

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ НЕГІДРАТОВАНИХ ТА ГІДРАТОВАНИХ ОДИН РІК C_2S І C_3S ТА ТРЬОХ ВИДІВ ЦЕМЕНТІВ

Інфрачервона спектроскопія вихідних матеріалів. Для досліджень використовували три види цементів, а саме: алітовий та два види белітових (табл. 1, 2, 3).

Таблиця 1

Хімічний склад цементів

Цемент	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

Таблиця 2

Розрахунковий мінералогічний склад цементів

Цемент	Відсотковий уміст мінералів					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	Сума
№1	60,82	14,73	9,65	9,12	4,0	98,32
№2	24,59	48,25	9,12	10,73	4,0	96,51
№3	9,2	63,18	9,28	9,12	4,0	94,87

Таблиця 3

Стандартні фізико-механічні випробування цементу

Цемент	Нормальна густина цементу, %	Строки тужавіння		Питома поверхня, см ² /г
		початок	кінець	
№1	27,5	2 год 30 хв	4 год 10 хв	2,950
№2	26,3	2 год 30 хв	5 год 10 хв	3,500
№3	24,3	3 год 10 хв	7 год 25 хв	3,600

Інфрачервоні спектри C_2S , C_3S і портландцементів № 1, № 2, № 3 наведені на рис. 1. C_2S і C_3S на ІЧ-спектрах показують широке поглинання в області 700–1200 см⁻¹.

ІЧ-спектр C_2S 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.

ІЧ-спектр C_3S подібний до спектра C_2S . Головна широка розмита смуга так само, як і на спектрі C_2S , 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.



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.

Зміни в ІЧ-спектрі C_3S порівняно з ІЧ-спектром C_2S зумовлені більшою кількістю іонів Са в C_3S .

Для портландцементних клінкерів різного мінералогічного складу найхарактернішою є ділянка ІЧ-спектра в діапазоні хвильових чисел 700–1200 см⁻¹ (див. рис. 1). 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 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 їх у C_3S . Це зрозуміло, тому що цей цемент містить 60,08 % C_3S . Смуга при 840 см⁻¹ розтяг-

нута, 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 .

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

Значний інтерес становлять ІЧ-спектри цементів № 2 і № 3, 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 № 2 в області $720\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 1) відрізняються від ІЧ-спектрів портландцементу № 1 більшою розмитістю. Подібна розмитість ІЧ-спектра клінкеру і негідратованого цементу № 2 пояснюється накладанням один на одного ІЧ-спектрів C_2S і C_3S . Подальше підвищення вмісту C_2S у цементі призводить до збільшення інтенсивності ліній C_2S і зменшення C_3S .

ІЧ-спектри клінкеру і портландцементу № 3 в діапазоні хвильових чисел $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ подібні аналогічній частині спектра C_2S . В останньому частини спектра портландцементів № 2 і № 3 аналогічні ІЧ-спектру портландцементу № 1. Вони також містять лінії C_3A , C_4AF і гіпсу.

ІЧ-спектрам силікатів кальцію та цементам притаманна наявність широкої розщепленої на частини смуги в інтервалі хвильових чисел $800\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, характерної для SiO_4 тетраедрів.

ІЧ-спектри C_2S 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 $1153\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ знаходяться сильно розмиті смуги гіпсу.

Проведені дослідження показали також можливість визначення мінералогічного складу цементу за ІЧ-спектром. Для ідентифікації C_2S можуть бути

використані смуги при хвильових числах 990 і 840 см^{-1} , а для C_3S – 938 і 878 см^{-1} .

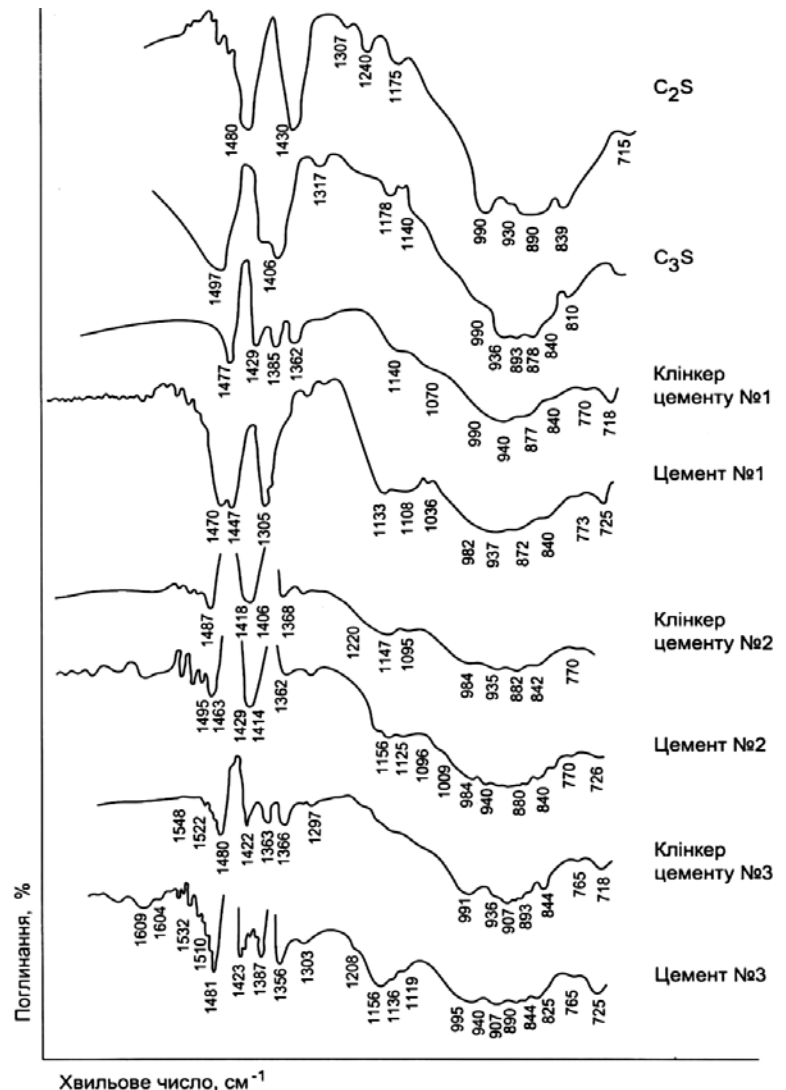


Рис. 1. Інфрачервоні спектри вихідних матеріалів

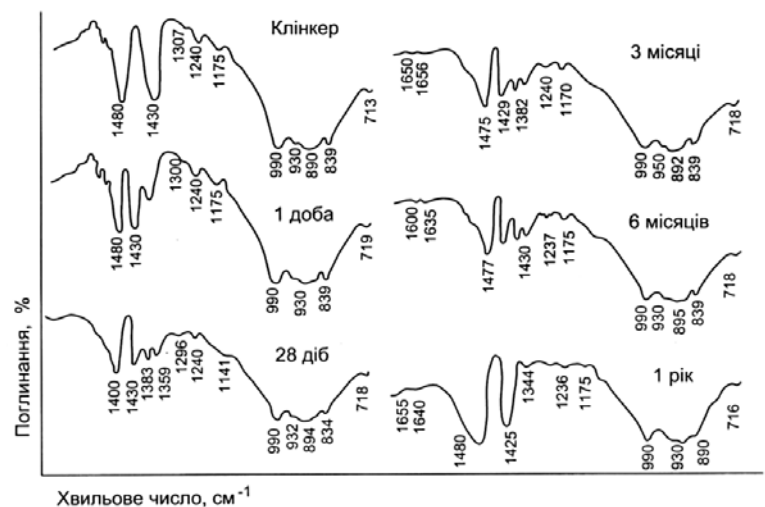


Рис. 2. Інфрачервоні спектри C_2S гідратованого

Інфрачервона спектроскопія C_2S і C_3S , гідратованих до одного року. Основна частина спектра C_2S , гідратованого до одного року (рис. 2), не змінює свого характеру, порівняно з негідратованим C_2S , хіба що відбувається деяке рівномірне зменшення поглинання цієї частини спектра з віком гідратації.

Однак у шестимісячному віці C_2S , прогідратований на 50 %, демонструє зменшення поглинання окремих максимумів смуг валентних коливань SiO_4 .

Аналогічним чином зменшується інтенсивність усіх ліній C_2S 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.

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 умов 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). 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

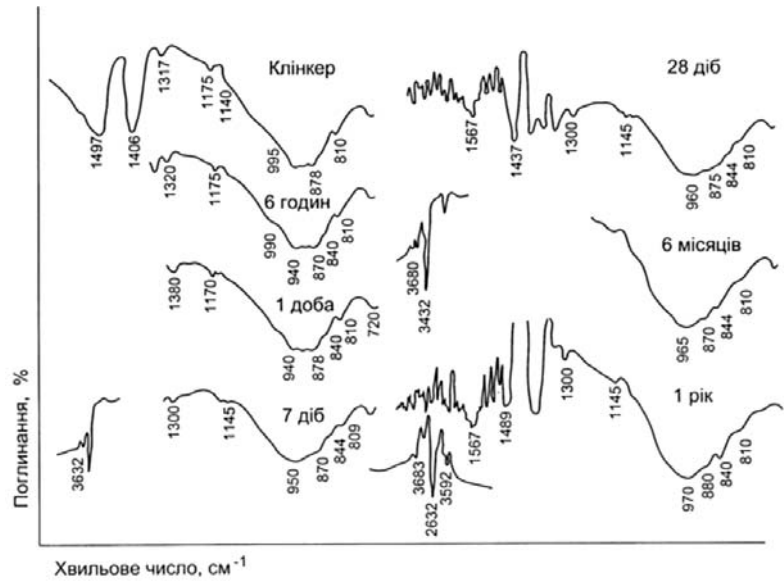


Рис. 3. Інфрачервоні спектри C_3S гідратованого

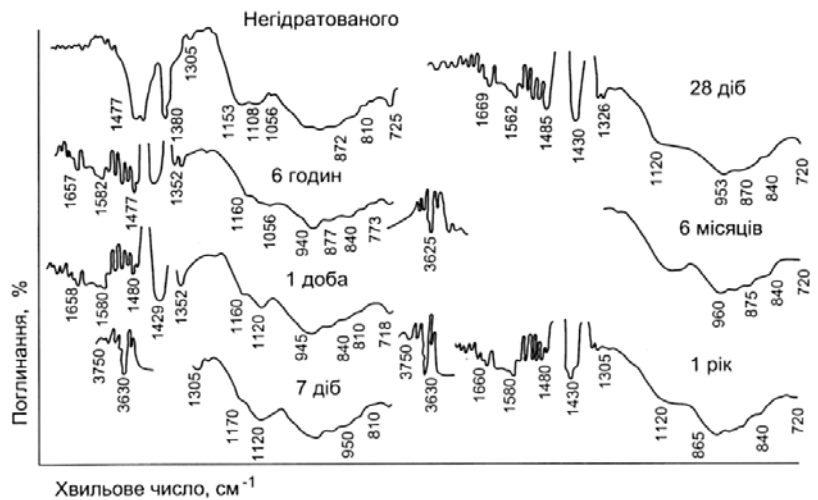


Рис. 4. Інфрачервоні спектри портландцементу № 1 гідратованого

зміну складу продуктів гідратації C_3S з віком твердіння. Це підтверджується рентгенографічним аналізом.

Проведені дослідження свідчать про те, що в процесі гідратації C_2S і C_3S у тісті утворюються різні гідросилікати кальцію.

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.

Інфрачервона спектроскопія портландцементів, гідратованих до одного року. ІЧ-спектри алітового портландцементу № 1, гідратованого до одного року, зображені на рис. 4.

Розглядаючи ІЧ-спектри цементу, гідратованого протягом різного часу, 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 неупорядкованість 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 № 2 приведено на рис. 5.

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 № 2, гідратованого одну добу. З віком гідратації портландцементу дифузність підвищується ще більше, і до року ІЧ-спектр набуває вигляду хвилястої горизонтальної лінії.

ІЧ-спектри портландцементу № 3 відображено на рис. 6. У зв'язку з тим, що в цьому портландцементі $63,18\%$ C_2S , спектр його близький до спектра C_2S (див. рис. 1).

Незважаючи на наявність у портландцементі № 3 лише $9,2\%$ C_3S , його смуги при 880 і 938 см^{-1} на ІЧ-спектрі чітко виділяються. Те ж саме можна сказати і про смуги при 718 ,

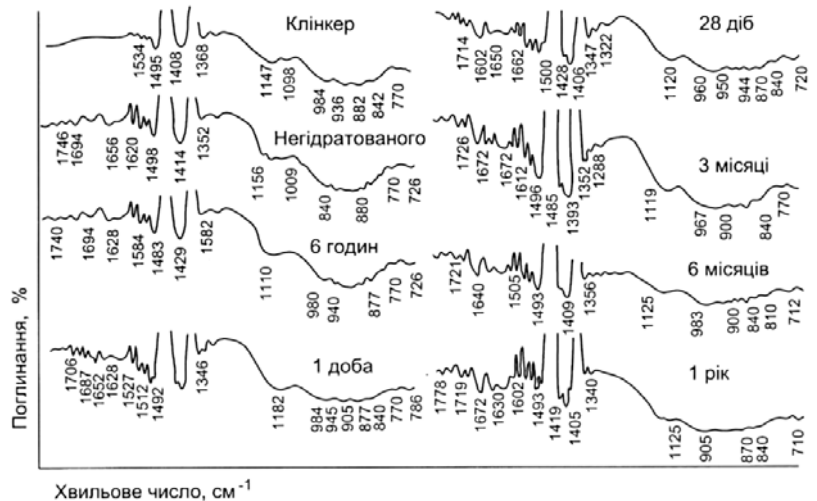


Рис. 5. Інфрачервоні спектри портландцементу № 2

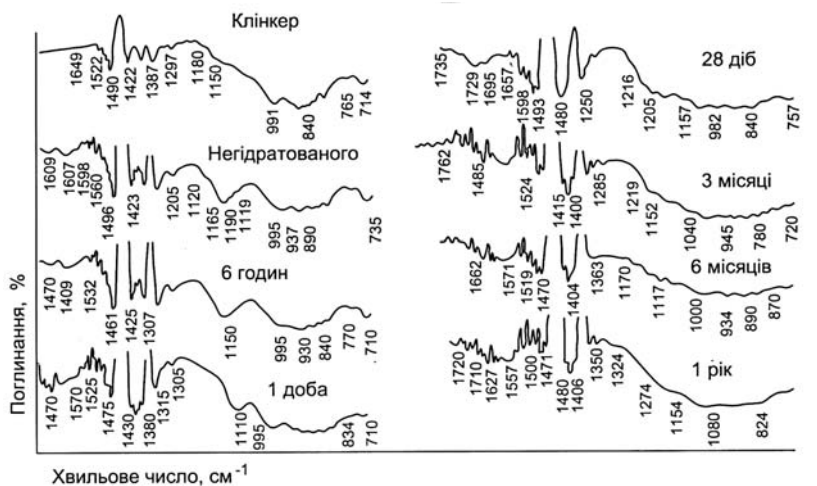


Рис. 6. Інфрачервоні спектри портландцементу № 3 гідратованого

765 , 845 , 907 , 1150 і 1180 см^{-1} , які характерні для C_3A і C_4AF .

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

Процес взаємодії портландцементу № 3 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. 4) підвищення дифузності ІЧ-спектрів спостерігається лише на початку гідратації.

Дифузність спектрів білітового цементу № 2 (див. рис. 5) значно менша від дифузності спектрів білітового цементу № 3 (див. рис. 6).

Таким чином, зі зменшенням кількості C_3S у цементі дифузність ІЧ-спектрів протягом однакових термінів 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, можна дійти висновку, що інфрачервона спектроскопія є найбільш чутливим методом дослідження клінкерів і цементів різного мінералогічного складу, а також процесу гідратації останніх.

Усім 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} , характерної для SiO_4 тетраедрів.

ІЧ-спектри C_2S і C_3S відрізняються один від одного поглинанням окремих розщеплених смуг.

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

ІЧ-спектральний аналіз дає змогу визначити мінералогічний склад цементів. Для ідентифікації C_2S 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} .

Під час гідратації C_2S і C_3S утворюються різні гідросилікати кальцію. Основним продуктом гідратації C_2S 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} зміщується в сторону більших хвильових чисел до 970 cm^{-1} . Доведено, що за розміщенням зазначеної 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.

Надійшла 23.03.2018 р.

ОФІЦІЙНА ІНФОРМАЦІЯ

Українським інститутом сталевих конструкцій імені В.М. Шимановського на замовлення Мінрегіону України розроблена нова редакція державних будівельних норм на заміну діючих норм ДБН В.1.2-14:2008 «Загальні принципи забезпечення надійності та конструктивної безпеки будівель, споруд, будівельних конструкцій та основ».

У новій редакції норм оновлені вимоги і методики визначення матеріальних збитків і соціальних втрат, пов'язаних із припиненням експлуатації або із втратою цілісності об'єкта, а також змінено значення характеристик можливих наслідків відмови. Вимоги норм приведені у відповідність до Закону України «Про регулювання містобудівної діяльності».

Розроблено також новий додаток «Прогнозування можливих аварійних ситуацій, складання сценарію розвитку аварій і оцінка ризику втрат», який дозволяє визначати можливі збитки за сценарієм розвитку аварії.

Введення в дію нової редакції ДБН В.1.2-14:2008 планується з 1 грудня 2018 року.