

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНАХ

В работе исследованы этапы структурообразования в модифицированных бетонах, влияние технологических особенностей производства на морфологию структурных составляющих цементных кристаллогидратов, показаны пути разработки новых составов бетонов с повышенными физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: модифицированные бетоны, цемент, структурообразование, морфология кристаллогидратов, физико-механические характеристики

Развитие мировой строительной индустрии, совершенствование известных и создание новых строительных материалов способствует возникновению новых практических задач решаемых только благодаря использованию научных методик инженерного материаловедения. Существенного повышения свойств самых распространённых строительных материалов на цементной основе достигают путем изменения минералогического и фракционного состава цемента, с помощью технологических приёмов повышая его активность и дисперсность. Однако современные технологии проектирования составов бетонов не объясняют механизмы влияния известных факторов на структурообразование цементного камня. Управление физико-механическими свойствами осуществляются методами контроля механических и физических характеристик бетонов без анализа их физической основы.

Основной задачей данной работы является управление свойствами строительных материалов на основе цементов на базе исследования структурообразования и влияния модификаторов на морфологию и химический состав структурных составляющих бетонов, микро- и макроструктуру.

Материалом исследований служили бетоны и строительные растворы на основе цементов М400 и М500 Криворожского и Балаклейского заводов с заполнителями: щебень фракции 5÷20 мм, песок с модулем крупности 1,2÷1,6. В качестве модификаторов использовались комплексные химические добавки ПЛКП производства ЧП «Логия», г. Днепропетровск, Украина.

Исследование структурообразования на различных стадиях твердения бетонов проводили с помощью разработанной методики включающей фиксирование структуры на ранних стадиях гидратации цемента, изучение кристаллообразования с помощью электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

Применение химических и минеральных добавок в бетоны и строительные растворы прочно вошло в культуру современного строительного производства. Указанные добавки значительно (в подавляющем большинстве более чем на 50 %) повышают технологические и физико-химические свойства этих материалов. Быстрое развитие мировых технологий привносит на рынок стройматериалов новые гиперпластификаторы и искусственные заполнители (фибра, микрокремнезем, тонкомолотые золы ТЭЦ и т. п.). Наиболее технологичными и рентабельными являются комплексные химические добавки.

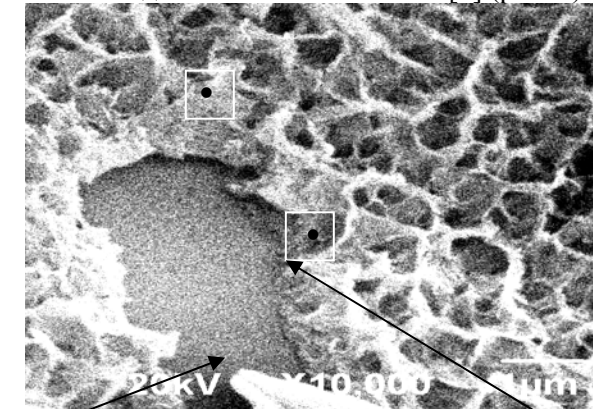
Конструирование композиций химических добавок эмпирическим методом без учета влияния их на дисперсность, морфологию и размеры структурных составляющих, адсорбционные процессы не позволяет эффективно управлять физико-механическими свойствами бетонов.

Исследование влияния модификаторов ПЛКП на структурообразование в бетонах осуществлялось поэтапно, начиная с изучения характеристик составных частей композиций, а затем проводилось исследование комплексной добавки.

В качестве основных компонентов добавок ПЛКП используются электролит из смеси солей роданида, тиосульфата и сульфата натрия, суперпластификаторов С-3 и амкироза, наиболее широко используемого гиперпластификатора поликарбоксилата.

Реологические и физико-механические свойства бетонной смеси в значительной степени зависят от вида, крупности и формы песка и щебня, плотности их упаковки в единице объема. Чем тоньше цементная прослойка между указанными заполнителями, тем выше эксплуатационные характеристики бетона. Использование тонкодисперсных минеральных добавок в сочетании с приёмами расчета фракционного состава щебня разномодульного пес-

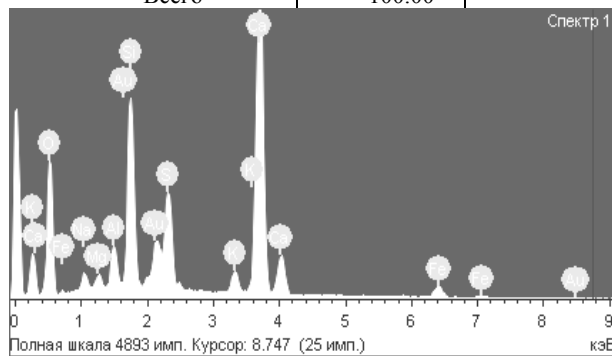
ка позволяет достигать толщин растворных прослоек соизмеримых с размерами диффузных слоев жидкости вокруг частиц. При этом структура указанных слоев в бетоне на ранних стадиях твердения представляет собой гелевые кристаллогидраты, обладающие высокой вязкостью и адгезией к заполнителям [1] (рис. 1).



Диффузионный слой кристаллогидратов
Поверхность заполнителя

a ×10 000

Химический элемент, Kα	Массовый %	Атомный %
O	54.89	72.46
Na	1.58	1.45
Mg	0.89	0.77
Al	1.93	1.51
Si	8.27	6.22
S	5.86	3.86
K	1.42	0.77
Ca	23.12	12.18
Fe	2.05	0.78
Всего	100.00	

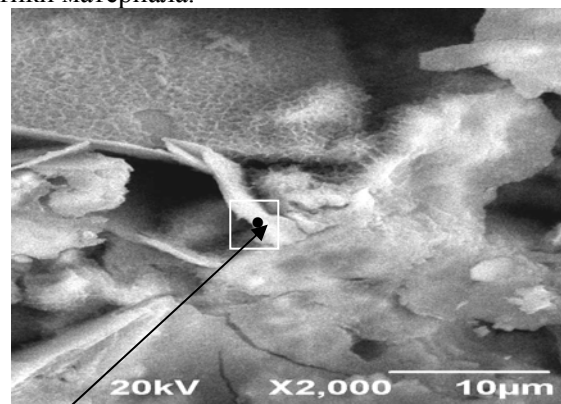


б

Рис. 1. Микроструктура (*a*) и химический состав (*б*) бетона модифицированного противоморозной добавкой ПЛКП (7 суток твердения)

При размере частицы заполнителя в диаметре более 100 мкм (см. рис. 1, *a*, 2, *a*), толщина диффузного слоя кристаллогидратов достаточно велика и составляет порядка 1 мкм (рис. 1, *a*). Микроструктура слоя неоднородна. Её дисперсность увеличивается по направлению к поверхности частицы песка (заполнителя). Так, например, у поверхности частицы средний диаметр пор гелевых кристаллогидратов не превышает 100 нм, а на расстоянии 1 мкм диаметр пор уве-

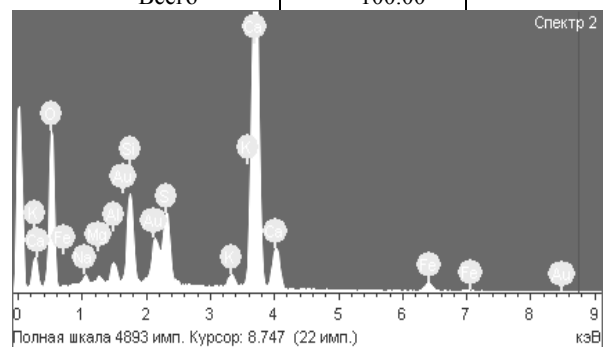
личивается на порядок и составляет в среднем 1 мкм. В мелкодисперсном диффузном слое кристаллогидратов содержится в два раза большее количество натрия, магния, алюминия кремния и калия (рис. 1) относительно концентрации этих элементов в крупных пластинчатых кристаллах модифицированного этtringита (рис. 2). Поэтому, в этом слое преобладает гетерополярная, электрвалентная ионная связь. Элементы с большими валентностями (способностями атома соединяться с точно определённым числом атомов других элементов), например, алюминий, кремний и малыми радиусами ионов, например натрий, калий, магний увеличивают силы взаимодействия между противоположно заряженными ионами, а, следовательно, твердость, термостойкость и другие характеристики материала.



Спектр модифицированного этtringита

a ×2 000

Химический элемент, Kα	Массовый %	Атомный %
O	61.74	78.71
Na	0.77	0.69
Mg	0.41	0.35
Al	1.01	0.76
Si	3.88	2.82
S	4.06	2.58
K	0.83	0.43
Ca	25.71	13.08
Fe	1.59	0.58
Всего	100.00	



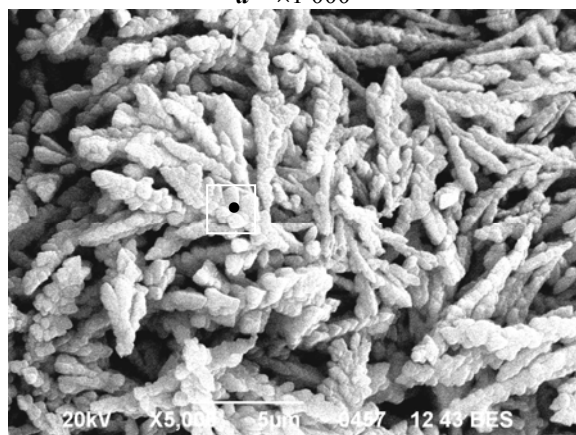
б

Рис. 2. Микроструктура (*a*) и химический состав (*б*) бетона модифицированного противоморозной добавкой ПЛКП (7 суток твердения)

Наличие избыточных воды затворения и цемента при использовании современных гиперпластификаторов и тонкодисперсных минеральных добавок инициирует формирование грубой дендритной структуры искусственного камня (рис.3, *а, б*), которая снижает физико-механические характеристики бетонов и увеличивает количество гидратной составляющей в структуре цементного камня (рис. 3 - 4).



а ×1 000



б ×5 000

Рис. 3. Микроструктура цементного кристаллогидрата на ранних стадиях твердения (3 сутки)

При использовании современных средств влияния на технологические и физико-механические свойства бетонов необходимо учитывать то обстоятельство, что чем мощнее средство, тем строже должна выполняться технологическая дисциплина в строительном производстве. Таким образом, применение гиперпластификаторов требует точного соблюдения заданного водоцементного соотношения.

Однако, способом огрубления структуры цементного камня при увеличении водоцементного соотношения возможно досконально исследовать морфологию и химический состав кристаллов цементного камня, образующегося при использовании различных цементов, добавок и заполнителей.

Элемент, Kα	Массовый %	Атомный %
O	61.15	79.37
Na	1.46	1.32
Mg	0.41	0.35
Al	1.88	1.44
Si	5.53	4.09
K	0.32	0.17
Ca	16.29	8.44
Fe	12.96	4.82
Всего	100.00	

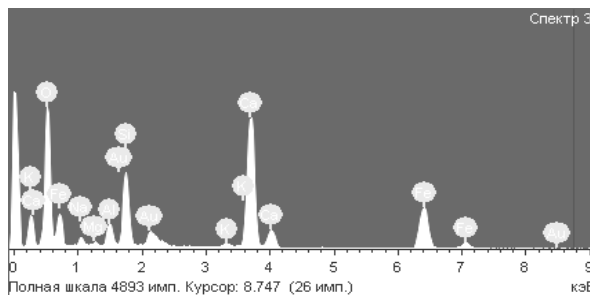


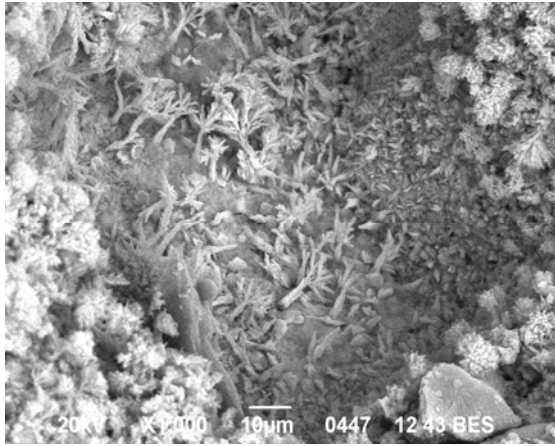
Рис. 4. Химический состав цементного кристаллогидрата на ранних стадиях твердения (3 сутки)

Так, например, модификатор поликарбоксилатного типа формирует дендритные кристаллы особой формы (рис. 5, *а, б*), наличие которых или их фрагментов в структуре цементного камня идентифицирует использование данного гиперпластификатора.

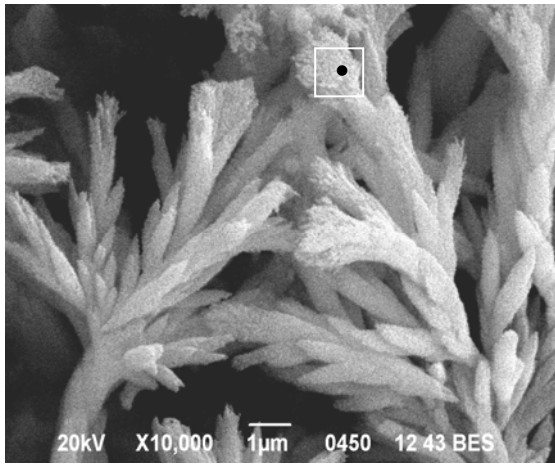
Химический состав этtringита в бетоне с добавкой поликарбоксилата представляет собой модифицированный железом, алюминием, натрием, магнием, калием гидрат двух кальциевого силиката (рис. 6). При разложении указанного кристалла наблюдаются его морфологические особенности, а именно разветвление длинномерных волокон кальцинированных гидратов модифицированных кремнием, алюминием и железом (рис. 5, *б*).

Применение поликарбоксилатов при изготовлении бетонных смесей связано не только с трудностями строжайшего соблюдения технологической дисциплины, но и высокой ценой данного продукта, а также с совместимостью данного гиперпластификатора с сырьевыми материалами бетонной смеси. Наиболее благополучными в этом отношении являются компоненты комплексных добавок, производимых на территории СНГ: С-3, амкироз, электролиты солей. Применение каждой из этих добавок в отдельности не позволяет получать комплекс физико-механических характеристик бетонов сопоставимый с таковым при использовании гиперпластификаторов. Однако комплекс ком-

понентов в добавке обеспечивает бетону заданные высокие свойства.



a ×1 000



б ×10 000

Рис. 5. Микроструктура цементных кристаллогидратов, модифицированных полиакрилатом

Элемент, Кα	Массовый %	Атомный %
O	59.87	78.15
Al	0.72	0.56
Si	3.87	2.88
Ca	34.81	18.14
Fe	0.73	0.27
Всего	100.00	

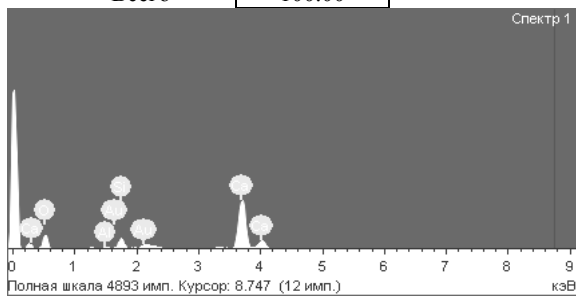
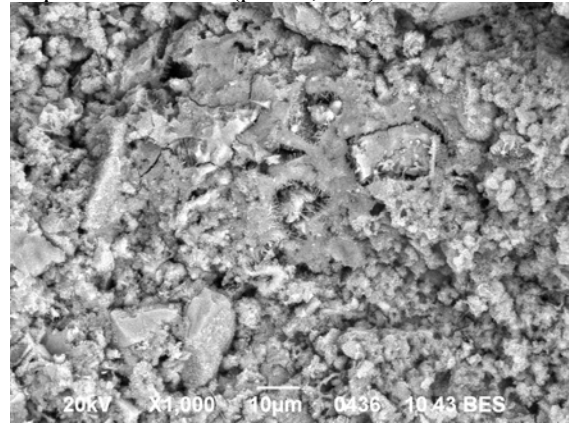


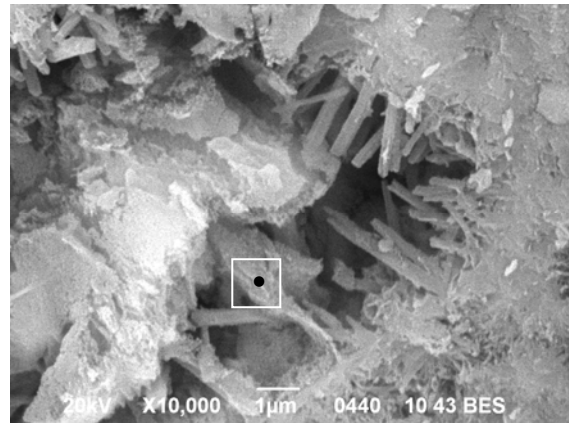
Рис. 6. Химический состав цементных кристаллогидратов, модифицированных полиакрилатом

Добавка С-3 позволяет снизить водоцементное отношение при заданной пластичности, за счет этого повысить прочность бетона на сжатие, однако, формирующаяся при этом грубая пластинчатая структура цементного камня не

способствует значительному повышению морозостойкости, водонепроницаемости, прочности материала на изгиб (рис. 7, а, б).



a ×1 000



б ×10 000

Рис. 7. Микроструктура цементных кристаллогидратов, модифицированных добавкой С-3

Элемент, Кα	Массовый %	Атомный %
O	58.99	77.13
Mg	0.79	0.68
Al	2.42	1.88
Si	3.80	2.83
S	3.21	2.10
K	0.26	0.14
Ca	25.80	13.46
Ti	0.30	0.13
Fe	4.43	1.66
Всего	100.00	

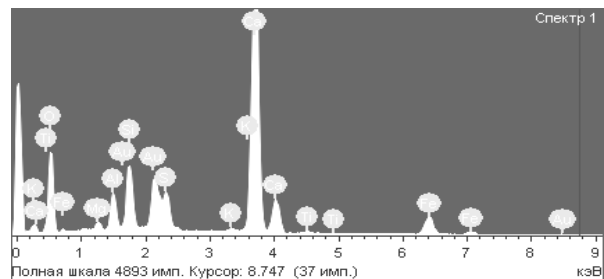


Рис. 8. Химический состав цементного камня модифицированного добавкой С-3

Использование в качестве модификатора смеси электролита солей роданида, тиосульфата

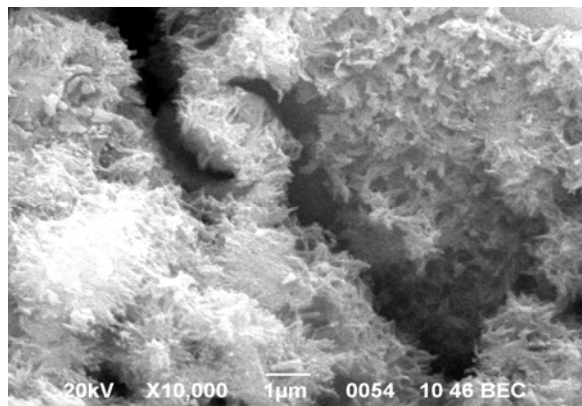
и сульфата натрия и пластификатора амкироза позволяет значительно измельчить и диспергировать структурные составляющие, изменить морфологию цементного камня по типу нитевидных или игольчатых кристаллов, содержащих меньшее количество гидрат ионов (рис. 8, 9) и имеющих прочность по данным авторов [2] в два раза более высокую, чем у пластинчатых кристаллов. Кроме того, значительное измельчение структурных составляющих до диаметров порядка 100 нм, приводит к совершенствованию внутренней структуры кристаллов (уменьшению в них количества дефектов), что приближает их механические характеристики к таковым у идеального кристалла.

Как видно из рисунков 7-9, игольчатые кристаллы относительно пластинчатых содержат в 1,84 раза больше атомных процента кальция и в 1,6 раз больше кремния. Повышение в 1,3 раза количества атомарного кислорода указывает на относительно большее количество гидрат-ионов в пластинчатых кристаллах. Особенности формирования игольчатых структур способствуют ускоренному получению заданной прочности, повышая структурную однородность цементного камня.

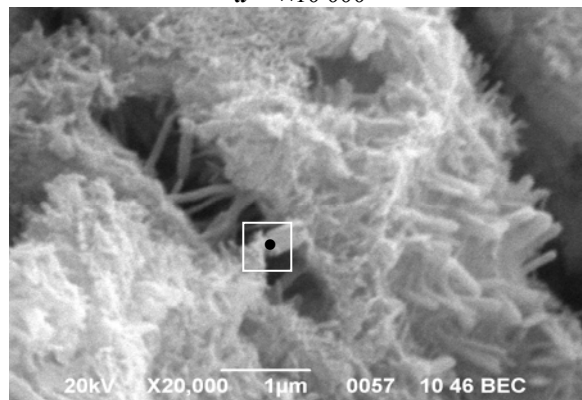
Совместное использование электролита, амкироза и добавки С-3 позволяет аккумулировать преимущества отдельных добавок при устранении недостатков каждой из них. Так, например, формирование структуры кристаллов пластинчатой и нитевидной формы с толщинами или диаметрами порядка 100 нм (рис. 9, б) обеспечивает высокие механические характеристики бетону, сопоставимые с полученными при использовании гиперпластификатора поликарбоксилат.

Указанный комплекс модификаторов значительно упрощает технологию, так как расширяет, относительно гиперпластификаторов, интервал оптимальных значений физико-механических характеристик от концентрации добавки в бетонной смеси. Кроме того, компоненты в добавки совместимы со всеми цементами, производимыми в Украине и России. Разработанная добавка ПЛКП менее чувствительна, чем поликарбоксилаты, к загрязненности сырья и использованию не оптимальных фракционных составов щебня, песка и водоцементного соотношения в бетонной смеси, таким образом, более рентабельна.

Механические характеристики бетонов с использованием поликарбоксилатов и предложенной комплексной добавки представлены на рисунках 10, 11.

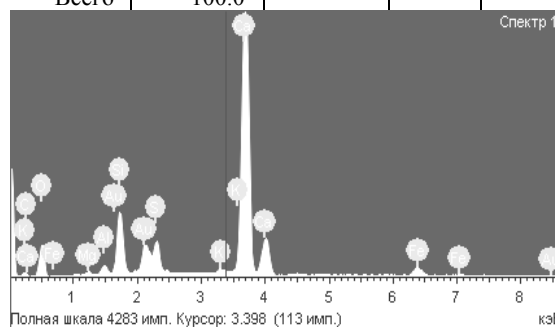


а ×10 000



б ×20 000

Элемент, Ко	Массовый %	Атомный %	Соед. %	Формула
C	3.42	6.67	12.53	CO ₂
Mg	0.34	0.33	0.57	MgO
Al	0.92	0.80	1.73	Al ₂ O ₃
Si	5.47	4.56	11.70	SiO ₂
S	3.76	2.75	9.39	SO ₃
K	0.47	0.28	0.56	K ₂ O
Ca	42.35	24.74	59.26	CaO
Fe	3.31	1.39	4.26	FeO
O	39.96	58.49		
Всего	100.0			



в

Рис. 9. Микроструктура (а, б) и химический состав (в) кристаллогидратов цементного камня модифицированного добавкой электролита и амкироза

Как следует из рисунков, добавка ПЛКП обеспечивает высокие механические характеристики бетону, сравнимые с таковыми при применении гиперпластификаторов, работает при использовании цементов любой активности.

а

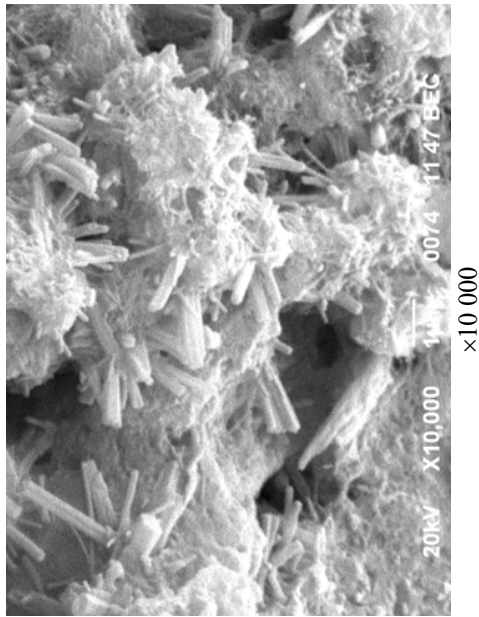


Рис. 10. Микроструктура кристаллогидратов цементного камня модифицированного комплексной добавкой ПЛКП

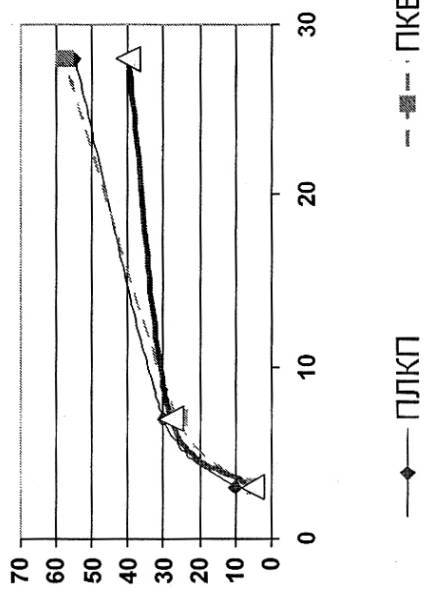
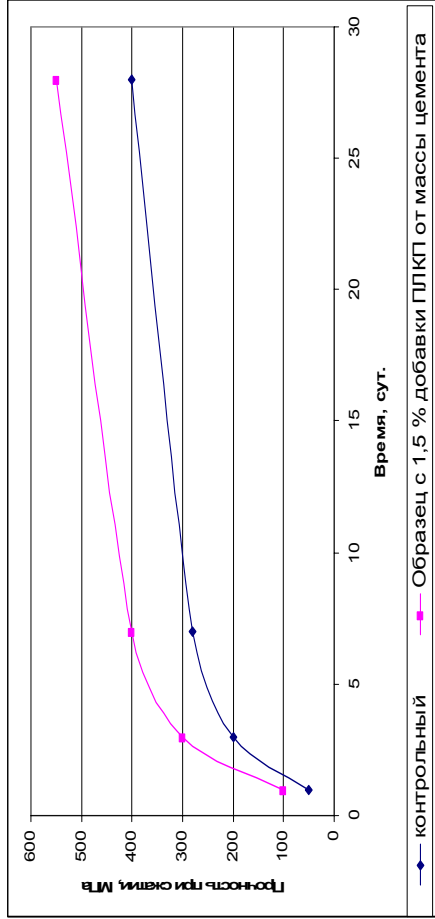


Рис. 11. Зависимость прочности на сжатие бетонов модифицированных добавкой ПЛКП и поликарбонатом (ПКБ), где Δ – контрольный образец



б

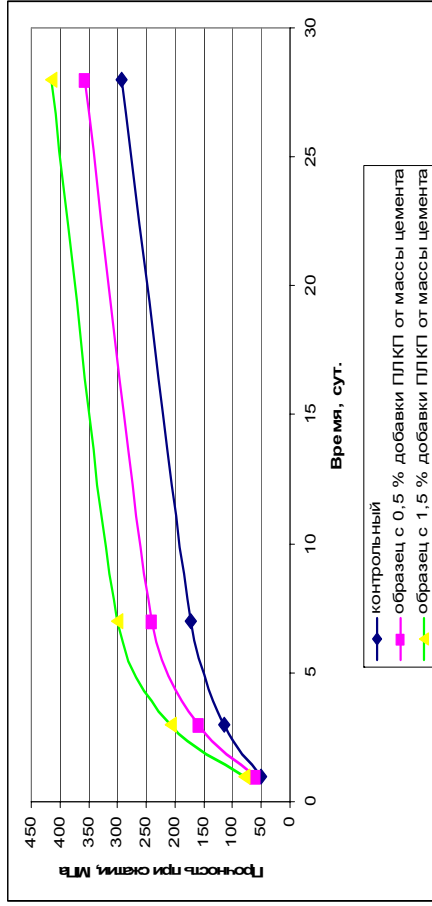


Рис. 12. Влияние дозировки добавки ПЛКП на кинетику затвердевания цементного камня*
*– в эксперименте осадка конуса образцов бетона равнялась 20 ± 1 см, использован цемент марки 400ШЩ Криворожского цементного завода с максимальной (а) и минимальной (б) активностями

Выводы

1. Используемые в работе методы инженерного материаловедения позволили разработать комплексную химическую добавку с использованием суперпластификатора, конкурирующую по свойствам с добавками на основе гиперпластификаторов.

2. Использование знаний о структурообразовании в цементных растворах позволяет надёжно контролировать соблюдение технологического режима при производстве изделий из бетонов и цементных растворов, идентифицировать химический состав используемых добавок и судить о точной регламентации компонентов смесей. Таким образом, фрактографические исследова-

ния изломов материалов позволяют определять все технологические особенности формирования данной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона. [Текст] / И. Н. Ахвердов.– М. : Стройиздат. – 1981. – 464 с.
2. Пашенко, А. А. Вяжущие материалы. [Текст] / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Э. А. Старчевская. 2-е изд. – К. : Высш. шк., Голов. из-во, 1985. – 440 с.

Поступила в редколлегию 20.09.2011.

Принята к печати 05.10.2011.

В. В. КОВАЛЕНКО

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНАХ

В роботі досліджено етапи структуроутворення в модифікованих бетонах, вплив технологічних особливостей виробництва на морфологію структурних складових цементних кристалогідратів, показано шляхи розробки нових складів бетонів з підвищеними фізико-механічними характеристиками.

Ключові слова: модифіковані бетони, цемент, структуроутворення, морфологія кристалогідратів, фізико-механічні характеристики

V. V. KOVALENKO

STRUCTURE FORMATION IN MODIFIED CONCRETES

We studied the stages of structure formation in modified concretes, the impact of technological peculiarities of production on the morphology of the structural components of cement crystal hydrate, are shown ways to develop new formulations of concrete with improved physical and mechanical characteristics.

Keywords: modified concretes, cement, structure formation, morphology of crystal hydrate, physical and mechanical characteristics