

РЕНТГЕНОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ КЛІНКЕРІВ C_2S , C_3S ТА ТРЬОХ ВИДІВ ЦЕМЕНТІВ

Рентгенографічний аналіз C_2S і C_3S гідратованих до одного року. Рентгенограма клінкеру C_2S , яка як за кількістю ліній, так і за їх інтенсивністю відповідає еталонній рентгенограмі цієї сполуки, наведеній у літературі, приведена на рис. 1.

Рентгенографічний аналіз проводиться методом порошку на дифрактометрі УРС-50 ІМ на мідному випромінюванні. На рис. 1 видно, що рентгенограми C_2S негідратованого і гідратованого від 1 доби до 1 року збігаються за кількістю ліній, відносною інтенсивністю їх і міжплощинними відстанями. З часом гідратації C_2S спостерігається пропорційне зменшення інтенсивності всіх ліній на рентгенограмах.

Рентгенограма клінкеру C_3S , що приведена на рис. 2, відповідає еталонній рентгенограмі трикальцієвого силікату, наведеного в літературі.

На рентгенограмі C_3S , гідратованого одну добу, чітко виділяються всі лінії гідрооксиду кальцію (4,87; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,48 Å), гідратованого 7 і 28 діб, 3, 6 місяців та 1 рік, зафіксовано подальше збільшення інтенсивності всіх ліній гідрооксиду кальцію з одночасним зменшенням інтенсивності ліній негідратованого C_3S .

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 1 року – на 85 %. Ці дані зведені в таблиці 1.

Таблиця 1

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
1 доба	31	10	35	23	13
28 діб	58	38	68	45	39
6 місяців	75	45	78	62	50
1 рік	85	60	85	65	60



І.І. Ніконець

Національна академія сухопутних військ імені П. Сагайдачного, НДЛ аналізу і прогнозування надзвичайних ситуацій, к.т.н.



І.М. Мартинюк

Національна академія сухопутних військ імені П. Сагайдачного, НДЛ аналізу і прогнозування надзвичайних ситуацій, к.б.н.



Є.М. Шматов

Національна академія сухопутних військ імені П. Сагайдачного, НДЛ аналізу і прогнозування надзвичайних ситуацій



О.М. Стадійчук

Національна академія сухопутних військ імені П. Сагайдачного, НДЛ аналізу і прогнозування надзвичайних ситуацій, к.х.н.

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

Рентгенографічний аналіз цементів, гідратованих до 1 доби. Для досліджень використовували три види цементів, а саме: алітовий та два види білітових (див. табл. № 2, 3, 4).

Таблиця 2

Хімічний склад цементів

Назва	в.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Сума
№ 1	0,8	21,17	5,56	3	64,7	0,87	2,35	97,68
№ 2	0,35	23,3	5,7	3,53	59,74	2,65	2,35	97,62
№ 3	0,5	24,5	5,8	3	58,2	1,38	2,35	95,73

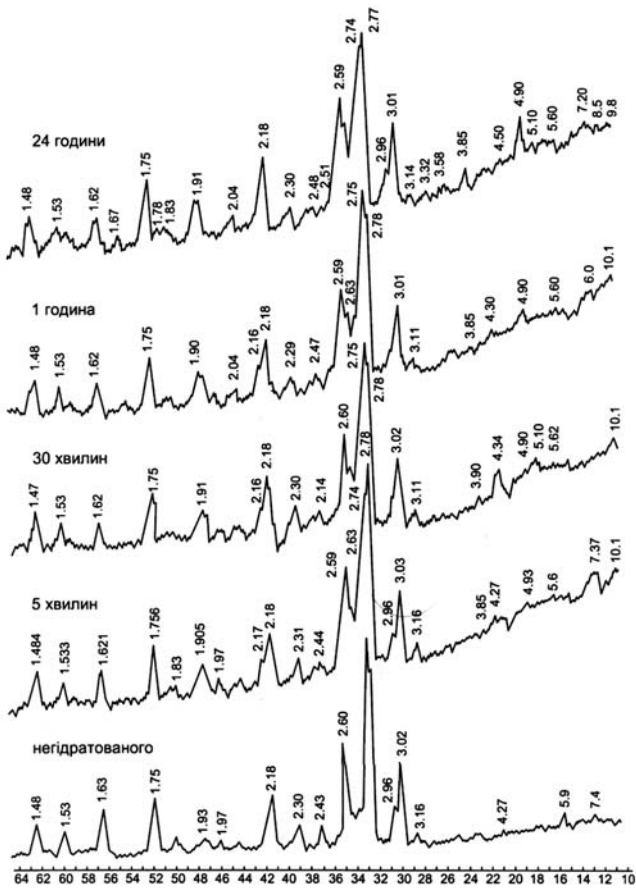


Рис. 3. Рентгенограми цементу № 1 гідратованого

На рентгенограмі цементу № 2, гідратованого 5 хв, спостерігається незначне зменшення інтенсивності ліній гіпсу, аліту і беліту.

До 24 год різко зменшується інтенсивність усіх ліній клінкерних мінералів. Зникають лінії еtringіту і з'являються лінії СН (4,89; 2,63; 1,93 Å),

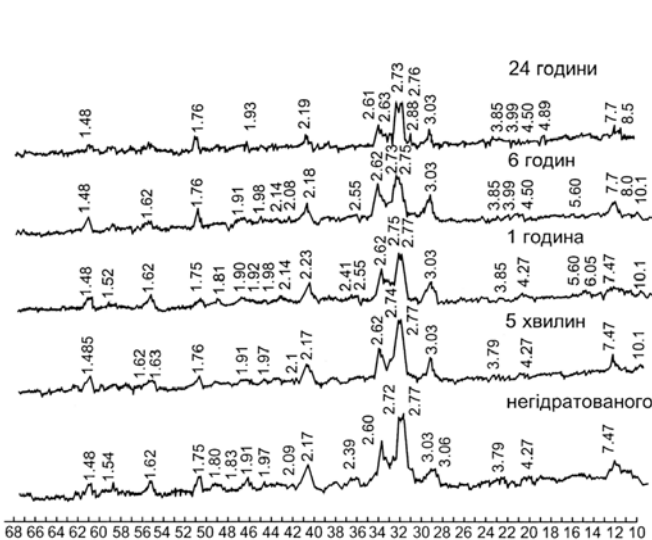


Рис. 4. Рентгенограми білого цементу № 2

лінії низькосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію (8,5; 4,5; 3,99 Å) і гексагонального гідроалюмінату кальцію C₄AH₁₃ (7,7; 3,85 Å).

На рентгенограмі негідратованого цементу № 3, крім ліній клінкерних мінералів, доволі чітко виявляються лінії гіпсу. Лінії гіпсу видно на рентгенограмах цементу, гідратованого 5 і 30 хв (рис. 5).

На рентгенограмі цементу № 3, гідратованого 1 добу, видно лінії високосульфатного і низькосульфатного гідросульфоалюмоферитів кальцію. З'явилися лінії СН (4,9; 3,11; 2,63; 1,97 Å). Поява нових ліній з одночасним збільшенням інтенсивності існуючих свідчить про наявність у препараті кубічного гідроалюмофериту кальцію – C₃AH₆.

Таким чином, на основі рентгенографічного аналізу процесу ранньої гідратації трьох цементів можна визначити 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 еtringіту через 5 хв гідратації всіх цементів, тобто початок його утворення, не залежить від мінералогічного складу цементу.

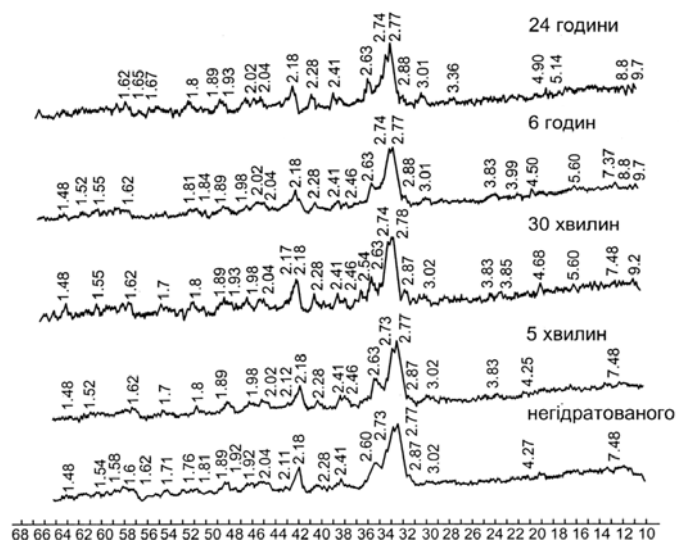


Рис. 5. Рентгенограми білого цементу № 3 гідратованого

Але початок перекристалізації високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію в низькосульфатний залежить від вмісту C_2S і C_3S у цементі. Зі збільшенням вмісту C_2S у цементі початок процесу перекристалізації відтермінується.

В алітовому цементі № 1 перекристалізація закінчується до 6 год, а в белітовому цементі № 3 естрингіт 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.

Щодо складу гідросилікатів за рентгенографічним аналізом раннього процесу гідратації цементів, то лінії останніх не виявляються.

Рентгенографічний аналіз цементів, гідратованих від однієї доби до одного року. На рентгенограмі цементу № 1, гідратованого одну добу, чітко виявляються лінії аліту і беліту (рис. 6).

Лінії C_3A (2,70 Å) і C_4AF (2,63 Å) зникли. На лінію C_4AF накладалась інтенсивна лінія СН. Спостерігаються лінії високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію (5,60; 3,85; 3,42; 2,76; 2,55; 2,18 Å), низькосульфатного гідросульфоалюмофериту (4,50; 4,00; 2,42 Å), кубічного гідроалюмінату кальцію (5,10; 3,32; 3,14; 2,30; 2,04; 1,67 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.

Рентгенограми гідратованого цементу № 1 (див. рис. 6) також показують періодичність змін інтенсивності ліній гідроалюмоферитів кальцію з віком твердіння.

На рентгенограмі цементу № 2, гідратованого одну добу, крім ліній негідратованого цементу, є лінії СН, низькосульфатного гідросульфоалюмофериту і гексагонального гідроалюмінату кальцію (рис. 7).

Рентгенограма дає змогу легко простежити процес подальшої гідратації цементу. Найчіткіше це проявляється зі збільшенням інтенсивності всіх ліній гідроксиду кальцію з одночас-

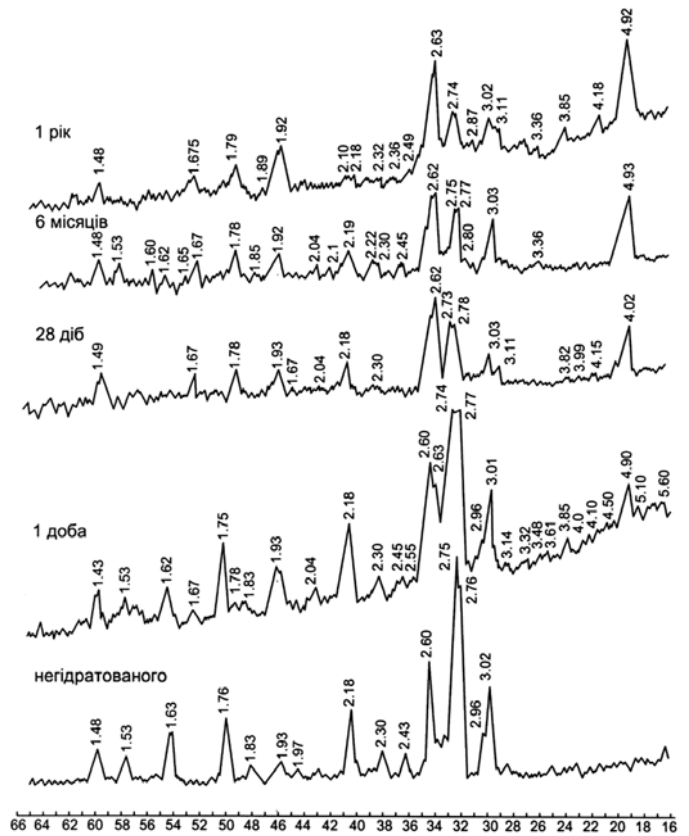


Рис. 6. Рентгенограми гідратованого цементу № 1

ним 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 Å). З подальшим віком твердіння цементу збільшується фон рентгенограми, що свідчить про збільшення розміру кристалів новоутворень.

Лінії гідросилікатів видно на рентгенограмі цементу, гідратованого один рік. Таким чином, рентгенограми цементу № 2, 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 цементу № 3, гідратованого від однієї доби до одного року (див. рис. 8), відсутня основна лінія високосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію 560 Å. Лінії низькосульфатного гідросульфоалюмофериту кальцію (8,60; 8,30; 4,50; 3,92; 2,88; 2,41 Å) спостерігаються на всіх препаратах.

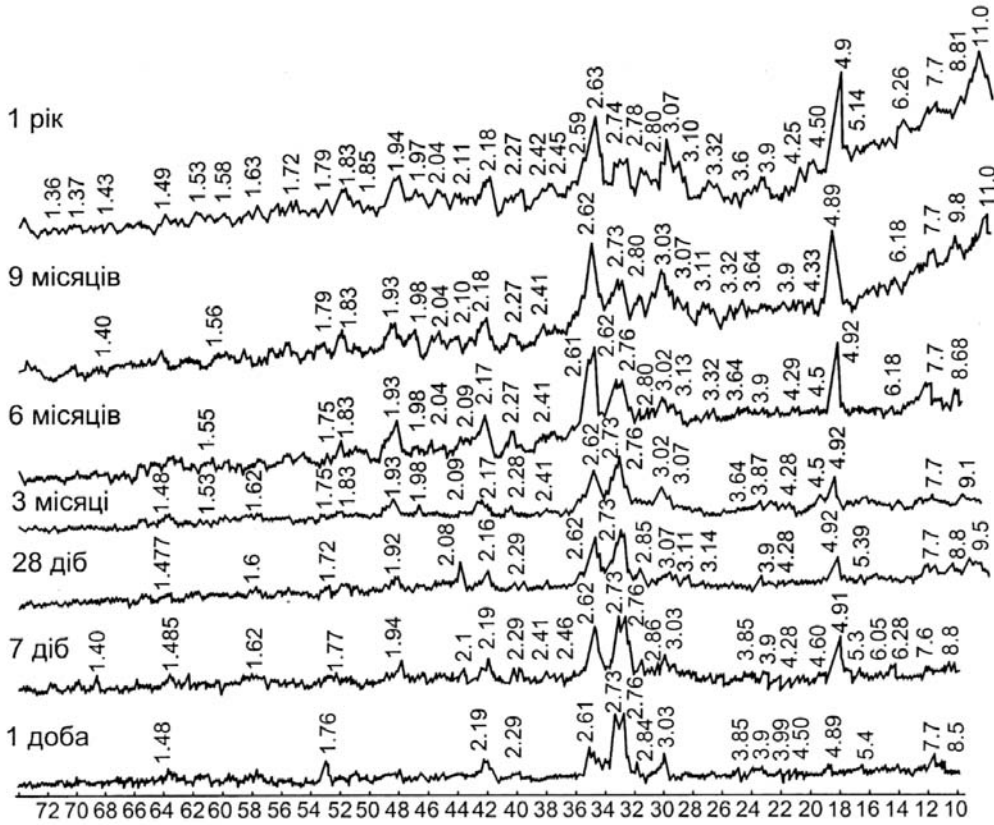


Рис. 7.
Рентгенограми
цементу № 2

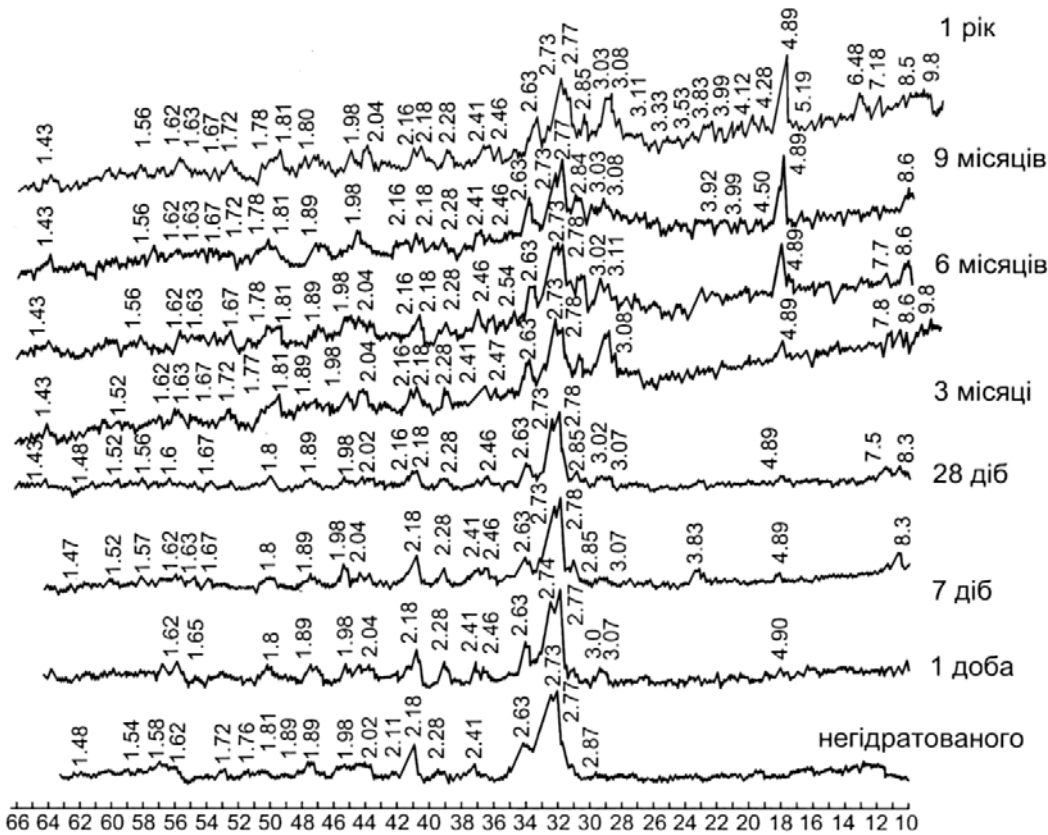


Рис. 8.
Рентгенограми
цементу № 3

У процесі гідратації цементу найчіткіше проявляється одна з основних ліній гідрооксиду кальцію – 4,89 Å. Інтенсивність цієї лінії на рентгенограмах цементу № 3, 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_2S (9,80; 4,90; 3,07; 2,85; 2,80; 2,41; 2,20; 2,00; 1,56; 1,40 Å). На рентгенограмах є лінія 3,03 Å, яка характерна для кальциту.

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. Результати цих досліджень наведені у таблиці 1.

Як бачимо, трикальцієвий силікат до добового віку гідратується на 1/3, до двадцятивосьмидобового віку – більше ніж на половину, 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 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 цементу № 3 до цементу № 1.

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

Для всіх цементів, включаючи цемент № 3, 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 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 етрингіту не пов'язана з мінералогічним складом цементу. Початок його перекристалізації повністю залежить від останнього. Зі збільшенням кількості беліту у цементі початок перекристалізації етрингіту 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 алітового цементу виявляються гідроалюмосилікати кальцію. Різноманітність складу гідросилікатів кальцію у цементному камені зменшується зі збільшенням кількості беліту в ньому.

Ступінь гідратації цементів підвищується зі збільшенням вмісту в них трикальцієвого силікату від цементу № 3 до цементу № 1.

Надійшла 23.03.2018 р.