

В. В. КОВАЛЕНКО, Ю. Л. ЗАЯЦЬ, П. О. ПШІНЬКО, С. В. КОВАЛЕНКО,
Л. О. ЯРИШКІНА, С. В. ВАСИЛЬЄВА (ДІПТ)

ХІМІЧНА ТА МОРФОЛОГІЧНА ОЦІНКА ЯКОСТІ ЦЕМЕНТУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ШПАЛ ТА ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДИ ДЛЯ БЕТОНІВ І РОЗЧИНІВ

В роботі проведено хімічний та морфологічний аналіз українських цементів для виробництва залізобетонних шпал та хімічне дослідження води для бетонів і розчинів.

Ключові слова: цемент, шпали, фракційний склад, приведена

Дослідження реакційної спроможності пісків для виробництва залізобетонних шпал показало, що досить часто їх кислотність перевищувала приведені у нормативних документах значення, що провокує активні хімічні реакції з структурними перебудовами в бетонах шпал протягом їх експлуатації. Однак не тільки кислотність піску та щебеню впливає на активність лужно-кремнієвокислої реакції, а і приведена лужність в'язучого. Визначенню її та аналізу фракційного складу часток цементу, а також оцінці стабільності вищезгаданих характеристик присвячена ця робота.

Об'єктом дослідження були проби цементу, що постачалися на заводи з виробництва залізобетонних шпал України протягом 2010 року.

В роботі використано мікроструктурний, мікрорентгеноспектральний та статистичний методи аналізу.

В роботі [1] приведені данні про вплив приведеної лужності цементу на вірогідність протікання лужно-кремнієвокислої реакції в бетонних виробках, що експлуатуються. Відмічено, що приведена лужність не повинна перевищувати 0,6 % (мас.). Ця загальна характеристика цементу не дозволяє оцінювати інтенсивність структурної перебудови бетонних виробів під впливом термоциклічних (поблизу 0 °С) та динамічних навантажень в агресивному навколишньому середовищі. Більш дрібні цементні частки в процесі формування цементного каменю розчиняються у цементному тісті та утворюють нерозчинні у воді з'єднання. Але крупні частки в результаті того, що для шпал формують жорсткі бетони не в змозі розчинитися одразу або протягом місяця. Як що ці частки мають високу приведену лужність, у вологому середовищі вони починають більш інтенсивно розчинятися та реагувати з аморфним кремнеземом, що як довели попередні дослідження [1-3], міститься у піску українських родовищ. Це багаторазово

підвищує інтенсивність лужно-кремнієвокислої реакції в бетонних шпалах. Виходячи з вищезгаданих доводів маємо необхідність оцінки не лише загальної приведеної лужності цементу, але і приведеної лужності крупних цементних часток, які характеризують інтенсивність реакції в процесі експлуатації залізобетонних виробів.

Дослідження зразків продукції чотирьох основних цементних заводів України проводили періодично протягом 2010 року. Оцінювали стабільність показників приведеної лужності та фракційного складу цементів. В державному стандарті характеристика приведеної лужності може обмежуватися лише споживачами [4].

На рис. 1 наведено морфологію та фракційний склад часток цементу чотирьох заводів – основних постачальників продукції для виробництва залізобетонних шпал.

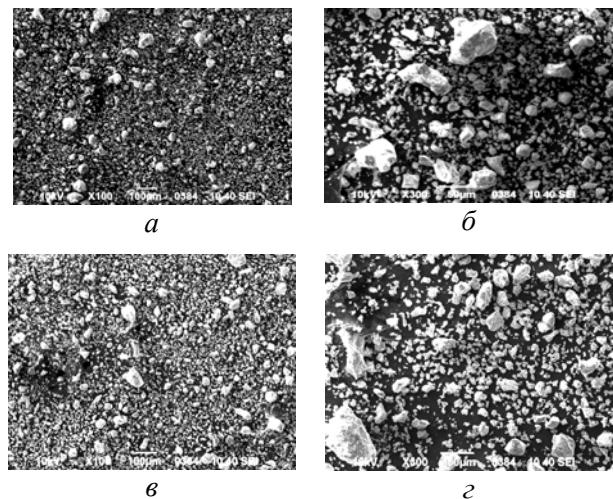


Рис. 1. Морфологія часток цементу перших двох основних заводів:
а, б – продукція першого заводу; в, г – продукція другого заводу

Як видно з рис. 1 і 2, цемент різних заводів розділяється за фракційним складом. Зразок із першого заводу має такий склад: фракція 25...85 мкм – 25 %; фракція 10...25 мкм – 25 %;

фракція 1...10 мкм – 50 % (об'ємний відсоток). Зразок з другого заводу має такий склад: фракція 25...100 мкм – 30 %; фракція 10...25 мкм – 50 %; фракція 1...10 мкм – 20 % (об'ємний відсоток) Зразок з третього заводу має такий склад: фракція 25...75 мкм – 35 %; фракція 10...25 мкм – 50 %; фракція 1...10 мкм – 15 % (об'ємний відсоток). Зразок з четвертого заводу має такий склад: фракція 25...100 мкм – 30 %; фракція 10...25 мкм – 40 %; фракція 1...10 мкм – 30 % (об'ємний відсоток).

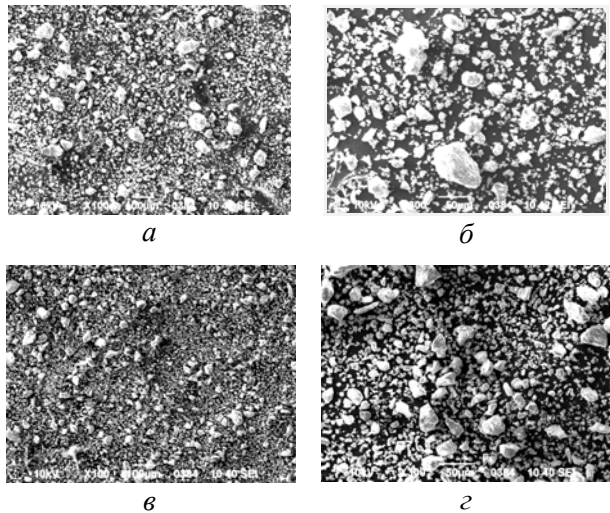


Рис. 2. Морфологія часток цементу третього (а, б) та четвертого (в, г) основних заводів – постачальників цементу на заводи з виробництва залізобетонних шпал:
а, в – $\times 100$; б, г – $\times 300$

Повний хімічний аналіз цементу чотирьох заводів проводили скануванням різних спектрів, що показані на рис. 3-6.

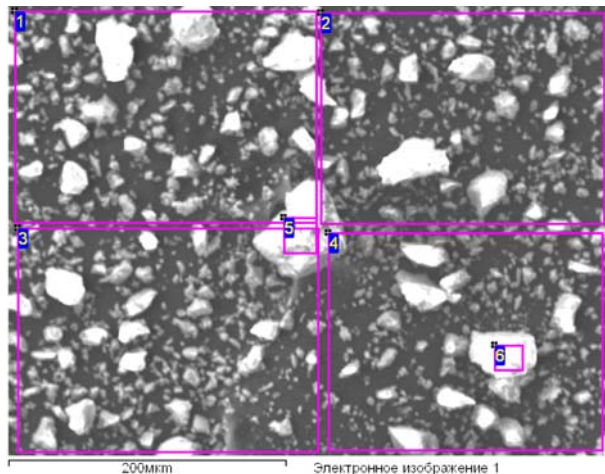


Рис. 3. Площини сканування спектрів цементу першого цементного заводу

Виходячи з даних табл. 1 і рис. 3, можна стверджувати про середній приведений рівень лужності цементу першого цементного заводу

(R_2O) такий, що складає 0,9 % (мас.). Однак, деякі крупні частки (спектр 6 див. рис. 3) мають лужність 1,32 % мас., яка у двічі перевищує допустимі концентрації, що попереджають лужно-кремнієвокислотну реакцію в бетонах. Небезпечно лужні крупні (біля 85 мкм) частки цементу відсутні у зразках цементу того ж заводу, що відібрані з двомісячним інтервалом після отримання офіційних проб. Таким чином, можна стверджувати про відносно нестабільний склад цементу, який у продовж 2 місяців може вміщати чи не вміщати лужні агресивні частки цементу.

Підвищена концентрація оксидів лужних металів в зразках другого заводу (у середньому $R_2O = 0,74$ % мас.) в основному забезпечена великим вмістом лужних металів в дрібній фракції 1...25 мкм, де її концентрація досягає 1,65 %. Аналіз проб цементу представлено на рис. 4 і у табл. 2.

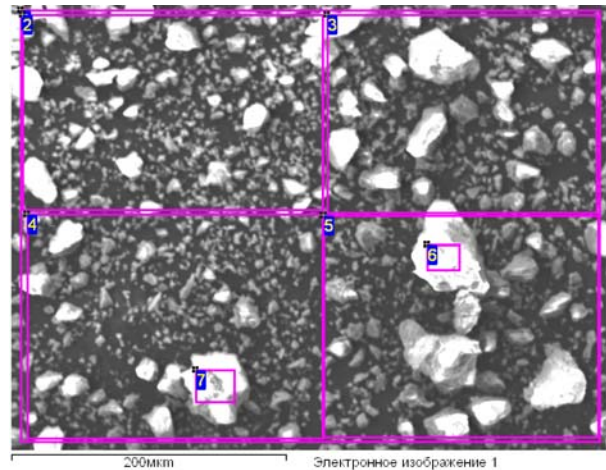


Рис. 4. Площини сканування спектрів 1...7 цементу (проба з другого цементного заводу)

З аналізу проб цементу другого заводу випливає, що цей продукт має достатньо високу лужність (у середньому $R_2O = 1,035$ % мас.). Крім того максимальні значення відносної лужності ($R_2O = 1,72$ % мас.) мають крупні, розмірами біля 100 мкм частки цементу.

Середня по всіх пробах лужність цементу другого цементного заводу, який застосовує у виробництві залізобетонних шпал складає $R_2O_{сер.} = 0,84$ % мас. При цьому показник його лужності, у відмінність від цементу першого цементного заводу, стабільно перевищує поріг допустимих значень, до яких не має розвиватися лужно-кремнієвокисла реакція.

Мікрорентгеноспектральний аналіз цементу третього цементного заводу показав подібне перевищення приведеної лужності.

Таблиця 1

Хімічний склад цементу першого цементного заводу, % (мас.)

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	R ₂ O
Середнє	50,77	0,11	0,28	2	7,17	1,28	0	0,62	35,29	0,21	0,02	0,1	0,06	1,98	0	0,21	0,9
Станд. відхилення	7,4	0,13	0,08	0,44	2,25	0,29	0,11	0,29	4,53	0,09	0,13	0,2	0,13	0,51	0,29	0,38	-
Максимальне	56,82	0,28	0,38	2,86	10,16	1,7	0,11	1,02	41,27	0,35	0,14	0,45	0,21	2,52	0,43	0,61	1,34
Мінімальне	40,85	0	0,18	1,69	5,11	0,97	0	0,34	31,5	0,05	0	0	0	1,28	0	0	0,53

Таблиця 2

Хімічний склад цементу другого цементного заводу, % (мас.)

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	R ₂ O
Середнє	51,11	0,21	0,37	1,43	6,81	1,62	0,03	0,55	35,92	0,18	-0,01	0,03	0,13	1,44	0,08	0,1	0,98
Станд. відхилення	5,07	0,12	0,14	0,38	1,61	0,62	0,08	0,23	4,47	0,08	0,11	0,12	0,18	0,45	0,24	0,35	-
Максимальне	57,02	0,4	0,57	1,74	9,76	2,5	0,09	0,83	44,03	0,31	0,1	0,19	0,38	2,03	0,37	0,76	1,48
Мінімальне	43,22	0,08	0,14	0,72	5,47	0,57	0	0,1	31,12	0,07	0	0	0	0,65	0	0	0,29

Таблиця 3

Хімічний склад цементу третього цементного заводу, % (мас.)

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	R ₂ O
Середнє	53,73	0	0,49	2,3	5,96	1,2	0,04	0,59	32,84	0,18	0,02	0,05	0,19	2,37	0,08	0,16	0,76
Станд. відхилення	8,34	0,23	0,12	1,01	0,71	0,23	0,09	0,23	6,09	0,08	0,25	0,18	0,2	1,25	0,19	0,26	-
Максимальне	62,72	0,23	0,61	4,41	7,12	1,49	0,13	0,95	43,99	0,28	0,57	0,28	0,61	4,43	0,38	0,5	1,46
Мінімальне	42,15	0	0,27	1,66	5,21	0,83	0	0,32	26,39	0,07	0	0	0	1,33	0	0	0,43

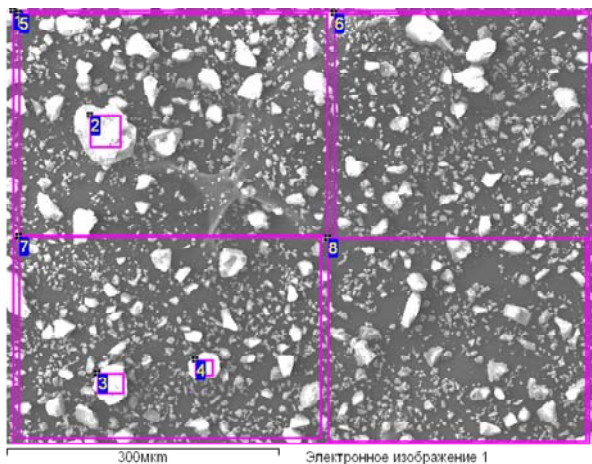


Рис.5. Площини сканування спектрів 1...8 проби цементу виробництва третього заводу

З аналізу хімічного складу цементу видно, що середня лужність цементу виробництва третього заводу ($R_2O_{сер.} = 0,83$ % мас.) перевищує допустимий поріг після якого в бетоні починається лужно-кремнієвокисла реакція.

Найкращою з усіх попередніх виявилася проба цементу четвертого заводу тому наведемо два найбільш характерні приклади аналізу його хімічного складу (рис. 6 і 7, табл. 4 і 5).

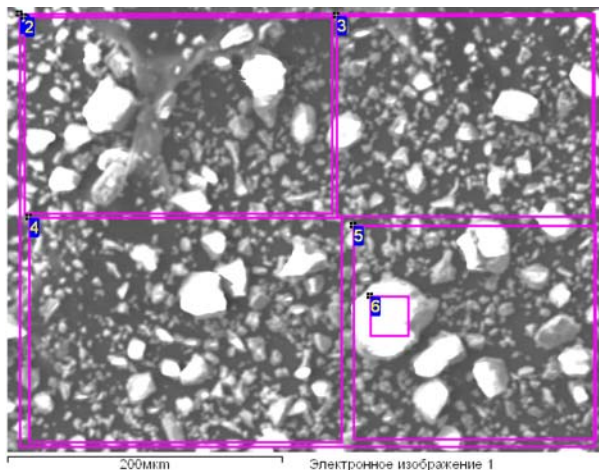


Рис.6. Площини сканування спектрів 1...8 проби цементу четвертого цементного заводу

Дослідження хімічного складу цементу четвертого цементного заводу показали, що середня лужність ($R_2O_{сер.} = 0,56$ % мас.) цього продукту не перевищує допустимий поріг після якого в бетоні починається лужно-кремнієвокисла реакція.

Виробником найменш лужного цементу, таким що задовольняє потреби виробників залізобетонних шпал, серед чотирьох досліджуваних підприємств виявився четвертий завод з виробництва цементу. Усереднені результати аналізу наведено у таблиці 6.

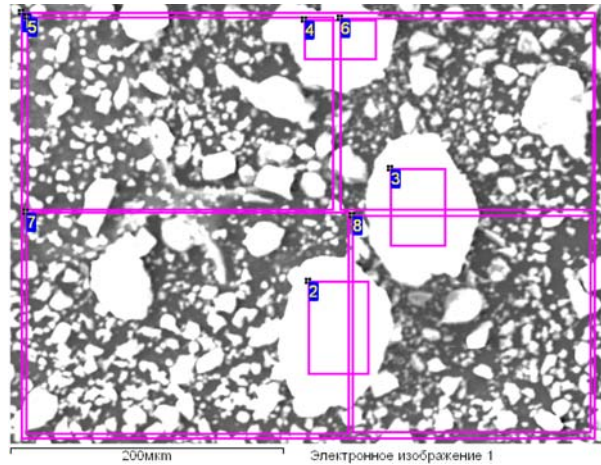


Рис.7. Площини сканування спектрів 1...6 проби цементу четвертого цементного заводу

Таким чином, на сьогоднішній день єдиним з досліджуваних зразків цементу – цемент четвертого цементного заводу є таким, що попереджає лужнокремнієвокислу реакцію в бетоні ($R_2O = 0,55 < 0,6$).

Крім того, вважалось доцільним вивчення деяких показників якості води, яка використовується різними виробниками для виготовлення залізобетонних шпал. Результати аналізу наведено в табл. 7.

Як видно з даних, приведених в табл. 7, мінералізація і *pH* води для всіх зразків практично однакова, що задовільне нормам ДСТУ [5]. Жорсткість і лужність води, що використовується на Старокостянтинівському заводі ЗБШ практично у два рази вище, ніж в інших зразках, що може явитися опосередкованою причиною зменшення міцності виготовлених шпал при їх експлуатації.

Таблиця 7

Жорсткість і мінералізація води затворювання

Джерело відбору проби	Показник					Мінералізація, г/дм ³
	pH	Ж _{тимч.} , мгэкв/л	Ж _{заг.} , мгжв/л	Щ _{своб.} , мгэкв/л	Щ _{заг.} , мгжв/л	
Вода для виготовлення бетонної суміші на Гніванському заводі ВАТ «СЗБ»	7,2	3,1	3,5	0	3,1	0,238
ДП Старокостянтинівський завод ЗБШ	6,9	6,4	6,5	0	6,4	0,381
Коростеньський завод ЗБШ	6,9	2,1	2,5	0	2,1	0,21

Таблиця 4

Хімічний склад цементу четвертого цементного заводу, % (мас.)

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	R ₂ O
Середнє	50,3	0,06	0,4	1,36	5,36	5,34	0	0,26	34,43	0,11	0	0,05	0,08	1,64	0,2	0,45	0,66
Станд. відхилення	4,14	0,26	0,11	0,57	2,33	5,7	0,08	0,11	5,25	0,13	0,12	0,12	0,2	0,68	0,4	0,4	-
Максимальне	57,23	0,43	0,55	2,06	8,11	17,75	0,08	0,45	41,42	0,358	0,23	0,23	0,5	2,57	0,96	1,12	0,98
Мінімальне	42,2	0	0,25	0,25	0,81	0,88	0	0,13	23,63	0	0	0	0	0,24	0	0	0,12

Таблиця 5

Склад цементу четвертого цементного заводу, % (мас.)

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	R ₂ O
Середнє	50,2	0	0,37	1,49	7,63	1,45	0,03	0,22	36,35	0,08	0,06	0,1	0,07	1,79	0	0,33	0,34
Станд. відхилення	5,26	0,18	0,19	0,33	2,18	0,4	0,11	0,22	3,84	0,13	0,19	0,23	0,11	0,32	0,24	0,44	-
Максимальне	55,46	0,07	0,6	1,83	12,02	2,06	0,16	0,59	43,31	0,3	0,42	0,43	0,22	2,08	0,16	0,94	0,65
Мінімальне.	40,17	0	0,08	0,91	6,33	1,03	0	0	31,81	0	0	0	0	1,26	0	0	0

Таблиця 6

Усередненні результати аналізу хімічного складу та лужності цементів, % (мас.)

Виробн. Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	R ₂ O
Першого заводу	53,26	0,14	0,32	1,96	6,09	2,15	0,04	0,51	33,3	0,17	0,01	0,05	0,09	1,95	0,02	0,28	1,11
Другого заводу	51,9	0,14	0,34	1,70	6,11	2,01	0,03	0,66	34,9	0,18	0,02	0,04	0,04	1,71	0,06	0,28	1,04
Третього заводу	52,5	0,07	0,48	2,06	6,35	1,14	0,03	0,55	34,2	0,13	0,01	0,05	0,14	2,26	0,01	0,18	0,83
Четвертого заводу	51,8	0,07	0,37	1,66	6,83	2,03	0,01	0,28	34,5	0,11	0,03	0,05	0,08	1,89	0,04	0,37	0,55

Висновки

1. Більшість цементів українських виробників мають високу приведену лужність (вище 0,6), що провокує лужно-кремнієвокислу реакцію в бетонах, що експлуатуються на відкритому повітрі.

2. Виявлено критичний розмір часток з високим значення приведеної лужності, що значно прискорюють лужно-кремнієвокислу реакцію в бетонах.

3. Мінералізація і *pH* води для всіх досліджуваних зразків води практично однакова і задовольняє нормам ДСТУ [3]. Жорсткість і лужність води, що використовується на Старокостянтинівському заводі ЗБШ практично у два рази вище, ніж в інших зразках, що може явитися опосередкованою причиною зменшення міцності виготовлених шпал при їх експлуатації.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Штарк, И. Долговечность бетона [Текст] /Иохан Штарк, Бернд Вихт.– К.: Оранта, 2004. – 301 с.– Перевод с нем. А. Тулаганова.
2. ДСТУ Б В.2.7-46-96 Видання. Міжнародна стандартна нумерація книг [Текст]: Будівельні матеріали. Цементи загально будівельного призначення. Технічні умови. – Взамен ГОСТ 10178-85, ГОСТ 22266-76 в частині вимог до пуцоланового цементу. – К.: Державний комітет містобудування України; К.: Видавництво стандартів, 1996. – 40 с.– (Система стандартів по інформації, бібліотечному і видавницькому ділу).Зміна 1-5 с., Зміна 2-4 с.
3. ГОСТ 23732-79 Официальное издание. Вода для бетонов и растворов [Текст]: Технические условия. введ.07.06.79. – М.: Издательство стандартов, 1993 – 5 с. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу)

Надійшла до редколегії 20. 03.2012.
Прийнята до друку 03.04.2012.

В. В. КОВАЛЕНКО, Ю. Л. ЗАЯЦЬ, П. А. ПШИНЬКО, С. В. КОВАЛЕНКО,
Л. А. ЯРЫШКИНА, С. В. ВАСИЛЬЕВА (ДИИТ)

ХИМИЧЕСКАЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ШПАЛ И ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ ДЛЯ БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ

В работе проведен химический и морфологический анализ украинских цементов для производства железобетонных шпал и химическое исследование воды для бетонов и растворов.

Ключевые слова: цемент, шпалы, фракционный состав, приведенная

V. V. KOVALENKO, Y. L. ZAYATC, P. A. PSHINKO, S. V. KOVALENKO,
L. A. YARYSHKINA, S. V. VASILYEVA (Dniepropetrovsk National University of Railway Transport)

CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL ESTIMATION OF QUALITY OF CEMENT FOR MANUFACTURE OF FERRO-CONCRETE CROSS TIES AND CHEMICAL RESEARCH OF WATER FOR CONCRETE AND SOLUTIONS

In the paper, chemical and morphological analysis of Ukrainian cements for the production of concrete sleepers and chemical evaluation of water for concretes and mortars.

Keywords: cement, cross ties, the fractional structure, resulted alkalinity, water, a mineralization