

*Досліджено механізм впливу азотвмісної органічної добавки, яка складається з амідів та амонієвих солей терефталевої кислоти, на хімічні процеси тверднення цементів. Доведено, що добавка прискорює розчинення всіх клінкерних мінералів шляхом зменшення пересичення порового розчину іонами кальцію через утворення нерозчинного терефталату кальцію, а також прискорює кристалізацію гідросилікатів та їх перетворення з високоосновних у низькоосновні*

*Ключові слова: хімічна добавка, амід терефталевої кислоти, тверднення цементу, лужне середовище, пересичення порового розчину, терефталат кальцію, кристалізація*

*Исследован механизм влияния азотсодержащей добавки, которая состоит из амидов и амониевых солей терефталевой кислоты, на химические процессы твердения цементов. Доказано, что добавка ускоряет растворение всех клинкерных минералов путем уменьшения пересыщения порового раствора ионами кальция из-за образования нерастворимого терефталата кальция, а также ускоряет кристаллизацию гидросиликатов и их превращение из высокоосновных в низкоосновные*

*Ключевые слова: химическая добавка, амид терефталевой кислоты, твердение цемента, щелочная среда, пересыщение порового раствора, терефталат кальция, кристаллизация*

УДК 666.9.035

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.59505

# ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВПЛИВУ АЗОТВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТВЕРДНЕННЯ ЦЕМЕНТУ

**Г. Ю. Флейшер**  
Асистент\*

E-mail: watrushkoo@mail.ru

**В. В. Токарчук**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua

**В. А. Свідерський**

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: xtkm@kpi.ua

\*Кафедра хімічної технології

композиційних матеріалів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

## 1. Вступ

Структурування при твердненні цементу залежить від таких факторів як: дисперсність та морфологія частинок гідрату, швидкість та характер виникнення і росту зародків кристалізації, їх кристалізації, зрощення один з одним та формування загального кристалогідратного зростку. Ці фактори, головним чином, залежать від складу рідкої фази, її однорідності та наявності конвекційних потоків, величин метастабільної та рівноважної концентрацій в ній мінералоутворюючих іонів, пересичення по ним.

Для покращення умов кристалізації гідратів, а, отже, для формування щільної, міцної, мінімально напруженої структури необхідно при збереженні високих концентрацій мінералоутворюючих іонів обмежити рівень пересичення рідкої фази. Це буде сприяти оптимізації структури цементного каменю і, таким чином, покращенню його будівельно-технічних властивостей та довговічності. Досягти цього можна за допомогою хімічних добавок органічної або неорганічної природи. Тому багато досліджень спрямовані на пошук, цілеспрямований синтез або хімічну переробку відходів промисловості з метою отримання добавок для цементів, розчинів та бетонів, і актуальною задачею представляється дослідження механізму впливу отриманих сполук на процеси тверднення цементів.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Існує класифікація, згідно якої всі хімічні добавки-модифікатори поділено на 4 класи [1].

В 1-й клас входять сполуки, які змінюють розчинність мінеральних в'язучих матеріалів і не вступають з ними в хімічні реакції. Сполуки даного класу підрозділяються на електроліти, які не містять однойменного з в'язучим іону (перша група) та які містять однойменний з в'язучим іон (друга група). Електроліти першої групи прискорюють процес тверднення в'язучих внаслідок збільшення іонної сили розчину та відповідного підвищення розчинності вихідної фази та новоутворень. Прискорюючий вплив електролітів другої групи обумовлений збільшеннями ними вірогідності утворення зародків кристалів в одиниці об'єму суспензій (паст) за одиницю часу в результаті висолуючої дії однойменного іону. Таким чином, електроліти 1-го класу прискорюють процеси гідратації в'язучих переважно на ранній стадії шляхом інтенсифікації фазоутворення та збільшуючи дисперсність продуктів гідратації. Прикладами модифікаторів 1-го класу є хлориди натрію, калію та кальцію, нітрит натрію та сульфат кальцію, механізми впливу яких на процеси тверднення цементних систем вивчені досить детально. Зокрема експериментально підтверджено, що хлорид кальцію прискорює

переважно раннє тверднення цементу шляхом каталітичного впливу на процеси гідратації аліту та беліту, або через зменшення лужності порового розчину каталізує гідратацію силікатних фаз [2]. Сульфат натрію реагує з гідроксидом кальцію, який виділяється під час гідратації цементу, в результаті чого утворюється гіпс. Утворений дрібнодисперсний гіпс реагує з цементним клінкером та сприяє швидшій викристалізації новоутворень з цементного гелю [3].

У 2-й клас входять сполуки, які реагують з в'язучими з утворенням важкорозчинних або малодиссоціюючих комплексних сполук. Дані модифікатори діляться на дві групи: сполуки, які з в'язучими приймають участь у реакціях приєднання, і сполуки, які приймають участь у реакціях обміну. Прикладами модифікаторів 2-го класу є карбонові кислоти (щавлева, гліколева, молочна). Зокрема збільшення міцності цементів з добавкою щавлевої кислоти пояснюється іонною взаємодією між вільним вапном, або гідроксидом кальцію і кислотою з утворенням оксалату кальцію. Молочна кислота взаємодіє з гідроксидом кальцію з утворенням лактату кальцію. В присутності лактанової кислоти прискорюється гідратація аліту, сповільнюється реакція взаємодії алюмінатних фаз з гіпсовим каменем та перетворення етtringіту в моногідросульфат алюмінію кальцію [4–6].

Застосування різноманітних хімічних добавок представляє особливий інтерес з точки зору управління структуроутворенням при твердненні систем на основі неорганічних в'язучих матеріалів та модифікування їх фізико-механічних властивостей. А, оскільки, сучасна промисловість хімічних добавок все більше орієнтується на отримання їх з різноманітних відходів, то знання механізму впливу хімічних сполук на перебіг процесів тверднення в'язучих дозволить більш цілеспрямовано підходити до проблем переробки відходів та отримання продуктів, які б забезпечували необхідний технологічний ефект від їх застосування.

В раніше опублікованих роботах авторів були наведені дані щодо застосування продуктів переробки полімерної та жировмісної харчової фракції твердих побутових відходів в якості багатофункціональних хімічних добавок для цементів, розчинів та бетонів. Серед них експериментальні дані, які підтверджують, що добавка ДОР № 1 (продукт переробки ПЕТ-тари) є інтенсифікатором помелу [7], пластифікатором, прискорювачем тужавлення і тверднення, добавкою, яка збільшує міцність та протиморозною добавкою [8]; добавки Д-148, Д-149-2 та Д (продукти переробки відпрацьованої рослинної олії) є пластифікаторами, гідрофобізаторами, інтенсифікаторами помелу, прискорювачами тужавлення, прискорювачами тверднення, добавками, які збільшують міцність [9, 10].

Основними компонентами всіх наведених добавок є амідні карбонових кислот: для ДОР № 1 – амідні терефталеві кислоти, а для Д-148, Д-149-2 та Д – діетаноламідні вищих карбонових кислот. Теоретичною передумовою застосування даних продуктів в якості хімічних добавок для цементів було те, що амідні карбонових кислот у лужному середовищі тверднучого цементу піддаються гідролізу з утворення кальцієвих солей карбонових кислот. Тому добавки

можна віднести до типу прискорювачів тверднення, які прискорюють розчинення клінкерних мінералів шляхом зв'язування іонів кальцію у нерозчинні або малодиссоціюючі сполуки, тобто відносяться до модифікаторів 2-го класу.

На сьогоднішній день, існують дослідження щодо механізму впливу хімічних добавок на основі карбонових кислот та їх солей, переважно лужних металів. Механізм впливу деяких з них приведений вище. Тому доцільним є дослідження впливу амідів та амонієвих солей карбонових кислот, які містяться в експериментальних добавках ДОР № 1, Д-148, Д-149-2 та Д на фізико-хімічні процеси тверднення цементу та виявлення аналогії з характером впливу солей карбонових кислот лужних металів, які широко застосовуються як добавки-модифікатори властивостей цементів.

### 3. Мета та задачі дослідження

Метою даного дослідження є експериментальне підтвердження припущеного механізму впливу амідних добавок на процеси тверднення цементу.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідження дисперсного цементу та гідратованих цементів з амідною добавкою ІЧ-спектроскопічним методом аналізу;
- дослідження дисперсного цементу та гідратованих цементів з амідною добавкою дериватографічним методом аналізу;
- на основі виконаних методів аналізу виявити ті хімічні процеси при твердненні цементу, на які впливає амідна добавка.

### 4. Матеріали та методи дослідження по впливу хімічної добавки ДОР № 1 на перебіг хімічних процесів тверднення цементу

Для дослідження застосовувався цемент ПЦ І-500 виробництва відкритого акціонерного товариства ВАТ «Івано-Франківськцемент», Україна. В якості хімічної добавки була обрана ДОР № 1, оскільки вона складається не лише з амідів, а й з амонійних солей терефталеві кислоти, які також здатні гідролізувати у лужному середовищі з утворенням терефталатів, тому застосування даної добавки дасть більш наочні результати.

Проведення ІЧ-спектроскопічного аналізу дисперсного цементу та цементного каменю надає наступну інформацію [11, 12]:

- 900–950 (валентні коливання Si–O), 820, 400–500 (деформаційні коливання Si–O), 340  $\text{cm}^{-1}$  – коливання ізольованих кремнекисневих тетраедрів, які вказують на наявність силікатів в цементі; гідратація силікатної фази викликає зсув смуги 900–950  $\text{cm}^{-1}$  в область більших хвильових чисел; через декілька діб гідратації смуга поглинання силікатів накладається на смугу поглинання сульфату;
- 650–800  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням ізольованих груп  $[\text{AlO}_4]$ , 700–870  $\text{cm}^{-1}$  – коливанням конденсованих груп  $[\text{AlO}_4]$ ; область 400–500  $\text{cm}^{-1}$  від-

повідает коливанням ізольованих та конденсованих груп  $[AlO_6]$ ;

– 1150, 980, 610 та 450  $cm^{-1}$  – коливання групи  $[SO_4]^{2-}$ , смуги в даних областях вказують на наявність гіпсового каменю в цементі; раннє утворення етtringіту при гідратації видно по зміні смуги поглинання сульфату – з'являється синглет при 1120  $cm^{-1}$ , а наступне заміщення етtringіту на моносульфоалюмінат видно по зміні смуг поглинання 1100 та 1170  $cm^{-1}$ ;

– 1420–1510, 1080, 860–880, 700–720, 374  $cm^{-1}$  – смуги, які вказують на наявність карбонату кальцію; причому дані смуги відносяться до коливань групи  $[CO_3]^{2-}$ ; додатково в даній області (1450–1580  $cm^{-1}$ ) проявляються смуги поглинання, які вказують на присутність портландиту та високоосновних гідросилікатів кальцію;

– гідроксильні групи мають вузькі смуги поглинання – в області 3750–3650 та 1600–1580  $cm^{-1}$ ; наявність портландиту підтверджується смугою 3650  $cm^{-1}$ ;

– молекули води мають широку смугу поглинання в області 3600–3000  $cm^{-1}$  і в області 1680–1600  $cm^{-1}$ ; молекули води у складі етtringіту дають смугу поглинання в області 3400–3450  $cm^{-1}$ , більш слабку в області 3635  $cm^{-1}$ , а у складі моносульфоалюмінату – в області 3100, 3500 (широку), 3540 та 3675  $cm^{-1}$ ; утворення водневих зв'язків між одиничними молекулами води може впливати на інтенсивність та розташування смуг, однак це спричиняє появу нових смуг в області 800  $cm^{-1}$ .

Терефталат кальцію на ІЧ-спектрах можна ідентифікувати за смугами поглинання в областях: 1728  $cm^{-1}$  (ефірна група C=O) та 848, 1614, 3059  $cm^{-1}$  (ароматичне кільце бензолу) [13].

Результати виконання дериватографічного методу аналізу негідратованого цементу дозволяють виявити наступні фази: ефекти при 145 та 165  $^{\circ}C$  відповідають гіпсу, 485  $^{\circ}C$  – невеликій кількості портландиту, який утворюється при зберіганні цементу, можливо через гідратацію вільного вапна [8].

Термічна обробка цементного каменю супроводжується протіканням декількох процесів: при 100–110  $^{\circ}C$  – відбувається видалення води та органічного розчинника, який застосовувався при приготуванні зразків; пік при 125–140  $^{\circ}C$  з'являється протягом перших 15 хв гідратації та відповідає етtringіту, його інтенсивність проходить через максимум після 16–24 год гідратації; пік при 115–125  $^{\circ}C$  відповідає цементному гелю; при 150–220  $^{\circ}C$  – видаленню міжшарової води з гідросилікатів кальцію типу CSH(I) і CSH(II); при 215  $^{\circ}C$  – видалення води з низькосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію  $3CaO \cdot xAl_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ; ендотермічні ефекти при 150–200 та 200–280  $^{\circ}C$  відповідають розкладу гексагональних гідроалюмінатів  $C_4AH_{19}$ ; при 325–400  $^{\circ}C$  – з кубічного гідроалюмінату кальцію  $C_3AH_6$ . При температурі 450–550  $^{\circ}C$  розкладається гідроксид кальцію, а 700–900  $^{\circ}C$  відбувається дегідратація кристалічних гідросилікатів кальцію та поліморфні перетворення CSH (I) у воластоніт (800–860  $^{\circ}C$ ), а CSH (II) – в беліт (600–700  $^{\circ}C$ ). В діапазоні 610–800  $^{\circ}C$  відбувається декарбонізація вторинного карбонату кальцію, який утворюється при атмосферній карбонізації  $Ca(OH)_2$  [8].

## 5. Результати дослідження по впливу хімічної добавки ДОР № 1 на перебіг хімічних процесів тверднення цементу

### 5. 1. Дослідження механізму впливу хімічної добавки ДОР № 1 за допомогою ІЧ-спектроскопічного методу аналізу

Для дослідження процесу гідратації цементів з добавкою, остання була застосована у концентраціях 0,1 та 0,5 мас. %. Результати аналізу дисперсного цементу та цементних каменів після 1 доби тверднення наведені на рис. 1, після 28 доби – на рис. 2.

На ІЧ-спектрі дисперсного цементу (спектр 0 на рис. 1) ідентифікуються валентні коливання ізольованих кремнекисневих тетраедрів зі смугою поглинання 900  $cm^{-1}$ . Смуга поглинання з максимумом 1100  $cm^{-1}$  відповідає валентним коливанням групи  $SO_4^{2-}$  і свідчить про присутність гіпсового каменю в складі цементу. Триплет з максимумами 530, 590 та 650 вказує на деформаційні коливання ізольованих кремнекисневих та алюмокисневих тетраедрів, групи  $SO_4^{2-}$ . Смуга поглинання з максимумом 1450  $cm^{-1}$  вказує на формування одразу трьох сполук – портландиту, гідросилікатів кальцію та карбонату кальцію, тому можна припустити, що при зберіганні цементу відбулася його часткова поверхнева гідратація.

Після першої доби тверднення гідратованого цементу спостерігається, по-перше, зсув смуги валентних коливань зв'язків Si–O аліту та беліту в бік більших хвильових чисел (946  $cm^{-1}$ ), що свідчить про протікання реакції гідратації даних мінералів. При цьому смуга поглинання цементу з добавкою 0,1 мас. % більш інтенсивна, ніж решти цементів (без добавки – 80 %, з 0,1 мас. % – 90 %, з 0,5 мас. % – 79 %), що одночасно з зсувом максимумів свідчить про часткову полімеризацію кремнекисневих тетраедрів з утворенням димерів. Гідратація цементу з 0,1 мас. % відбувається швидше, а частка димерних тетраедрів в ньому більша.

Якщо для негідратованого цементу область 500–600  $cm^{-1}$  досить чітко розділяється на три смуги, то на спектрах гідратованих зразків залишається лише пік при 520  $cm^{-1}$ . Інтенсивність смуг приблизно однакова. Даний факт вказує на досить швидку гідратацію алюмінатної та алюмоферритної фаз.

Інтенсивність смуг поглинання при 1450  $cm^{-1}$  змінюються нерівномірно: у цементі без добавки – 60 %, з 0,1 мас. % – 62 %, з 0,5 мас. % – 53 %. Оскільки дана область підтверджує існування одразу трьох сполук, важко ідентифікувати, що саме утворюється. Однак, в області 700–720  $cm^{-1}$  для контрольного цементу та цементу з 0,1 мас. % ДОР № 1 з'являється невелика смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням групи  $[CO_3]^{2-}$ , а в області 870  $cm^{-1}$  збільшення вмісту хімічної добавки супроводжується появою та збільшенням інтенсивності невеликої смуги, яка вказує на формування кристалічних гідросилікатів (рис. 1).

Інтенсивність смуги поглинання з максимумом при 1100  $cm^{-1}$  зменшується, причому гіпс витрачається значно швидше у цементі з 0,1 мас. % добавки (інтенсивність смуги 28 %), повільніше у контрольному цементі (37,5 %) і ще повільніше у зразку з 0,5 мас. % ДОР № 1 (40 %).

Поява широкої смуги поглинання з максимумом при 3450  $cm^{-1}$  вказує на наявність молекуляр-

ної води, невеликі смуги в області  $3640\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  та  $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  вказують на наявність гідроксильних груп. Оскільки смуга з максимумом  $3400\text{ см}^{-1}$  підтверджує наявність молекулярної води, то вона скоріше вказує на зв'язування води у гелевидну фазу, а не в кристалічні новоутворення. Характер зміни інтенсивностей смуг екстремальний: для контрольного цементу – 59 %, з 0,1 мас. % – 67 %, з 0,5 мас. % – 55 %. Тому пришвидшення гелеутворення внаслідок гідратації алюмінатних мінералів спостерігається для цементу з 0,1 мас. % добавки (рис. 2).

Спостерігається зсув смуги поглинання, яка відповідає коливанням зв'язків Si–O у більш довгохвильову область після 28 діб тверднення. Максимум смуги для контрольного цементу –  $967\text{ см}^{-1}$ , цементу з 0,1 мас. % ДОР № 1 –  $973\text{ см}^{-1}$ , з 0,5 мас. % –  $967\text{ см}^{-1}$ . Дане явище підтверджує продовження полімеризації крем-

некисневих тетраедрів, причому даний процес скоріше відбувається у гідратованого цементу з 0,1 мас. % добавки, про що свідчать інтенсивності смуг – 56, 66 та 59 %, відповідно.

Смуги в області  $1430\text{ см}^{-1}$  після 28 діб тверднення мають інтенсивності 32, 40 та 33 %, відповідно. В області  $870\text{ см}^{-1}$  смуги стають більш помітними (порівняно зі спектрами 1 доби), і їх інтенсивність збільшується при збільшенні кількості хімічної добавки (11, 15 та 13 %, відповідно). Дана смуга вказує на продовження формування кристалічних гідросилікатів та посилення водневих зв'язків між молекулами води. Водневі зв'язки можуть утворюватися між молекулами води в гідросилікатах кальцію, в т. ч. у волокнистих гідросилікатах, що призводить до їх зчеплення хімічними силами та додаткового посилення вже утвореного кристалізаційного каркасу [14].

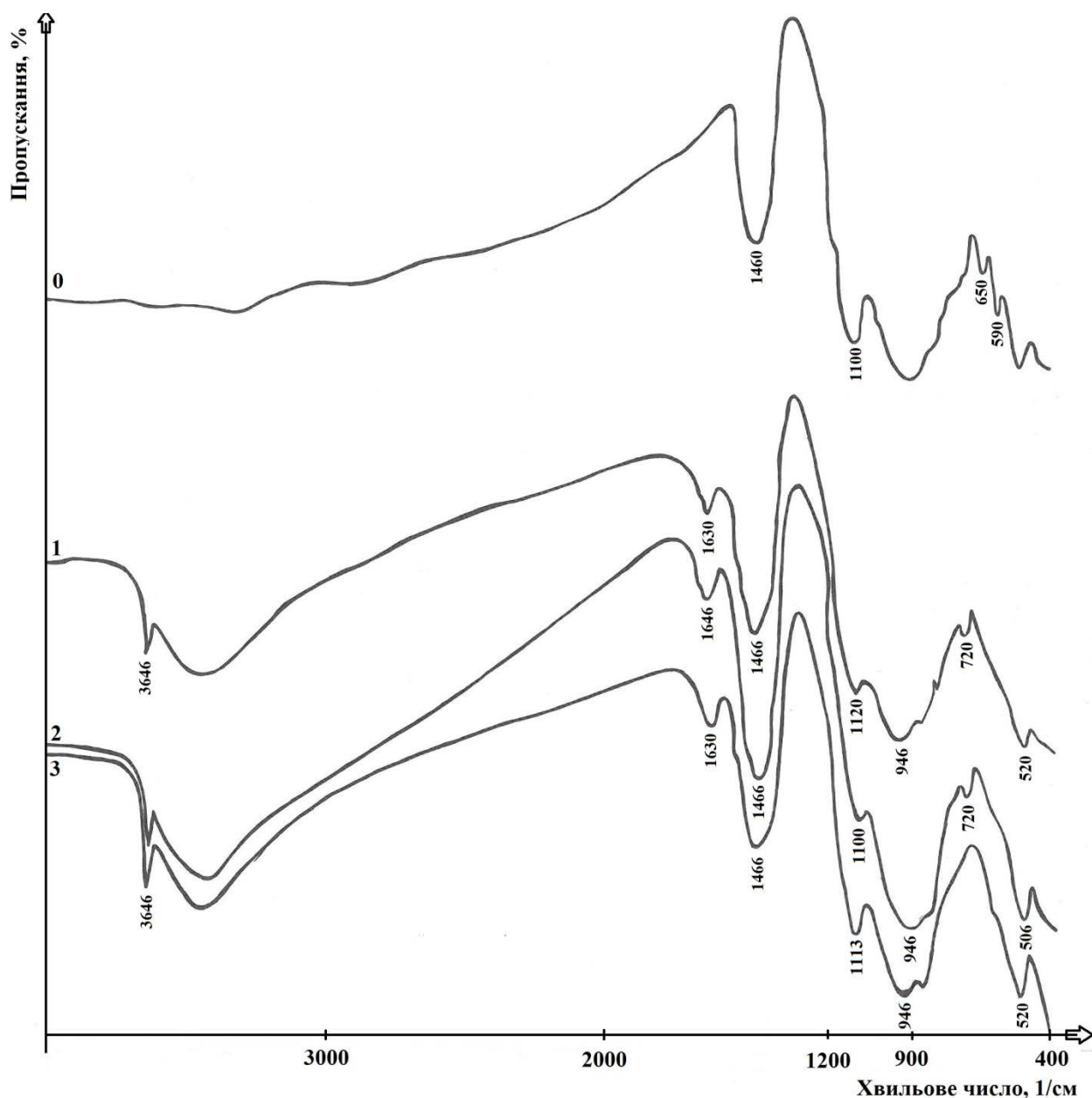


Рис. 1. ІЧ-спектри дисперсного цементу та цементних каменів після 1 доби тверднення: 0 – дисперсний цемент, 1 – гідратований цемент без добавки, 2 – гідратований цемент з 0,1 мас. % ДОР № 1, 3 – гідратований цемент з 0,5 мас. % ДОР № 1



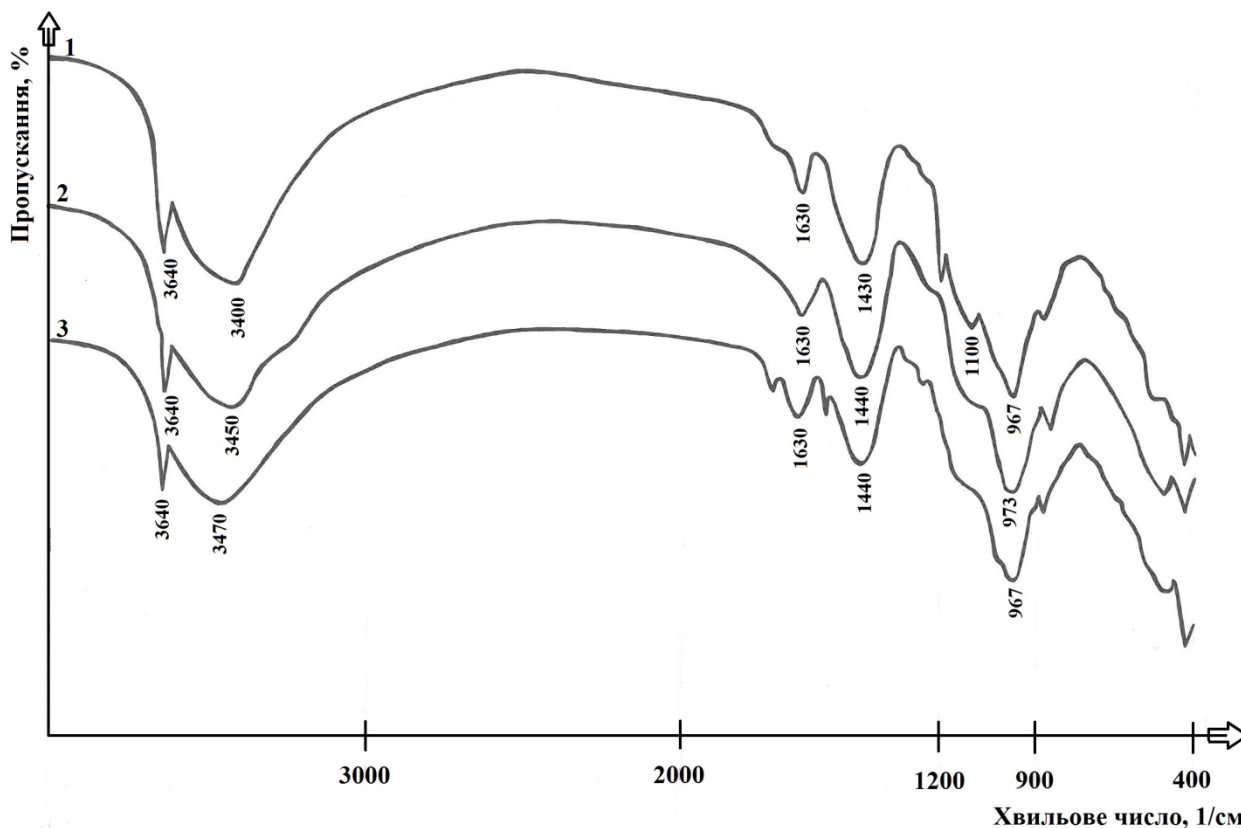


Рис. 2. ІЧ-спектри цементних каменів після 28 доби тверднення: 1 – гідратований цемент без добавки, 2 – гідратований цемент з 0,1 мас. % ДОР № 1, 3 – гідратований цемент з 0,5 мас. % ДОР № 1

Інтенсивності смуг поглинання в області  $3640\text{ см}^{-1}$  (46, 52 та 47 %, відповідно) змінюються нелінійно при збільшенні вмісту хімічної добавки, а смуг  $1630\text{ см}^{-1}$  (13, 13 та 15 %, відповідно) приблизно однакові, що вказує на більшу частку цементного гелю у складі цементу з 0,1 мас. %. Також нелінійно змінюється інтенсивність широкої смуги поглинання з максимумом  $3400\text{ см}^{-1}$  (46, 52 та 47 %, відповідно), що підтверджує більший вміст молекулярної води у цементному камені з 0,1 мас. % ДОР № 1, а, отже, і гелевидної фази. Дані явища свідчать про повніше протікання гідратації цементів у присутності хімічної добавки в кількості 0,1 мас. % та при збільшенні її концентрації.

На ІЧ-спектрах смуги поглинання зв'язків у молекулі терефталату кальцію ідентифікувати неможливо, оскільки всі вони накладаються на досить інтенсивні смуги поглинання зв'язків Si–O, гідроксильних груп та молекулярної води.

## 5. 2. Дослідження механізму впливу хімічної добавки ДОР № 1 за допомогою дериватографічного методу аналізу

Дослідження механізму гідратації цементів з добавкою ДОР № 1 проводилося на тих самих цементних системах з вмістом останньої 0,1 та 0,5 мас. %. Результати виконання дериватографічного аналізу дисперсного цементу та цементних каменів після 1 доби тверднення – на рис. 3, після 28 – на рис. 4.

На кривій ДТГ негідратованого цементу спостерігаються ендоефекти при 160, 260 та  $720\text{ °C}$ . Перший відповідає видаленню кристалізаційної води з гіпсового каменю, а при  $720\text{ °C}$  – розкладу карбонату каль-

цію, який утворюється з портландиту при зберіганні цементу. Втрати при прожарюванні негідратованого цементу становлять 2,1 мас. %, з них 1,2 мас. % при розкладанні карбонату, 0,6 мас. % – гіпсу (рис. 3).

Після 1 доби тверднення на дериватограмах всіх гідратованих цементів спостерігається дуже широкий ендотермічний дуплет з максимумами при  $80\text{--}110$  та  $150\text{--}180\text{ °C}$ , який вказує на втрату води цементним гелем, етtringітом, гіпсовим каменем та міжшарової води кристалічними гідросилікатами. Ендоефект при  $445\text{--}460\text{ °C}$  свідчить про розклад портландиту, а  $690\text{--}720\text{ °C}$  вторинного карбонату кальцію і кристалічних гідросилікатів, а також поліморфні перетворення гідросилікатів CSH(II) у беліт. Втрати при прожарюванні контрольного гідратованого цементу становлять 8,07 %, цементу з 0,1 % ДОР № 1 – 8,97 %, цементу з 0,5 % ДОР № 1 – 8,86 %.

За глибиною ендоефектів та відповідними втратами маси можна зробити висновок, що найбільша кількість гелевидної фази утворюється під час гідратації цементу з 0,1 мас. % добавки (втрата маси становить 2,5 %). Менше гелю утворюється у цементу з 0,5 мас. % добавки (втрата маси 2,2 %) і найменша кількість – у гідратованого контрольного цементу (втрата маси 1,3 %). Кількість утвореного етtringіту приблизно однакова у всіх цементах (втрата маси приблизно 0,7 %). Якщо припустити, що після  $150\text{ °C}$ , коли вже відбулася дегідратація гелю та етtringіту, відбувається втрата міжшарової води гідросилікатами, то кількість такої води для контрольного гідратованого цементу становить 0,9 мас. %, цементу з 0,1 % добавки – 1,1 %, з 0,5 % добавки – 0,9 %.

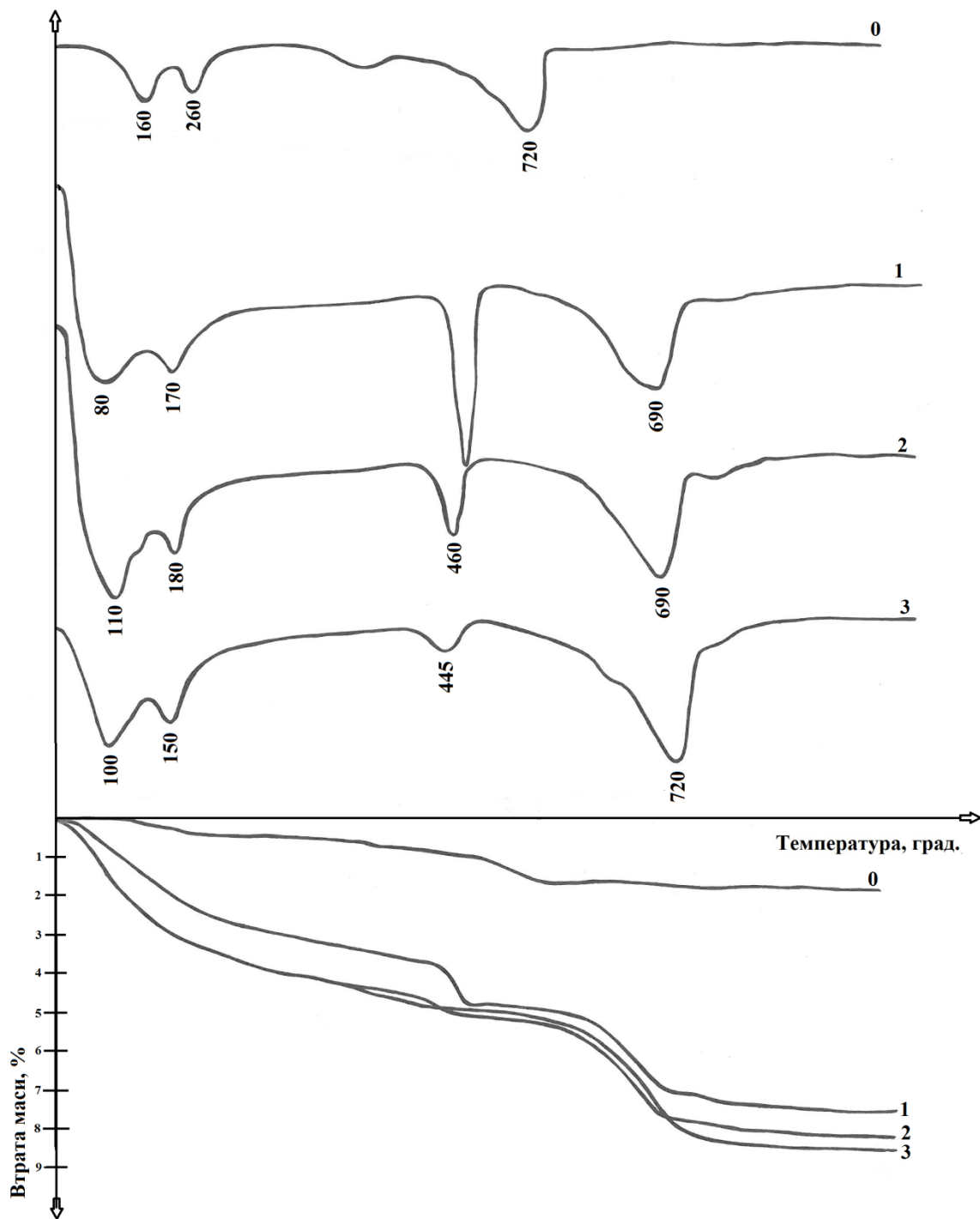


Рис. 3. Дериватограма цементних каменів після 28 доби тверднення: 1 – гідратований цемент без добавки, 2 – гідратований цемент з 0,1 мас. % ДОР № 1, 3 – гідратований цемент з 0,5 мас. % ДОР № 1

По мірі збільшення концентрації добавки ДОР № 1 за результатами дериватографічного аналізу зменшується кількість утвореного портландиту. Втрати маси для гідратованого контрольного цементу в температурному інтервалі розкладу гідроксиду кальцію становлять 1,2 %, для цементу з 0,1 % добавки – 0,7 %, з 0,5–0,3 %. Дана тенденція однозначно вказує на хімічне зв'язування гідроксиду кальцію компонентами добавки.

Останній ендоефект пов'язаний з процесами розкладу карбонату кальцію та кристалічних гідросилікатів, поліморфними перетвореннями. Глибина та

ширина ефектів зростає по мірі збільшення кількості добавки. Втрати маси становлять 2,6 %, 3,0 та 3,9 %, відповідно.

Після 28 діб тверднення втрати маси гідратованих цементів при прожарюванні становлять 17,8 %, 19,8 та 19,6 % для контрольного гідратованого цементу та цементу з 0,1 та 0,5 мас. % ДОР № 1, відповідно.

Спостерігається поява ендотермічного ефекту при 150–180 °С, який вказує або на виділення міжшарової води з гідросилікатів, або на розклад гексагональних гідроалюмініатів.

На дериватограмах спостерігається широкий ендотермічний ефект, який триває аж до 410–440 °С, що в пізні періоди твердіння цементу вказує на наявність цілої низки продуктів – гелю, кристалічних гідроалюмінатів, гідроалюмоферритів, гидросилікатів, гідросульфоалюмінатів. Втрати маси в даному інтервалі збільшуються по мірі збільшення кількості добавки і становлять 10,3, 12,6 та 12,9 мас. %, відповідно. Тому можна зробити висновок, що збільшення вмісту добавки загалом сприяє прискоренню утворення продуктів реакції.

Аналогічно дериватограмам попередніх контрольних термінів спостерігається зменшення тепловиділення в температурному інтервалі розкладу портландиту при збільшенні вмісту хімічної добавки. Втрати маси становлять 3,4, 2,4 та 2,4 мас. %, відповідно. Можна зробити висновок, що, навіть, в пізні терміни твердіння цементів відбувається зв'язування іонів кальцію, однак, таке явище вже пояснюється утворенням більшої кількості гидросилікатів, оскільки до 28 діб хімічна добавка повинна витратитися повністю (рис. 4).

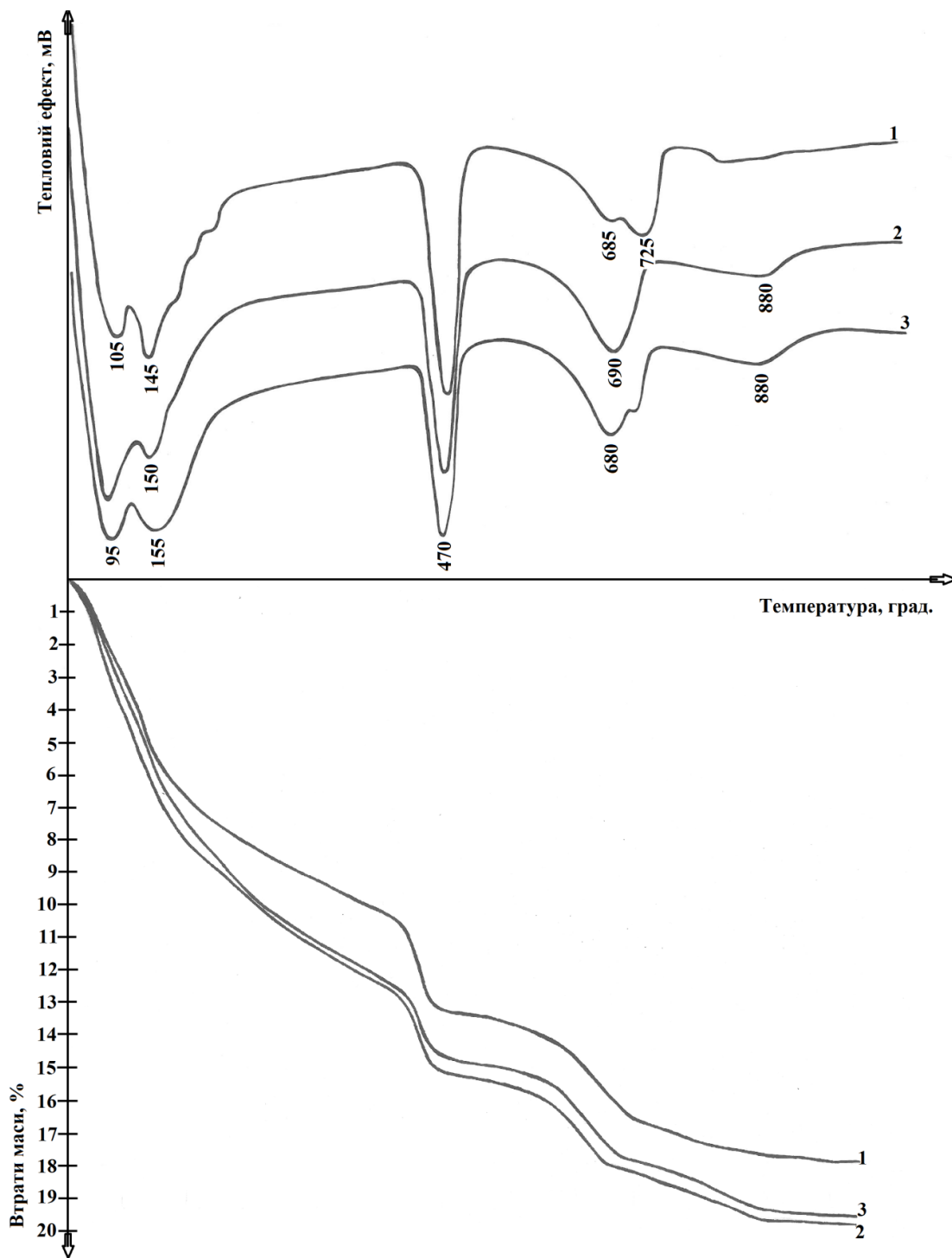


Рис. 4. Дериватограма цементних каменів після 28 доби твердіння: 1 – гідратований цемент без добавки, 2 – гідратований цемент з 0,1 мас. % ДОР №1, 3 – гідратований цемент з 0,5 мас. % ДОР №1

Інтенсивність ендотермічних ефектів та втрати маси в інтервалі температур 680–720 °С приблизно однакові і становлять 3,2, 3,0 та 3,0 мас. %. Даний термічний ефект вказує на наявність карбонату кальцію та високоосновних гідросилікатів, тому можна припустити, що в термін 28 днів кількість високоосновних гідросилікатів в усіх цементах приблизно однакова. На противагу цьому, при збільшенні кількості хімічної добавки посилюється ендотермічний ефект та втрати маси (1,2, 1,5 та 1,7 мас. %, відповідно) гідратованими цементами при 860–880 °С. Оскільки даний ефект вказує на поліморфні перетворення низькоосновних гідросилікатів, то можна зробити висновок, що при збільшенні вмісту хімічної добавки, прискорюється перетворення високоосновних гідросилікатів у низькоосновні.

#### 6. Обговорення результатів по впливу хімічної добавки ДОР № 1 на перебіг хімічних процесів тверднення цементу

Результати проведення ІЧ-спектроскопічного аналізу цементних каменів після 1 доби тверднення дозволяють зробити висновок, що добавка ДОР № 1 прискорює реакцію гідратації силікатних мінералів цементу, про що свідчить збільшення інтенсивностей смуг 946 та 870  $\text{см}^{-1}$  для цементів з добавкою, які вказують на полімеризацію кремнекисневих тетраедрів та формування гідросилікатів кальцію. Добавка прискорює реакцію взаємодії алюмінатної фази з гіпсовим каменем (особливо в цементах з 0,1 мас. % ДОР № 1), на що вказує область 1100  $\text{см}^{-1}$ . Область 3450  $\text{см}^{-1}$  підтверджує наявність молекулярної води, яка знаходиться в силікатній та алюмоферритній гелевидній фазі, а області 3646 та 1630–1650  $\text{см}^{-1}$  – наявність гідроксильних груп в гелевидній фазі. Оскільки інтенсивності вказаних смуг збільшується при збільшенні вмісту добавки, то можна зробити висновок, що ДОР № 1 прискорює утворення даної фази. Таким чином, механізм прискорення тверднення в ранні терміни згідно ІЧ-спектроскопічного аналізу полягає у прискоренні гідратації силікатних та алюмінатних фаз, реакції взаємодії алюмінатів з гіпсовим каменем та кристалізації продуктів.

Результати проведення ІЧ-спектроскопічного аналізу цементних каменів після 28 днів тверднення дозволяють зробити висновок, що добавка ДОР № 1 у кількості 0,1 мас. % сприяє прискоренню гідратації силікатних мінералів в більшій мірі, про що свідчить більший зсув смуги валентних коливань зв'язків Si–O в область довгохвильових чисел. У цементу з таким вмістом добавки смуга в області 870  $\text{см}^{-1}$  є найбільш інтенсивною, що вказує на утворення найбільшої кількості кристалічних гідросилікатів та посилення водневих зв'язків між молекулами води у їх складі. Водневі зв'язки можуть утворюватися між молекулами води в кристалічних гідросилікатах кальцію, в т. ч. у волокнистих гідросилікатах, що призводить до їх зчеплення хімічними силами та додаткового посилення вже утвореного кристалізаційного каркасу. Інтенсивність смуг поглинання в області 3640  $\text{см}^{-1}$  та 1630  $\text{см}^{-1}$  зменшується при збільшенні вмісту хімічної добавки, що вказує на зменшення кількості гідроксильних груп. Також зменшується інтенсивність широкої смуги поглинання з максимумом 3400  $\text{см}^{-1}$ , що підтверджує

зменшення молекулярної води, а, отже, і гелевидної фази. Дані явища свідчать про повніше протікання гідратації цементів у присутності хімічної добавки та при збільшенні її концентрації. Таким чином, механізм прискорення тверднення в пізні терміни згідно ІЧ-спектроскопічного аналізу полягає у продовженні прискореної гідратації силікатних мінералів, а також у більшому ступені полімеризації кремнекисневих тетраедрів, що призводить до утворення волокнистих гідросилікатів, які за рахунок утворення водневих зв'язків посилюють кристалічний каркас і у цементному камені виконують армуючу та зміцнюючу роль.

Результати проведення дериватографічного аналізу цементних каменів після 1 доби тверднення дозволяють зробити висновок, що добавка ДОР № 1 прискорює гідратацію клінкерних мінералів, на що вказують збільшення втрат маси при прожарюванні при збільшенні вмісту добавки. При цьому у цементах з 0,1 мас. % ДОР № 1 відбуваються найбільші втрати маси, які відповідають видаленню води з високоалюмінатного гелю та міжшарової води з гідросилікатів кальцію. При збільшенні концентрації добавки чітко спостерігається суттєве зменшення ендотермічного ефекту та втрат маси при розкладі портландиту, що однозначно підтверджує припущення про зв'язування іонів кальцію у терефталати. Також помітно збільшуються ендоефекти та втрати маси, які відповідають розкладу карбонату кальцію та кристалічних гідросилікатів. Зменшення кількості портландиту призводить до зменшення кількості вторинного карбонату кальцію, тому збільшення глибини ефекту та втрат маси в області 690–720 °С однозначно вказує на утворення більшої кількості гідросилікатів кальцію. Таким чином, механізм прискорення тверднення цементів з добавкою ДОР № 1 в ранні терміни полягає у прискоренні утворення алюмоферритного гелю (тобто реакції гідратації алюмінатної та алюмоферритної фаз) та кристалічних гідросилікатів (тобто реакції гідратації силікатних мінералів).

Результати проведення дериватографічного аналізу цементних каменів після 28 доби тверднення дозволяють зробити висновок, що триває прискорення гідратації клінкерних мінералів, про що свідчать збільшення втрат маси при прожарюванні при збільшенні вмісту добавки. Втрати маси при розкладі портландиту, навіть, після 28 днів, коли хімічна добавка витрачена на утворення терефталату, все одно зменшуються при збільшенні концентрації ДОР № 1. Втрати маси в інтервалі 680–720 °С приблизно однакові, проте на фоні зменшення кількості вторинного карбонату, можна зробити висновок, що частка кристалічних гідросилікатів збільшується. Даний факт підтверджують збільшення глибини ендотермічних ефектів та втрат маси в інтервалі 860–880 °С, які вказують на поліморфні перетворення низькоосновних гідросилікатів. Таким чином, механізм прискорення тверднення цементів з добавкою ДОР № 1 в пізні терміни полягає у прискоренні утворення кристалічних гідросилікатів кальцію, зокрема низькоосновних.

#### 7. Висновки

Результати виконання ІЧ-спектроскопічного та дериватографічного аналізів підтвердили припущення



щодо механізму впливу хімічної добавки ДОР № 1 на хімічні процеси тверднення цементів. При твердненні цементу відбувається гідролітична диссоціація клінкерних мінералів, швидкість якої залежить від концентрації іонів кальцію у поровому розчині. Зв'язування іонів кальцію у терефталати кальцію в цементних системах з добавкою ДОР № 1 призводить до збільшення швидкості реакції гідролітичної диссоціації мінералів. Таким чином добавка ДОР № 1 впливає на хімічні процеси, які протікають при твердненні, а саме на реакцію гідратації алюмінатної фази, на реакцію її взаємодії з гіпсовим каменем та реакцію гідратації силікатних мінералів. Додатково добавка сприяє прискоренню кристалізації продуктів реакції та перетворенню високоосновних гідросилікатів кальцію у низькоосновні.

Згідно вище приведених результатів дослідження можна зробити наступні висновки:

1. Дослідження дисперсного цементу та цементних каменів методом ІЧ-спектроскопії виявило, що добавка ДОР № 1 впливає на перебіг реакцій гідратації силікатних мінералів та реакцій взаємодії алюмінат-

ної фази з гіпсовим каменем, про що свідчить зсув та зміна інтенсивностей смуг поглинання в області 400–600  $\text{cm}^{-1}$ , 900–980, 1100, 1630 та 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$ .

2. Дослідження дисперсного цементу та цементних каменів дериватографічним методом підтвердило вплив добавки ДОР № 1 на швидкість утворення гелевидної фази та кристалічних гідросилікатів, а також на характер кристалізації портландиту, на що вказують ендотермічні ефекти та втрати маси в інтервалах до 200 °С, 450–470, 680–720 та 880 °С.

3. Результати проведених аналізів вказують на те, що добавка ДОР № 1 впливає на хімічні процеси гідратації аліту, беліту та трьохкальцієвого алюмінату, взаємодії трьохкальцієвого алюмінату з гіпсовим каменем, гідролізу амідів та амонієвих солей терефталевої кислоти з утворенням нерозчинного терефталату кальцію. Добавка ДОР № 1 впливає на фізичні процеси утворення гелевидної та кристалічної фаз цементного каменю та перекристалізації високоосновних гідросилікатів у низькоосновні.

#### Література

1. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон [Текст] / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1986. – 188 с.
2. Juenger, M. C. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement pastes [Text] / M. C. Juenger, H. M. Jennings // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – Vol. 31, Issue 6. – P. 883–892. doi: 10.1016/s0008-8846(01)00493-8
3. Rashad, A. M. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag [Text] / A. M. Rashad, Y. Bai, P. A. M. Basheer, N. B. Milestone, N. C. Collier // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Vol. 37, Issue 1. – P. 20–29. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010
4. Moschner, G. Influence of citric acid on the hydration of portland cement [Text] / G. Moschner, B. Lothenbach, R. Figi, R. Kretzschmar // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39, Issue 4. – P. 275–282. doi: 10.1016/j.cemconres.2009.01.005
5. Kastiukas, G. Effect of lactic and citric acid on early-age engineering properties of portland/calcium aluminate blended cements [Text] / G. Kastiukas, X. Zhou, J. Castro-Gomes, S. Huang, M. Saafi // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 101. – P. 389–395. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.054
6. Nicu, M. The influence of the complexing agents on the concrete matrix studied by XRD [Text] / M. Nicu, L. Ionascu, C. Turcanu, F. Dragolici, G. H. Rotarescu, G. H. Dogaru // *Romanian Journal of Physics*. – 2008. – Vol. 53, Issue 7-8. – P. 841–850.
7. Флейшер, Г. Ю. Вплив азотвмісних сполук на процес помелу та фізико-механічні властивості цементу [Текст] / Г. Ю. Флейшер, В. Ю. Сокольников, В. В. Токарчук, В. А. Свідерський // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т. 5, № 10 (71). – С. 26–29. doi: 10.15587/1729-4061.2014.27704
8. Флейшер, Г. Ю. Використання хімічної добавки, яка складається з продуктів переробки полімерної фракції твердих побитових відходів, в якості прискорювача тверднення цементу [Текст] / Г. Ю. Флейшер, В. В. Токарчук, В. А. Свідерський // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2015. – Т. 4, № 6 (76). – С. 23–29. doi: 10.15587/1729-4061.2015.47731
9. Fleysher, A. U. Influence of the processed sunflower oils on the cement properties [Electronic resource] / A. U. Fleysher, V. V. Tokarchuk, V. A. Sviderskiy // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 71. – P. 012021. doi: 10.1088/1757-899x/71/1/012021
10. Свидеский, В. А. Использование отработанного растительного масла в качестве пластифицирующей добавки [Текст] / В. А. Свидеский, В. В. Токарчук, А. Ю. Флейшер // *Техника и технология силикатов. Международный журнал по вяжущим, керамике, стеклу и эмалям*. – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 18–26.
11. Nakamoto, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6th edition [Text] / K. Nakamoto. – Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 350 p.
12. Taylor, H. F. W. Cement chemistry. 2nd edition [Text] / H. F. W. Taylor. – London: Thomas Telford Ltd, 1997. – 459 p.
13. Киселев, М. В. Компьютерное моделирование ИК-спектра полиэтилентерефталата [Текст] / С. В. Киселев, А. А. Смирнов, И. А. Лаптев // *Технология текстильной промышленности*. – 2013. – № 3 (345). – С. 154–158.
14. Гранковский, И. Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах [Текст] / И. Г. Гранковский. – К.: Наукова думка, 1984. – 300 с.