

ТҮЙІН

Мақалада ұсынылып отырған жаңа технологияның ізжасаушы дөңгелегінің құрылым өлшемдерін негіздеу сараптамалары жүргізілген.

RESUME

The article proposed new structure of the analysis to justify the size of the wheels to make the imprint technology.

УДК 666.965.2

К. С. Шинтемиров, доктор технических наук, профессор
Е. А. Асылгали, Ж. Е. Орынғалиева, Г. С. Бегалиева, магистранты
Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, г. Уральск, РК

РОЛЬ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ

Аннотация

Исследованы процессы гидратации и структурообразования многокомпонентного вяжущего с добавкой суперпластификатора «Сикамент-FF-N». Показано, что целенаправленно изменяя состав вяжущего и условия гидратации, можно улучшить фазовый состав, морфологию гидратов и влиять на его конечные свойства.

Ключевые слова: гидратация цемента, морфология гидратов, структурообразование, химическая добавка.

Получение высокоэффективных вяжущих веществ нового поколения сегодня сопровождается использованием сложных составов компонентов с целью получения высококачественных бетонов разного функционального назначения с улучшенными строительно-эксплуатационными свойствами. В основу создания таких вяжущих положен принцип целенаправленного управления технологией на всех ее этапах: использование активных компонентов, разработка оптимальных составов, применение химических модификаторов и некоторых других приемов.

По такому принципу было получено многокомпонентное вяжущее, содержащие до 45% отходы цветной металлургии (отходы обогащения полиметаллических руд, цинковый шлак) и суперпластификатор «Сикамент-FF-N» [1,2]. Исследованы влияние суперпластификатора «Сикамент-FF-N» на процессы гидратации и твердения силикатов кальция.

Как показывают рентгенографические анализы, фазовый состав C_3S без добавки в возрасте 3 и 7 сут состоит в основном из $Ca(OH)_2$ ($d=0,493; 0,310; 2,262; 0,192; 0,179; 0,148$ нм), α - гидрата C_2S ($d=0,304; 0,270; 0,247; 0,235; 0,189; 0,179; 0,165; 0,154$ нм), тоберморитоподобного гидросиликата CSH_2 ($d = 0,281; 0,183; 0,167$ нм) и негидратированного C_3S ($d = 0,277; 0,267; 0,244; 0,198; 0,194; 0,177; 0,163; 0,149$ нм). Наличие этих новообразований подтверждают также термографические анализы. При $200^\circ C$ на термограмме появляется эндозффект, характерный для CSH_2 . Эндотермические эфффекты при 540 и $760^\circ C$ принадлежат соответственно $Ca(OH)_2$ и α - гидрату C_2S .

В 28-ми суточном возрасте количество негидратированного значительно уменьшается, что сопровождается повышением степени гидратации C_3S через 3, 7 и 28 сут соответственно на 50, 62,3 и 71,5% (таблица 1).

Известно [3], что на рентгенограммах чистого гидроксида кальция интенсивность линии плоскости (0001) с $d = 0,490$ нм составляет 70-80% от интенсивности линий в плоскости (0011) с $d = 0,262$ нм, объясняется преимущественным образованием крупных кристаллов $Ca(OH)_2$. Однако на рентгенограмме C_3S , гидратированного в течение 3 сут, интенсивность линии $Ca(OH)_2$ с $d = 0,490$ нм выше, чем линии с $d = 0,262$ нм.

Таблица 1 – Влияние активных минеральных добавок на степень гидратации камня C_3S

Добавка, в %	Степень гидратации, процент через, сут.:		
	3	27	28
Без добавки	50	62,3	71,5
Цинковый шлак, 15*	54	65,7	75,8
Отходы обогащения, 30*	52,4	61,4	74,0

*содержание суперпластификатора «Сикамент-FF-N» 0,5 % от массы C_3S .

При дальнейшей гидратации C_3S интенсивность линии $d = 0,262$ нм возрастает, и после 28 сут твердения на рентгенограммах наблюдается выравнивание интенсивности этих линий. Это показывает образование более мелких и преимущественно ориентированных вторичных кристаллов портландита.

Как подтверждают электронно-микроскопические эксперименты, вторичный портландит в основном кристаллизуется в порах цементного камня. Причём с увеличением продолжительности твердения наблюдается интенсивный рост габитуса кристаллов.

Выделение большого количества тепла и повышенная скорость реакции при выделении портландита, его доминирующее положение среди продуктов гидратации, склонность роста его кристаллов во времени, как правило, отрицательно сказывается на прочностных характеристиках и других свойствах камня C_3S . Отрицательно влияет на свойства камня C_3S также интенсивность процесса протонизации ионов O^{2-} C_3S , протекающая по схеме $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$. Предотвратить это отрицательное явление и уменьшить чрезмерную скорость этой реакции можно путем введения в экранированную решетку CaO , в её тетраэдрические пустоты мелких, сильнополяризующих ионов Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.

Эти ионы входят не только в структуру портландита, но могут внедряться, как показывают ядерные гаммарезонансные исследования (эффект Мессбауэра), и в состав гидросиликатов кальция. С этим обстоятельством в большей мере связано введение различных минеральных кристаллизационных добавок в состав минералов и цементных клинкеров.

При оптимальной дозировке цинкового шлака (15% от массы C_3S) степень гидратации камня через 3, 7 и 28 сут составляет соответственно 54, 65,7 и 66,8% (таблица 1). При этом кроме $Ca(OH)_2$, α -гидрата C_2S и CSH_2 образуется также $C_2S_2H_2$ ($d = 0,64; 0,424; 0,354; 0,335; 0,229; 0,212$ нм, эндозэффект при $800^\circ C$). На рентгенограммах линии портландита менее интенсивны и количество его через 3, 7 и 28 сут составляет соответственно 11,5; 12,7 и 21,3%.

На рентгенограммах C_3S с 15% цинковым шлаком в 3 сут возрасте твердения, интенсивность линий $d = 0,262$ нм выше, чем линий с $d = 0,490$ нм. Начиная с 7 сут, интенсивность линий с $d = 0,490$ нм выше и к 28 суткам твердения соотношение интегральных интенсивностей линий с $d = 0,490$ и $0,262$ нм составляет 1,9. Повышенная интенсивность линии $0,490$ нм по сравнению с линией $0,262$ нм, по мнению авторов [3, 4], объясняется преимущественными ориентировками кристаллов, портландита.

Согласно [4], анализ интенсивности линий дает возможность определять структуру кристаллов переменного состава, матричная структура имеет различные позиции, пригодные для размещения примесных элементов. Отсюда можно полагать, что изменение интенсивности линий $Ca(OH)_2$ вызвано образованием $C_2S_3H_2$ в результате изоморфизма внутри портландитовой основы отдельных тетраэдров $(OH)^{4-}$ на дискретных $[SiO_2]^{4-}$, $[Fe_2O_3]^{6-}$.

С введением в состав C_3S отходов обогащения (до 20%) интенсивность линий с $d = 0,336$ нм, характерных для $C_2S_3H_2$, заметно увеличивается, что сопровождается уменьшением количества $Ca(OH)_2$. Количество портландита в камне C_3S в 28-сут. возрасте твердения составляет 23,6%, а с 20% отходами обогащения – 17,3 (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние вида добавок на количество Ca(OH)₂ в гидратированном C₃S

Добавка, в %	Ca(OH) ₂ , в процент через, сут.:			
	3	7	28	90
Без добавки	12,7	15	23,6	25,9
Цинковый шлак, 15*	11,5	12,7	21,3	23,96
Отходы обогащения, 20*	13,1	13,4	17,3	16,03

*содержание суперпластификатора «Сикамент-FF-N» 0,5 % от массы C₃S.

Согласно рентгенографическому анализу интенсивность линий 0,492 нм, характерная для портландита, наименьшая при вводе кварцсодержащей добавки. Однако на термограммах камня C₃S с кварцсодержащей добавкой в начальных сроках твердения (3 и 7 сут) появляется эндозффект при 460°C, что характерно для аморфного портландита. В аморфном виде находятся 30-56% портландита от их общего количества. Известно [5], что портландит быстрее связывается с кремнеземом активной, аморфной формы, чем состоящим из кристаллической формы, что и приводит к ускорению твердения C₃S в начальные сроки твердения.

Разработано вяжущее вещество, удовлетворяющее комплексным требованиям. Состав вяжущего включает (в % по массе): портландцементный клинкер 64-84,5; цинковый шлак 5-15; отходы обогащения 10-20; модификатор 0,5-1,0.

Вяжущее готовят совместным помолом портландцементного клинкера и минеральных добавок до удельной поверхности - 300-330 м²/кг. Тепловлажностная обработка производится по режиму 2 + 5 + 1 ч при максимальной температуре 75°C.

При этом максимальная температура обработки тепловой обработки снижена на 10°C против обычного, а продолжительность изотермической выдержки сокращена на 2 часа.

В таблице 3 приведены свойства разработанного вяжущего вещества. Результаты испытаний показывают, что предел прочности при сжатии после термообработки составляет 61-70 МПа, коэффициент сульфатостойкости 0,95-1,00.

Таблица 3 – Свойств многокомпонентных модифицированных вяжущих веществ

Состав вяжущего, масс %				Предел прочности при сжатии после пропарки, МПа	Коэффициент сульфатостойкости
Портландцементный клинкер	Карбонат содержащие хвосты	Кварц – содержащие хвосты	Модификатор		
84,5	5	10	0,5	61,5	0,95
74,2	10	15	0,8	63,0	0,98
64,0	15	20	1,0	70,0	1,0

Преимущество многокомпонентного модифицированного вяжущего заключается в том, что при гидратации алюминаты кальция, взаимодействуя с карбонатами кальция и магния, входящими в состав карбонатсодержащих хвостов, образуют труднорастворимые гидрокарбоалюминаты. Образование указанных стабильных гидратов способствует активизации твердения вяжущего и повышению сульфатостойкости.

На рентгенограмме гидратированного вяжущего через 3 суток появляются линии d=0,380; 0,286; 0,249; 0,166 нм, принадлежащие гидрокарбоалюминату кальция 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O, которые образуются в контактной зоне. Как известно, критерием возможности срастания кристаллов может служить величина $\Delta = (a_1 - a_2) / a_1$, где a₁ и a₂ – параметры решеток в плоскости срастания; различия параметров срастающихся кристаллов не должно превышать 15 %. Для C₃AN₆ (a=12,57Å) минимальному критерию Δ (2 %) соответствует параллельное расположение плоскостей (100) и направлений сопрягающихся решеток. Таким образом, растущий кристалл образует сrostок с кальцитом в случае соответствия структурно-геометрическому принципу Руайе.

Дифференциально-термические исследования подтверждают данные рентгеновских анализов. Кривые ДТГ и результаты потери влаги цементного камня (таблица 4) при нагревании свидетельствует о тесной корреляции между p(t) и способностью его удержать воду при нагревании. Комплексные добавки способствуют росту количества химически связанной воды.

Можно полагать, что эти добавки – отходы обогащения, увеличивая площадь центров кристаллизации, благоприятствуют росту внутри и межкристаллических полостей, которые возникают при формировании надмолекулярной слоистой структуры. Такие полости способны удержать молекулы воды в особо ориентированном состоянии, при котором вращательные степени свободы молекулы заторможены, а поступательные частично ограничены [6]. В пределах монослоя такие молекулы воды обладают значительной подвижностью и создают условия для легкого скольжения цементного геля, что в свою очередь облегчает появление необратимых пластических деформаций.

На ИК – спектре цементного камня через 1 сут в диапазоне волновых чисел 700-1200 см⁻¹, выделяется широкая полоса, расщепленная на части, характерные силикатам кальция. Максимумы поглощения при 930, 885, 840 см⁻¹ показывают о наличии негидратированного С₃S.

В 3 суточном возрасте твердения полоса поглощения при 940 см⁻¹наблюдаемая в портландцементном клинкере с введением в его состав комплексных добавок смещается в сторону больших волновых чисел и поглощается при 970 см⁻¹. Такое смещение полос показывает процесс поликонденсации [SiO₄] – тетраэдров, благодаря чему в модифицированном вяжущем веществе снижается основность гидросиликатов.

Таблица 4 – Потери массы при нагревании цементного камня из модифицированного многокомпонентного вяжущего (ММВ) по данным дифференциально-термического анализа (ДТА)

Вид вяжущего	Потери массы в % в температурных интервалах, °С			Относительные потери массы, %
	20-200	20-600	20-1000	
ПЦ М400	4,9	13,5	23	36
ММВ	5,2	12,3	22	41

Электронными микроскопами исследованы формы, размеры, расположение и вид кристаллов, получены объемные изображения, определены составы отдельных участков цементного камня. Исследованы процессы прорастания фаз СН и С-S-H, а так же изменения морфологии гидратов. Количественная оценка распределения микронеоднородности (от 2 до 100 нм) в субмикроскопической структуре камня проведены методом малоуглового рассеяния.

Комплексные добавки значительно изменяют скорость зарождения гидратов. Уже через 3 мин после затворения вяжущего водой появляются первые игольчатые новообразования, указывающие на интенсификацию процесса гидратации. При увеличении 2000 раз наблюдаются микропоры размером 2-3 мкм. В 3 суточном возрасте твердения на дне таких пор встречаются шестигранные призматические кристаллы портландита, это свидетельствует о сильном начальном пересыщении жидкой фазы ионами Са²⁺.

Дальнейшая перекристаллизация и рост гексагональных кристаллов портландита подчиняются законам коллективного роста и протекают метасоматически.

В процессе твердения, портландит связывается с активным кремнеземом комплексной добавки. При этом образуется наиболее типичная форма CSH (1), представляющего собой большие, но очень тонкие листы или фольгу толщиной, равной толщине основного слоя. В отличие от контрольного, в цементном камне с комплексными добавками в портландитовые блоки плотно срастаются с цементной гелю, образуя монолит геля и СН или области их взаимного прорастания.

Определенное изменение надмолекулярной структуры показывает логарифмические кривые РМУ цементного камня в условиях сухого жаркого климата. Незначительный рост микропористости является следствием гидратации от времени твердения.

Улучшения субмикроскопической структуры наблюдаются с незначительным ростом размера эффективного радиуса микропор от 10,5 до 010,8 нм, что возможно связаны с заполнением крупных пор (более 100 нм) гидросиликатами кальция. Анализ зависимости расчетных значений максимального, минимального и эффективных радиусов микропор от времени и условий твердения показал, что минимальный разброс значения радиусов микропор (R_{max} → R_{min}) наблюдается при 14-суточном возрасте твердения.

Таким образом, в исследованных многокомпонентных модифицированных вяжущих реализованы известные основные принципы получения ВНВ. Это показывает, что механохимическая активация приводит к частичному диспергированию зерен вяжущего по слабым связям и механодеструкции элементов их структуры, существенному увеличению количества активных центров в единице объема.

Высокая прочность цементного камня на модифицированном многокомпонентном вяжущем веществе обусловлена составом и строением гидратных новообразований, представленных преимущественно длинноволокнистыми, низкоосновными гидросиликатами кальция на поверхностях уже образованных кристаллов (эффект эпитаксии) и отсутствием видимых дефектов структуры.

Дополнительным источником образования низкоосновных гидросиликатов кальция служит пуццоланическая реакция, протекающая с поглощением выделяющегося при гидратации клинкерных минералов портландита аморфным кремнеземом комплексной добавки, обеспечивая, тем самым, остановку кристаллизации этtringита в более поздние сроки твердения.

Результаты проведенных исследований показали возможность направленного управления процессом гидратации и синтеза прочности цементного камня, которые можно осуществлять путем регулирования минералогического состава цемента и вида добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жакипбеков Ш.К. и др. Многокомпонентное вяжущее на основе горно-добывающей промышленности // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата, 1994, № 4. – С.61-64.
- 2 Жакипбеков Ш.К. Строительно-эксплуатационные свойства бетонов на основе модифицированного многокомпонентного вяжущего // В кн.: Теоретические и экспериментальные исследования строительных конструкций. – Алматы: Строительство и архитектура, 2005. – С. 210-213.
- 3 Шпынова Л.Г., Илюхин В.В., Саницкий М.А. Кристаллохимические факторы гидратационной активности цементных минералов // Доклад АН УССР, серия В, 1983. – С.58-61.
- 4 Shoаib M. M., Balaha M.M., Abdel-Rahman A.G. Influence of cement kiln dust on the mechanical properties of concrete. Cem. Concr. Res. 30 (2000). – P. 371-377.
- 5 Тимашев В.В. Избранные труды //Синтез и гидратация вяжущих материалов. – М.: наука, 1986. – 424 с.
- 6 Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. – Л.: Наука, 1981. – 236 с.

РЕЗЮМЕ

«Сикамент–FF-N» суперпластификатор қосылған көп компонентті тұтқырдың гидратация үрдісі мен структура құруы зерттелген. Тұтқырдың құрамын мен гидратация жағдайын нақты бағытта өзгерту арқылы, оның фазалық құрамына, гидраттардың морфологиясын жақсартуға және соңғы қасиетіне ықпал жасауға болатынын көрсетті.

RESUME

"Sikament-FF-N" superplasticizer added to create a multi-component binding hydration process and structure issleduyutsya. A real change of toughness composition and hydration in the direction of the phase composition, morphology of the hydrates can influence and improve the properties of the final.