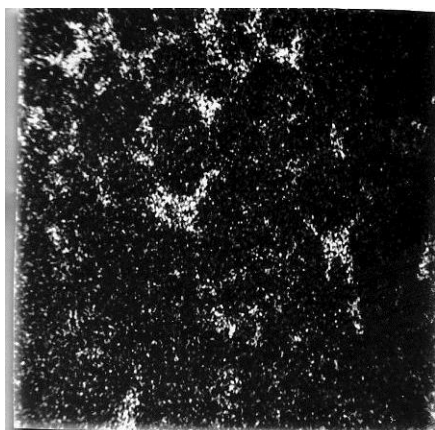
а



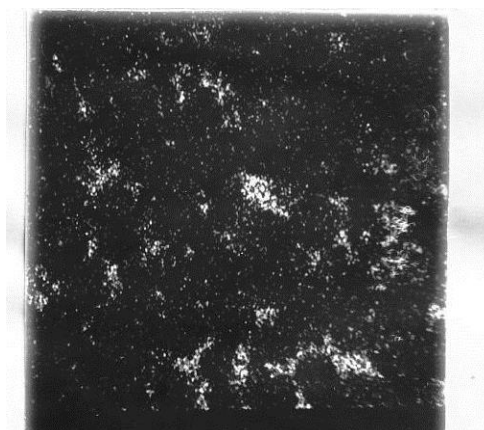
б - Si



в - Ca

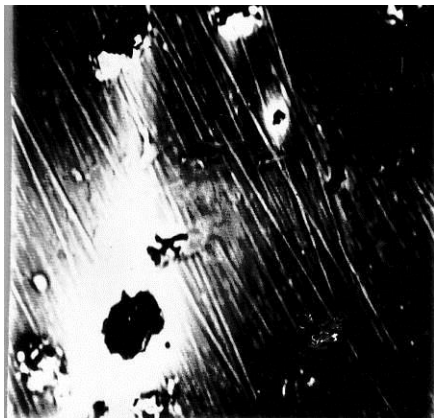


г - Al



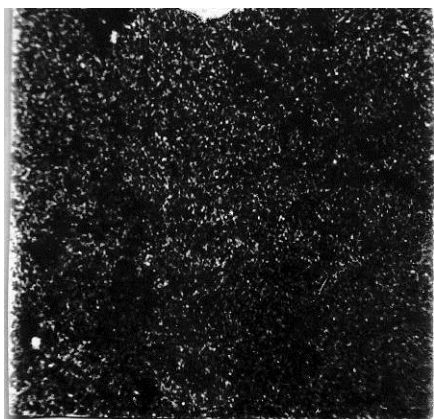
д - Fe

Рис. 3.15. Результати дослідження алітового портландцементу №1, гідратованого 1 рік, за допомогою електронного зонда.

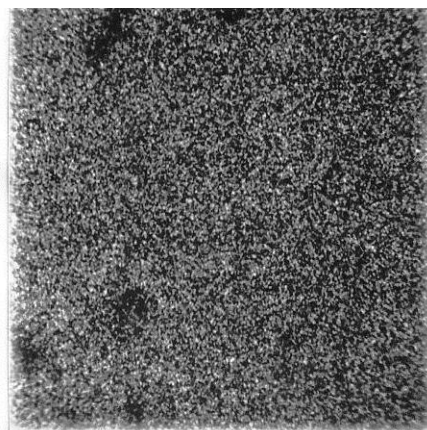


Електронне зображення
(200x200μ)

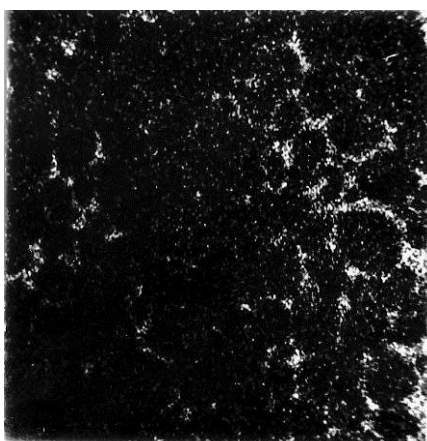
а



б - Si



в - Ca



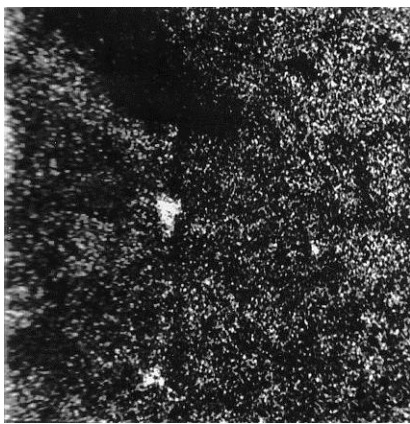
г - Al

Рис. 3.16. Результати дослідження клінкеру білітового портландцементу №4 за допомогою електронного зонда.



Електронне зображення
(200x200μ)

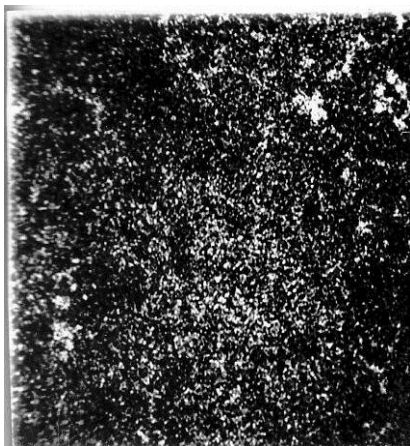
а



б - Si



в - Ca



г - Al



д - Fe

Рис. 3.17. Результати дослідження білітового портландцементу №4, гідратованого 1 рік, за допомогою електронного зонда.

Окрім пор, у клінкері трапляються ділянки з підвищеним вмістом кремнію й відсутністю в цих місцях кальцію.

У цементному камені на основі білітового клінкеру зустрічаються включення, сильно збагачені Fe (рис. 3.17, д). Такі ділянки іноді мають розмір близько 30x200 μ . Окрім того, є вкраплення діаметром 10-15 μ , які вміщують підвищену кількість Al і Fe (рис. 3.17, г, д).

Трапляються включення з підвищеним вмістом Si в діаметрі близько 10 μ . На рентгенівських зображеннях добре видно розподіл Si в зернах, Al і Fe – між зернами.

Отже, рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз може бути використаний для контролю технології виробництва клінкеру. Гідратація цементу не спричинює помітного перерозподілу елементів у об'ємі каменю порівняно з клінкером.

Зондування також показує, що цементний камінь, як і клінкер, складається з окремих зерен блоків-агрегатів, які відрізняються один від одного складом.

Ущільнена частина цементного каменю не має ділянок з вільним гідроксидом кальцію розміром понад 2 μ .

3.6. Інфрачервона спектроскопія

3.6.1. Інфрачервона спектроскопія вихідних матеріалів

Інфрачервоні спектри β -C₂S, C₃S і портландцементів №1, №3, №4 наведені на рис. 3.18.

β -C₂S і C₃S на ІЧ спектрах показують широке поглинання в області 700-1200 см⁻¹ [21 – 23].

ІЧ спектр β -C₂S складається з широкої розмитої смуги, розщепленої на чотири частини, при хвильових числах 839, 890, 930 і 990 см⁻¹ і чотирьох невеликих смуг при 713, 1175, 1240 і 1307 см⁻¹. Спектр β -C₂S аналогічний спектрам, наведеним у роботах [11; 24].

ІЧ спектр C₃S подібний до спектра β -C₂S. Головна широка розмита смуга так само, як і на спектрі β -C₂S,

розщеплюється на чотири частини. Однак поглинання розщеплених смуг інакше. Збільшилась інтенсивність смуги при 938 см^{-1} , а смуги при 990 і 840 см^{-1} мають зникаючу малу інтенсивність.

Зміни в ІЧ спектрі C_3S порівняно з ІЧ спектром $\beta\text{-C}_2\text{S}$ зумовлені більшою кількістю іонів Ca в C_3S .

Для портландцементних клінкерів різного мінералогічного складу найхарактернішою є ділянка ІЧ спектра в діапазоні хвильових чисел $700\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 3.18). У цій частині спектр являє собою широку розмиту смугу, розщеплену на декілька частин. Характер цього розщеплення залежить від мінералогічного складу клінкеру.

Так, на ІЧ спектрі клінкеру алітового портландцементу №1 (див. рис. 3.18) спостерігаються смуги при 877 , 940 і дуже слабо при 840 см^{-1} . Смуга при 990 см^{-1} практично зникла. Співвідношення поглинань цих смуг відповідає співвідношенню цих смуг у C_3S .

Це зрозуміло, тому що цей цемент вміщує $60,08\%$ C_3S . Смуга при 840 см^{-1} розтягнута, має дещо більшу інтенсивність, ніж при ІЧ спектрі C_3S , і переходить у смугу при 770 см^{-1} . У цьому інтервалі знаходяться найсильніші смуги C_3A і C_4AF .

За введення гіпсу до цементів на ІЧ спектрах з'являються інтенсивні смуги при 1108 і 1153 см^{-1} , які свідчать про одночасне знаходження в цементі двоводного і напівводного гіпсів.

Значний інтерес становлять ІЧ спектри цементів №3 і №4, вміст C_3S в яких зменшився до $24,59$ і $9,20\%$, а вміст C_2S збільшився відповідно до $48,25$ і $63,18\%$.

ІЧ спектри клінкеру і портландцементу №3 в області $720\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 3.18) відрізняються від ІЧ спектрів портландцементу №1 більшою розмитістю. Подібна розмитість ІЧ спектра клінкеру і негідратованого цементу №3 пояснюється накладанням один на одного ІЧ спектрів C_2S і C_3S .

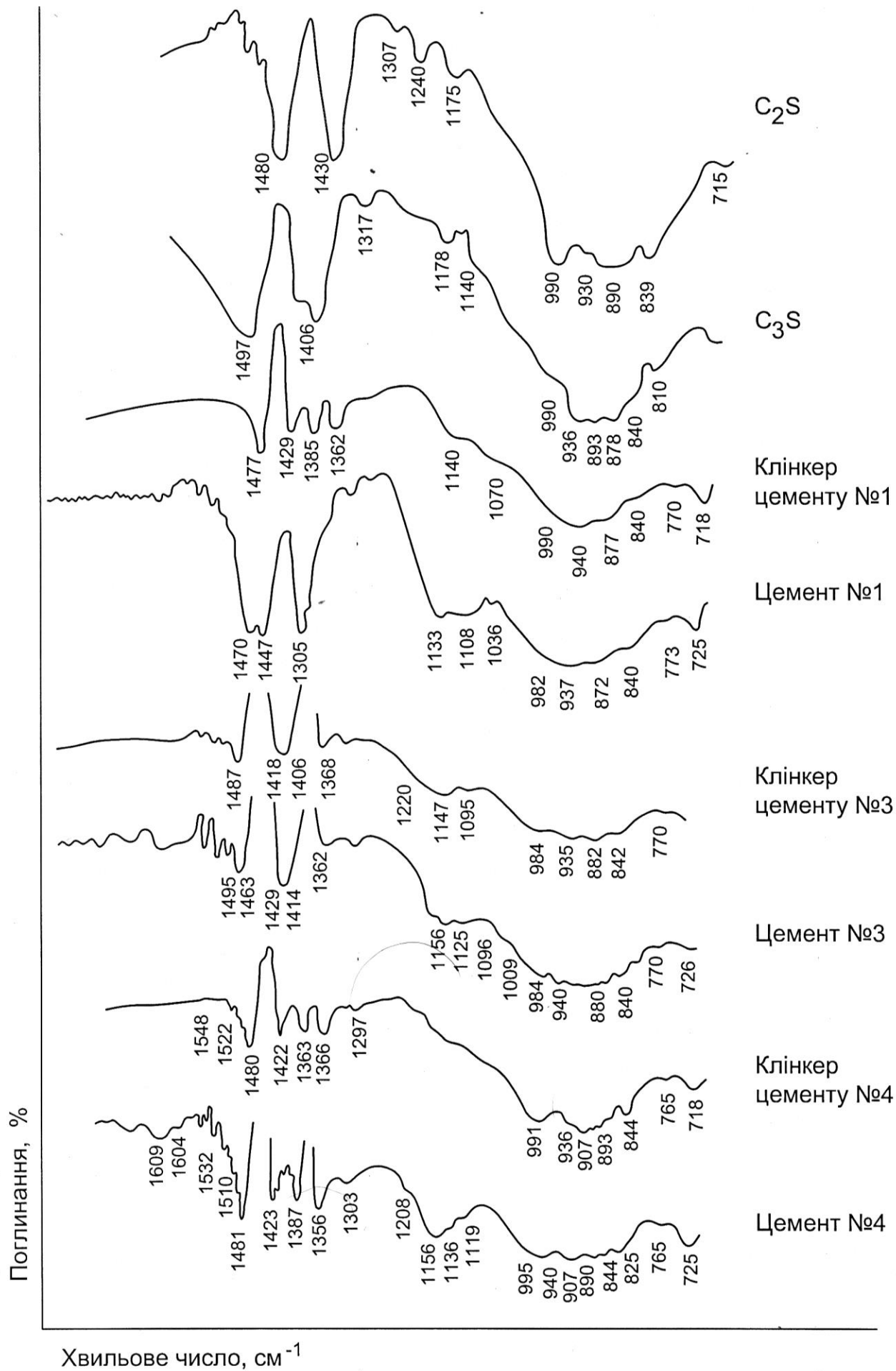


Рис. 3.18. Інфрачервоні спектри вихідних матеріалів.

Подальше підвищення вмісту $\beta\text{-C}_2\text{S}$ у цементі призводить до збільшення інтенсивності ліній $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і зменшення C_3S .

ІЧ спектри клінкеру і портландцементу №4 в діапазоні хвильових чисел 800-1100 cm^{-1} подібні аналогічній частині спектра $\beta\text{-C}_2\text{S}$. В останньому частини спектра портландцементів №3 і №4 аналогічні ІЧ спектру портландцементу №1. Вони також містять лінії C_3A , C_4AF і гіпсу.

Для ІЧ спектрів силікатів кальцію та цементів притаманна наявність широкої розщепленої на частини смуги в інтервалі хвильових чисел 800-1150 cm^{-1} , характерної для SiO_4 тетраедрів.

ІЧ спектри $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і C_3S відрізняються один від одного поглинанням окремих розщеплених смуг.

ІЧ спектри портландцементів свідчать про наявність в останніх C_3A і C_4AF , а також про заміщення частини SiO_4 на AlO_4 .

У діапазоні хвильових чисел 1153-1100 cm^{-1} знаходяться сильно розмиті смуги гіпсу.

Проведені дослідження показали також можливість визначення мінералогічного складу цементу за ІЧ спектром. Для ідентифікації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ можуть бути використані смуги при хвильових числах 990 і 840 cm^{-1} , а для C_3S – 938 і 878 cm^{-1} .

3.6.2. Інфрачервона спектроскопія $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і C_3S , гідратованих до одного року

Основна частина спектра $\beta\text{-C}_2\text{S}$, гідратованого до одного року (рис. 3.19), не змінює свого характеру, порівняно з негідратованим $\beta\text{-C}_2\text{S}$, хіба що відбувається деяке рівномірне зменшення поглинання цієї частини спектра з віком гідратації.

Однак у шестимісячному віці $\beta\text{-C}_2\text{S}$, прогідратований на 50%, демонструє зменшення поглинання окремих максимумів смуг валентних коливань SiO_4 .

Аналогічним чином зменшується інтенсивність усіх ліній $\beta\text{-C}_2\text{S}$ на рентгенограмах зі збільшенням віку його

гідратації. Це можна пояснити зберіганням структури негідратованого мінералу після його гідратації.

ІЧ спектри C_3S , гідратованого до одного року, зображені на рис. 3.20.

У процесі гідратації C_3S спостерігається поступова зміна характеру основної силікатної смуги ІЧ спектра в області високих хвильових чисел, що проявляється в поступовому зміщенні смуги при 938 см^{-1} через шість годин – до 940 , через 7 діб – до 950 , через один рік – до 970 см^{-1} за збереження положення низькохвильової частини.

Зсув смуги в сторону високих хвильових чисел супроводжується значним збільшенням поглинання цієї смуги. У результаті зовнішній вигляд ІЧ спектра різко змінюється.

Ми пояснюємо поступове зміщення смуги 938 см^{-1} до 970 см^{-1} зміною складу продуктів гідратації C_3S з водою впродовж усього періоду твердіння, тобто поступовою зміною основності гідросилікатів кальцію в камені C_3S . Інтенсивність усіх смуг з віком препарату збільшується (див. рис. 3.20).

Смуга при 3630 см^{-1} свідчить про наявність гідроксиду кальцію. Інших смуг в інфрачервоному спектрі гідроксид кальцію не має.

Таким чином, ІЧ спектроскопія дає змогу говорити про одночасну наявність у камені C_3S гідроксиду кальцію і гідросилікатів кальцію різної основності, а також показує поступову зміну складу продуктів гідратації C_3S з віком твердіння. Це підтверджується рентгенографічним аналізом.

Проведені дослідження свідчать про те, що в процесі гідратації $\beta-C_2S$ і C_3S в тісті утворюються різні гідросилікати кальцію [25].

Гідроліз гідросилікатів кальцію триває впродовж усього періоду гідратації мінералу. Цей процес є безперервним і значною мірою проходженню його сприяє підвищена активність води, яка бере участь у хімічній реакції [26].

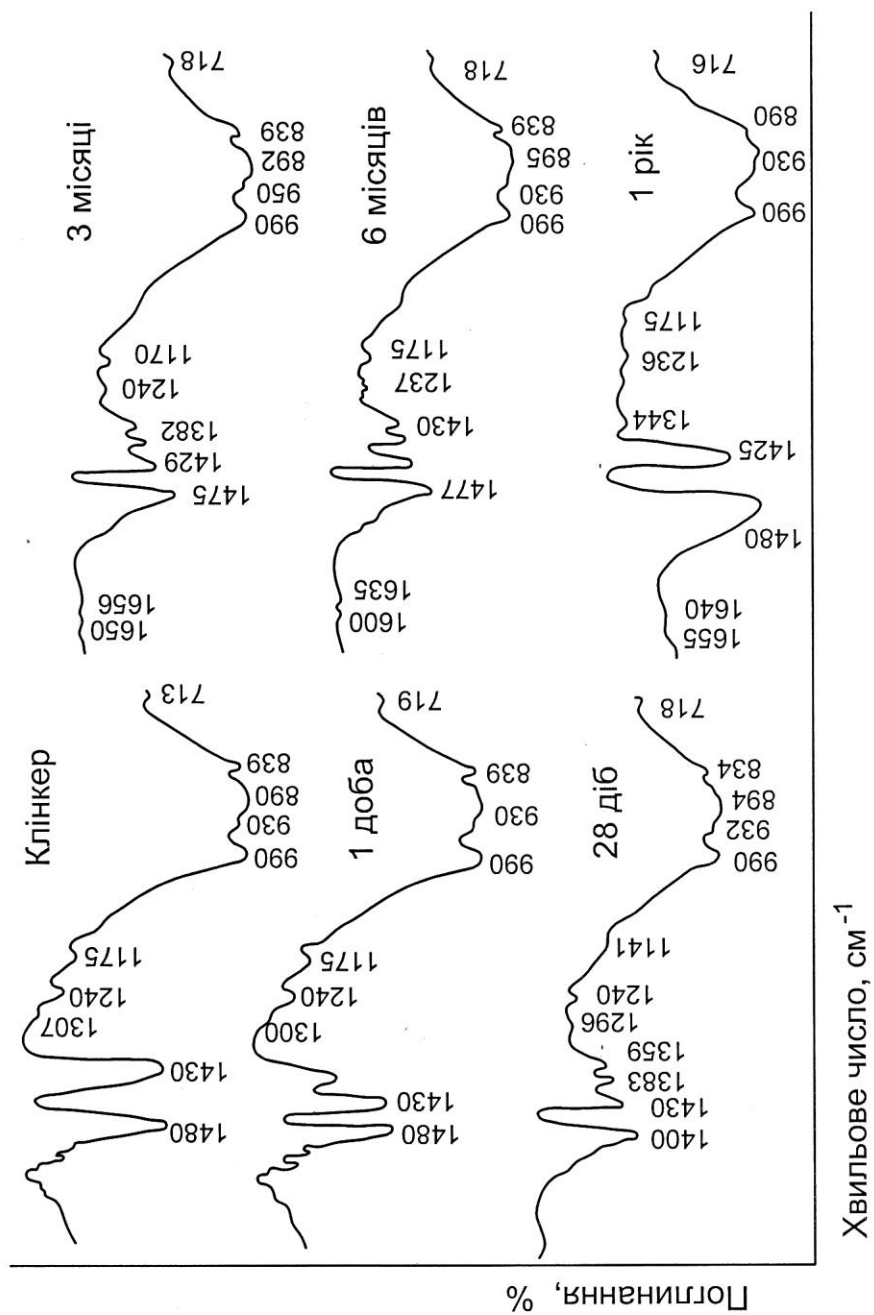


Рис. 3.19. Інфрачервоні спектри β -C₂S гідратованого.

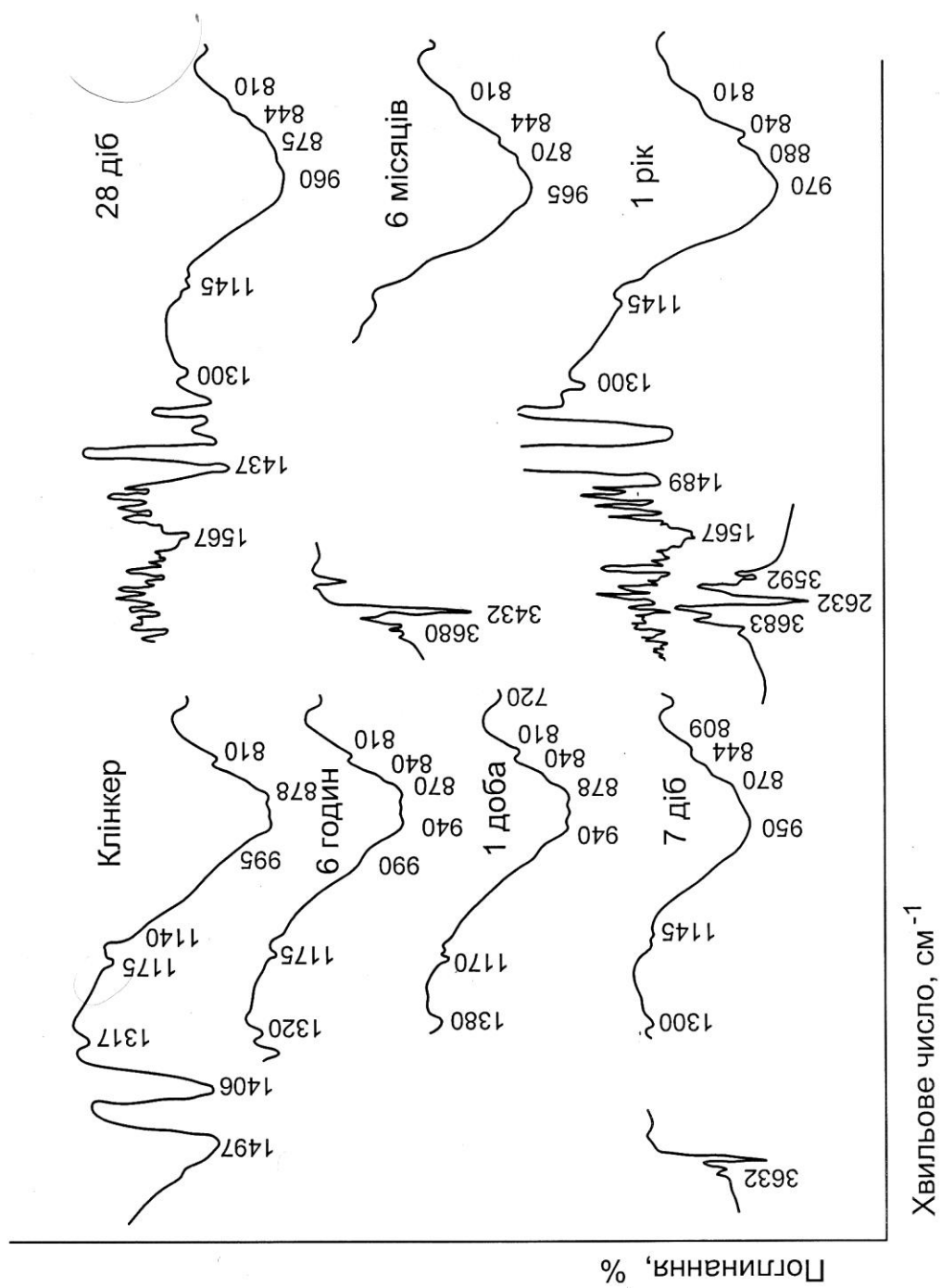


Рис. 3.20. Інфрачервоні спектри C_3S гідратованого.

3.6.3. Інфрачервона спектроскопія портландцементів, гідратованих до одного року

ІЧ спектри алітового портландцементу №1, гідратованого до одного року, зображені на рис. 3.21.

Розглядаючи ІЧ спектри цементу, гідратованого різний час, помічаємо зміни. Зменшується поглинання всіх смуг спектра у перші сім діб гідратації цементу і знову збільшення поглинання смуги при 937 см^{-1} після 28 діб твердіння.

Перше призводить до розмитості (дифузності) спектра, а друге – до змін зовнішнього вигляду, тобто зменшується кількість негідратованого цементу і проглядається невпорядкованість структури гідратних новоутворень.

Наявність сульфатних сполук в алітовому цементному камені в будь-якому віці твердіння визначається за смугою при $1110\text{-}1120\text{ см}^{-1}$ більш чітко, ніж термічним і рентгенографічним методами.

Криві зміщення смуг при 937 см^{-1} з віком гідратації C_3S і портландцементу №1 аналогічні кривим зростання міцності цих матеріалів.

За розташуванням основної смуги C_3S при 937 см^{-1} на ІЧ спектрі можна визначити вік цементного каменю на основі алітового і звичайного портландцементів.

ІЧ спектри клінкеру, негідратованого і гідратованого портландцементу №3 показано на рис. 3.22.

ІЧ спектр цього цементу має більш розмитий характер, що пояснюється накладанням один на одного ІЧ спектрів клінкерних мінералів у його співвідношеннях.

У діапазоні хвильових чисел $700\text{-}1125\text{ см}^{-1}$ значно збільшується дифузність усього ІЧ спектра цементу №3, гідратованого одну добу. З віком гідратації портландцементу дифузність підвищується ще більше, і до року ІЧ спектр набуває вигляду хвилястої горизонтальної лінії.

ІЧ спектри портландцементу №4 відображено на рис. 3.23.

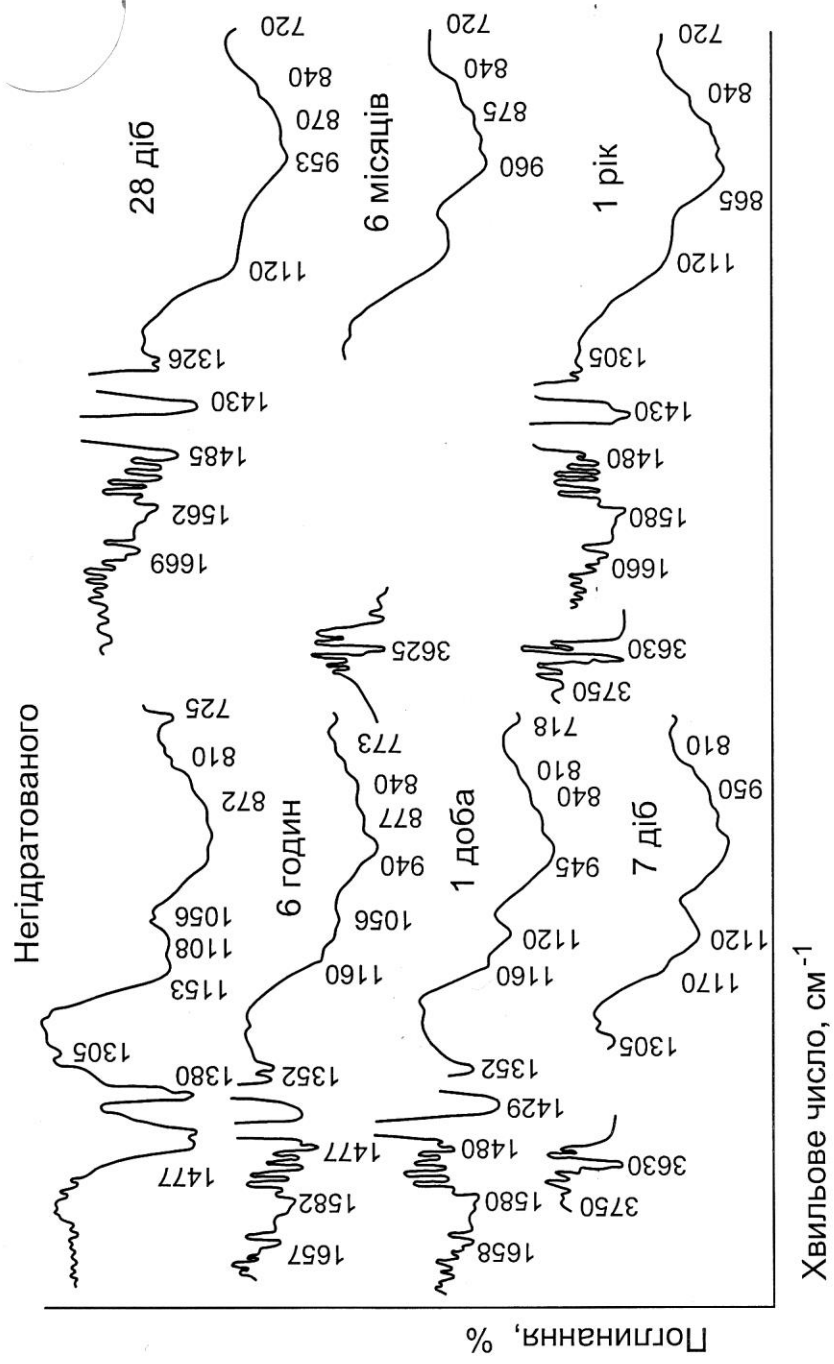


Рис. 3.21. Інфрачервоні спектри портландцементу №1 гідратованого.

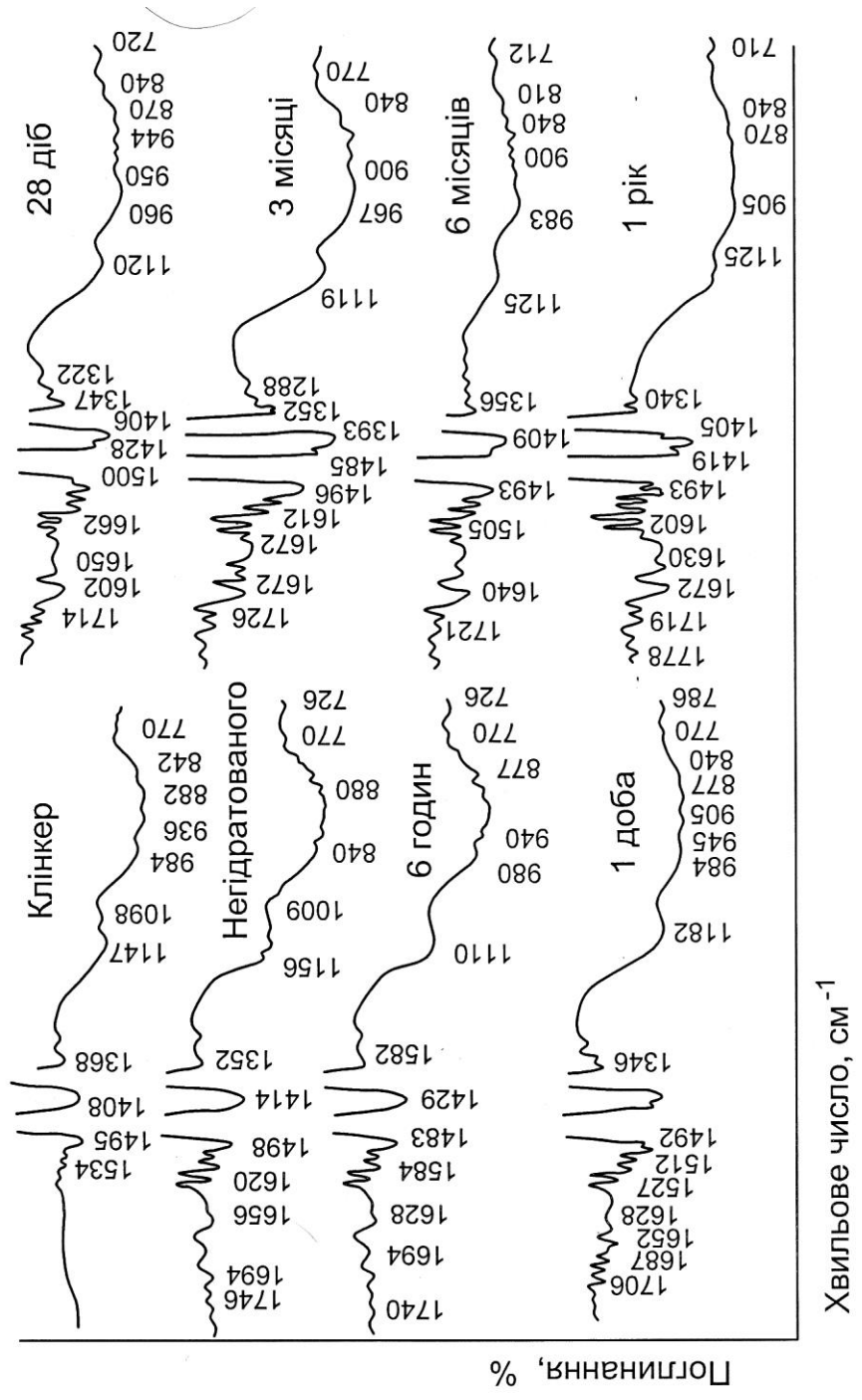
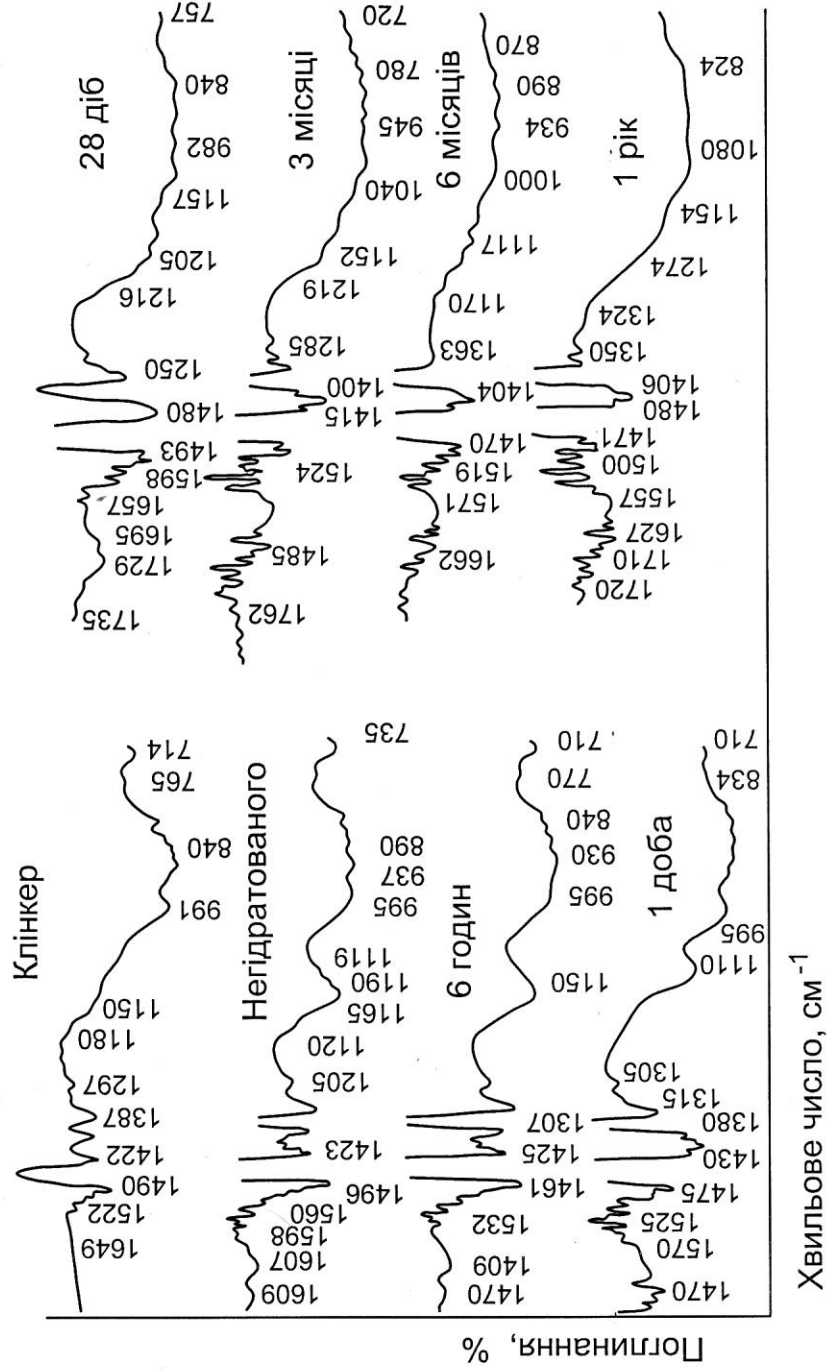


Рис. 3.22. Інфрачервоні спектри портландцементу №3



У зв'язку з тим, що в цьому портландцементі 63,18% β - C_2S , спектр його близький до спектра β - C_2S (див. рис. 3.18).

Незважаючи на наявність у портландцементі №4 лише 9,2% C_3S , його смуги при 880 і 938 cm^{-1} на ІЧ спектрі чітко виділяються. Те ж саме можна сказати і про смуги при 718, 765, 845, 907, 1150 і 1180 cm^{-1} , які характерні для C_3A і C_4AF .

Ні рентгенографічний, ні термічний аналізи не дають змоги виявити ці мінерали у цементах. Це ще раз доводить переваги методу ІЧ спектроскопії над методами фазового аналізу.

Процес взаємодії портландцементу №4 з водою виявляється в підвищеній дифузності правої частини спектра з віком гідратації. Окремі поруч розташовані смуги зливаються, що призводить до зменшення хвилястості ліній спектра.

Зміна дифузності ІЧ спектрів цементів залежить, радше, від їх мінералогічного складу. Наприклад, для алітового портландцементу №1 (див. рис. 3.21) підвищення дифузності ІЧ спектрів спостерігається лише в перші терміни гідратації.

Дифузність спектрів білітового цементу №3 (див. рис. 3.22) значно менша від дифузності спектрів білітового цементу №4 (див. рис. 3.23).

Таким чином, зі зменшенням кількості C_3S у цементі дифузність ІЧ спектрів в одні і ті ж терміни збільшується, у той час як ступінь гідратації зменшується.

Широкі дифузні смуги є наслідком незорієнтованої структури мінералів, що свідчить про наявність порушень і дефектів у ній. Зниження частоти від 935 до 827 cm^{-1} засвідчує, що в цьому інтервалі хвильових чисел вода і гідроксили пов'язані в гідрооксид кальцію і гідросилікати.

Одночасна наявність декількох рядів смуг, розташованих на ІЧ спектрі, показує, що в кожному гідратованому цементі існують гідроксили і молекули води з різною міцністю їх зв'язку з іншими елементами структури. Іншими словами, у цементному камені одночасно існують декілька різних гідросилікатів кальцію,

які відрізняються один від одного основністю і вмістом води. Зміна мінералогічного складу цементу призводить до змін співвідношення між цими гідросилікатами, що впливає на інтенсивність відповідних смуг на ІЧ спектрах.

Таким чином, можемо зробити висновок, що інфрачервона спектроскопія є найбільш чутливим методом дослідження клінкерів і цементів різного мінералогічного складу, а також процесу гідратації останніх.

Всім ІЧ спектрам негідратованих і гідратованих силікатів кальцію і портландцементів різного мінералогічного складу притаманна наявність широкої розщепленої на частини смуги в інтервалі хвильових чисел 800-1150 см^{-1} , характерної для SiO_4 тетраедрів.

ІЧ спектри $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і C_3S відрізняються один від одного поглинанням окремих розщеплених смуг.

ІЧ спектри портландцементів являють собою результат накладання спектрів окремих мінералів, з яких складається цемент, і мають підвищену дифузність порівняно з чистими мінералами за рахунок невпорядкованої структури останніх у разі введення до їх решітки інших елементів.

ІЧ спектральний аналіз дає змогу визначити мінералогічний склад цементів. Для ідентифікації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ можуть бути використані смуги при хвильових числах 990 і 840 см^{-1} , для C_3S – при 938 і 878 см^{-1} , для C_3A і алюмоферитів кальцію – при 770 см^{-1} і для гіпсу – при 1100-1150 см^{-1} .

Під час гідратації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і C_3S утворюються різні гідросилікати кальцію. Основним продуктом гідратації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ є двокальцієвий гідросилікат. У процесі гідратації C_3S виділяється гідроксид кальцію і утворюються гідросилікати різної основності. Основність гідросилікатів змінюється з часом, у результаті смуга C_3S при 938 см^{-1} зміщується в сторону більших хвильових чисел до 970 см^{-1} . Доведено, що за розміщенням вказаної смуги можна визначати вік алітового і нормального портландцементного каменю.

Встановлена наявність у продуктах гідратації портландцементів різного мінералогічного складу декількох видів гідросилікатів кальцію, кількісне співвідношення між якими визначається складом цементу у віці твердіння.

3.7. Електронномікроскопічний аналіз

3.7.1. Електронномікроскопічне дослідження процесу гідратації C_2S і C_3S від моменту замішування водою до одного року

Дослідження раннього процесу гідратації C_2S методами термічного, рентгенографічного, спектроскопічного, хімічного аналізів не можна назвати успішними.

Найбільш вдалим для дослідження початкового періоду гідратації (до однієї доби) двокальцієвого силікату є електронномікроскопічний аналіз методом платиновугільних реплік.

Розроблена методика підготовки препаратів до перегляду в електронному мікроскопі. Вона дає змогу відстежувати процес гідратації клінкерних мінералів і цементів від моменту контакту їх з водою і далі.

Методика полягає в наступному. Шматок свіжосколотого клінкеру β - C_2S кладуть до бюкса зі свіжоскип'яченою дистильованою водою. Через 10 секунд, 1 і 30 хвилин, 1, 4, 6 і 24 години шматок C_2S виймають з води для зневоднення, двічі занурюють в абсолютний спирт і напильють платиною та вугіллям.

Репліку з препарату знімають розчиненням мінералу у соляній та плавиковій кислотах.

Електронномікроскопічні дослідження реплік показали, що скол клінкеру C_2S являє собою окремі щільно упаковані зерна невизначеної форми. На взірцях C_2S , гідратованого до 30 хвилин, змін на поверхні відколу мінералу не виявлено.

Через одну годину (рис. 3.24, 3.25) на зернах з'являються бугорки, які мають розмір до 40Å , кількість і

розмір яких різко збільшуються до чотирьох годин гідратації (рис. 3.26, 3.27).

Найчіткіше структура новоутворень проявляється на поверхні C_2S , гідратованого 6 годин (рис. 3.28). Понад 50% поверхні взірця має гладку поверхню з окремими бугорками, близько 40% – зернисту і водночас шарувату структуру і близько 10% має штриховку (рис. 3.29, 3.30). Зі збільшенням часу взаємодії C_2S з водою рельєфність і зерниста будова штриховки підвищується (рис. 3.31).

Наявність різних морфологічних напрямів у формуванні мікроструктури каменю C_2S можна пов'язати з існуванням C_2S у п'яти модифікаціях.

До однієї доби (рис. 3.32) кількість ділянок, які мають зернисту будову, збільшується до 80%, а штрихових ділянок – зменшується до 5%. Необхідно зазначити, що на цих взірцях ще наявні рівні ділянки з бугорками, які тільки з'явилися.

Найчіткіше мікроструктура каменю C_2S виявляється у віці 28 діб (рис. 3.33). У цьому віці вона складається з окремих шарів, які об'єднуються в блоки. З віком твердіння каменю C_2S відбувається процес збиральної рекристалізації, у результаті якого голчасті кристали спочатку збираються у дрібні, а потім у крупніші кристали (рис. 3.34).

Подальше ущільнення призводить до утворення моноліту (рис. 3.35), що сприяє підвищенню міцності двокальцієвого силікату (див. табл. 3.5).

Таким чином, електронномікроскопічні дослідження свідчать про наявність новоутворень за реакції $\beta-C_2S$ з водою. Таким новоутворенням є C_2SH_2 , який впродовж усього періоду гідратації сприяє процесу збиральної рекристалізації й утворенню щільної та міцної мікроструктури білітового цементного каменю.

Відкол негідратованого клінкеру C_3S являє собою окремі щільно упаковані зерна, злегка округлої форми. Через 10 секунд витримання клінкеру C_3S у воді на більшій частині його поверхні з'являються центри кристалізації новоутворень у вигляді окремих бугорків.

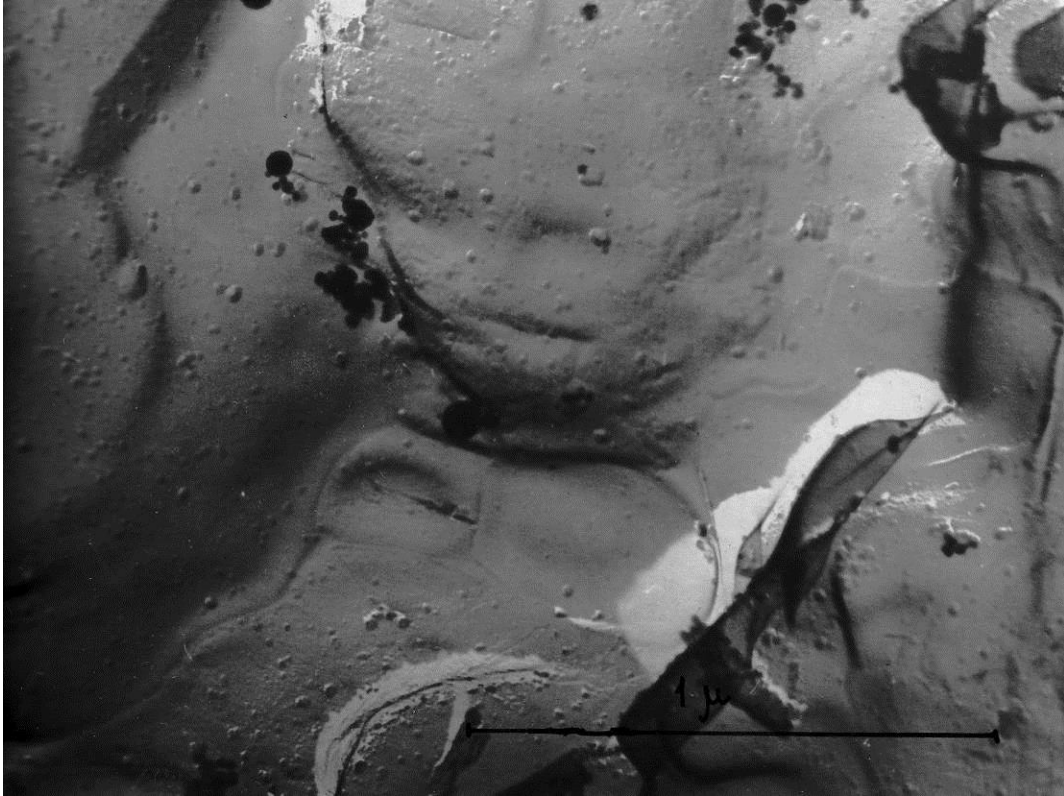


Рис. 3.24. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді одну годину.

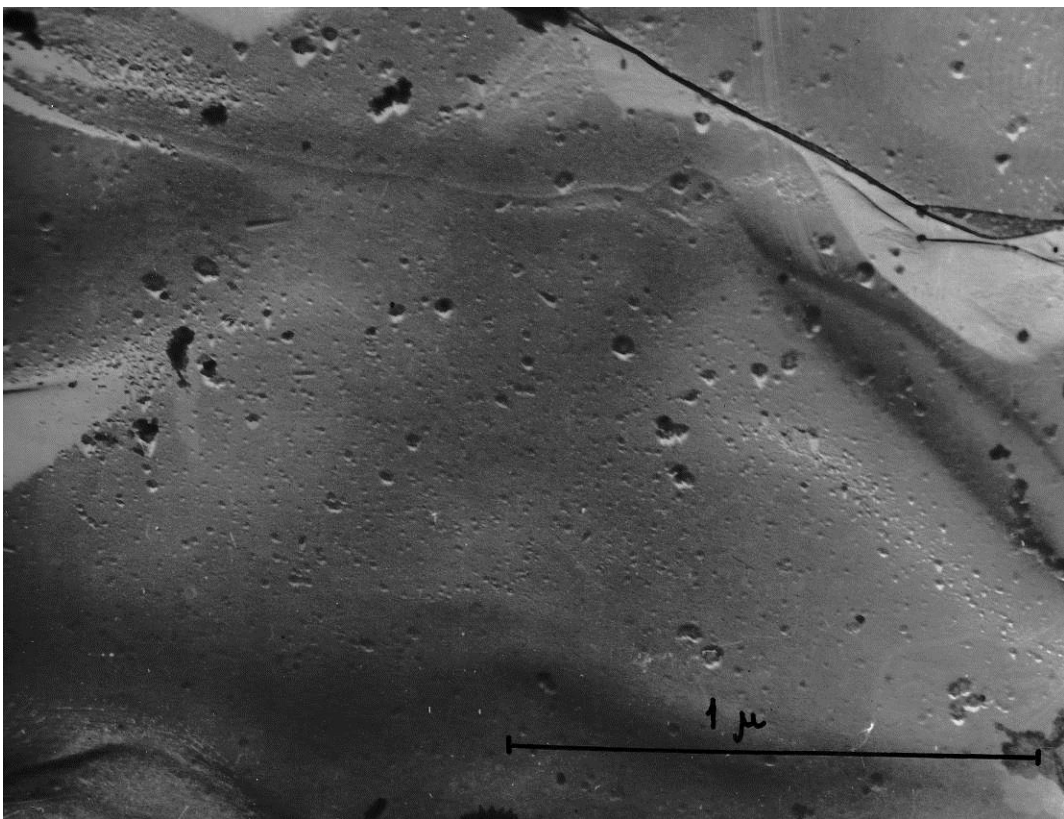


Рис. 3.25. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді одну годину.

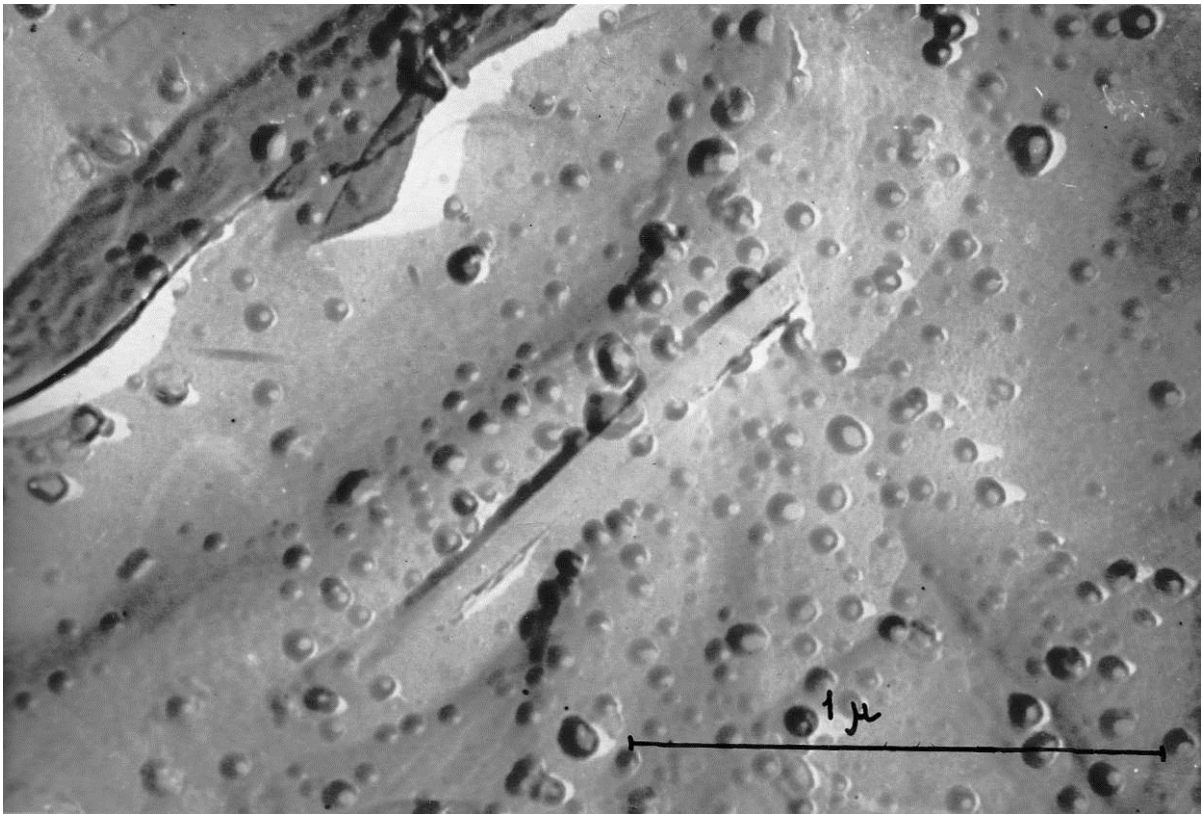


Рис. 3.26. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді чотири години.

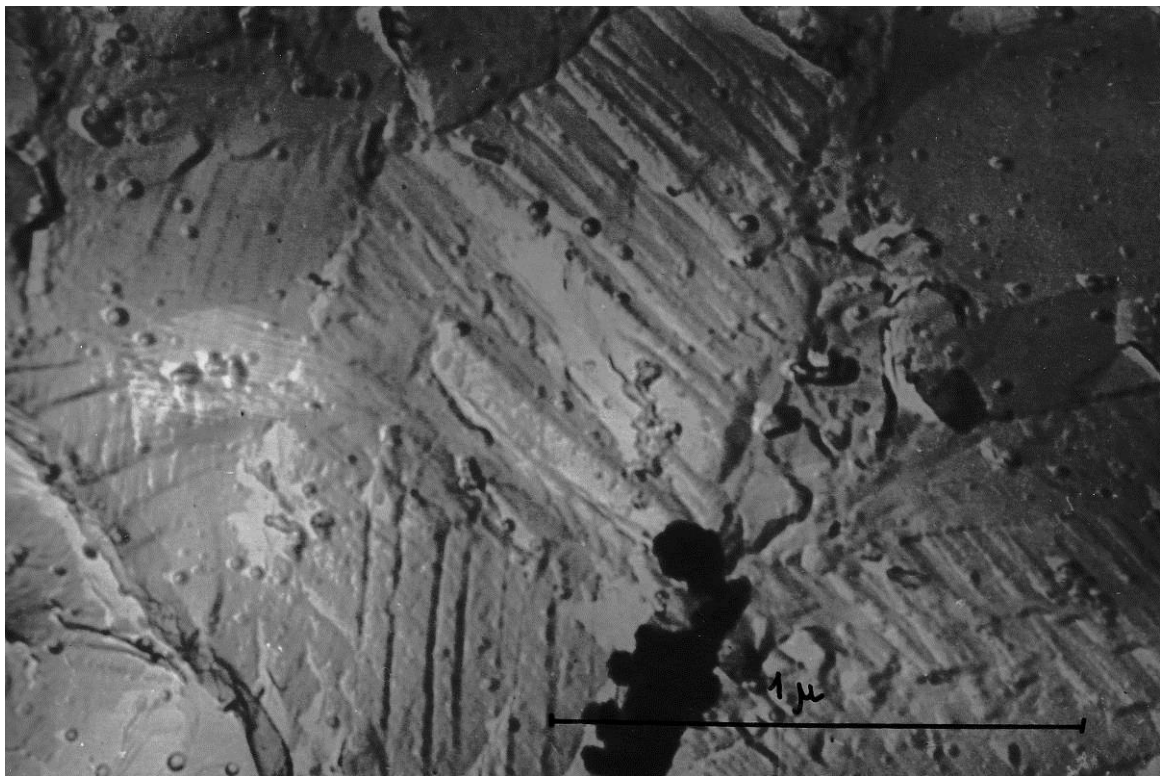


Рис. 3.27. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді чотири години.

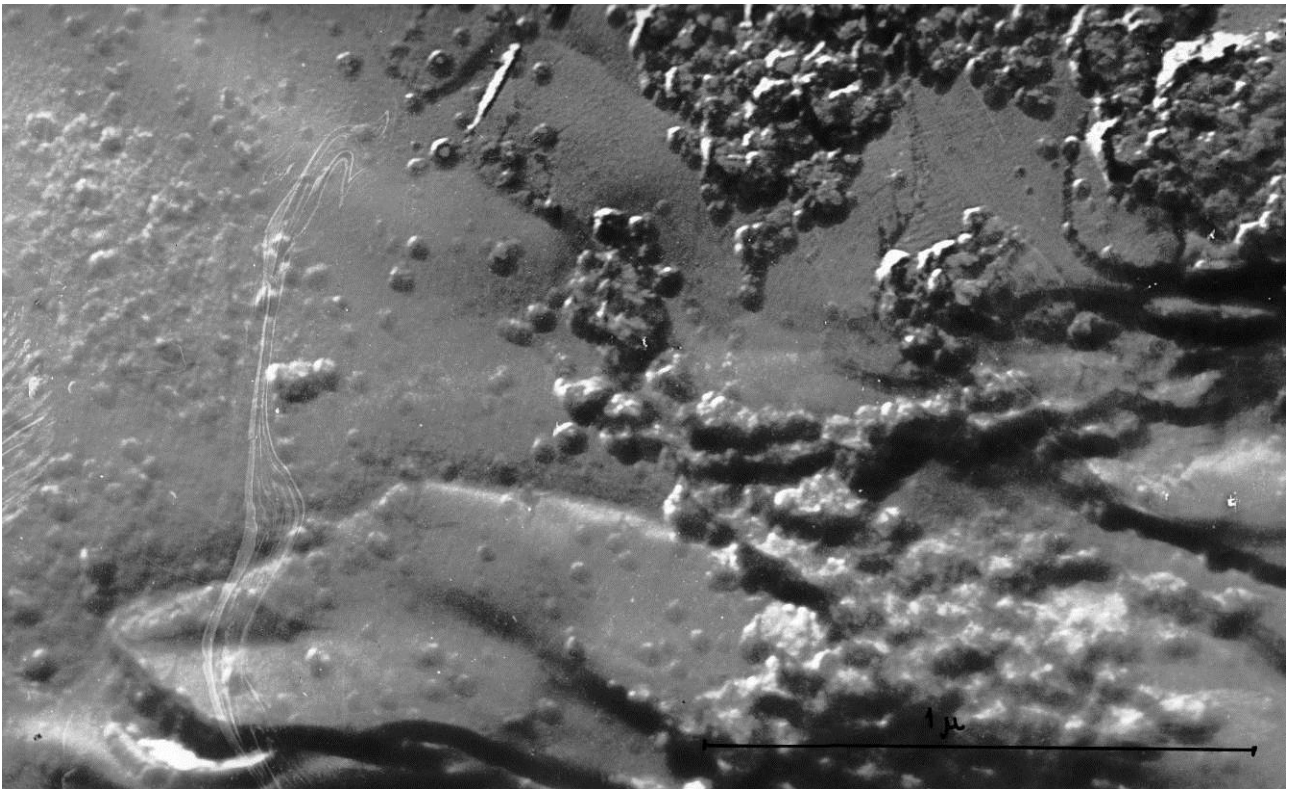


Рис. 3.28. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді шість годин.

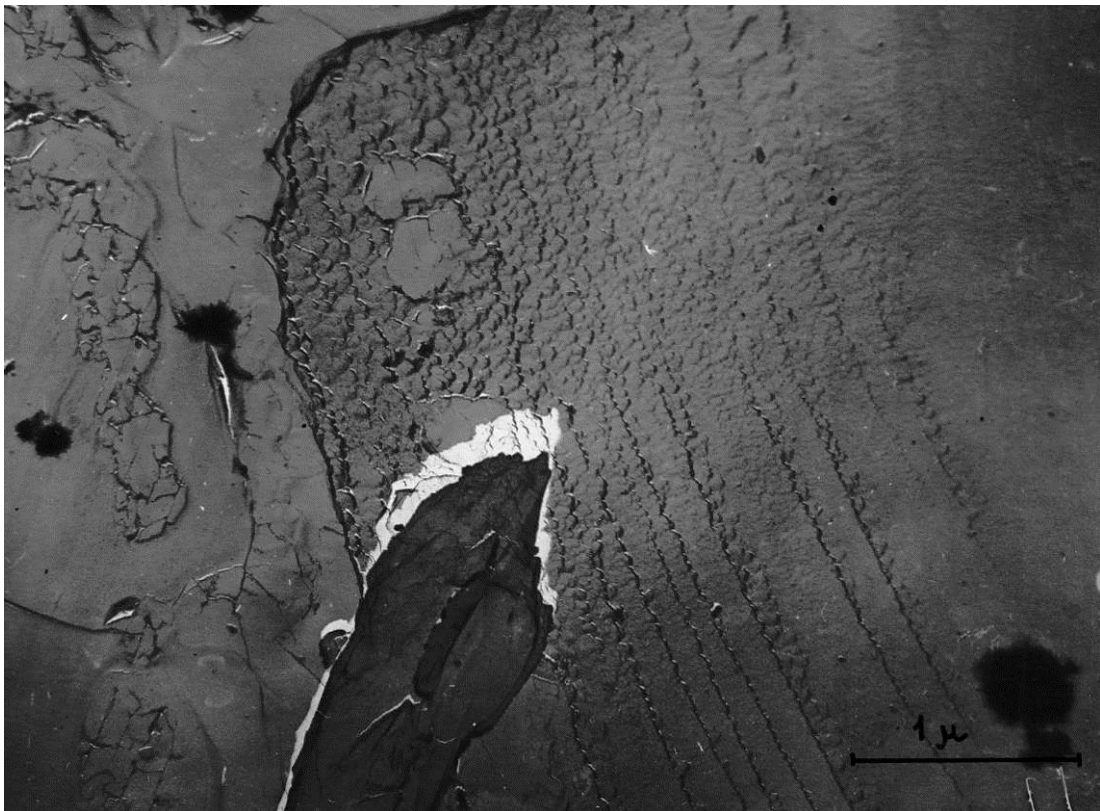


Рис. 3.29. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді шість годин.

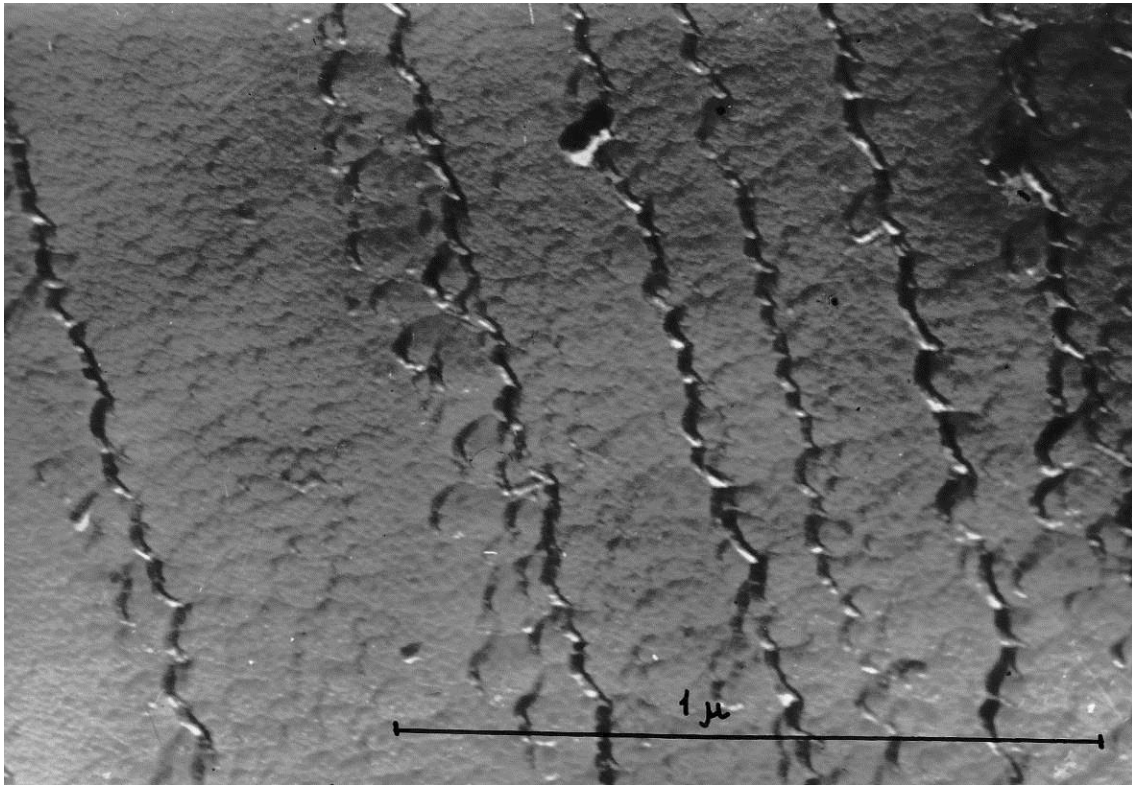


Рис. 3.30. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді шість годин.

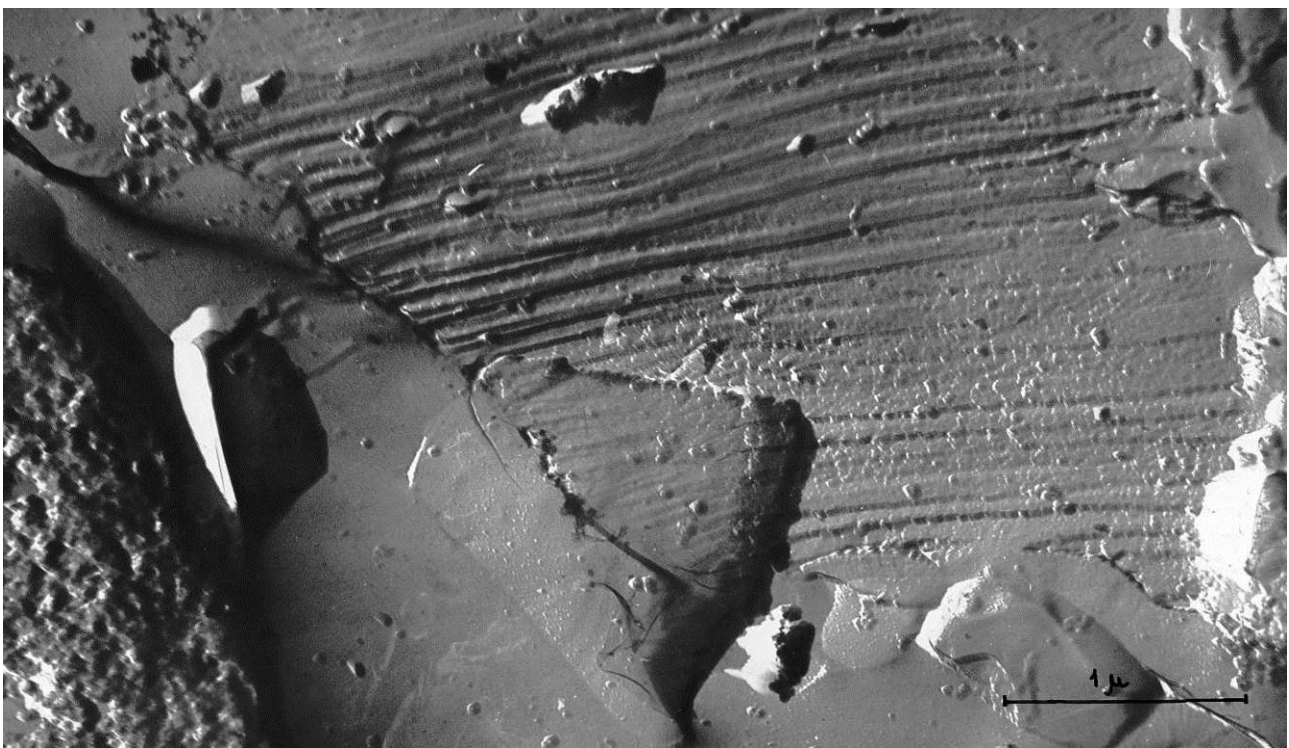


Рис. 3.31. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді шість годин.



Рис. 3.32. Мікрофотографія репліки з поверхні C_2S , яка знаходилася у воді 24 години.

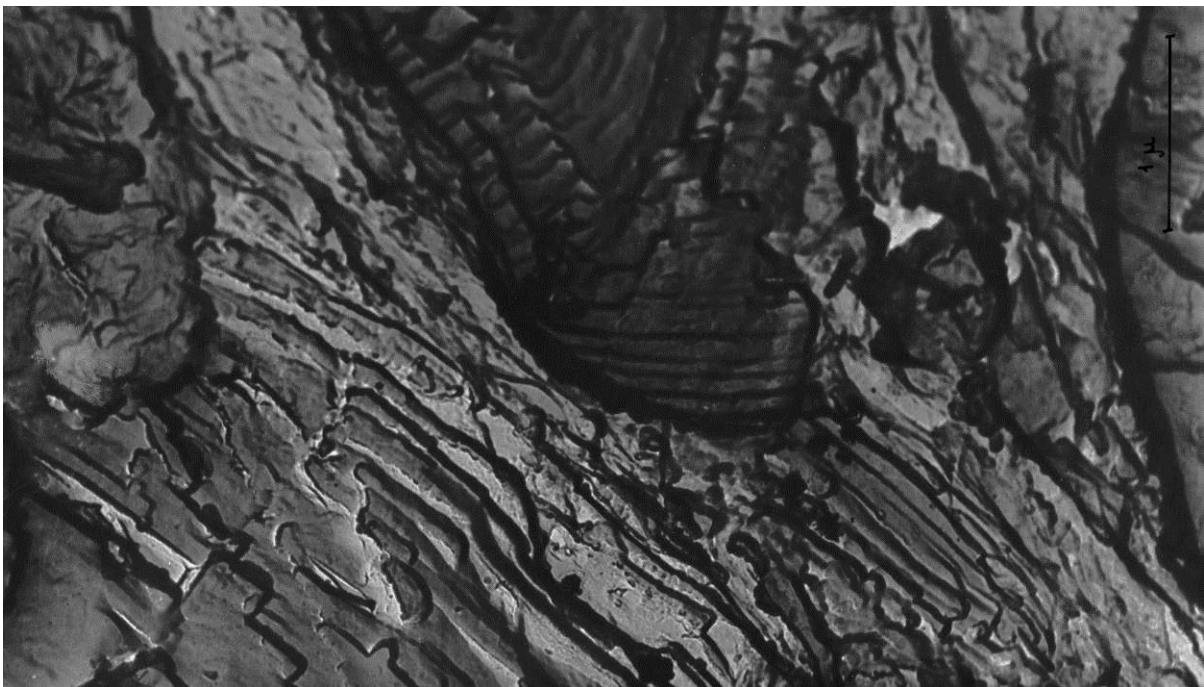


Рис. 3.33. Мікрофотографія репліки зі сколу каменю C_2S , який твердів у воді 28 днів.

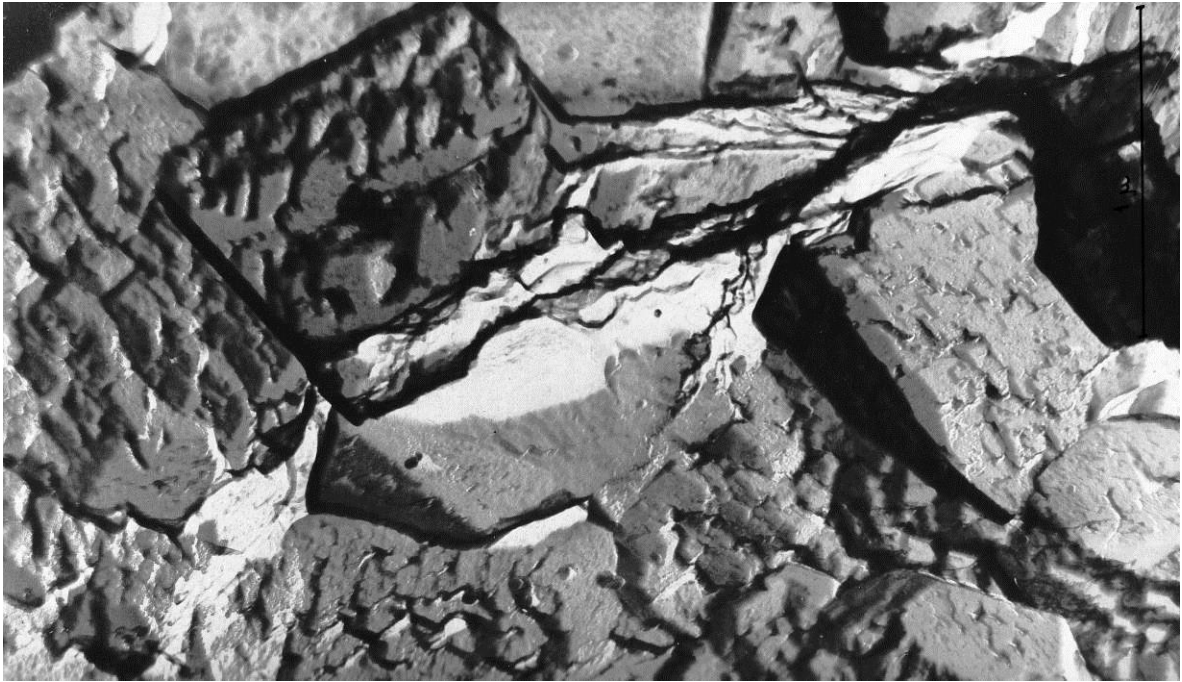


Рис. 3.34. Мікрофотографія репліки зі сколу каменю C₂S, який твердів у воді 9 місяців.

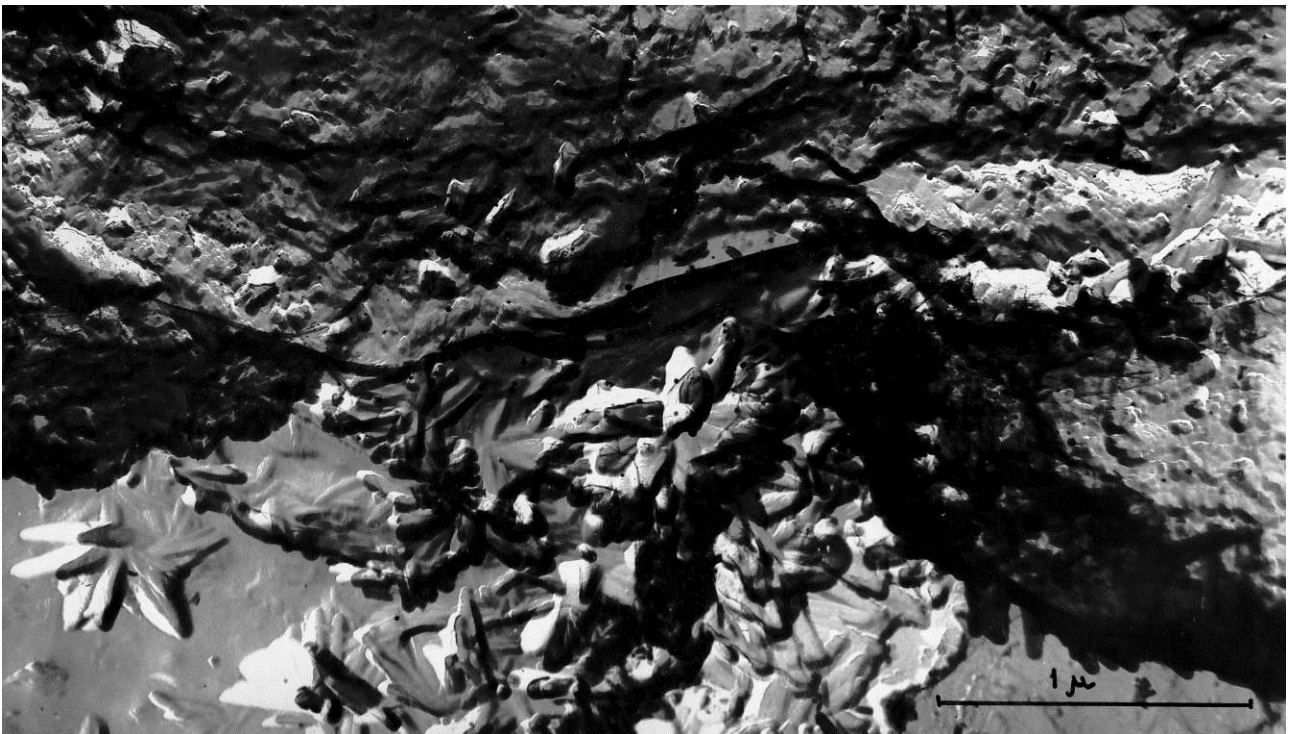


Рис. 3.35. Мікрофотографія репліки зі сколу каменю C₂S, який твердів у воді один рік.

У процесі подальшого витримування клінкеру C_3S у воді збільшення розміру бугорків відбувається дуже швидко (рис. 3.36, 3.37) за рахунок нашарування голчастих кристалів, при цьому утворюються окремі кристалоагрегати. У разі дотику кристалоагрегатів відбувається поступове зрощування їх і утворення шару. Шари, орієнтовані в одному напрямку, утворюють блоки.

На мікрофотографії репліки з поверхні C_3S , гідратованого 24 години (рис. 3.38), чітко проглядається мікроструктура новоутворень, які мають чітку шарувату структуру. В окремих місцях видно різні стадії зростання шару, а також голчасту будову окремих шарів.

До року камінь C_3S складається з ущільненої маси і пор (рис. 3.39). Пори заповнені кристалами гідроксиду кальцію у вигляді подовжених призм, а ущільнена маса сформована з окремих блоків-агрегатів. Кожний блок-агрегат складається з окремих шарів, а кожний шар - із паралельно орієнтованих голчастих кристалів, які являють собою гідросилікати кальцію [9; 27].

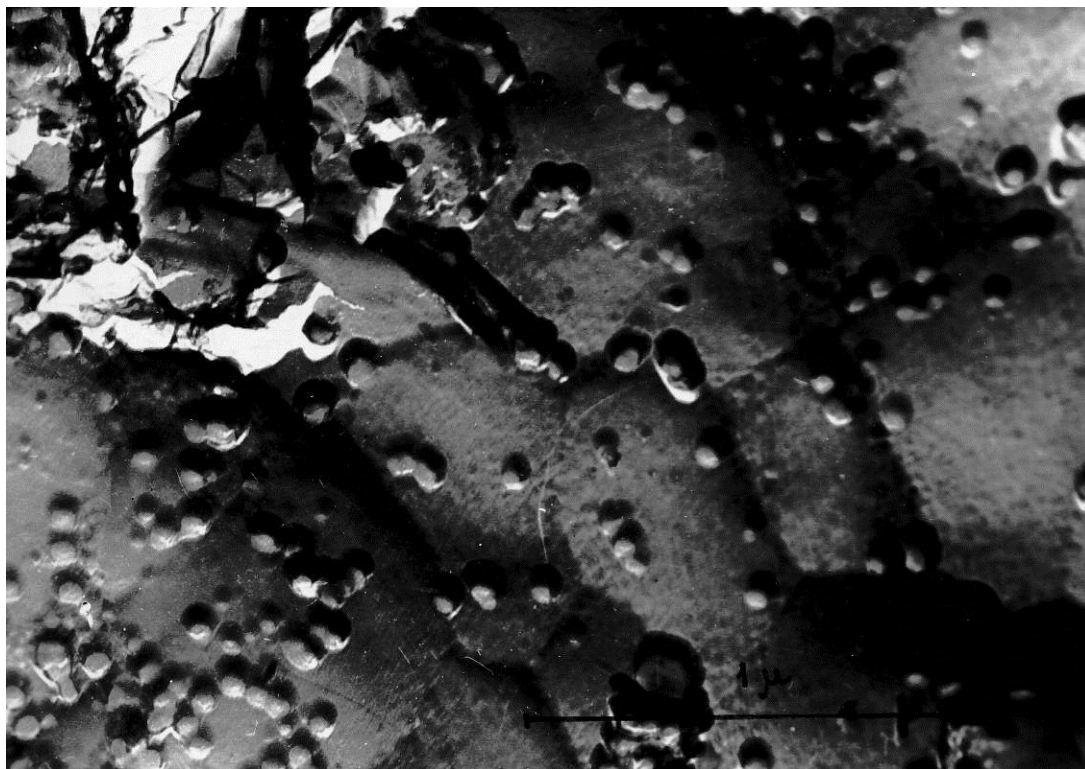


Рис. 3.36. Мікрофотографія репліки з поверхні C_3S , яка знаходилась у воді 3 хвилини.



Рис. 3.37. Мікрофотографія репліки з поверхні C_3S , яка знаходилась у воді 1 годину.

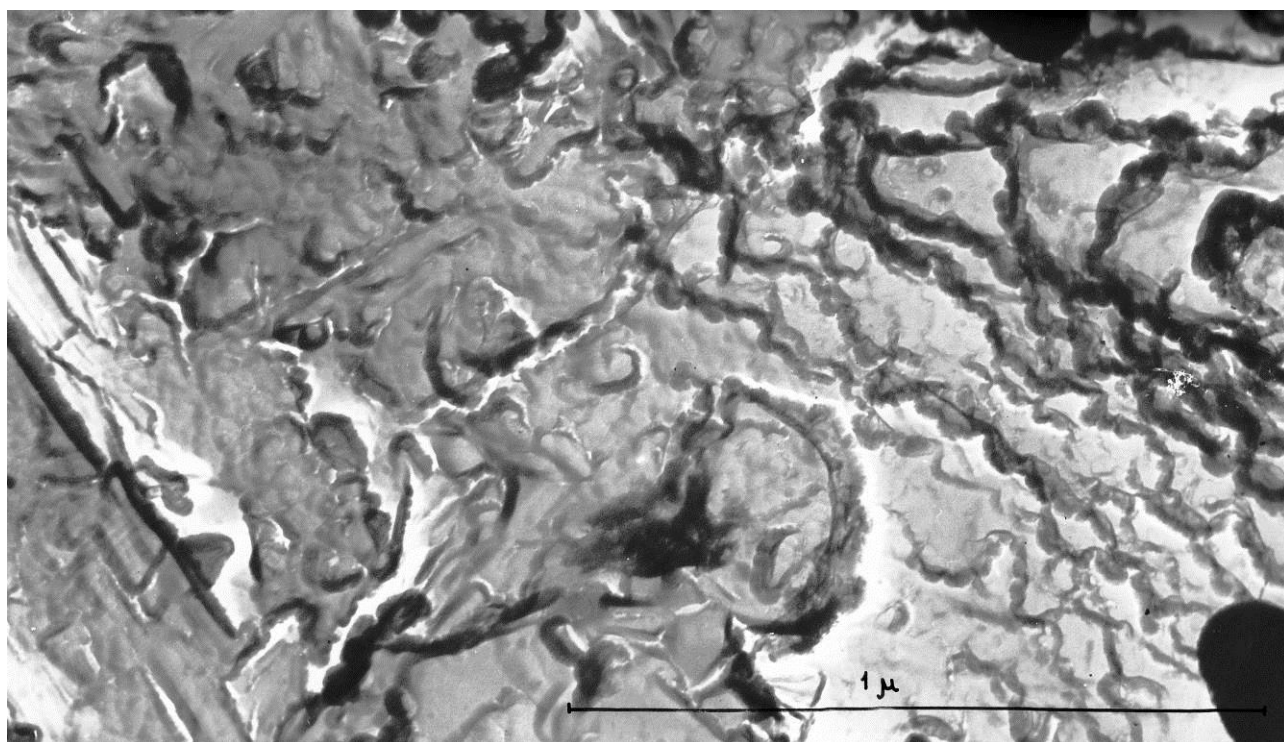


Рис. 3.38. Мікрофотографія репліки із поверхні C_3S , яка знаходилась у воді 24 години.

Порівнюючи електронномікроскопічні дослідження процесів гідратації основних клінкерних мінералів, доходимо висновку, що первинний період гідратації C_3S аналогічний первинному періоду гідратації C_2S , однак процес протікає значно швидше.

Обидва процеси проходять на поверхні початкової фази, яка в подальшому визначає мікроструктуру каменю.

Якщо бугорки росту на поверхні C_3S утворюються одразу після дотику мінералу з водою, то на поверхні C_2S вони утворюються після 1-6 годин. Склад голчастих кристалів в обох випадках різний. У результаті з віком спостерігається поступове ущільнення структури і омонолічування каменю C_2S , у той час як структура каменю C_3S залишається без змін.

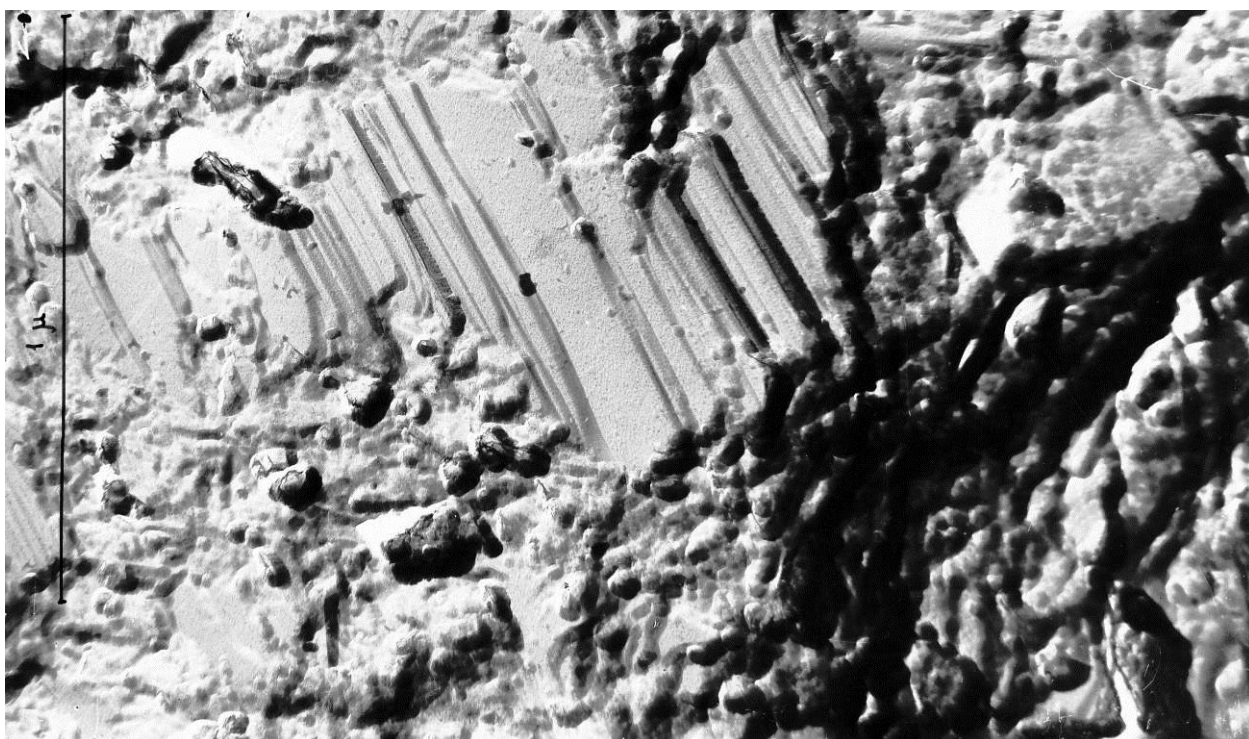


Рис. 3.39. Мікрофотографія репліки зі сколу каменю C_3S , який твердів 1 рік.

3.7.2. Електронномікроскопічні дослідження портландцементів, гідратованих до однієї доби

Взаємодія портландцементу №1 з водою починається миттєво. Через 10 хвилин на поверхні клінкеру одночасно

спостерігається гідратація алюмоферитів і силікатів кальцію (рис. 3.40).

Силікати кальцію гідратуються за схемою трикальцієвого силікату, тобто спочатку на поверхні мінералу утворюються бугорки росту, які з часом збільшуються в розмірах (рис. 3.41) і, при дотику один до одного, з'являється шар новоутворень.

Приблизно через одну годину гідратації (рис. 3.42) вся поверхня аліту в клінкері покривається декількома шарами гідросилікатів кальцію. Одночасно із зародженням бугорків росту гідросилікатів кальцію на кристалах аліту на поверхні клінкеру гніздами утворюються кубічні кристали гідроалюмоферитів кальцію (див. рис. 3.40).

Зерна беліту до однієї години гідратації не зазнають жодних змін і мають вигляд свіжого некородованого шару.

У процесі гідратації цементу №1 аж до 24 годин спостерігається подальше поступове утворення нових шарів гідросилікатів кальцію і збільшення кількості кубічних кристалів гідроалюмоферитів кальцію, які перебувають у стадії розчинення (рис. 3.43).

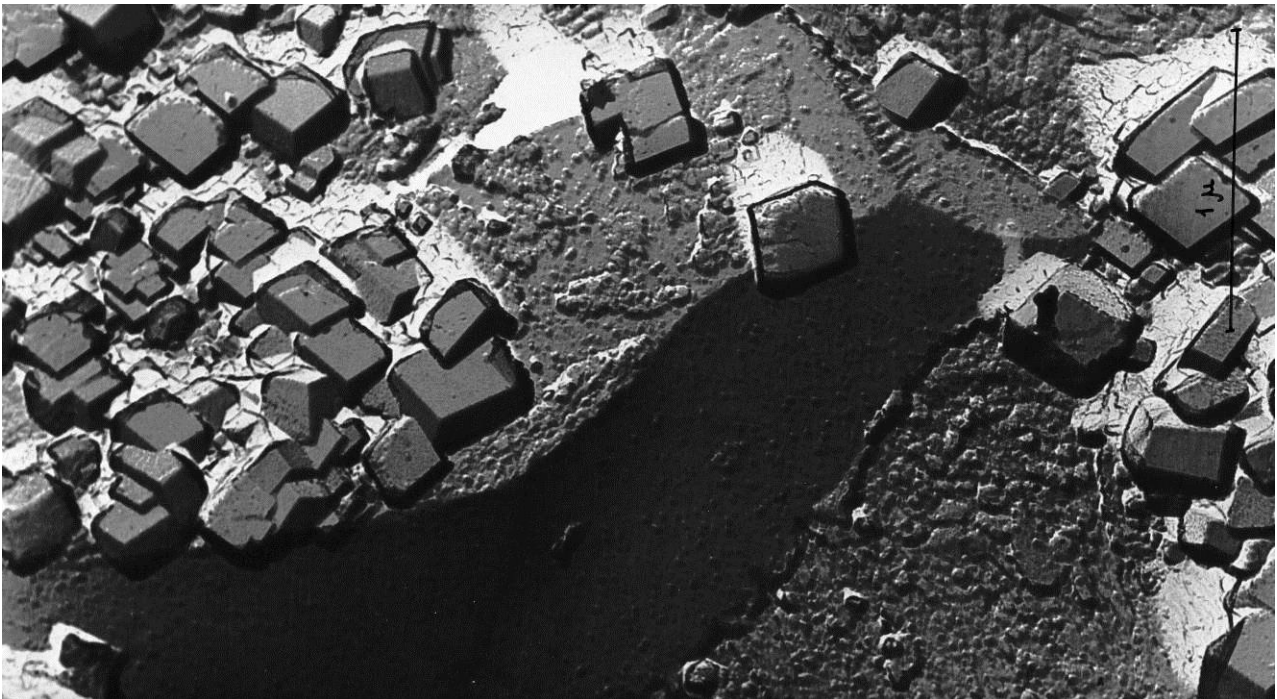


Рис. 3.40. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді одну хвилину.

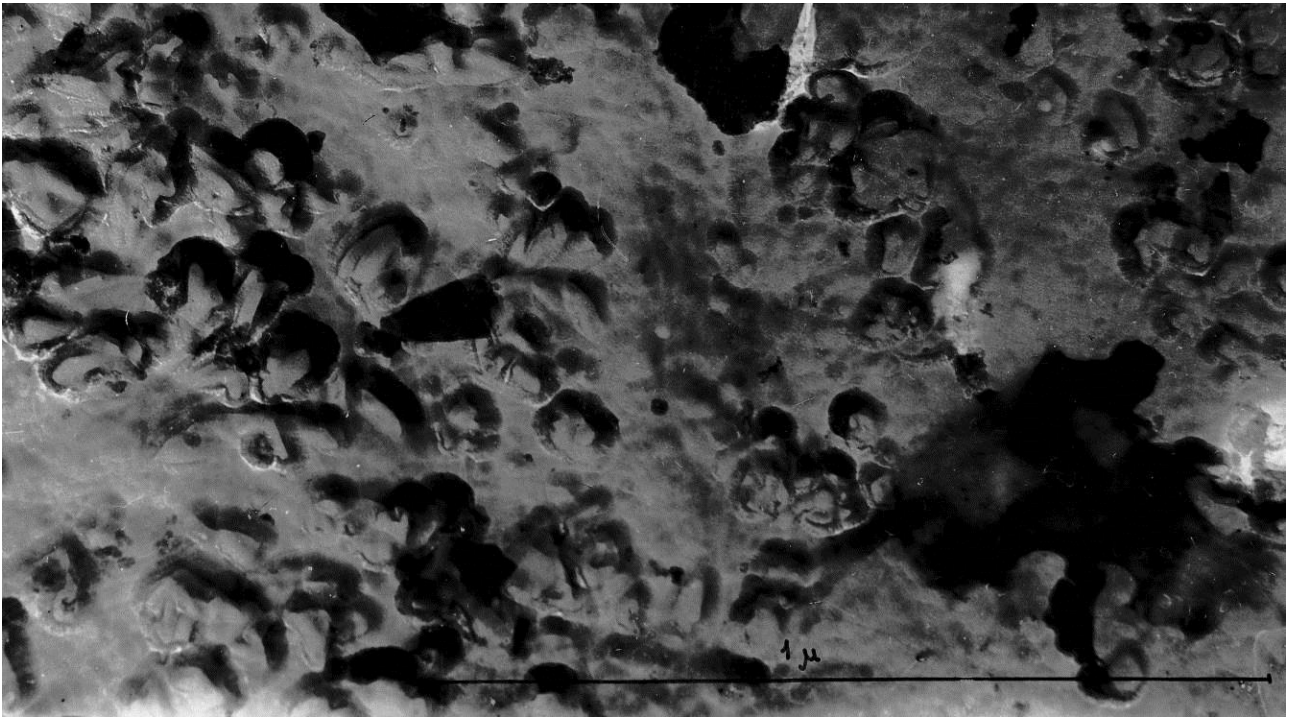


Рис. 3.41. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді одну хвилину.

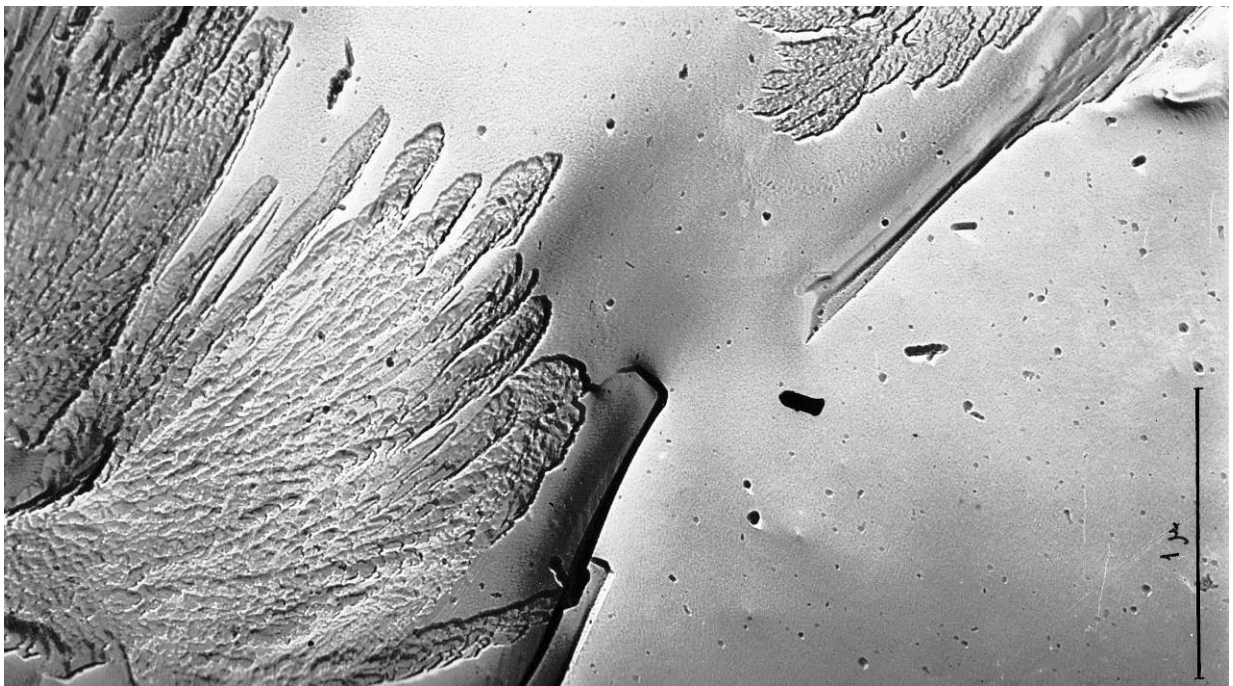


Рис. 3.42. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді одну годину.

Процес формування мікроструктури портландцементу №2 мало чим відрізняється від розглянутого процесу гідратації портландцементу №1.

Судячи за даними дослідження гідратації цементів №1 і №2, кожен із силікатних мінералів у клінкері гідратується подібно чистим мінералам C_3S і $\beta-C_2S$. Тому можна очікувати, що зі збільшенням кількості беліту в клінкері цементу №3 більша частина поверхні гідратуватиметься повільно за схемою гідратації $\beta-C_2S$ [27].

Дійсно, бугорки росту гідросилікатів кальцію з'являються за контакту клінкеру з водою лише в окремих місцях, головна ж площа клінкеру впродовж першої години не змінюється.

Через одну годину гідратації на поверхні з'являються окремі бугорки росту (рис. 3.44), які збільшуються в розмірах (рис. 3.45) і набувають форми дисків. Диски далі збільшуються в розмірах, зростаються між собою і утворюють шари.

Алюмінати і алюмоферити кальцію в портландцементі №3 вступають у взаємодію з водою миттєво, утворюючи на поверхні силікатів кальцію гнізда кубічного $C_3(AF)H_6$ (рис. 3.46).

Як і в попередніх двох портландцементях, алюмоферити кальцію утворюють жорсткі скелетні структури, які з часом розчиняються у воді (рис. 3.47).

Через 6 годин гідратації на фоні розвинутої алюмінатної структури, яка перебуває здебільшого в стадії розчинення (див. рис. 3.47, рис. 3.48), сильно розвивається силікатна структура (рис. 3.49).

Спостерігається доволі тісний контакт між розчиненими кубічними кристалами та окремими дисками гідросилікатів кальцію.

В окремих місцях портландцементу №3, гідратованого більше ніж 4 години, спостерігаються ділянки, які складаються з окремих блоків-кристалів, штрихованих у різних напрямках (рис. 3.50).



Рис. 3.43. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді одну годину.

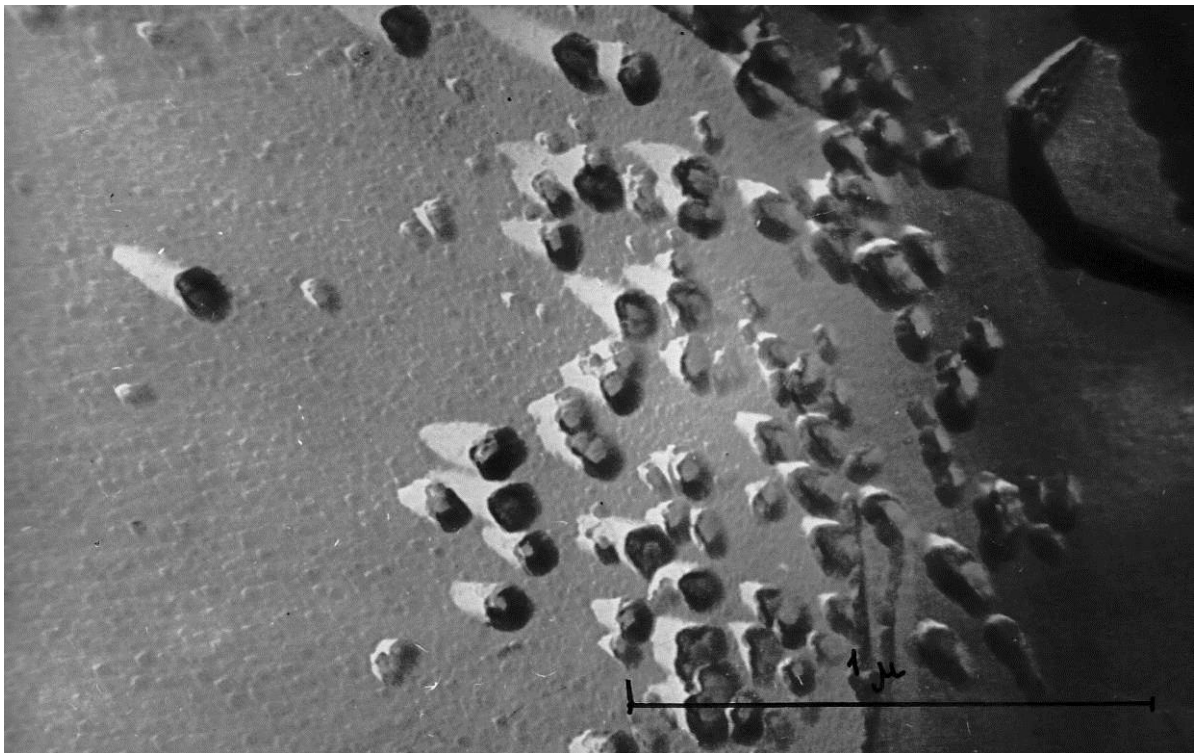


Рис. 3.44. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №3, гідратованого у воді одну годину.

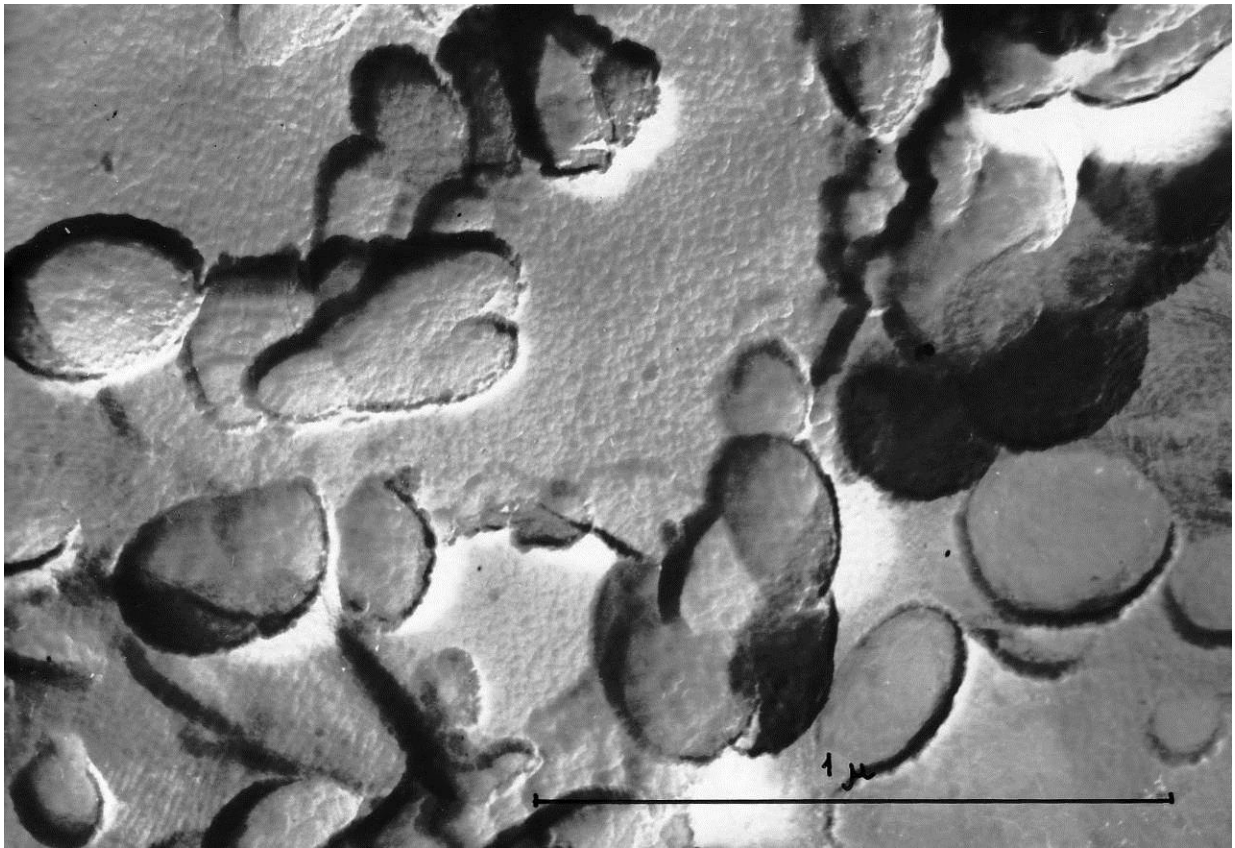


Рис. 3.45. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №3, гідратованого у воді одну годину.

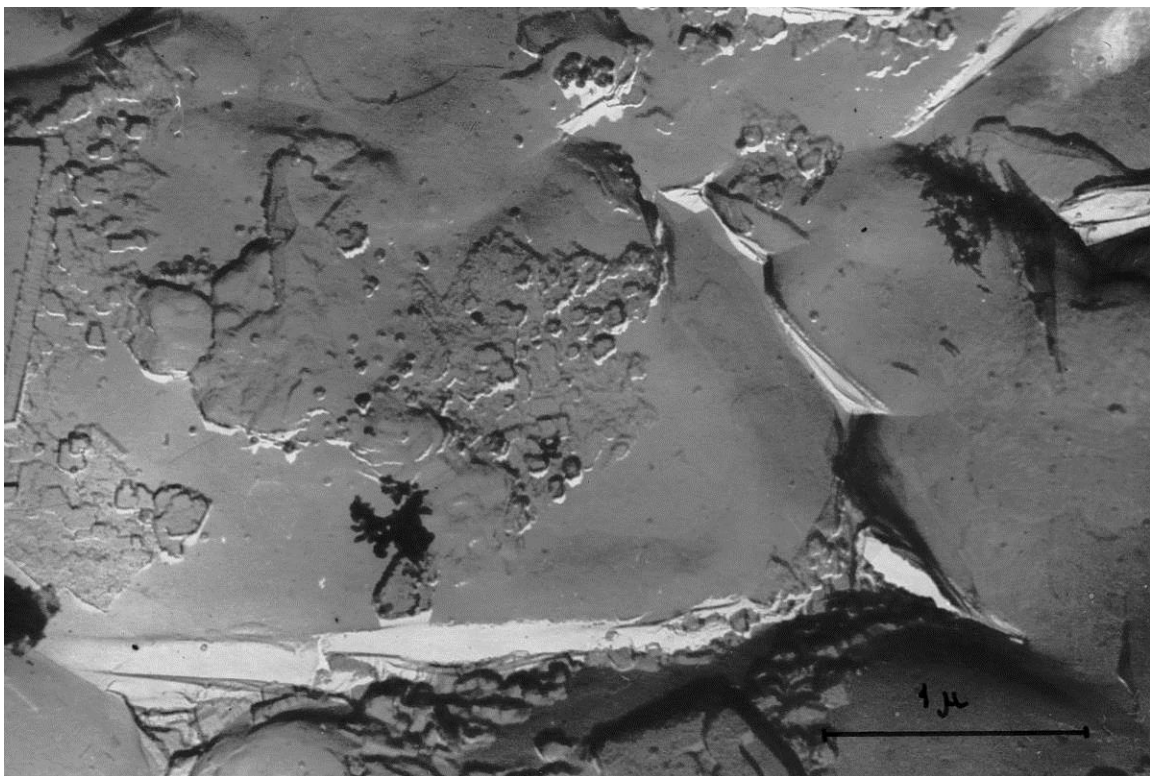


Рис. 3.46. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді одну годину.

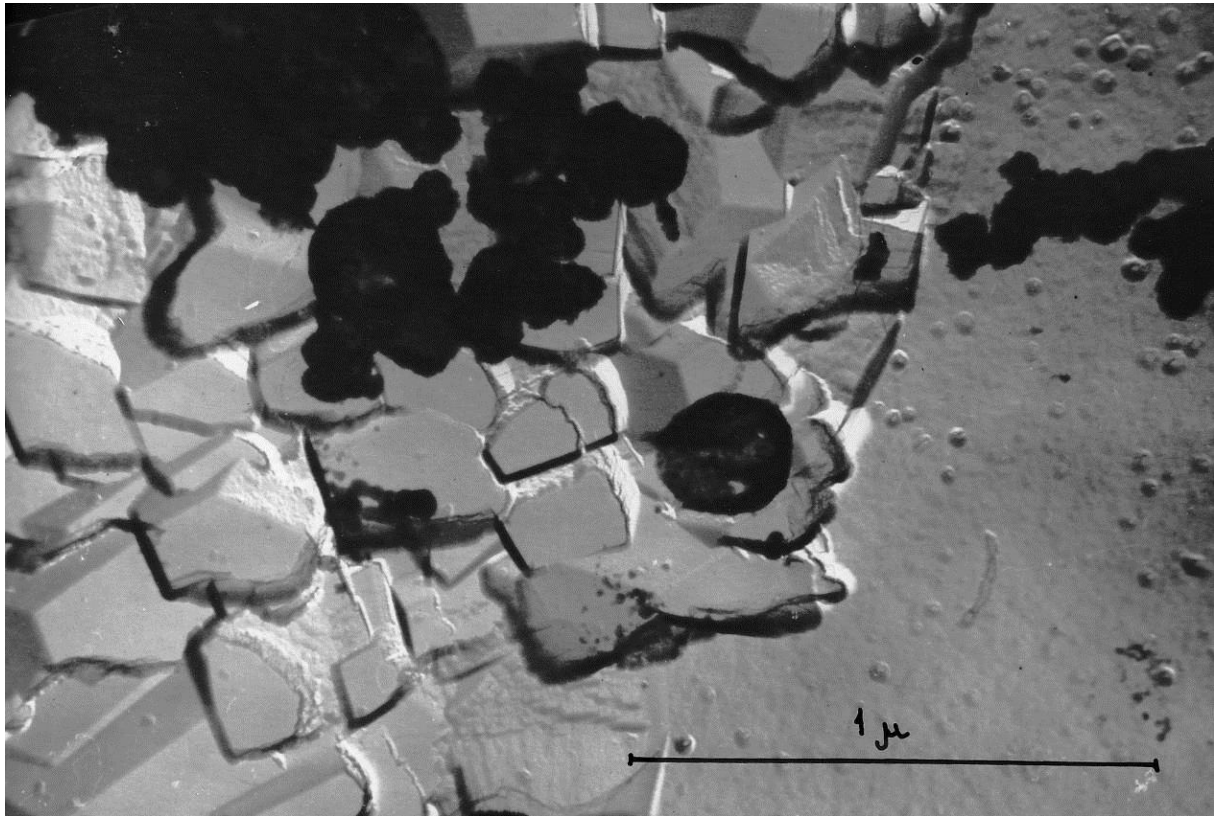


Рис. 3.47. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді шість годин.

Окрім штриховки, проглядаються кристали видовженої форми (рис. 3.51). Подібні ділянки ми спостерігали, досліджуючи процес гідратації чистих C_3A і C_4AF [28]. У добовому віці твердіння вся поверхня клінкеру вкрита шарами новоутворень, які здебільшого зберігають зернисту структуру, яка утворюється зрощеними дисками гідросилікатів кальцію (рис. 3.52).

Зі збільшенням вмісту $\beta-C_2S$ до 63% гідратація більшої частини поверхні клінкеру цементу №4 починається через одну годину. При цьому утворюються конусоподібні бугорки росту (рис. 3.53). Вони відрізняються від бугорків, які утворюються за гідратації C_3S . Часто ці бугорки утворюються не тільки на рівній поверхні, а й на злегка заштрихованій (рис. 3.53, 3.54).

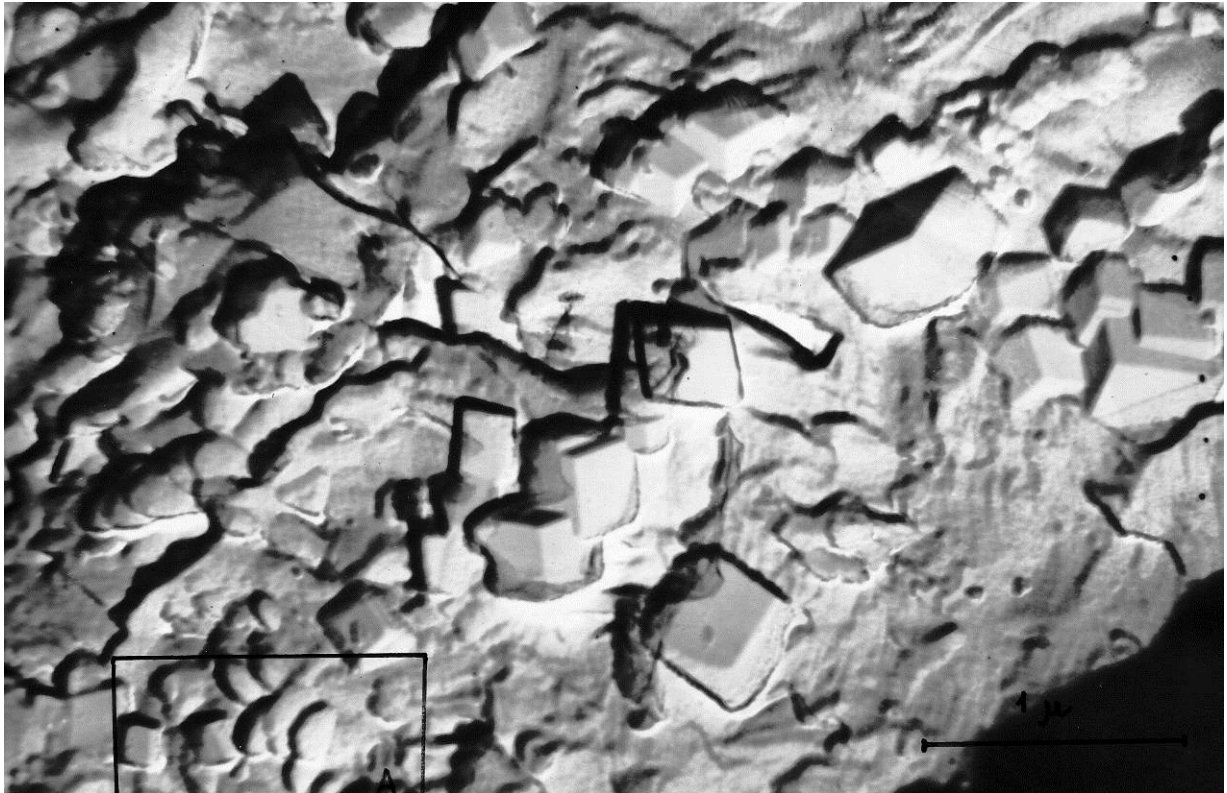


Рис. 3.48. Мікрофотографія репліки із поверхні клінкеру портландцементу №3, гідратованого у воді шість годин.

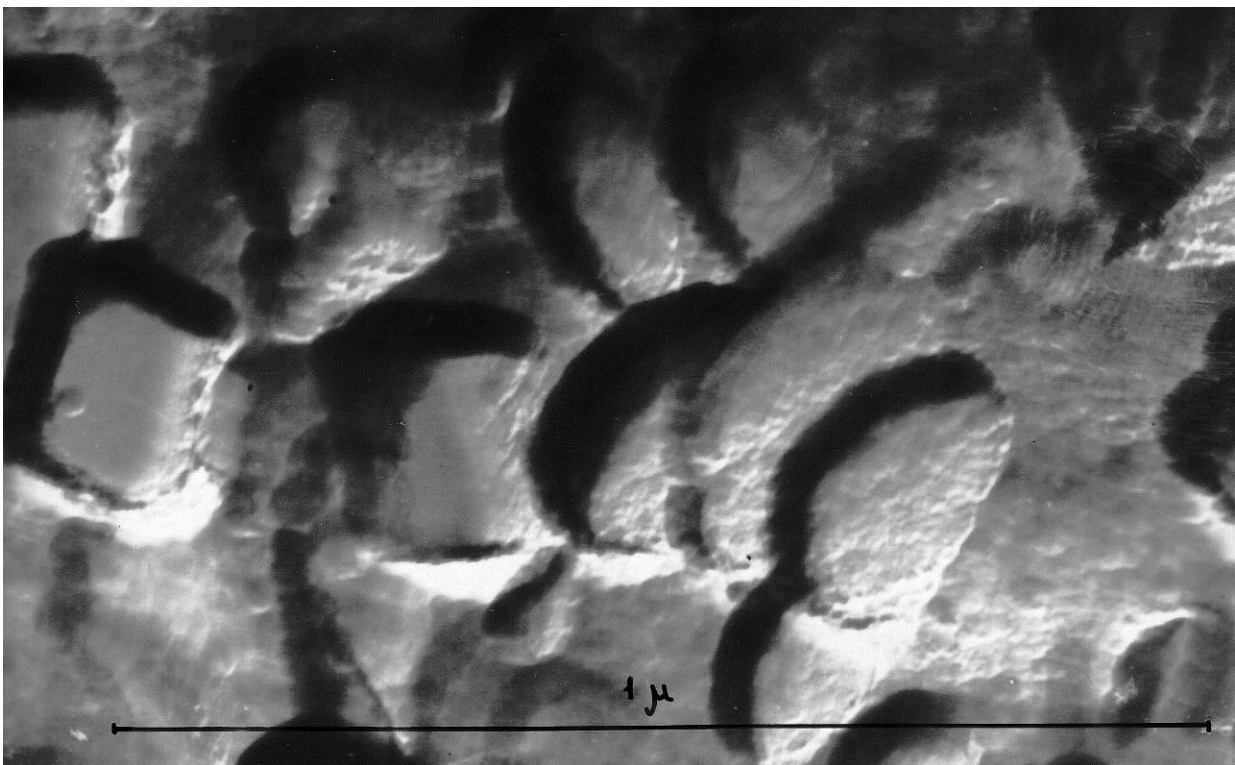


Рис. 3.49. Ділянка А рисунка 3.48.

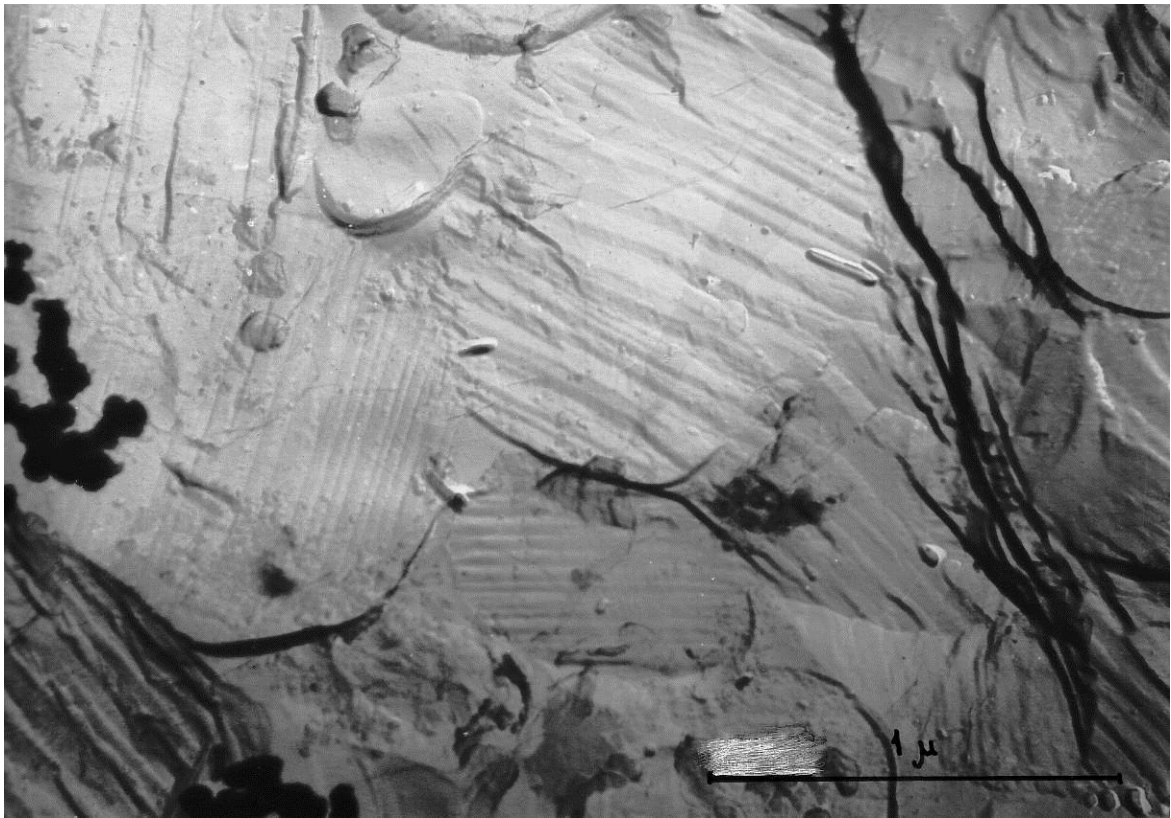


Рис. 3.50. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді шість годин.

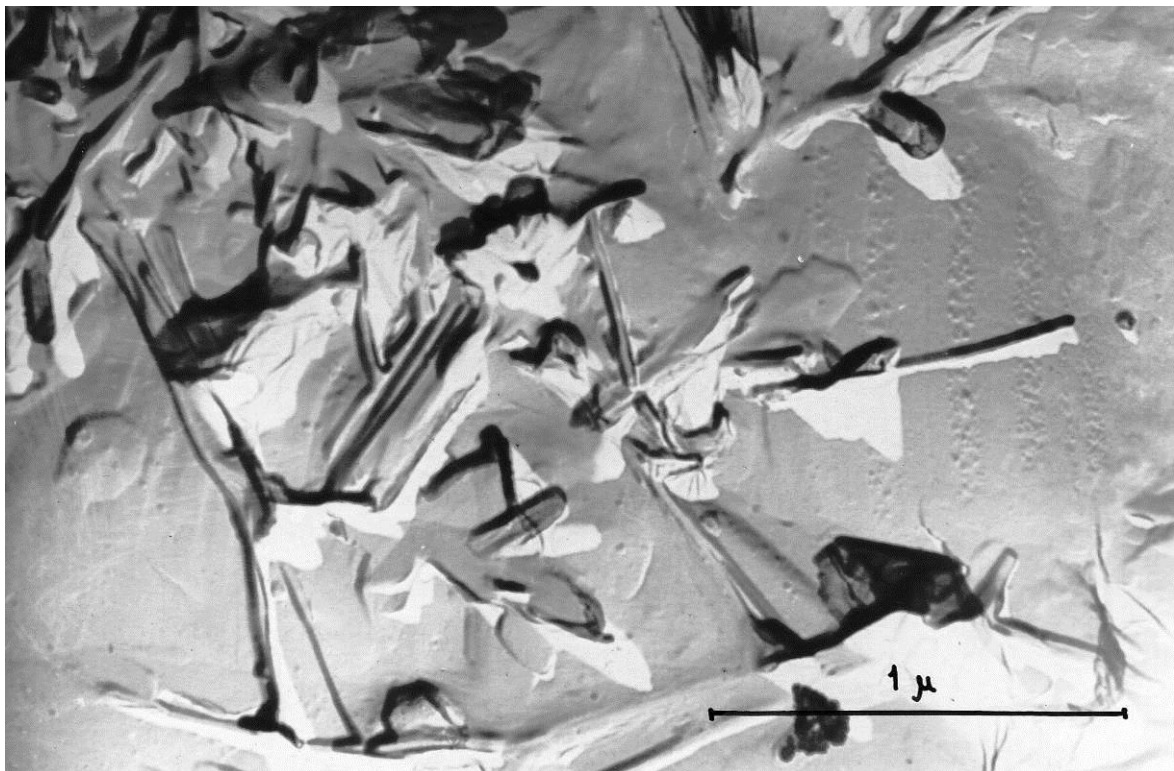


Рис. 3.51. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді шість годин.

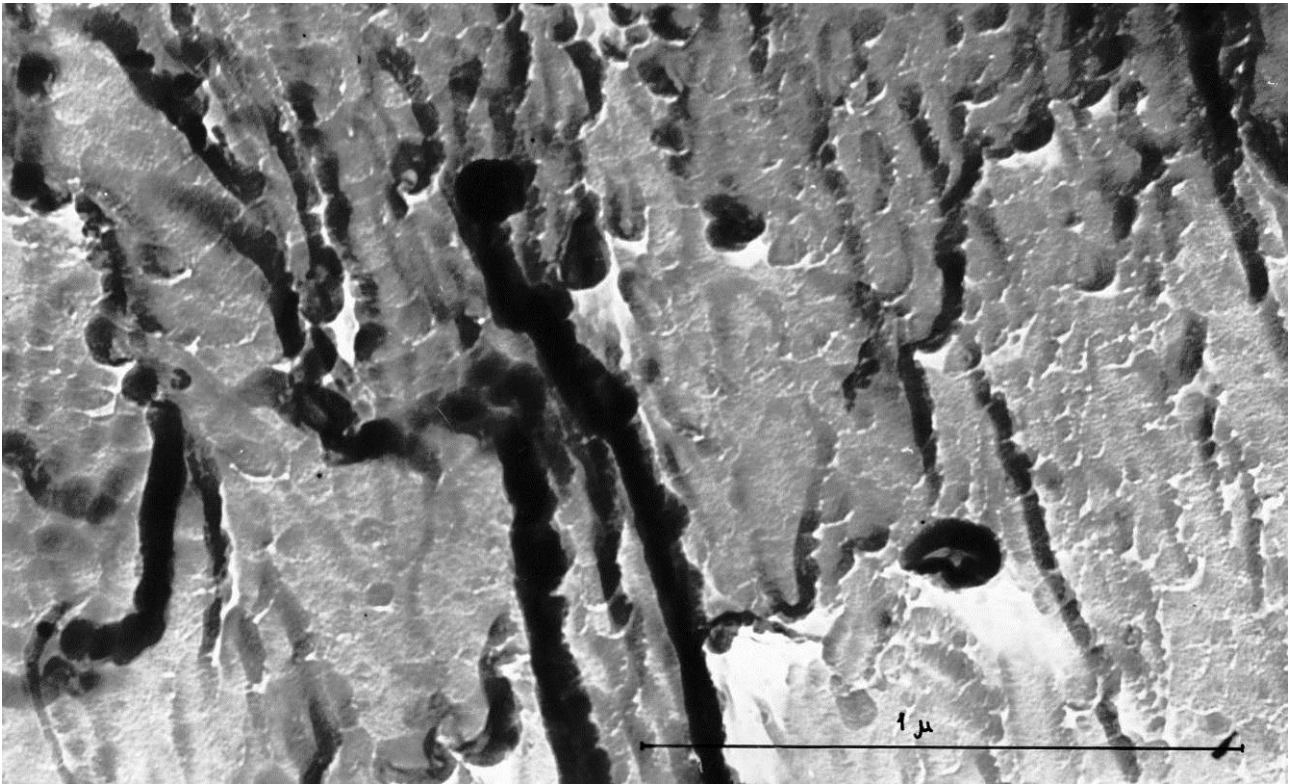


Рис. 3.52. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №1, гідратованого у воді одну добу.

Через 4 години гідратації поверхня клінкеру, яка належить до беліту, майже вся вкрита бугорками росту (рис. 3.55), у той час як менша частина поверхні, яка належить до аліту, вже вкрита шарами новоутворень (рис. 3.56).

У зв'язку з повільною гідратацією більшої складової частини клінкеру – беліту, гідратація алюмоферитної фази виявляється більш помітною.

Через п'ять хвилин гідратації чітко видно гнізда кубічних кристалів (рис. 3.57), розмір яких досягає 1-2μ. Окремі кристали вже спостерігаються в стадії розчинення.

Через шість годин мікрофотографія показує, що ступінь розчинення кристалів складає близько 50%. Водночас між кристалами, які розчиняються, видно маленькі кристали з чітко окресленими гранями.

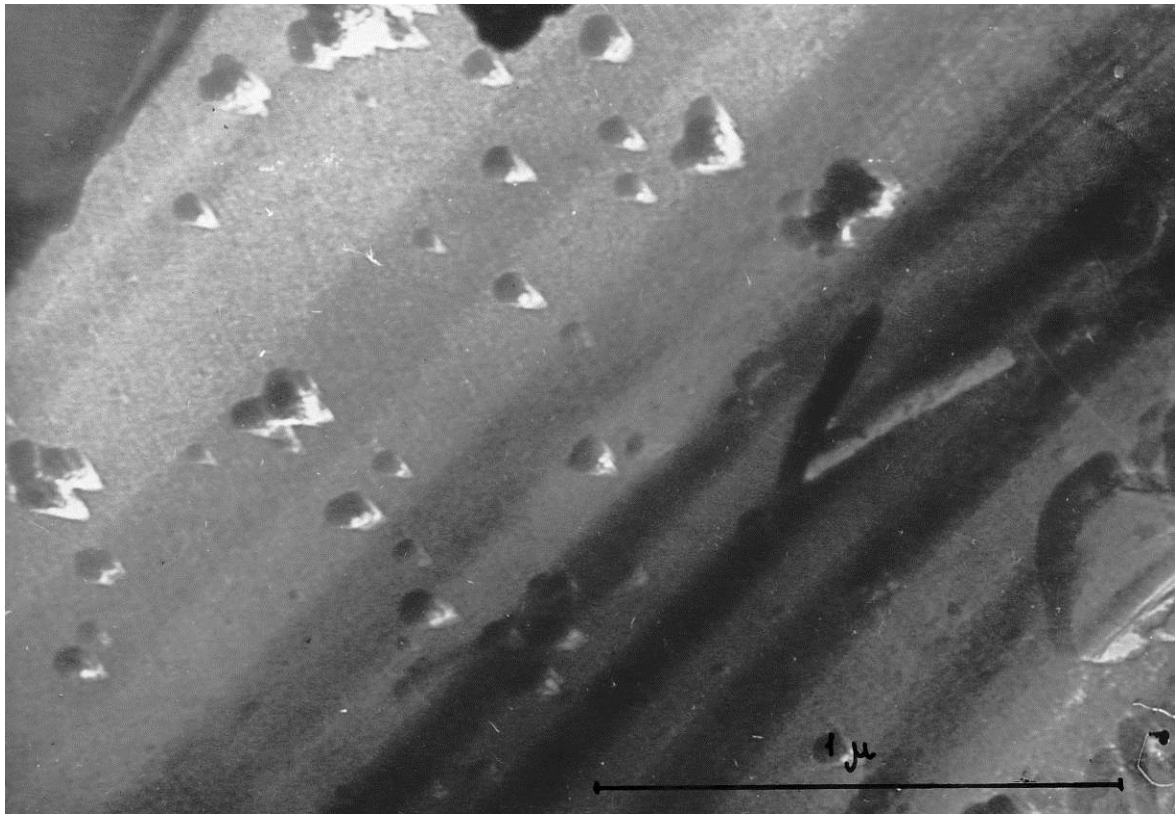


Рис. 3.53. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді одну годину.

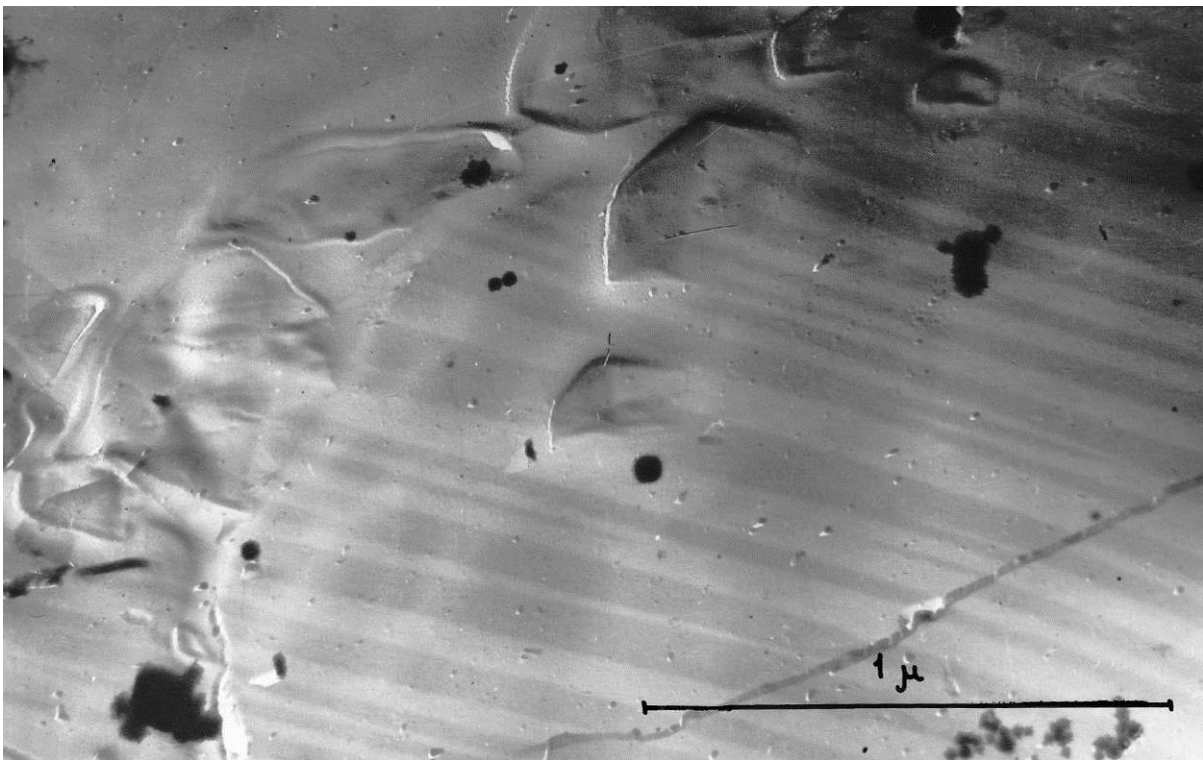


Рис. 3.54. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді одну годину.

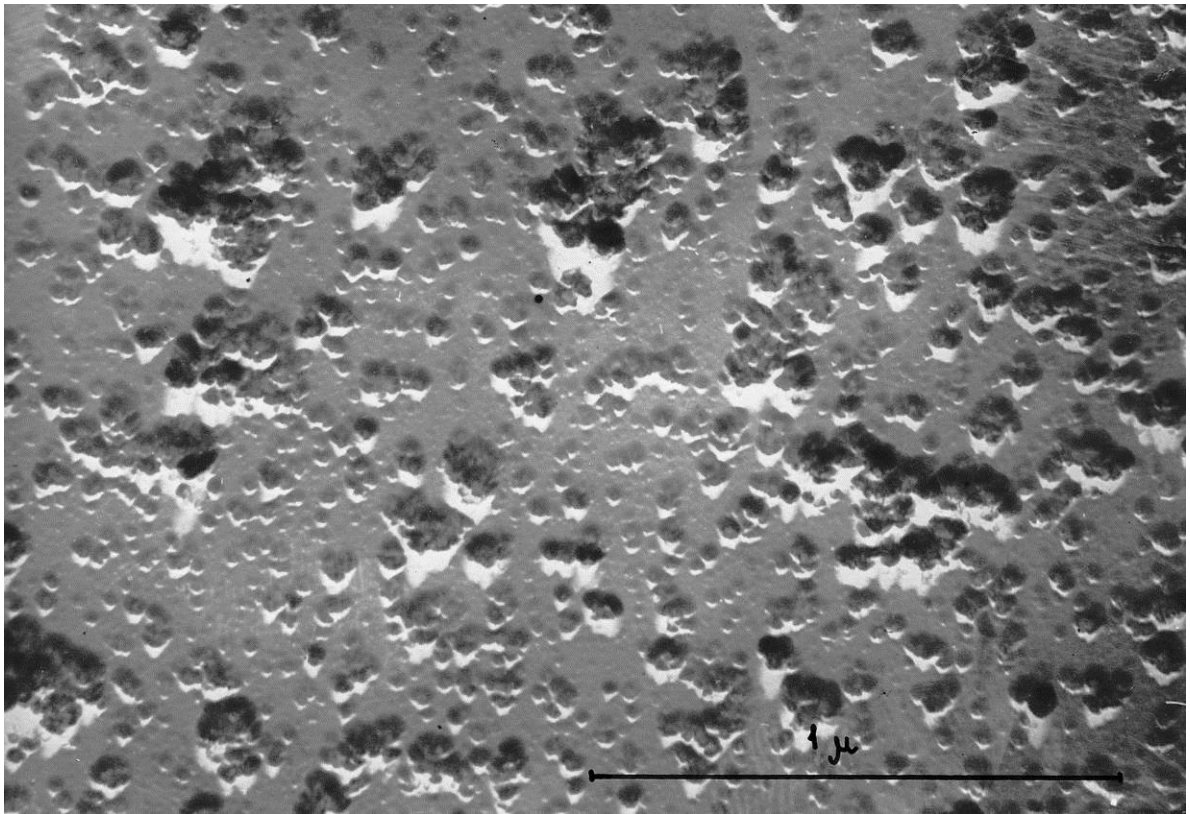


Рис. 3.55. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді чотири години.

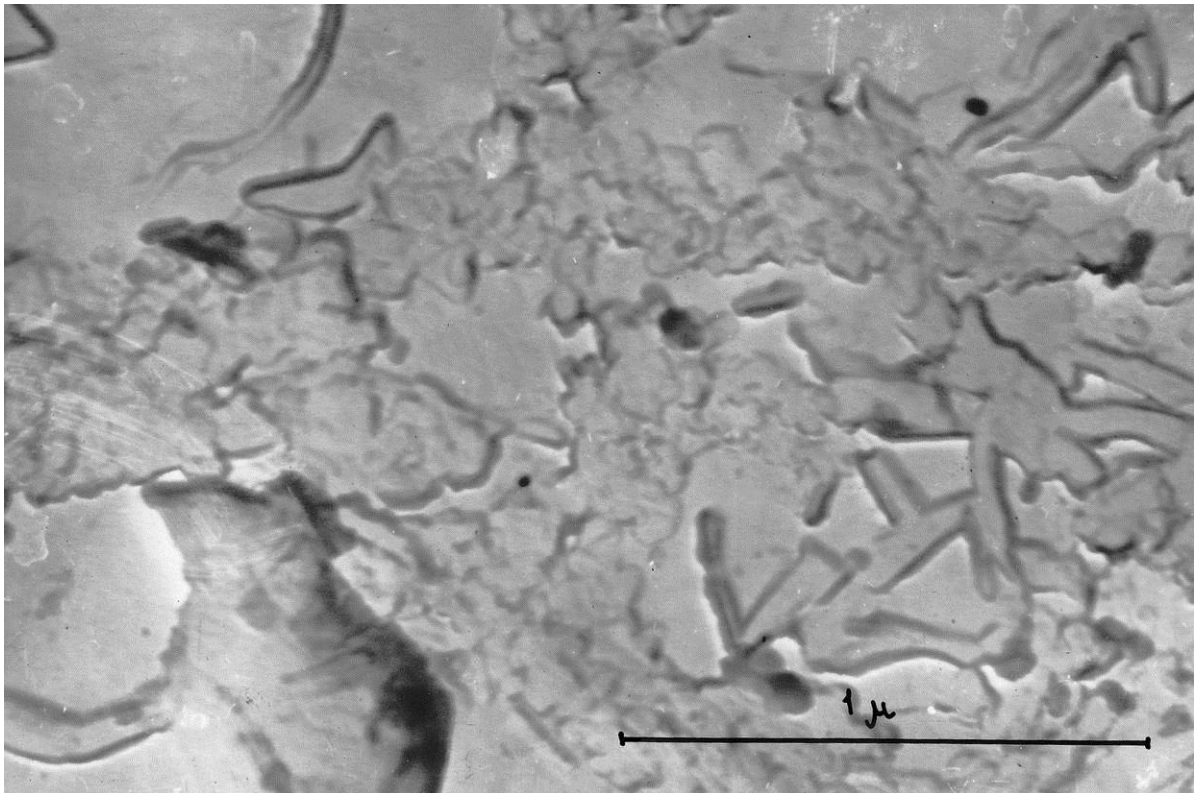


Рис. 3.56. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді чотири години.

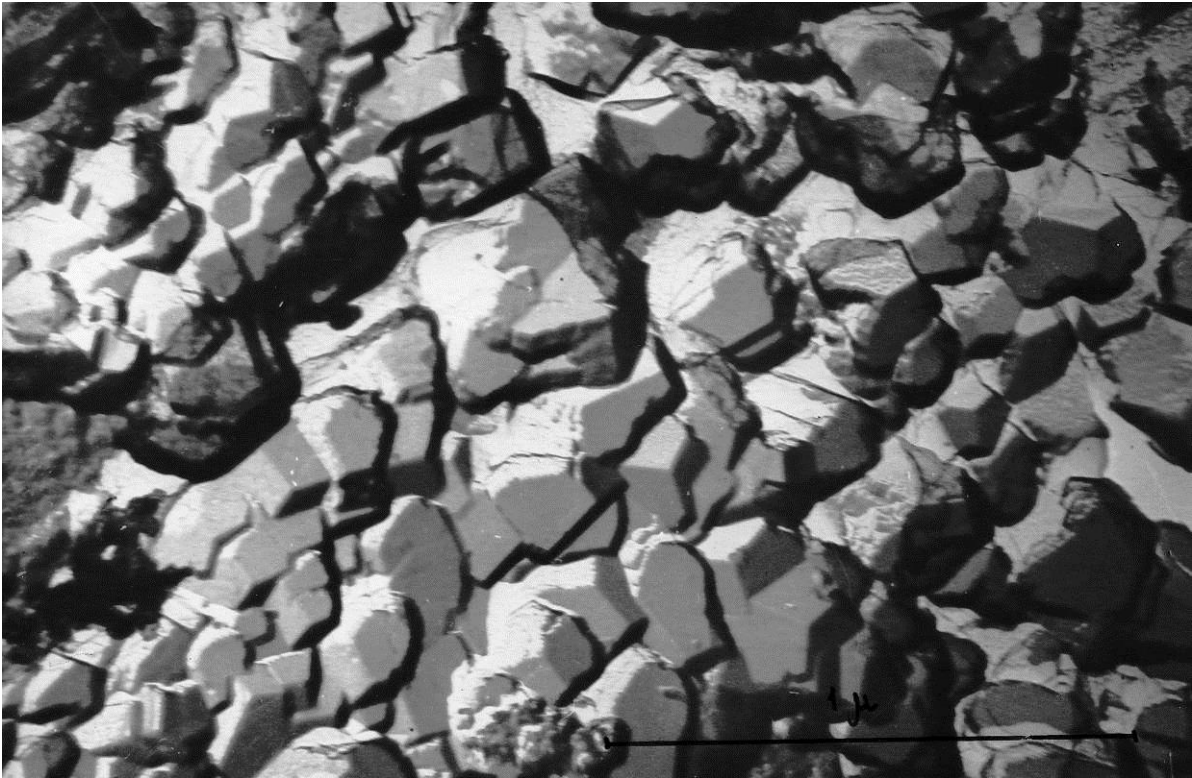


Рис. 3.57. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді 5 хвилин.

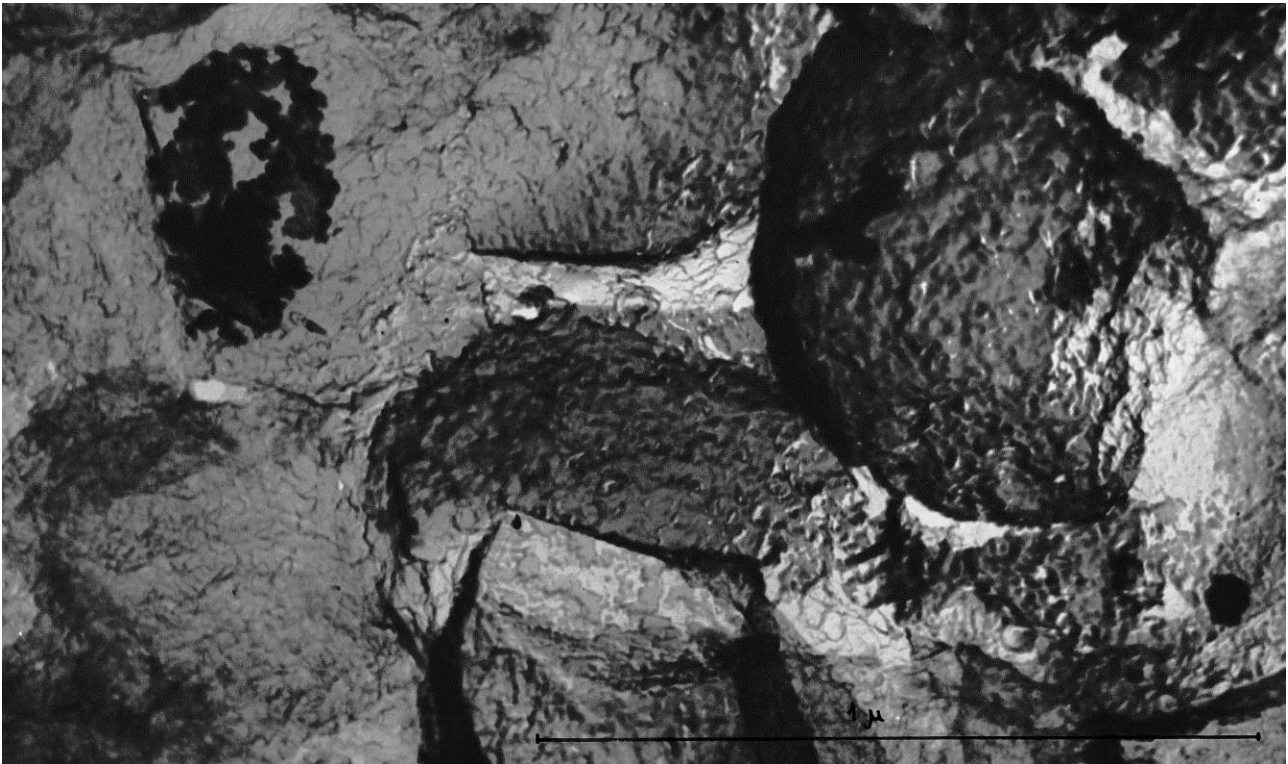


Рис. 3.58. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді 10 годин.

Через 10 годин гідратації білітового цементного клінкеру можна спостерігати залишки кубічних кристалів (рис. 3.58).

У добовому віці (рис. 3.59) вся поверхня клінкеру вкрита окремими шарами, які складаються з дископодібних зерен (рис. 3.60).

Розглядаючи за допомогою електронного мікроскопа ранню стадію гідратації основних клінкерних мінералів C_3S і C_2S , а також чотирьох видів портландцементів з різним вмістом C_3S і C_2S , можна зазначити, що всі процеси кристалізації новоутворень відбуваються лише на поверхні зерен цементу.

Силікатні новоутворення вкривають шарами зерна цементу, перешкоджаючи проникненню води до алюмоферитних мінералів усередині цементного зерна.

Гідратація силікатів кальцію, які знаходяться під першим шаром новоутворень, відбувається з виносом частини речовини на поверхню. Гідратація портландцементу призводить до подвоєння об'єму твердої фази [29].

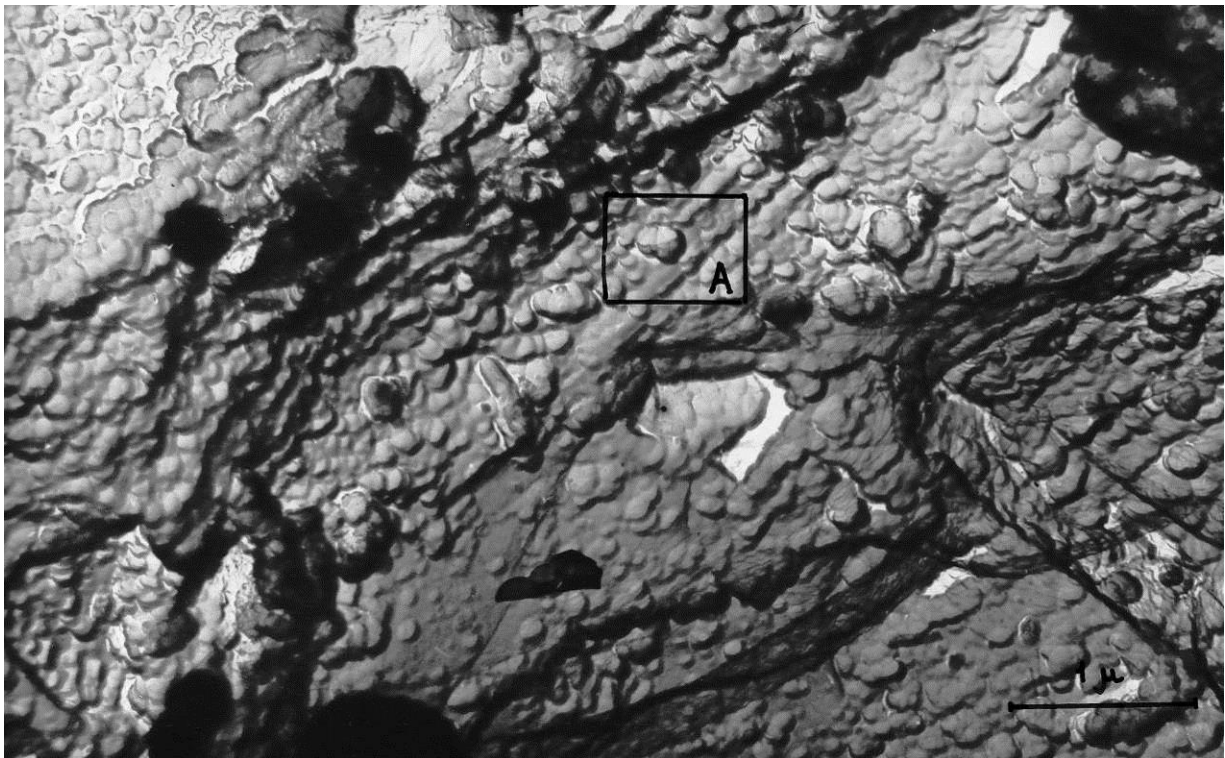


Рис. 3.59. Мікрофотографія репліки з поверхні портландцементу №4, гідратованого у воді 24 години.

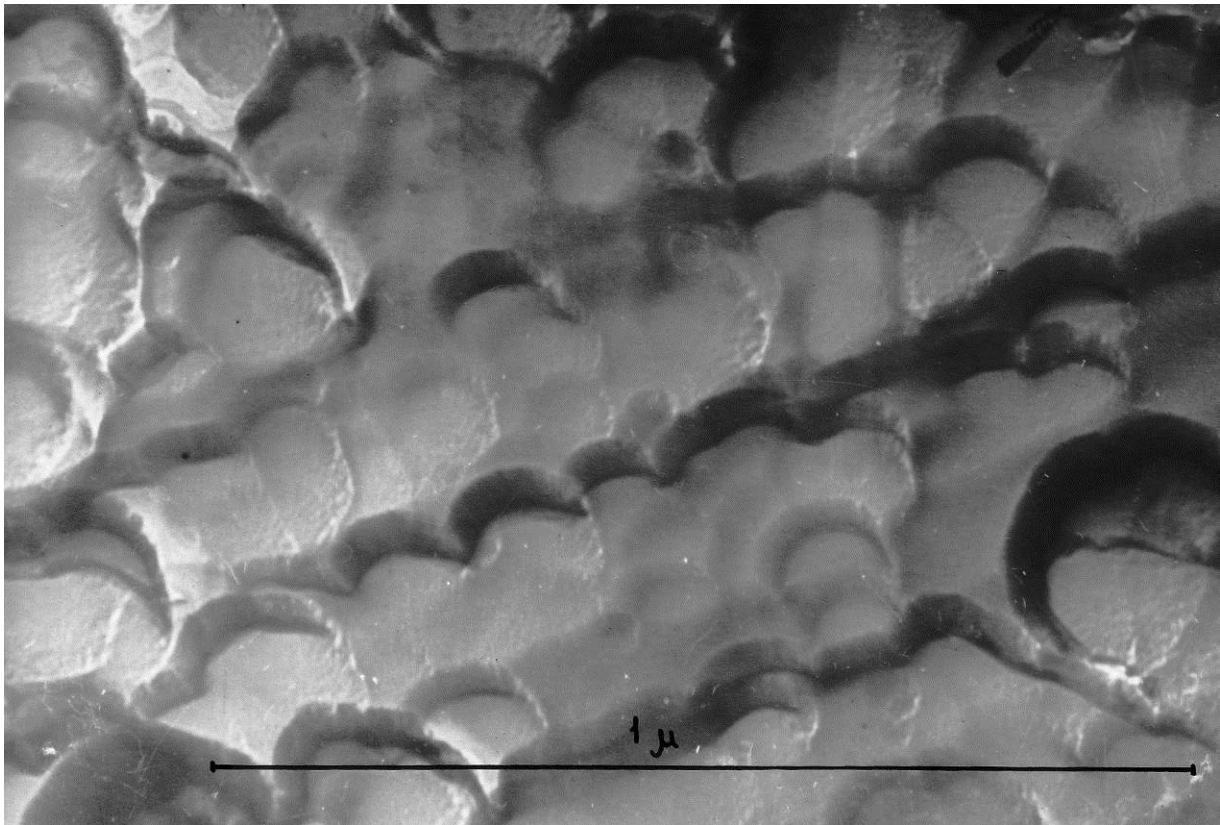


Рис. 3.60. Мікрофотографія репліки з поверхні клінкеру портландцементу №4, гідратованого у воді 24 години (ділянка А).

Одна частина цього об'єму відкладається на місці негідратованих мінералів, а надлишок речовини дифундує через об'єм заміщених мінералів і ці новоутворення наростають на поверхні гідратів, заповнюючи вільний простір. Поступове заповнення вільного простору призводить до зрощування окремих цементних частинок між собою і в кінцевому рахунку до зростання міцності цементного каменю.

Робимо висновок, що механізм гідратації для всіх цементів однаковий. Різною є швидкість гідратації силікатів кальцію. У всіх випадках спочатку утворюється алюмоферитна структура, на фоні якої розвивається силікатна. У дослідних цементах по-різному відбувається утворення силікатної структури, і воно визначається кількісним вмістом C_2S і C_3S .

3.7.3. Електронномікроскопічні дослідження портландцементів, гідратованих від однієї доби до одного року

Мікроструктуру портландцементного каменю №1 найзручніше почати розглядати з річного віку твердіння, тому що в цьому віці вона чітко виявлена. На рис. 3.61 видно, що цементний камінь складається з окремих блоків-агрегатів. Кожний блок-агрегат складений з паралельно орієнтованих шарів. А шари мають форму паралельно орієнтованих голчастих кристалів. Подібна структура називається агрегатно-ритмічною [8].

Мікроструктура цементного каменю, який твердіє менше року (28 днів, 6 місяців), подібна до мікроструктури цементу, твердіючого один рік (рис. 3.62; 3.63).

Під час дослідження відколу цементного каменю гідросульфоалюомоферити кальцію не виявляються. Це зрозуміло, тому що до цього віку вони втрачають чіткість граней у результаті розчинення.

Ідентифікуючи рис. 3.61 – 3.63 з рис. 3.39, бачимо, що мікроструктура алітового портландцементного каменю №1 подібна до мікроструктури каменю C_3S .

Мікроструктура каменю на основі портландцементу №2 зображена на рис. 3.64. Уже через одну добу виявляється шарувата структура каменю. Мікроструктура шару до 28 днів не змінюється, хіба що чіткіше виявлені окремі блоки-агрегати.

Окремий інтерес становлять пори в цементному камені (рис. 3.65). Бачимо ділянку відколу каменю по ущільненій масі і порі, заповненій водою. У порі видно шестикутні призматичні кристали, скоріш за все, гідроксиду кальцію. Еtringіт у цьому віці ані термічним, ані рентгенографічним аналізом не фіксується.

Призматичні кристали спостерігають тільки в порах, які на різних етапах твердіння цементного каменю були заповнені водою. Об'єм повітряних пор завжди вільний, а кристалізація новоутворень проходить тільки на стінках пор. Подібна кристалізація гідратних сполук на стінках відбувається в порах, заповнених водою (див. рис. 3.65).

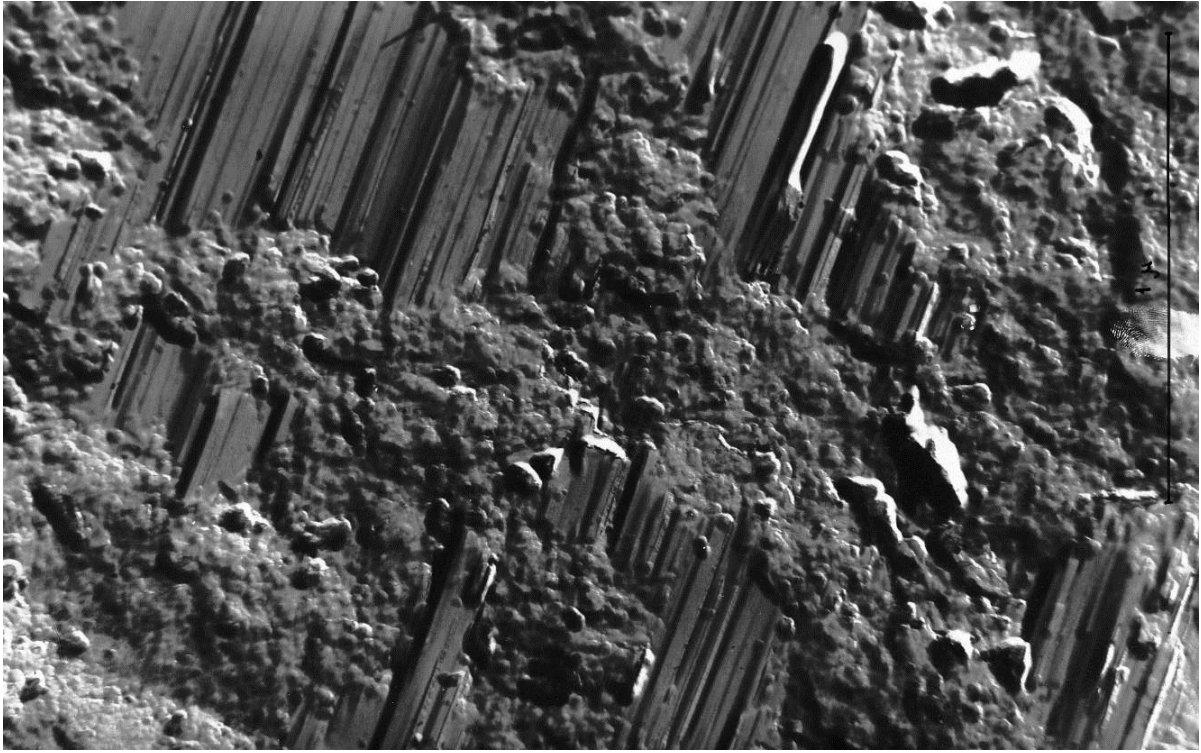


Рис. 3.61. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №1, який твердів один рік.

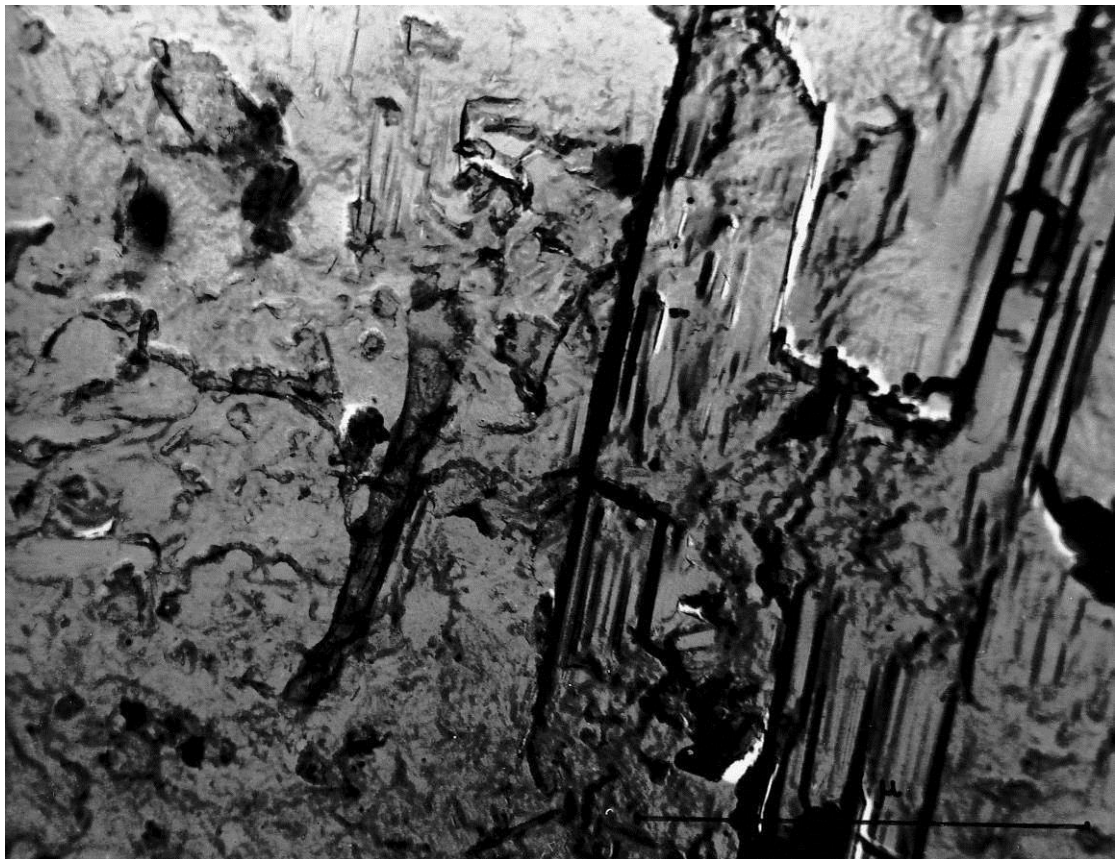


Рис. 3.62. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №1, який твердів 6 місяців.

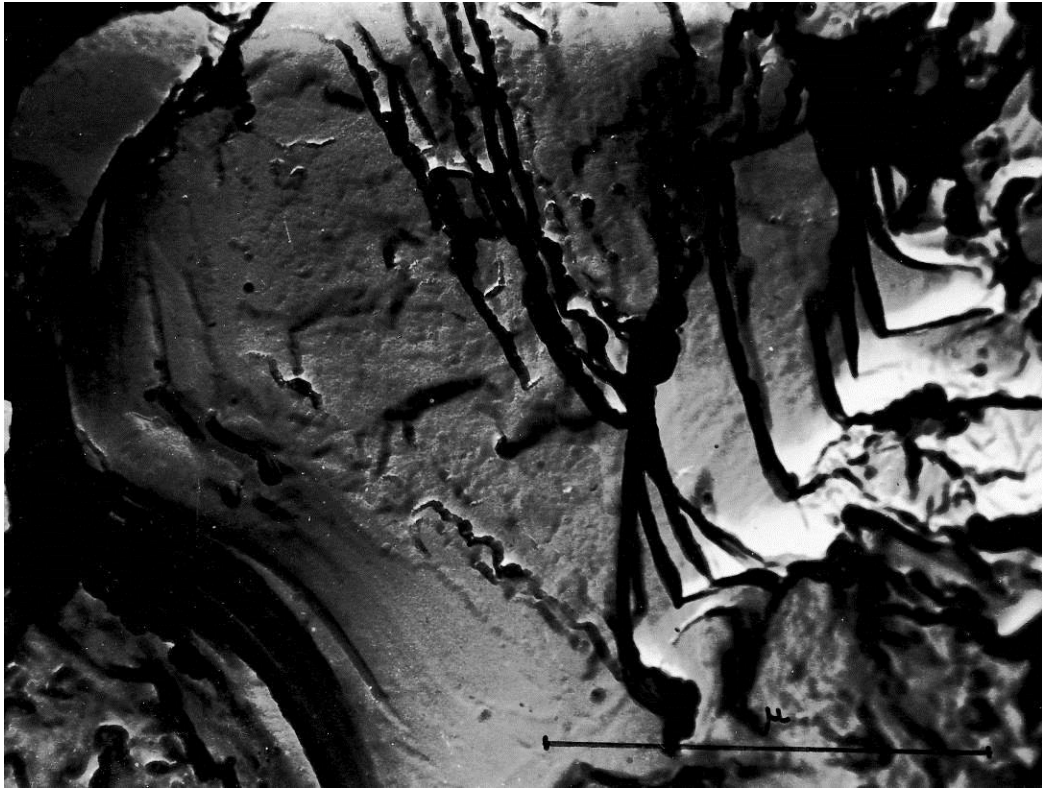


Рис. 3.63. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №1, який твердів 28 днів.

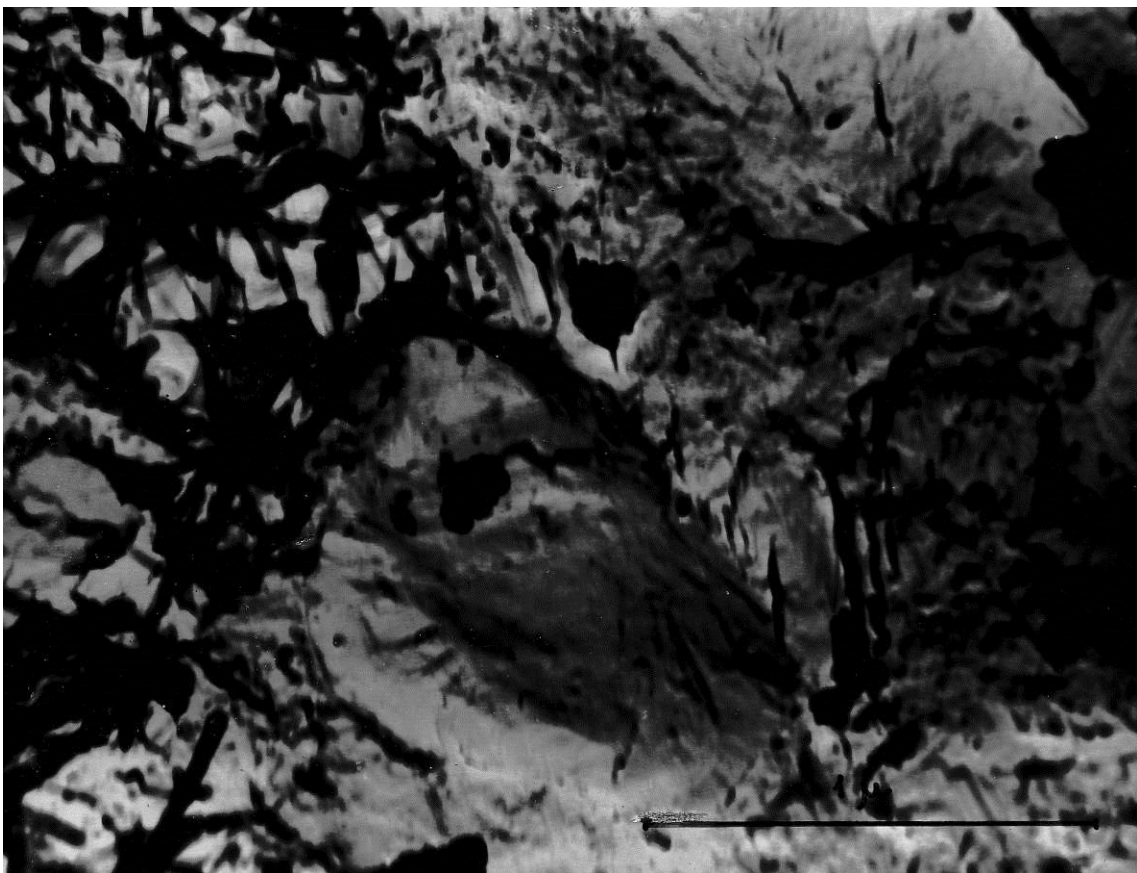


Рис. 3.64. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №2, який твердів 28 днів.

Вона аналогічна кристалізації новоутворень на вільній поверхні і призводить до постійного заростання пор.

До дев'яти місяців віку твердіння ще чіткіше виявляється структура окремих блоків. Необхідно зазначити, що кількість паралельно орієнтованих блоків у портландцементному камені №2 значно зменшилась порівняно з портландцементом №1.

До року твердіння мікроструктури каменю практично немає змін. Однак в окремих місцях (рис. 3.66) спостерігається відкол каменю у вигляді мікроскопічних сходинок.



Рис. 3.65. Мікрофотографія репліки пори у портландцементному камені №2.

Подібні ділянки з мікроскопічними сходами спостерігають у камені C_2S одного року твердіння (див. рис. 3.35). Ймовірно, ці ділянки можна віднести до затверділої омоноліченої ділянки беліту.

Мікроструктура каменю на основі портландцементів №3 має шаруватий характер, однак ділянки з паралельно орієнтованих шарів зустрічаються рідко (рис. 3.67).

Шари, у свою чергу, складаються з голчастих кристалів. Відрізняється цементний камінь №3 дивовижною однорідністю структури в різному віці твердіння (верхня частина рис. 3.67). З віком твердіння спостерігається ущільнення структури.

Для мікроструктури портландцементного каменю №4 в добовому віці (рис. 3.68) характерною є шарувата будова, наявність в окремих місцях бугорків росту і доволі чітка голчаста будова як окремих шарів, так і бугорків росту.

У віці одного року твердіння (рис. 3.70, 3.71) камінь має монолітну структуру зі збереженими в окремих місцях шарами і мікроскопічними сходами, які виявляють спайність на всіх напрямках кристалів.

Ці структури, вочевидь, утворюються в результаті збиральної рекристалізації та омонолічування двокальцієвого силікату. З віком твердіння спайність каменю β - C_2S зникає. Крім зазначених особливостей, спостерігаємо в белітовому портландцементному камені №4 різного віку твердіння відсутність ділянок з паралельно орієнтованих шарів.

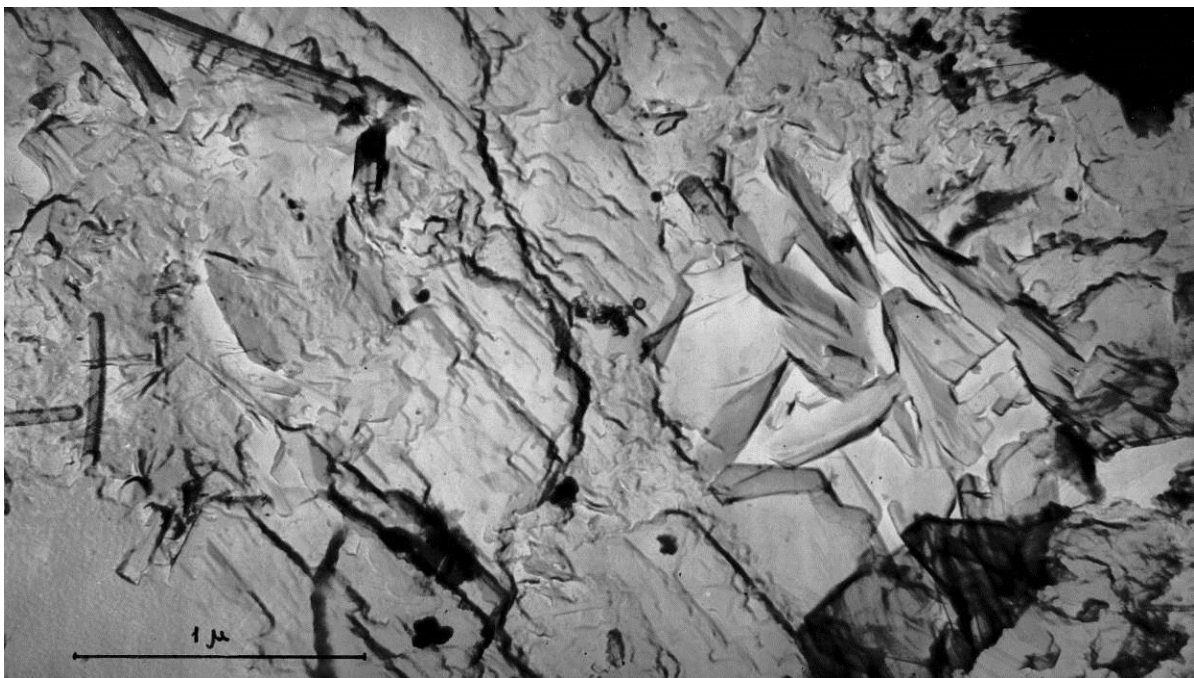


Рис. 3.66. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №2, який твердів один рік.



Рис. 3.67. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №3, який твердів один рік.

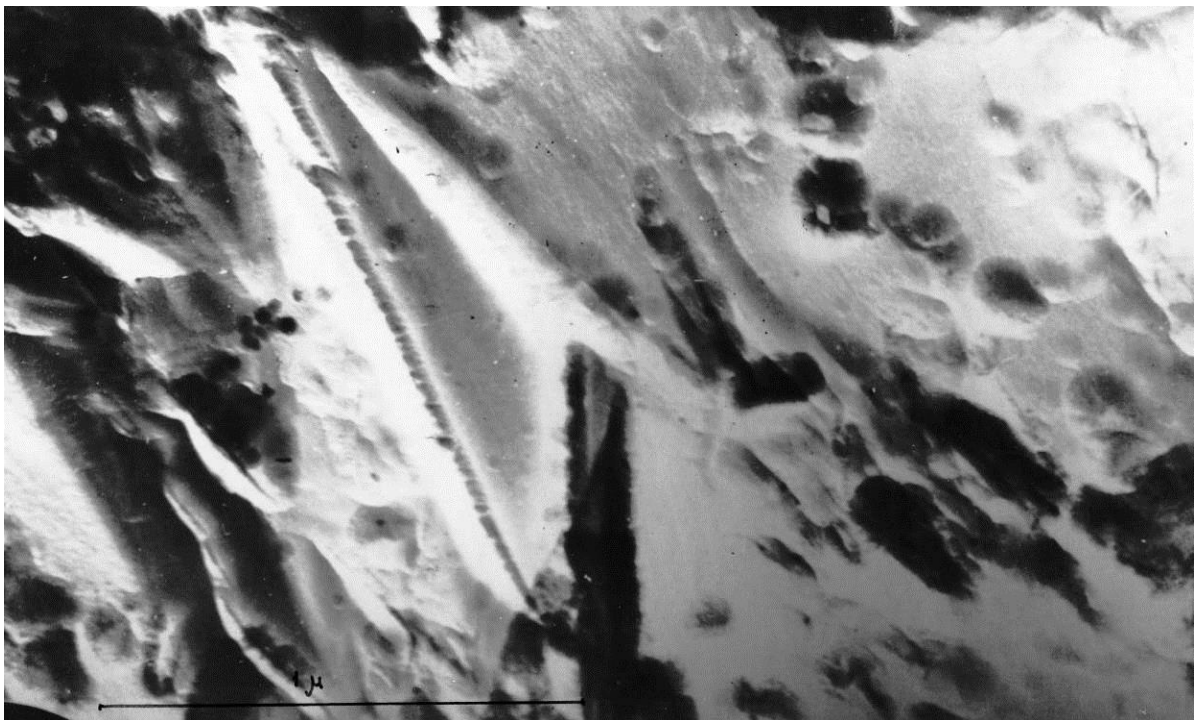


Рис. 3.68. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №4, який твердів 24 години.

До 28 діб (рис. 3.69) мікроструктура каменю на портландцементі №4 в ущільненій масі не змінюється. Пори заповнені призматичними кристалами. Зменшення кількості блоків-агрегатів з паралельно-орієнтованих шарів у цементі можна пояснити, з одного боку, зменшенням кількості в цементному камені вільної кристалічної СН, а з другого боку, – відсутністю рівних площин кристалів аліту, які орієнтують кристалізацію новоутворень.

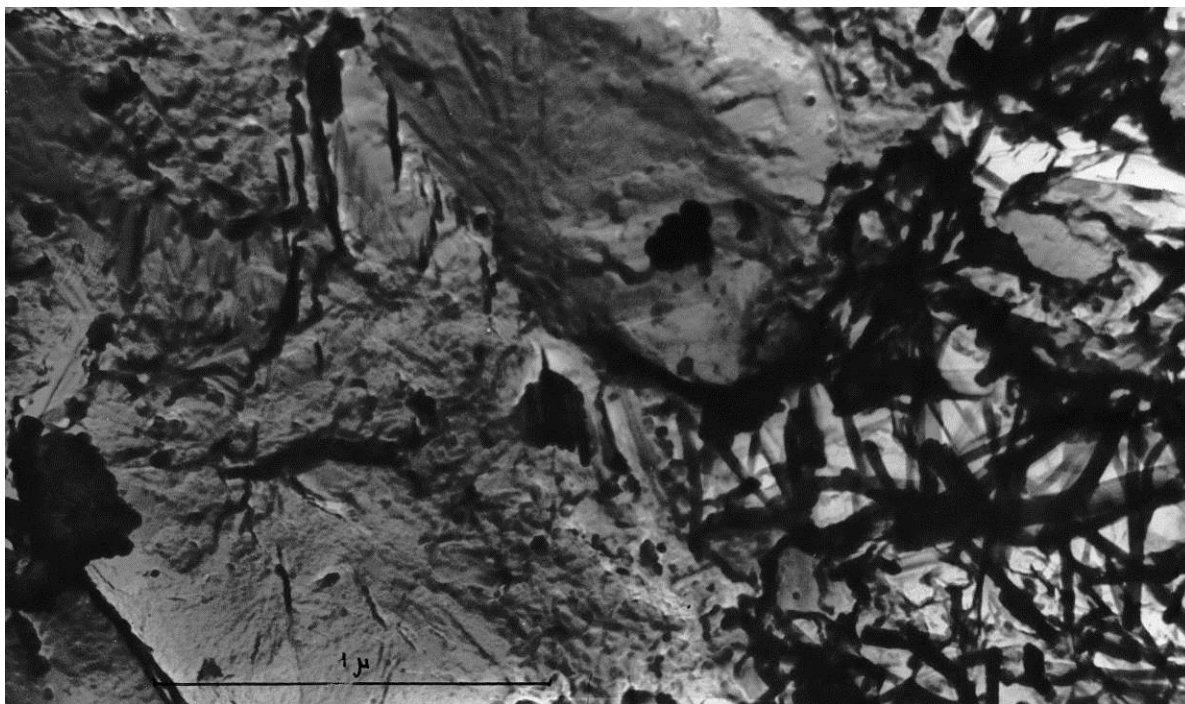


Рис. 3.69. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №4, який твердів 28 діб.

Електронномікроскопічні дослідження чітко показують різницю в поведінці цементів, які вміщують різну кількість C_3S і C_2S .

На ранній стадії гідратації, до 1-2 годин, ця різниця полягає в тому, що на поверхні аліту утворюється визначена кількість гідросилікату кальцію, у той час як поверхня беліту ще не має жодних змін.

За гідратації до 4-6 годин поверхня аліту повністю вкрита новоутвореннями, а на поверхні беліту тільки виникають і розвиваються бугорки росту у вигляді дискових кристалоагрегатів.

Різниця між елементами, гідратованими від однієї доби до одного року, також помітна. Вона зводиться до зменшення паралельно орієнтованих агрегатів зі збільшенням кількості двокальцієвого силікату, до змін структури силікатної складової з віком.

Кристалоагрегати гідросилікату кальцію, які утворюються в результаті гідратації трикальцієвого силікату, упродовж гідратації мають шарувату структуру, в якій в окремих місцях проглядається голчаста будова шару.

Гідросилікати, які утворюються в результаті гідратації двокальцієвого силікату, спочатку виглядають як безформна маса, а з віком твердіння каменю піддаються процесу збиральної рекристалізації і перетворюються в моноліт.

Ця різниця в мікроструктурі цементного каменю призводить до різного характеру збільшення міцності цементів, які розглядаються [30].

Перш ніж перейти до взаємозв'язку мікроструктури і міцності різних цементів, необхідно зазначити, що присутність алюмінатів і алюмоферитів у всіх цементах прискорює збільшення їх міцності (див. табл. 3.5, 3.6).

Так, присутність C_3A і C_4AF в алітовому портландцементі №1 у добовому віці підвищила міцність у 2,5 раза порівняно з міцністю чистого C_3S у відповідному віці, у віці до 28 діб – у два рази, а до одного року – в 1,1 раза.

Ще більший вплив мають алюмінати і алюмоферити кальцію на збільшення міцності білітового портландцементу №4. Міцність портландцементу №4 у семидобовому віці у три рази вища, ніж міцність β -двокальцієвого силікату того ж віку твердіння, у віці до 28 діб – у 2,4 раза.

Таким чином, алюмінати і алюмоферити кальцію найбільший вплив мають на підвищення міцності цементних взірців у перші дні твердіння.

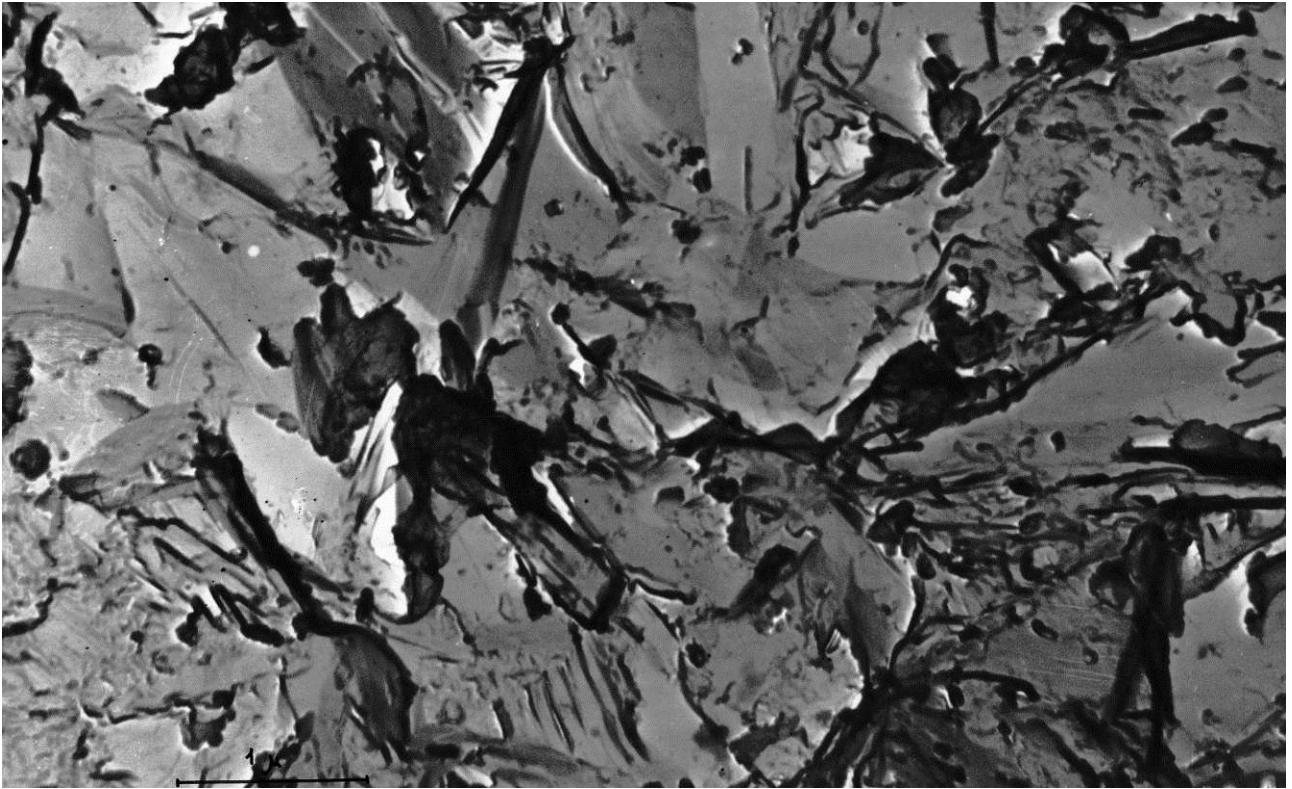


Рис. 3.70. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №4, який твердів один рік.

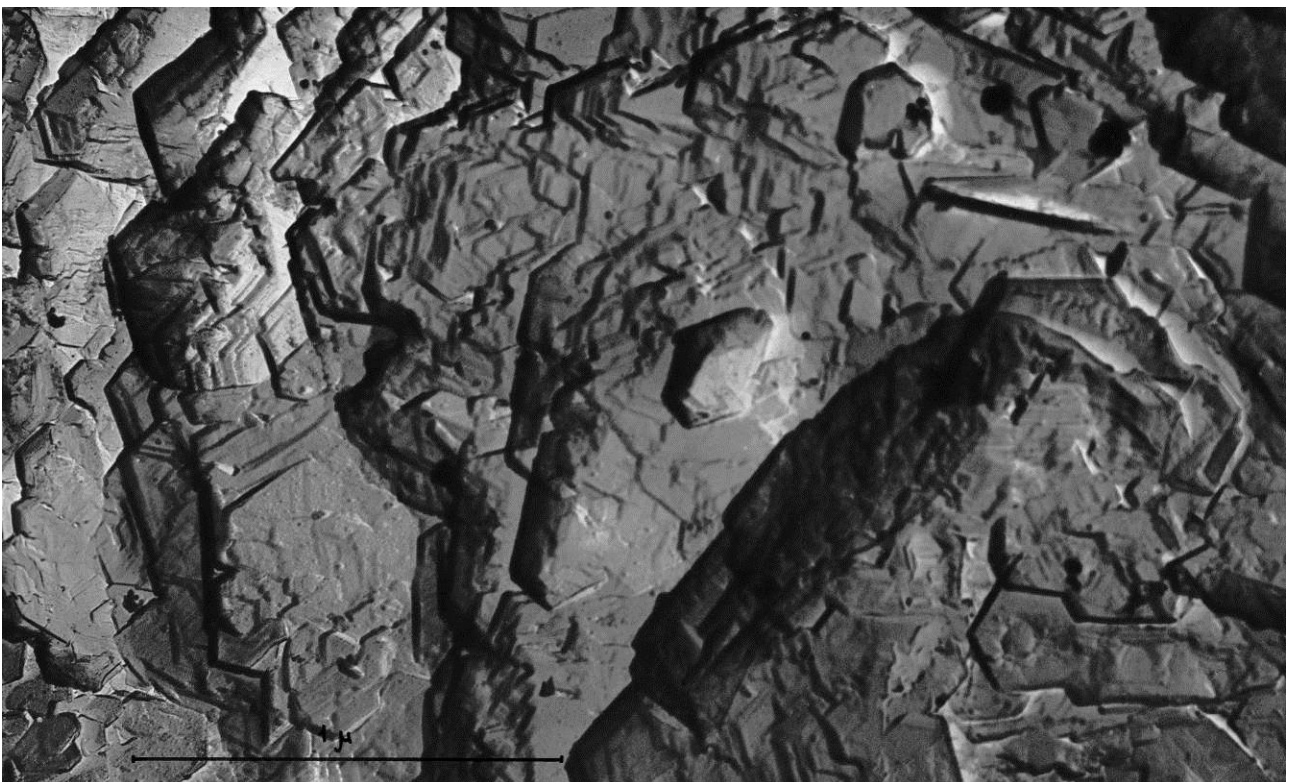


Рис. 3.71. Мікрофотографія репліки зі сколу портландцементного каменю №4, який твердів один рік.

Це зрозуміло, тому що в цементному камені спочатку створюється алюмінатна структура, на фоні якої формується силікатна.

Різниця у процесах формування цементного каменю різного мінералогічного складу безумовно впливає на міцність відповідних цементів.

Уповільнений процес гідратації C_2S призводить до більш низької міцності білітового цементного каменю порівняно з C_3S в ранні строки твердіння.

Водночас процес омонолічування каменю C_2S призводить до вирівнювання значень міцностей білітового і алітового цементів у більш пізні строки твердіння.

При цьому звертається увага на процес омонолічування C_2S , а не на підвищення ступеня гідратації мінералів. Це пояснюється тим, що, незважаючи на рівні міцності білітового портландцементу №4 і алітового портландцементу №1 у віці одного року, різниця в ступені гідратації цих цементів сягає 25% (див. табл. 3.9). Доцільно тут згадати думку Х.Ф.У. Тейлора про те, що $CO(OH)_2$ не відіграє суттєвої ролі в забезпеченні кінцевої міцності тіста з $\beta-C_2S$ і C_3S .

Відзначаючи підвищену щільність каменю на білітовому портландцементі №4 і значну його міцність у пізні строки твердіння, можна пояснити й підвищений спротив просочуванню крізь нього води і різних хімічних реагентів. Тому бажано отримати аналогічні структури цементного каменю в бетонах, які будуть працювати в умовах хімічно агресивних і водних середовищ, тобто використовуватимуться у сільськогосподарському будівництві (корівники, свиноферми, птахоферми тощо). Тому не випадковим є той факт, що у США стандарти ASTM C-150-91 для цементу типу IV передбачають уміст C_2S не менше 40%, а C_3S – не більше 35%.

Таким чином, нами розроблена методика дослідження в електронному мікроскопі процесу гідратації цементу аж до однієї доби.

При контакті цементного зерна з водою на його поверхні проходить відбірна гідратація клінкерних

матеріалів. Спочатку відбувається гідратація C_3A і алюмоферитів кальцію, потім C_3S і тільки через одну годину починається гідратація C_2S . Після утворення першого шару новоутворень гідратація клінкерних мінералів протікає в міру їх «оголення», а точніше, проникнення до них води.

Формування мікроструктури каменю на основі беліту відрізняється від аліту в початковій та кінцевій стадіях. У початковій стадії спостерігається зсув у часі початку гідратації беліту. У кінцевій стадії в мікроструктурах каменів на основі беліту та аліту проходять різні зміни.

Для каменю на основі беліту характерним є процес збиральної рекристалізації, яка призводить до його омонолічування. В алітовому цементному камені водночас відбуваються: гідратація аліту з утворенням гідросилікатів кальцію, гідроліз останніх зі зменшенням основності і виділення гідрооксиду кальцію, який мігрує по порах каменю. Це призводить до одночасного існування в алітовому цементному камені гідросилікатів кальцію різної основності. Менш основні гідросилікати кальцію кристалізуються в псевдоморфозах і не змінюють мікроструктуру каменю на основі аліту.

Постійна міграція гідрооксиду кальцію в алітовому цементному камені зберігає його субмікроскопічну пористість в усі часи твердіння і звідси високу водопроникність.



ВИСНОВКИ

1. У монографії досліджувався процес формування мікроструктури каменю C_3S і C_2S і чотирьох видів портландцементів, які відрізняються один від одного співвідношенням C_3S і C_2S .

2. Зі збільшенням вмісту беліту в цементі ефекти новоутворень, які містять алюміній, виявляються більш чітко. Ефекти цих сполук з'являються на кривих ДТА алітових цементів, гідратованих до однієї доби, а на кривих белітових цементів – аж до одного року. Це дає змогу за формою першого ендоефекту орієнтовно говорити про співвідношення аліту і беліту в цементі.

3. Рентгенографічні дослідження показали, що початок гідратації силікатів кальцію у цементі виявляється за зменшенням інтенсивності їх ліній на рентгенограмах, а для трикальцієвого силікату також за появою ліній гідроксиду кальцію. Різноманітність складу гідросилікатів кальцію в цементному камені зменшується із збільшенням кількості беліту в цементі. У цементному камені на основі белітових портландцементів переважає двокальцієвий гідросилікат складу C_2SH_2 .

4. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз можна використати для контролю технології виробництва клінкеру. Гідратація цементу не спричинює помітного перерозподілу елементів у об'ємі каменю порівняно з клінкером. Зондування показує, що цементний камінь, як і клінкер, складається з окремих зерен блоків-агрегатів, які відрізняються один від одного складом.

5. Інфрачервона спектроскопія є найчутливішим методом дослідження клінкерів і цементів різного мінералогічного складу, а також процесу гідратації останніх. Всім ІЧ спектрам негідратованих і гідратованих силікатів кальцію і портландцементів різного мінералогічного складу притаманна наявність широкої

розщепленої на частини смуги в інтервалі хвильових чисел 800-1150 cm^{-1} , характерних для SiO_4 тетраедрів.

ІЧ спектри $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і C_3S відрізняються один від одного поглинанням окремих розщеплених смуг.

ІЧ спектри портландцементів є результатом накладання спектрів окремих мінералів, які складають цемент і мають підвищену дифузійність порівняно з чистими мінералами за рахунок неупорядкованості структури останніх у разі введення в їх решітку інших елементів.

ІЧ спектральний аналіз дає змогу визначити мінералогічний склад цементів. Для ідентифікації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ можуть бути використані смуги при хвильових числах 990 і 840 cm^{-1} , для C_3S – при 938 і 878 cm^{-1} , для C_3A і алюмоферитів кальцію – при 770 cm^{-1} і для гіпсу – при 1100-1150 cm^{-1} .

Основним продуктом гідратації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ є двокальцієвий гідросилікат.

У процесі гідратації C_3S виділяється гідрооксид кальцію і утворюються гідросилікати різної основності. Основність гідросилікатів змінюється з часом, у результаті смуга C_3S при 938 cm^{-1} змінюється в сторону більших хвильових чисел до 970 cm^{-1} . Показано, що за розташуванням вказаної смуги можна визначити вік алітового і нормального портландцементного каменю.

6. Розроблена методика дослідження за допомогою електронного мікроскопа процесу гідратації цементу від моменту дотику його до води і аж до однієї доби.

7. Гідратація моно- і полімінеральних цементів протікає метасоматично з виносом частини речовини на поверхню. Вільний простір між окремими зернами цементу поступово заповнюється новоутвореннями. Це приводить до зчеплення поруч розташованих зерен цементу між собою, а в цілому всю систему – спочатку до тужавіння, а потім – до твердіння.

8. У разі контакту цементного зерна з водою на його поверхні відбувається вибіркова гідратація клінкерних мінералів. Спочатку гідратують C_3A і алюмоферити кальцію, потім C_3S і тільки через годину починається

гідратація C_2S . Після утворення першого шару новоутворень гідратація клінкерних мінералів відбувається в міру їх «оголення», а точніше, доступу до них води.

9. Формування мікроструктури каменю на основі беліту відрізняється від аліту на початковій та кінцевій стадіях. На початковій стадії спостерігається зсув у часі початку гідратації беліту. На кінцевій стадії для каменю на основі беліту характерним є процес збиральної рекристалізації, який призводить до омонолічування його. В алітовому цементному камені одночасно відбувається гідратація аліту з утворенням гідросилікатів кальцію, гідроліз останніх зі зменшенням основності і виділення гідроксиду кальцію, який мігрує по порах каменю. Постійна міграція гідроксиду кальцію в алітовому цементному камені зберігає його субмікроскопічну пористість у всі часи твердіння, а звідси й високу водопроникність.

10. Висока морозостійкість, водонепроникність і корозійна стійкість белітового цементного каменю в пізні терміни твердіння пов'язана з його щільною монолітною структурою.

11. Агрегатно-ритмічна структура алітового цементного каменю інтенсивно формується в перші шість місяців твердіння, а далі не змінюється і залишається в усі терміни рихлою, пористою.

Відповідно тільки перші шість місяців спостерігається ріст міцності цементного каменю. Висока пористість каменю сприяє його водопроникності, а звідси й низькій корозійній стійкості.

12. Проведені дослідження гідратації основних клінкерних мінералів β - C_2S і C_3S і чотирьох видів портландцементів з різним співвідношенням цих мінералів дали змогу встановити нові важливі закономірності формування мікроструктури цементного каменю, зв'язок їх з фізико-механічними властивостями останнього, а тому можуть бути основою для отримання різних будівельних матеріалів на основі цементів із заданою мікроструктурою, складом і властивостями.

13. У цементях, які використовуються в розчинах і бетонах для аграрного будівництва (корівники, свиноферми, птахоферми тощо), де корозійна і хімічна стійкість займає одне з перших місць, доцільне збільшення відношення C_2S до C_3S .



БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Будніков П. П. В'яжучі властивості γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ / П. П. Будніков, Р. Д. Азелицька // ДАН. – 1956. - №3, т.108.
2. Ейтель В. Термохімія силікатів, 1957, с. 7-10, 61-138.
3. Тейлор Х. Ф. У. Хімія цементів / Х. Ф. У. Тейлор. – М.: Вид-во літ. з будівництва, 1969.
4. Огороков С. Д. Розрахунки портландцементної сировинної суміші / С. Д. Огороков. – М.: Будвидав, 1947.
5. Юнг В. Н. Основи технології в'яжучих речовин / В. Н. Юнг. – М.: Промбудвидав, 1951.
6. Вояженський А. В. Мінеральні в'яжучі речовини / А. В. Вояженський. – М.: Вид-во літ. з будівництва, 1966.
7. Стрілков М. І. Збірник праць з хімії і технології силікатів / М.І. Стрілков. 1957.
8. Шпинова Л. Г. Мікроструктура і міцність портландцементного каменю / Л. Г. Шпинова. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1968.
9. Шпинова Л. Г. Мікроструктура алітового цементного каменю / Л. Г. Шпинова, Й. Д. Набитович // Кристалографія/ - 1966. - Т. 2, вип. 6.
10. Бут Ю. Структура цементного каменю багатолітнього твердіння / Ю. Бут, В. Тимашов // Цемент. – 1969. - №10.
11. Леман Г. Дослідження гідратації клінкерних мінералів і цементів за допомогою інфрачервоної спектроскопії / Г. Леман, Г. Дату // IV Міжнар. конгрес з хімії цементу. –М.: Держбудвидав, 1964.
12. Соболев В. Введення в мінералогію силікатів / В. Соболев. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту ім. І. Франка, 1949.
13. Салманов Г. Д. Про цеолітну воду гідросилікату кальція / Г. Д. Салманов // Цемент. – 1952. - №5.

14. Кеннет Т. Реакція гідратації портландцементу на ранніх стадіях / Т. Кеннет // IV Міжнар. конгрес з хімії цементу. – М.: Держбудвидав, 1964.

15. Говоров А. А. Використання ДТА для дослідження гідратації портландцементу / А. А. Говоров. – К.: Держбудвидав, 1958.

16. Міркін Л. І. Довідник з рентгеноструктурного аналізу полікристалів / Л. І. Міркін. – М.: Держвид. фіз.-мат. літ., 1961.

17. Зевін Л. С. Рентгенівські методи дослідження будівельних матеріалів / Л. С. Зевін, Д. М. Хейкер. – М.: Вид-во літ. з будівництва, 1965.

18. Ніконець І. І. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз клінкеру цементного каменю / І. І. Ніконець // Будівництво України. – 2007. – №6. – С. 38-40.

19. Шпинова Л. Г. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз клінкера і цементного каменю на його основі / Л. Г. Шпинова, Є. В. Зданевич, І. І. Ніконець // Вісник ЛПІ: Питання сучасного будівництва. – Львів, 1970.

20. Лі Ф. М. Хімія цементу і бетону / Ф. М. Лі. – М.: Держбудвидав, 1961.

21. Хант І. М. Інфрачервоні спектри поглинання деяких з'єднань системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ / І. М. Хант // IV Міжнар. конгрес з хімії цементу. – М.: Держбудвидав, 1964.

22. Плюсніна І. І. Інфрачервоні спектри силікатів / І. І. Плюсніна. – М.: Вид-во ун-ту, 1967.

23. Лазарев А. М. Коливальні спектри і будова силікатів / А. М. Лазарев. – М.: Наука, 1968.

24. Міджлей Х. Г. Мінералогічне дослідження портландцементу / Х. Г. Міджлей // IV Міжнар. конгрес з хімії цементу. – М.: Держбудвидав, 1964.

25. Шевяков А. М. Структурні особливості катіон-кисневих поліедрів у силікатах / А. М. Шевяков. – Л., 1968.

26. Блох А. М. Структура води і геологічні процеси / А. М. Блох. – М.: Надр, 1969.

27. Єршов. А. Д. Дослідження процесу гідратації білітового портландцементу на ранній стадії твердіння / А. Д. Єршов, І. І. Ніконець // Вісник ЛПІ: Питання сучасного будівництва. - 1970.

28. Шпинова Л. Г. Вплив умов твердіння на мікроструктуру каменю алюмоферитів кальцію / Л. Г. Шпинова, І. І. Ніконець // Вісник ЛПІ: Хімія та хімічна технологія. -1996. - №10.

29. Пауерс Т. Фізичні властивості цементного тіста і каменя / Т. Пауерс // IV Міжнар. конгрес з хімії цементу. – М.: Будвидав, 1964.

30. Ніконець І. І. Вплив мікроструктури цементного каменю на його фізико-механічні властивості / І. І. Ніконець // Будівництво України. – 2009. - №3. -С. 35-37.

Наукове видання

**Снітинський Володимир Васильович
Ніконець Ірина Іллівна
Шмиг Роман Андрійович**

ЦЕМЕНТ ДЛЯ РОЗЧИНІВ І БЕТОНІВ В АГРАРНОМУ БУДІВНИЦТВІ

Монографія

Редактор **Д. Б. Дончак**
Коректор **Л. Г. Лісович-Біла**
Комп'ютерна верстка **І. Б. Шмиг**

ПП "Видавництво "Український бестселер"
79019, Львів, вул. Б. Хмельницького, 63
E-mail: ukrbes@gmail.com
Свідоцтво про державну реєстрацію:
серія ДК № 3611 від 23 жовтня 2009 р.

Підписано до друку 03.06.2013. Формат 60x84/16.
Папір офс. Гарнітура Bookman Old Style. Друк на різнографі.
Обл.-вид. арк. 6,57. Ум. друк. арк. 7,73. Наклад 100 прим. Зам. №975.

Віддруковано ПП "Арал", м.Львів, вул.О.Степанівни, 49
Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта підприємницької
діяльності №13135 від 09.02.1998 р.