

Формирование микроструктуры наполненных цементных материалов

Д.т.н., профессор, декан факультета «Управление территориями» О.В. Тараканов, студентка Е.О. Тараканова,*

ГОУ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

В современной технологии бетонов интенсивно развивается направление производства многокомпонентных цементных материалов, модифицированных минеральными и комплексными добавками, позволяющими направленно воздействовать на процессы структурообразования и твердения цементных растворов и бетонов и получать материалы с заданными физико-механическими свойствами.

Свойства цементных материалов во многом определяются химико-минералогическим составом вяжущего, гранулометрическими характеристиками заполнителей, активностью минеральных добавок, водоцементным отношением и многими другими факторами.

Важную роль в процессах формирования микро- и макроструктуры, прочности и основных свойств наполненных цементных материалов играет структурная топология. Поэтому исследования процессов кристаллизации гидратов, формирования структуры цементных материалов на микро- и макроуровнях, характера распределения микрочастиц и агрегатов в наполненной цементной матрице, их формы, взаимного расположения и влияния имеют важное теоретическое и практическое значение.

В наполненных цементных системах оптимальные условия для активации процессов твердения, агломерации и срастания частиц могут быть достигнуты применением микрозаполнителей различного фракционного состава. В этом случае между частицами, сближенными до минимальных расстояний, места контактов при кристаллизации гидратов могут являться активными зонами, связывающими микрокристаллы, образующиеся на поверхности частиц в агломераты и микрочастицы между собой.

Наиболее предпочтительной теорией твердения вяжущих систем является сквозьрастворная, предполагающая кристаллизацию гидратов из пересыщенных растворов. Однако следует отметить, что пересыщение в системе может определяться не только различием растворимостей исходной фазы и гидратов, но и избытком твердой фазы (вяжущего), обеспечивающим непрерывный выход в раствор вещества при одновременной кристаллизации гидратов.

В цементной системе постоянно поддерживается определенное значение пересыщения, которое, учитывая неоднородность поверхности цементного зерна и микрозаполнителей, является переменной величиной. Состояние каждой частицы в любой момент времени определяется пространственными координатами, объемом или эквивалентными параметрами (например, радиусом сферы и т.д.), структурой и свойствами гидратной воды, зарядовым состоянием поверхности, характером контактирования гидратными оболочками и др. Состояние агрегатов частиц определяется совокупностью параметров, характеризующих состояние каждой из частиц входящих в агрегат.

Поверхность любой частицы в начальный период гидратации гидроксигирована, что приводит её в активное состояние по сравнению с поверхностью безводных частиц.

Введение в изначально нестабильную систему химических добавок и микрозаполнителей различной структуры и свойств способствует не только изменению уровня пересыщения среды в целом, но и образованию локальных областей пересыщения, зависящих от взаимного расположения, свойств частиц и окружающей среды. В системах, состоящих из совокупности исходных фаз с различной растворимостью, каковой является гидратирующаяся цементная суспензия, существенное влияние на процессы кристаллизации оказывает пространственное расположение частиц по отношению к потоку растворителя и относительно друг друга.

Квазистационарные структуры цементной системы в процессе гидратации уступают место новым структурам, состояния и свойства которых зависят от интенсивности растворимости исходных фаз и скорости кристаллизации гидратов. В цементной системе растворимости исходных фаз различны, поэтому при локальном изменении пересыщения и уменьшении количества гидратированных ионов и молекул в растворе некоторые родственные фазы, находящиеся в ненасыщенной среде, растворяются и исчезают, и в системе остаются фазы с наименьшей растворимостью. Подобное образование и растворение фаз можно рассматривать как форму структурного упорядочивания системы.

О своеобразной цикличности и нестабильности гидратационного процесса можно судить по нестабильному характеру изменения пластической прочности цементно-песчаного раствора 1:2 как контрольного состава, так и с добавками умеренных ускорителей твердения бетона – ацетатов натрия и кальция (рис. 1).

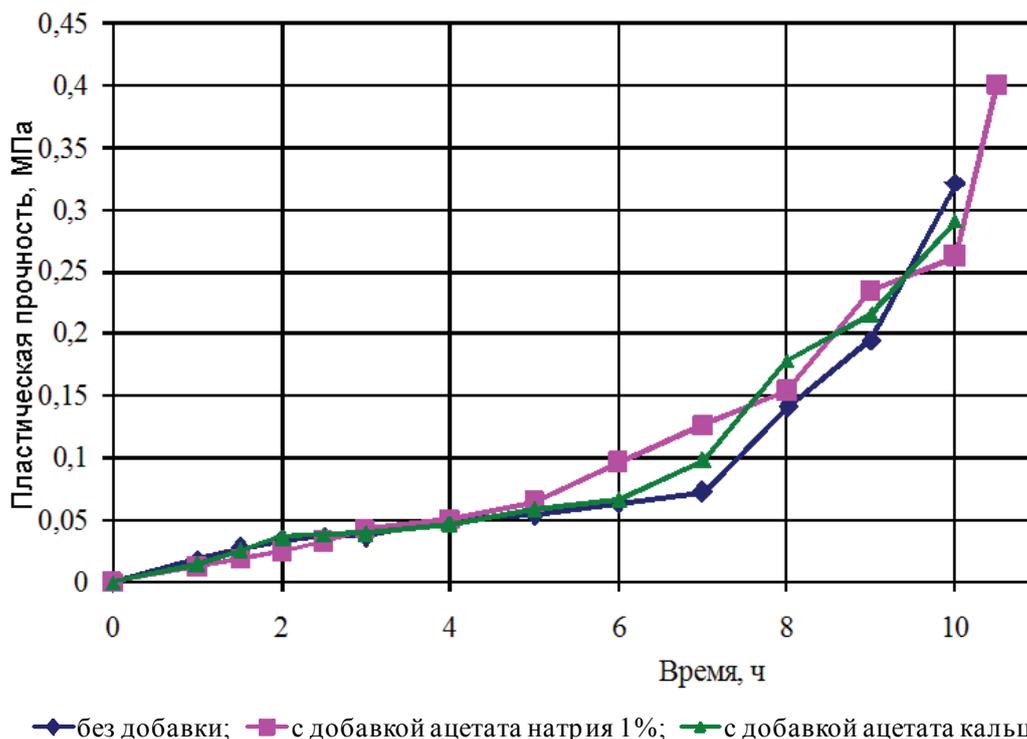


Рисунок 1. Кинетика изменения пластической прочности цементно-песчаного раствора 1:2, В/Ц=0,5

Еще более наглядно нестабильность твердеющей структуры характеризуют электронные снимки поверхности гидратированного C_3A (рис. 2 и 3). При анализе структуры сформированных гидратов отмечается, что характерных для АФм-фаз гексагональных пластинок правильной формы практически не обнаружено. Отмеченное на рис. 2 «вихреобразное» формирование гидратов может быть следствием образования областей с различным уровнем пересыщения, в результате чего кристаллы растут в вихревом потоке, образуя различные пространственные формы. Колебания среды являются сильнодействующим фактором, который может вызвать колебания скорости зарождения новой фазы на несколько порядков. В наполненных системах при сближении частиц и высокой вероятности формирования фазовых контактов скорость образования гидратов возрастает вследствие уменьшения зазоров между частицами, и в пределах зазора возможно образование кристаллизационных мостов, скрепляющих частицы и повышающих прочность системы (рис. 4).

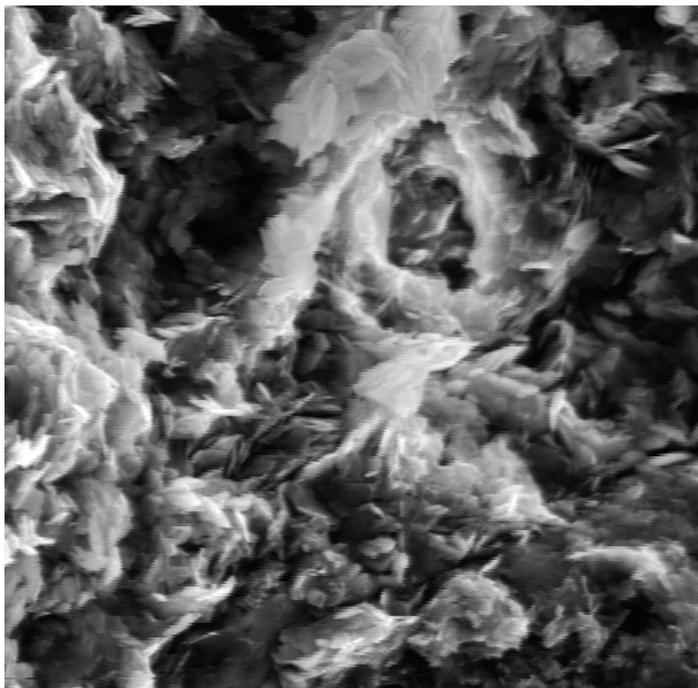


Рисунок 2. Поверхность гидратированного C_3A ($\times 3000$). СЭМ

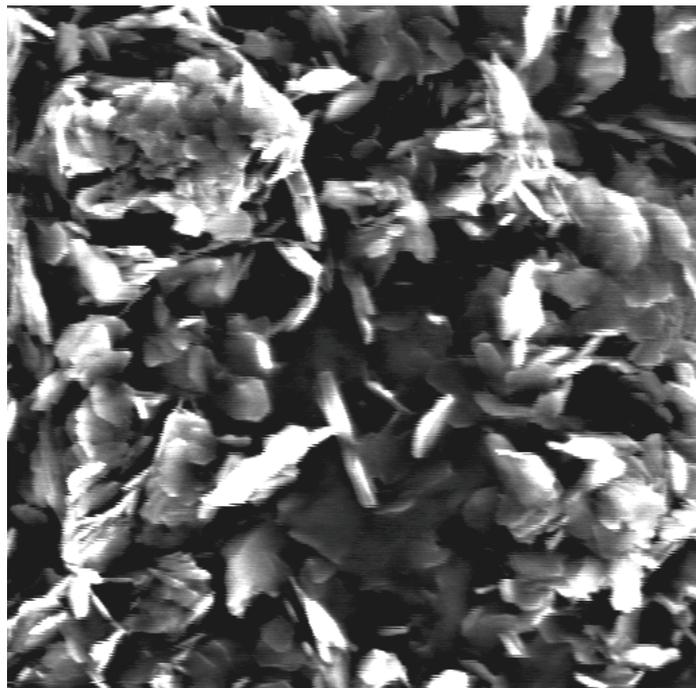


Рисунок 3. Поверхность гидратированного C_3A ($\times 4500$). СЭМ

Основными механизмами повышения прочности наполненных цементных систем является уплотнение структуры, при котором создаются условия для сближения частиц, образование контактных кристаллизационных мостов, а также переплетение гидратных фаз, имеющих различную структуру и геометрические размеры.

Исследование кинетики твердения и прочности цементно-песчаных растворов с добавками тонкодисперсного карбонатного шлама химводоочистки предприятий энергетики ($S_{уд} = 15$ тыс. $см^2/г$) и гранитной каменной муки ($S_{уд} = 7$ тыс. $см^2/г$) показали, что при использовании добавок совместно с суперпластификатором С-3 создается возможность повышения прочности материала в 2-4 раза (табл. 1).

Следует отметить, что применение тонкодисперсных микронаполнителей, особенно на основе плотных и прочных горных пород, позволяет значительно улучшать реологические характеристики смесей за счет увеличения цементно-минеральной матрицы – главной составляющей, ответственной за реологическое состояние системы. При этом при увеличении доли каменной муки повышается эффективность действия пластифицирующих добавок и суперпластификаторов.

Фактором межкристаллического взаимодействия в цементной системе определяется характер формирования и свойства структуры более высокого уровня, т.е. структуры, состоящей из цементных частиц и расположенных между ними частиц микронаполнителей.

Для неупорядоченных наполненных цементных систем в процессе гидратации и твердения происходит непрерывное изменение состояния и топологии структуры. Эти параметры характеризуются развитием неупорядоченного структурообразования при кристаллизации в виде скоплений микро- и макрочастиц, наноструктур и флуктуаций плотности. Процесс изменения топологии цементных систем на наноуровне осложняется формированием гидратных фаз с различным кристаллическим строением (иглы, волокна, пластинки, кубические структуры и т.д.), вносящих определенную нестабильность и неупорядоченность в формирующуюся структуру. Кроме того, процессы перекристаллизации гидратов (например, гидроалюминатов кальция) могут изменять топологию структуры при изменении условий твердения (температура, влажность и др.).

В большинстве случаев мы рассматриваем топологию макрочастиц цемента с наполнителем, не оценивая должным образом характер образования гидратных фаз, формирующихся на их поверхности, в значительно большей степени, чем контактные взаимодействия макрочастиц, влияющие на склеивание и срастание их между собой.

Особая роль в процессах структурообразования и твердения принадлежит связанной воде и гидратированным ионам, определяющим как процессы растворения, так и в последующем, при встраивании в кристаллическую решетку, характер кристаллизации и образования гелевой фазы.

В свою очередь, гелевая фаза является основным элементом формирующейся системы, определяющей характер изменения её реологических свойств и на более позднем этапе развития – физико-механических свойств.

Моделирование в гетерогенной, многофазовой и нестабильной цементной системе достаточно сложно, вследствие её многокомпонентного состава, полидисперсности и постоянно изменяющегося характера кристаллизации гидратов. Формирующаяся система имеет вероятностную структуру на всех уровнях развития и постоянно претерпевает изменения.

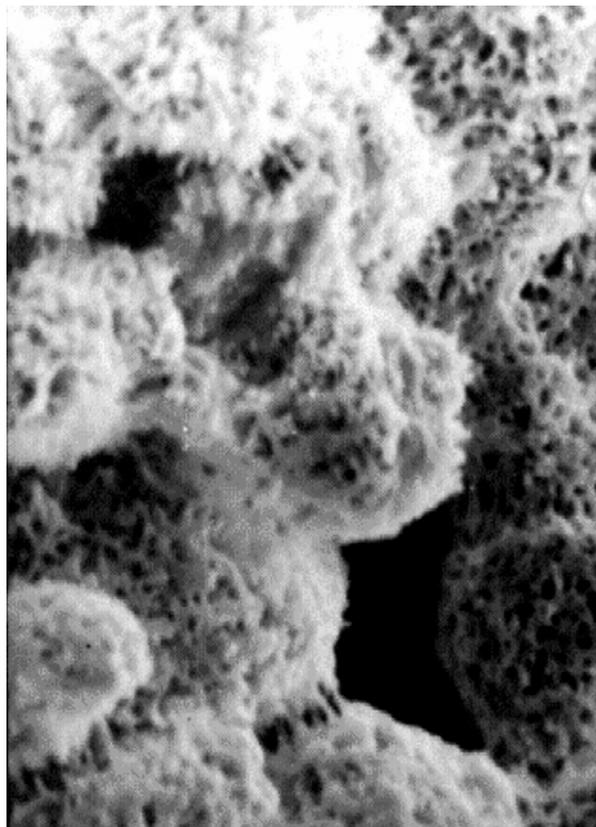


Рисунок 4. Частицы гидратированного C_3S ($\times 7000$). СЭМ

Таблица 1. Влияние минеральных добавок и суперпластификатора С-3 на прочность цементно-песчаных растворов

№ п/п	Состав	Кол-во добавки, % от массы цемента	Прочность при сжатии, МПа, через сут		
			7	14	28
1	Старооскольский ПЦ500Д0 1:2:0,5 Без добавки	–	4,0	5,6	18,0
2	То же С добавкой карбонатного шлама С-3	5 0,5	<u>10,0</u> 250	<u>14,6</u> 262	<u>22,6</u> 125
3	То же С добавкой карбонатного шлама С-3	10 0,5	<u>8,5</u> 212	<u>12,0</u> 214	<u>23,4</u> 130
4	То же С добавкой гранитной каменной муки С-3	5 0,5	<u>14,9</u> 374	<u>21,3</u> 380	<u>29,0</u> 161
5	То же С добавкой гранитной каменной муки С-3	10 0,5	<u>20,4</u> 510	<u>26,2</u> 467	<u>27,4</u> 152
6	То же С добавкой карбонатного шлама С добавкой гранитной каменной муки С-3	5 5 0,5	<u>16,4</u> 410	<u>20,2</u> 360	<u>25,0</u> 139

Примечание: в таблице над чертой – прочность, МПа, под чертой – прочность, %, по сравнению с контрольными образцами.

В то же время, задаваясь определенной формой, размерами и объемным содержанием частиц в системе, расчеты позволяют анализировать характер изменения расстояний между элементами системы. Подобные расчеты показывают что при увеличении доли песка в составе цементно-песчаного раствора например, от Ц/П=0,5 до Ц/П=0,25 расстояние между зернами песка сокращаются от 10-13 мкм до 2-3 мкм в то время как расстояния между частицами цемента и тонкодисперсного наполнителя могут изменяться от 5-7 мкм до 10-12 мкм, что позволяет этом размещать в цементной матрице дополнительное количество микронаполнителя.

Несмотря на то, что до настоящего времени не сформированы многие принципы и законы структурообразования неупорядоченных систем, структурная топология на уровне моделирования с определенными допущениями (форма частиц, характер распределения по размерам, однородность структуры и др.) позволяет анализировать возможный характер изменения свойств твердеющей системы и с учетом расчета параметров структуры оценивать возможность протекания химических процессов образования гидратов, формирования экранирующих фазово-выраженных гидратных пленок на частицах вяжущего, образования структур срастания и прорастания и, в целом, характер изменения прочности и основных свойств цементных материалов.

Литература

1. Ратинов В.Б. Добавки в бетон. [Текст]/В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1989.
2. Тейлор Х.Ф. Химия цементов. М.: Мир, 1996.
3. Тараканов О.В. Бетоны с модифицированными добавками на основе вторичного сырья. Пенза: ПГУАС, 2004.

* Олег Вячеславович Тараканов, г. Пенза
Тел. раб.: +7(8412)494847; эл. почта: zigk@pguas.ru