

УДК 691.3:693.542.4

DOI: 10.20535/iwccmm2025325976

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТІОСУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Ярослав ЯКИМЕНКО,

д.т.н., проф.

НУ “Львівська політехніка”,

yaroslav.b.yakymenchko@lpnu.ua

Ірина ЛУЦЮК,

д.т.н., проф.

НУ “Львівська політехніка”,

iryna.v.lutsiuk@lpnu.ua

Зенон БОРОВЕЦЬ,

к.т.н., доцент

НУ “Львівська політехніка”,

zenon.i.borovets@lpnu.ua

Софія ШПОНТАК,

студент

НУ “Львівська політехніка”,

sofiia.shpontak.mnkhtml.2024@lpnu.ua

Анотація. Дослідження спрямовані на вирішення актуальної проблеми будівельної індустрії – прискорення процесів тверднення портландцементу на ранніх термінах. Запропоновано використання та вивчено дію добавки тіосульфату кальцію як інтенсифікатора раннього тверднення портландцементу. Досліджено вплив добавки тіосульфату кальцію ($\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на процеси гідратації та тверднення портландцементу типу СЕМ ІІ/А-52,5R. Встановлено, що введення 0,5–2,0 %(мас.) добавки змінює якісний та кількісний склад продуктів гідратації портландцементу. Згідно з даними рентгенофазового аналізу на ранніх термінах тверднення в портландцементному камені утворюється підвищена кількість волокнистих кристалів еtringіту. Формування такої структури приводить до збільшення показників міцності бетону, що є важливим для виробів із високою ранньою міцністю на згин та стиск. Встановлено, що приріст міцності на стиск/згин на 1 добу тверднення для зразків із добавкою 0,5 %(мас.) тіосульфату кальцію становить 16,3/7,7 %, а для зразків із добавкою 2,0 %(мас.) – 33,7/26,9 %. При цьому максимальна дія тіосульфату кальцію як інтенсифікатора тверднення спостерігається на 1 добу гідратації.

Ключові слова: гідратація портландцементу, еtringіт, міцність на згин, портландит, раннє структуроутворення, тіосульфат кальцію, швидкотверднучий цемент.

Сучасні будівельні технології передбачають високі темпи зведення будівель, що, зокрема можна досягнути за рахунок використання високомарочних цементів, які забезпечують велику міцність у ранні терміни тверднення. Такі властивості цементів є особливо важливими в будівництві

каркасних споруд, де критично важливим є мінімальний час між етапами робіт, зокрема для швидкого переміщення опалубочних систем.

Одним із напрямків вирішення цього завдання є використання прискорювачів тверднення. До таких добавок належать прискорювачі на основі роданідів, тіосульфатів та сульфатів натрію [1–3]. Механізм дії вказаних прискорювачів пов'язаний із процесом лужної активації компонентів цементу, зокрема доменних шлаків, які часто входять до складу різних типів цементів [4]. Однак при їх використанні, особливо в підвищених кількостях, можуть утворюватися висоли, які не лише погіршують зовнішній вигляд бетонів, але й знижують адгезію тинькувальних розчинів до поверхні затверділого бетону.

Ефективними добавками прискорювачами тверднення є водорозчинні солі кальцію. Ці солі містять аніони, які взаємодіють з продуктами гідратації клінкерних мінералів, утворюючи малорозчинні сполуки. Однією з таких добавок є тіосульфат кальцію ($\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), який добре розчиняється у воді, при цьому концентрація його насиченого розчину може досягати 30 % [5].

У роботі досліджено вплив тіосульфату кальцію на міцнісні характеристики портландцементу на ранніх термінах тверднення, а також вивчено зміну фазового складу продуктів гідратації клінкерних мінералів за введення цієї добавки.

Тіосульфат кальцію отримували за спеціально розробленою методикою, яка включала кілька етапів:

- взаємодія гідратного вапна з елементарною сіркою за температури 90 °С;
- окиснення утворених сірчистих сполук кальцію барботуванням повітрям;
- фільтрування та підвищення концентрації солі за допомогою вакуумування.

У результаті отримано 30 %-ний розчин CaS_2O_3 з густиною 1,25 г/см³.

Для досліджень використовували цемент СЕМ ІІ/А-52,5R ПАТ “Івано-Франківськцемент”. Нормальна густоту цементу 38 %, початок тужавлення

90 хв. Як дрібний заповнювач для приготування цементно-піщаного розчину використовували пісок Миколаївського родовища Львівської області. Тіосульфат кальцію до складу в'язучих композицій вводили у кількості 0,5–2,5 % від маси цементу в перерахунку на суху речовину.

Визначення фізико-механічних характеристик зразків проводили на балочках 4×4×16 см за водоцементного відношення 0,45 (співвідношення цемент : пісок = 1 : 3).

Дослідженнями встановлено, що зі збільшенням вмісту тіосульфату кальцію від 0,5 до 2,0 %(мас.) міцність цементного каменю як на стиск, так і на згин динамічно зростає (таблиця). Так, приріст міцності на стиск/згин на 1 добу тверднення для зразків із додатком 0,5 %(мас.) тіосульфату кальцію становить 16,3/7,7 %, а для зразків із додатком 2,0 %(мас.) – 33,7/26,9 %. Подальше збільшення вмісту тіосульфату кальцію до 2,5 %(мас.) призводить до зменшення міцності як на стиск, так і на згин. При цьому необхідно зазначити, що максимальна дія тіосульфату кальцію як інтенсифікатора тверднення спостерігається на 1 добу гідратації, що є визначальним показником для швидкотверднучих цементів. В подальшому на 2 добу тверднення інтенсифікувальна дія тіосульфату кальцію як прискорювача тверднення дещо сповільнюється.

Таблиця 1 – Вплив добавки тіосульфату кальцію на фізико-механічні характеристики портландцементу

Склад №	Вміст CaS_2O_3 , %(мас.)	1 доба тверднення		2 доба тверднення	
		Міцність на стиск/згин, МПа	Приріст міцності на стиск/згин, %	Міцність на стиск/згин, МПа	Приріст міцності на стиск/згин, %
1	0	$\frac{9,8}{2,6}$	–	$\frac{17,9}{3,3}$	–
2	0,5	$\frac{11,4}{2,8}$	$\frac{16,3}{7,7}$	$\frac{18,1}{4,2}$	$\frac{1,1}{27,3}$
3	1,5	$\frac{12,7}{3,1}$	$\frac{29,6}{19,2}$	$\frac{19,9}{4,7}$	$\frac{11,2}{42,4}$
4	2,0	$\frac{13,1}{3,3}$	$\frac{33,7}{26,9}$	$\frac{20,1}{4,8}$	$\frac{12,3}{45,5}$
5	2,5	$\frac{11,8}{3,0}$	$\frac{20,4}{15,4}$	$\frac{19,3}{4,4}$	$\frac{7,8}{33,3}$

Механізм впливу добавки тіосульфату кальцію обумовлений фізико-хімічними процесами гідратації складових портландцементного клінкеру та утворенням нових кристалічних фаз, які є визначальними у формуванні структури цементного каменю та досягнення ним механічних показників на всіх етапах тверднення. За даними рентгенофазового аналізу в системі без добавки тіосульфату кальцію на 1 добу тверднення спостерігається утворення типових продуктів гідратації: портландиту ($d/n = 0,493; 0,263; 0,193$ нм), еtringіту ($d/n = 0,973; 0,561; 0,388$ нм), гідросилікатів кальцію різної основності ($d/n = 0,307; 0,280; 0,183$ нм), а також залишкових негідратованих мінералів C_3S та $\beta\text{-}C_2S$ ($d/n = 0,3022; 0,271; 0,2776; 0,2185$ нм). Натомість для складу з добавкою тіосульфату кальцію в кількості 2,0 %(мас.) на першу добу тверднення практично відсутні рефлекси портландиту, при цьому значно зростають – еtringіту.

На підставі проведених досліджень можна зробити припущення, що під час гідратації цементних мінералів аніони та катіони, що існують в міжпоровій рідині, а також кисень повітря спричиняє окиснення CaS_2O_3 до $CaSO_4$ ($S^{2+} \rightarrow S^{6+}$). Внаслідок цього відбувається взаємодія сульфат-іонів з гідроалюмінатами кальцію за наявності $Ca(OH)_2$ з утворенням еtringіту. Це узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних досліджень, якими зафіксовано утворення волокнистих кристалів еtringіту довжиною 1–3 мкм. Утворення додаткової кількості еtringіту в початкові терміни тверднення сприяє зміцненню цементного каменю.

ВИСНОВКИ

Проведеними дослідженнями встановлено ефективність добавки тіосульфату кальцію як прискорювача тверднення для бетонів, де необхідна висока рання міцність на згин. Комплексними фізико-хімічними методами виявлено, що тіосульфат кальцію бере участь у формуванні структури цементного каменю через утворення додаткової кількості еtringіту внаслідок хімічних реакцій окиснення під дією продуктів гідратації цементних мінералів.

Список літератури

1. Dvorkin, L., Nihaeva, Ly. (2021). Modified supersulfated cements. *Zastita Materijala* 62 (4), 340–348. <https://doi.org/10.5937/zasmat2104340D>
2. Subaşı, S. (2009). The effects of accelerator and retarder chemical admixtures on concrete setting time. *Technology*, 12(1), 1–10.
3. Khudhair, M. H. R., El Hilal, B., & Elharfi, A. (2018). Review on chemical (organic) admixtures in the cementitious materials. *J. Mater. Environ. Sci*, 9, 1722–1734. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.6.192>
4. Myrdal, R. (2007). Accelerating admixtures for concrete. State of the art. SINTEF report. <http://hdl.handle.net/11250/2424150>
5. C04B 28/02 (2006.01) WO 2014/118052 A1. Marazzami, B., Kurz, C., Mäder, G., Bürge, C. Accelerator for mineral binding agents.

References:

1. Dvorkin, L., Nihaeva, Ly. (2021). Modified supersulfated cements. *Zastita Materijala* 62 (4), 340–348. <https://doi.org/10.5937/zasmat2104340D>
2. Subaşı, S. (2009). The effects of accelerator and retarder chemical admixtures on concrete setting time. *Technology*, 12(1), 1–10.
3. Khudhair, M. H. R., El Hilal, B., & Elharfi, A. (2018). Review on chemical (organic) admixtures in the cementitious materials. *J. Mater. Environ. Sci*, 9, 1722–1734. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.6.192>
4. Myrdal, R. (2007). Accelerating admixtures for concrete. State of the art. SINTEF report. <http://hdl.handle.net/11250/2424150>
5. C04B 28/02 (2006.01) WO 2014/118052 A1. Marazzami, B., Kurz, C., Mäder, G., Bürge, C. Accelerator for mineral binding agents.

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF CALCIUM THIOSULFATE ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

Yaroslav YAKYMENKO

Doctor of Technical Sciences,

Iryna LUTSUK

Doctor of Technical Sciences,

Zenon BOROVETS

PhD,

Sofia SHPONTAK

Student,

Lviv Politechnic National University

Abstract: The research is aimed at addressing a pressing issue in the construction industry – the acceleration of Portland cement hardening at early stages. The use of calcium thiosulphate as an early strength enhancer for Portland cement has been proposed and its effects have been studied. The influence of calcium thiosulphate ($\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) on the hydration and hardening processes of Portland cement type CEM II/A-52.5R has been investigated. It has been established that the addition of 0.5–2.0 wt.% of the admixture alters both the qualitative and quantitative composition of Portland cement hydration products. According to X-ray diffraction analysis, an increased amount of fibrous ettringite crystals forms in the cement paste during the early stages of hardening. The formation of such a structure contributes to an

increase in the mechanical strength of concrete, which is crucial for products requiring high early flexural and compressive strength. It was found that the strength gain at 1 day of curing for samples with 0.5 wt.% calcium thiosulphate was 16.3 % in compression and 7.7 % in flexure, while for samples with 2.0 wt.% admixture, the increase reached 33.7 % and 26.9 %, respectively. The maximum effect of calcium thiosulphate as a hardening accelerator was observed at 1 day of hydration.

Key words: *hydration of Portland cement, ettringite, flexural strength, portlandite, early structure formation, calcium thiosulphate, rapid-hardening cement.*