

Чистяков В.В., д-р техн. наук (КНУСА),
Шургая А.Г., нач. лаб. (Мостоотряд-112),
Дорошенко Ю.М., канд. техн. наук (НТУ),
Гудименко К.В. (НТУ),
Сербин В.П., д-р техн. наук (НТУ КПИ)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ

Анотація. У статті розглянуті особливості процесів гідратації портландцементу з комплексною добавкою. Представлені результати вивчення механізму дії добавки з використанням методів: диференційно - термічного аналізу (ДТА), рентгено - фазового аналізу (РФА), інфрачервоної спектроскопії (ІЧС).

Ключеві слова: цементобетон, добавки в бетон, гідратація цементу.

Аннотация. В статье рассмотрены особенности процессов гидратации портландцемента с комплексной добавкой. Представлены результаты изучения механизма действия добавки с использованием методов: дифференциально-термического анализа(ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Ключевые слова: цементобетон, добавки в бетон, гидратация цемента.

Annotation. The article describes the features of hydration processes of Portland cement with the addition of the complex supplements.. The results of studying the mechanism of action of additives withthe following methods: differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD),infrared spectroscopy (IR).

Key words: cement concrete, concrete admixtures, cement hydration.

В Мостоотряде-112, г.Бровары была разработана и исследована комплексная добавка ШАГ, которая эффективно применялась для бетонирования плиты автопроезда путепровода-развязки на московской площади(2010), путепровода на столичном шоссе (2011) в г. Киеве [1-4].

Комплексная добавка ШАГ включает следующие компоненты:

- суперпластификатор;
- пластификатор;
- аэрант;
- гидрофобизатор;
- пеногаситель.

Исследование добавки показали возможность эффективного использования ее в летнее время при температурах до 30 °С. При этом удобоукладываемость бетонных смесей (ПЗ - П4, ОК = 21 - 26 см), сохранность бетонной смеси на протяжении 8-ми часов.

Твердение бетона характеризуется существенным снижением экзотермии и как следствие, процессов трещинообразования. Полученные бетоны характеризуются такими показателями : В40, F 300, W 10. Расход цемента при этом не превышает 400 кг/м³.

Изучены процессы структурообразования и тепловыделения цементных систем с комплексной добавкой. Для более детального изучения механизма действия добавки дополнительно использовались дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИКС).

На рис. 1 представлены результаты дифференциально-термического анализа цементного камня бездобавочного состава и с комплексной добавкой ШАГ.

Модифицированные составы характеризуются замедлением процессов гидратации. В суточном возрасте потеря массы Δm (количество связанной воды) составляет соответственно 14,8 % (контрольный состав) и 13,4 % (с добавкой ШАГ). В 28-суточном возрасте соответственно 22,7% и 19,4 %. Относительное уменьшение степени гидратации после 28-ми суток твердения составило 15 %.

Следует отметить, что модифицированный комплексной добавкой бетон, несмотря на уменьшенную на 15 % степень гидратации цемента,

характеризуется повышенной на 20-50 % марочной прочностью. Это позволяет прогнозировать увеличение разницы в прочности при дальнейшем твердении, учитывая резерв негидратированного цемента в модифицированном комплексной добавкой составе.

Необходимо также обратить внимание на другой эндотермический эффект на кривой ДТА в районе 500 °С. Площадь указанного эффекта и потери массы препаратов цементного камня в этом диапазоне в модифицированном составе, в сравнении с контрольным, в два раза меньше. Это говорит о том, что часть гидроксида кальция в модифицированном цементном камне и бетоне уменьшается на 50 %. Как известно, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижает коррозионную стойкость и долговечность бетона. Таким образом, модифицированные комплексной добавкой бетоны и мостовые конструкции на их основе будут характеризоваться повышенной долговечностью [5].

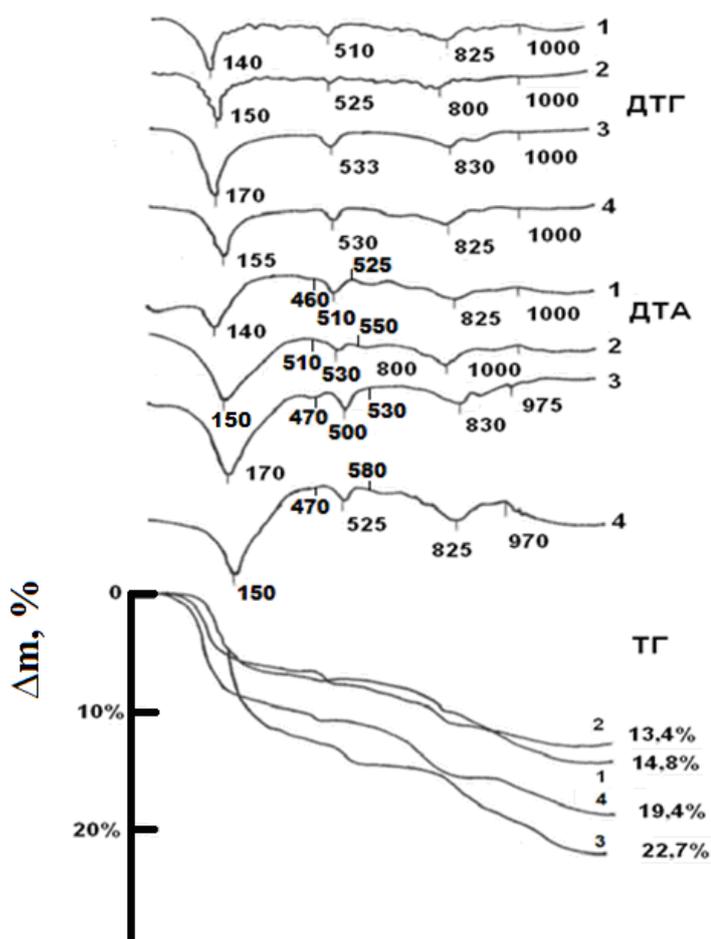


Рисунок 1 - Кривые ДТГ, ДТА, ТГ цементного камня 1, 3 – композиция на основе портландцемента без добавки; 2, 4 - композиция на основе портландцемента с комплексной добавкой ШАГ после твердения через 1 сутки (1, 2) и через 28 суток (3, 4)

Результаты рентгенофазового анализа (РФА), приведенные на рисунке 2, свидетельствуют, что через сутки гидратации фиксируются такие новообразования как гидроксид кальция – линии (0,494 – 0,261 нм). Следует указать, что в составе с добавкой фиксируется значительное уменьшение гидроксида кальция, и он является менее закристаллизованным. Линии гидросиликатов кальция (основная линия – 0,304 нм) практически не отличается.

Через 7 суток гидросиликаты кальция в модифицированном составе характеризуются более высокой степенью закристаллизованности. Это подтверждается и линиями, которые характеризуют гидросиликаты кальция (0,304), интенсивность которых в модифицированном добавкой составе выше.

Результаты РФА препаратов, которые твердели 28 суток, свидетельствуют о большем содержании в модифицированном цементном камне гидросиликатов кальция – основных носителей прочности (линия 0,304 нм).

Результаты РФА полностью согласуются с результатами ДТА.

Так, интенсивность линий клинкерных минералов цемента в модифицированном составе существенно превышает контрольный состав, что свидетельствует о снижении гидратации модифицированного цемента в возрасте 28 суток и наявность большего резерва негидратированного клинкера.

В дальнейшем большая доля негидратированной части клинкерных минералов цемента в модифицированном составе обуславливает больший прирост прочности цементного камня и бетона на более поздних этапах твердения.

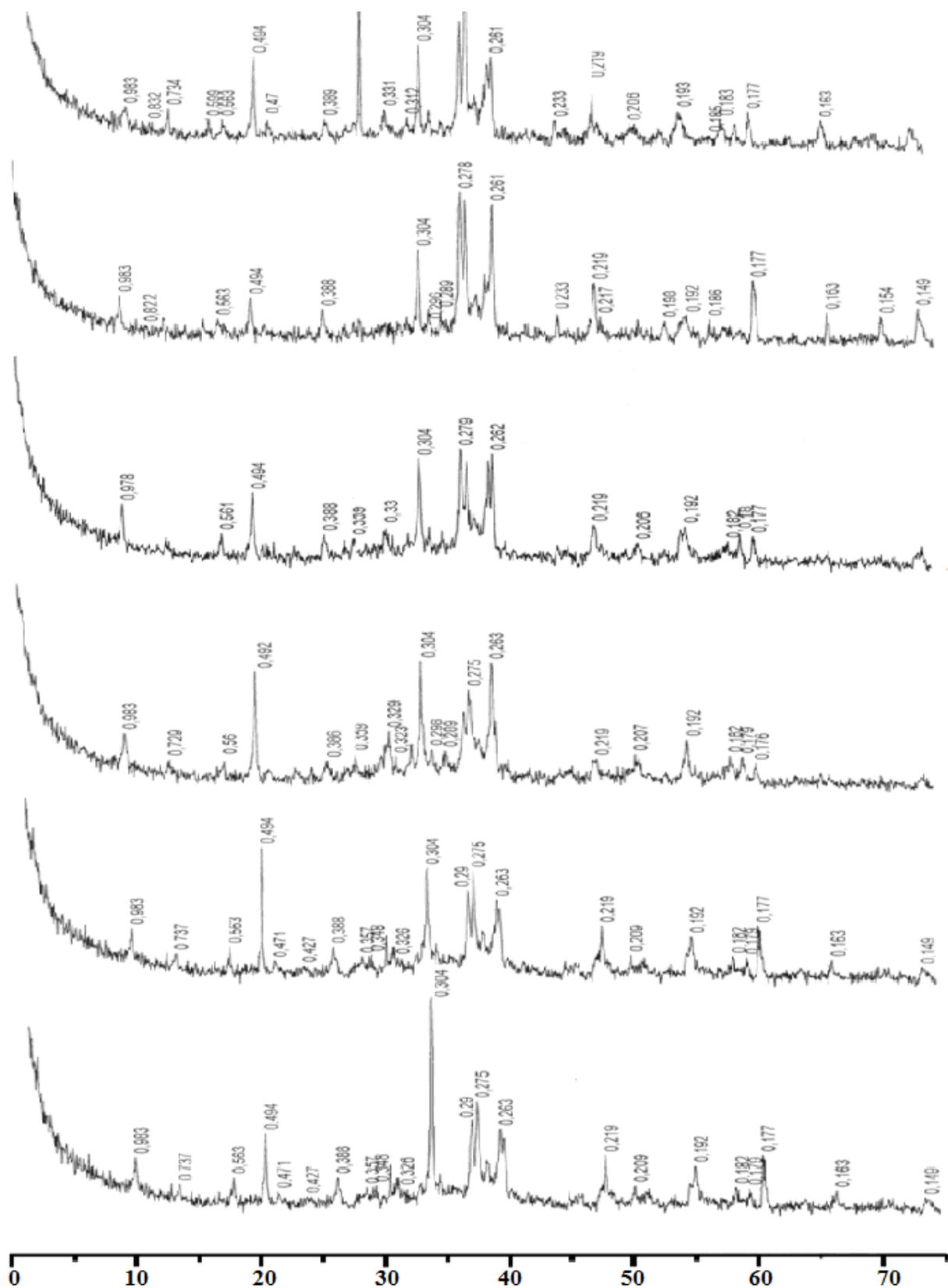


Рисунок 2 - РФА цементного камня

1 – негидратированный цемент; 2, 4, 6 – композиция на основе портландцемента без добавки после твердения через 1, 7, 28 суток;

3, 5, 7 - композиция на основе портландцемента с комплексной добавкой ШАГ после твердения через 1, 7, 28 суток

На рисунке 3 приведены результаты инфракрасной спектроскопии (ИКС) цементного камня. Поглощение области 3400 см^{-1} характеризует наличие в цементной пасте и цементном камне Si-OH групп, интервал $1400\text{-}1460\text{ см}^{-1}$ линии соответствует колебаниям свободной (химически несвязанной) воды, интервал $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ соответствует связям Si-O-Si в гидросиликатах кальция – основных носителях прочности цементного камня.

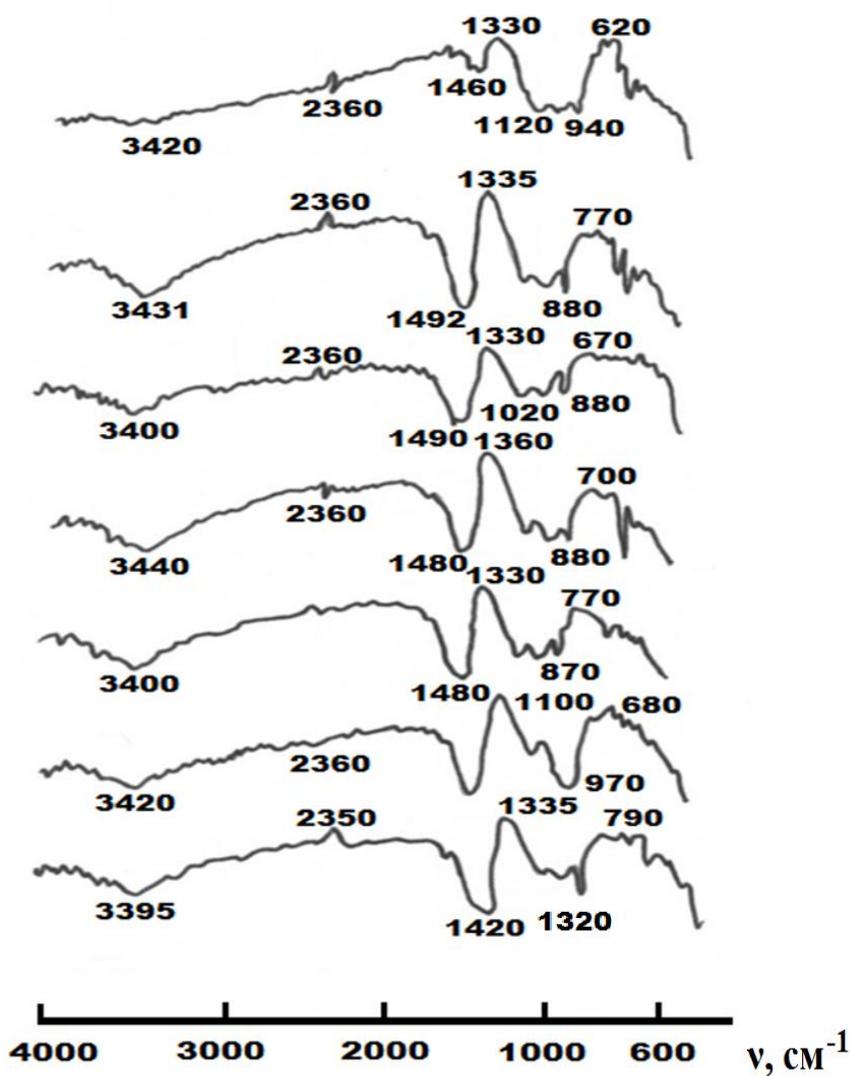


Рисунок 3 - ИК-спектры цементного камня

1 – негидратированный цемент;

2, 4, 6 – композиция на основе портландцемента без добавки после твердения через 1, 7, 28 суток;

3, 5, 7 - композиция на основе портландцемента с комплексной добавкой ШАГ после твердения через 1, 7, 28 суток

Смещение линий в модифицированном составе в интервале 900-1000 см⁻¹ в сторону больших значений свидетельствует о большей степени полимеризации гидросиликата кальция, которая отражается на большей прочности модифицированного состава в сравнении с бездобавочным составом.

Интенсивность линий в диапазоне 3000-4000 см⁻¹ свидетельствует о наличии Si-ОН групп в цементном камне и большая интенсивность их в модифицированном составе свидетельствует о том, что модифицированный цементный камень характеризуется более высокой удельной поверхностью гидратных новообразований.

Полученные результаты подтвердили положительное и эффективное влияние комплексной добавки ШАГ на процессы гидратации портландцемента, состав и структуру цементного камня.

Литература

1. Патент Украины № 37100 «Добавка в бетон».
2. Коваль П.М., Харченко С.З., Шургая А.Г. Особенности технологии бетонирования плиты автопроезда моста в гавань в городе Киеве. Труды Научно - практической конференции «Эффективность применения в бетонах современных добавок». Киев, 2009.
3. Чистяков В.В., Шургая А.Г., Дорошенко Ю.М., Гудименко К.В. Комплексные модификаторы для повышения качества бетонов для мостового строительства // Сборник к XI Международной научно-практической конференции «Дни современного бетона» Запорожье. – 2010.
4. Гранковский И.Г. Структурообразование в цементных вяжущих системах.- Киев: Наукова думка, 1984. - 299 с.
5. Чистяков В.В., Дорошенко Ю.М., Гранковский И.Г. Интенсификация твердения бетона.- Киев: Будивельник, 1988. - 118 с.
6. Теория цемента/ Под. Ред. А. А. Пащенко.- К.: Будівельник, 1991. -168с.