

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С МОДИФИКАТОРАМИ

Гувалов А.А., Аббасова С.И.

*Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет,
Баку, Азербайджанская Республика,
abbas.guvalov@akkord.az*

Химические добавки, комплексные модификаторы и микронаполнители являются сегодня неотъемлемой частью цементных систем [1]. Преимущество структуры цементной матрицы с микронаполнителем заключается в том, что в ней создаются благоприятные условия для формирования межчастичных контактов, во многом определяющих прочность материала. В таких структурах локализуются внутренние дефекты, снижается концентрация напряжений. При рассмотрении механизмов повышения прочности наполненных цементных систем, особенно при использовании тонкодисперсных химически активных наполнителей, особого внимания заслуживают процессы гидратации и минералообразования, обеспечивающие в конечном итоге прочность твердеющих композитов.

Бетон является полифункциональным композиционным материалом, матрицей которого служит цементный камень [2,3].

В работе проводились исследования характера пор в цементном камне с модификаторами. В качестве модификатора использовали полиарилсульфонсульфонатный суперпластификатор САС и органоминеральная добавка (ОМД) на основе вулканического трасса (ОМД) и САС. Размеры пор в исследуемых образцах определяли с помощью микроскопа МБС-2 при увеличениях от $\times 10$ до $\times 70$. Характер структуры изучали также с помощью электронного микроскопа. Образцы и препараты для исследований готовили по соответствующим методикам [4,5].

Результаты определения характера размеров пор и макропористости в цементном камне приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Макропористость цементного камня

Марка модификатора бетона; дозировка, % масс. вяжущего	Пористость цементного камня, %			
	общая	дифференциальная		
		гелевая $10\text{Å} < d \leq 50\text{Å}$	капиллярная $50\text{Å} < d \leq 20 \text{ мкм}$	
			субмикропоры $50\text{Å} < d \leq 0,1 \text{ мкм}$	микропоры $0,1 \text{ мкм} < d \leq 20 \text{ мкм}$
1. Без модификатора	32,15	9,98	13,05	1,7
2. 12% ОМД	36,85	14,08	17,48	1,28
3. 1,4 % САС	35,81	13,05	15,88	1,32

Качество в цементном камне с модификатором ОМД обеспечивается улучшением распределения пор по размерам путем дробления макропор, что является причиной сдвига в сторону увеличения количества мелких пор порядка 70% в сравнении с цементным камнем без модификаторов и на 30% – с модификатором САС.

«Измельчение» пор из крупных в мелкие происходит не только по известной схеме, за счет снижения поверхностной энергии воды и структурирования «аморфизированными» продуктами гидратации вследствие действия САС, но и спецификой действия ультрадисперсного трасса на процессы гидратации и структурообразования.

Доказательством улучшения качества структуры, ее особенностей и фазового состояния можно считать результаты рентгеноструктурного анализа цементного камня и исследования методом рентгеновского малоуглового рассеивания.

Таблица 2. Размеры пор и степень макропористости в цементном камне с модификатором марки ОМД

№ состава	Модификатор	Размеры макропор, мкм			Макропористость, %		
		максимум	минимум	преобладающие	максимум	минимум	преобладающая
1	Без модификатора	750	60	140	11,8	2,88	5,85
2	12% ОМД-МС	380	29,0	37,0	2,60	1,75	1,42
3	1,0 % САС	405	33,2	39,0	2,83	1,98	1,99

Исследования фазового состояния и микроструктуры цементного камня с предлагаемыми модификаторами видно, что продуктами твердения цементного камня являются:

- гелеобразные гидратные фазы с $\max 14 \text{ \AA}$ и 9 \AA (аморфные) с признаками структуры двух типов тоберморитов;

- кристаллические гидратные фазы портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,917; 2,60; 1,92 \AA) и $\text{CSH}(I)$ (3,036; 1,45 \AA).

Цементный камень также содержит определенное количество негидратированных цементных минералов C_3S (алит) 2,777; 2,56; 1,799 \AA и C_2S (белит) (2,934; 2,746; 1,592).

Количественные оценки вышеуказанных фаз охарактеризованы суммарной площадью аморфных гало и основных кристаллических линий для каждой фазы в относительных единицах. Результаты фазового анализа цементного камня с добавками (для сравнения без них) приведены в таблице 3.

Данные таблицы указывают, что предлагаемый модификатор способствует: повышению количества кристаллической гидратной фазы $\text{CSH}(I)$ (в сумме от 7,4 до 8,9 о.е. последовательно с добавками с учетом возможной карбонизации);

снижению процессов образования гелеобразных гидратных аморфных составляющих (в сумме 14 \AA от 20,1 до 11,8 о.е.).

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа цементного камня с различными модификаторами

Наименование добавки	Расход добавки, % от массы цемента	Интенсивность рентгеновского рассеяния (о.е.)				
		гидратные фазы				клинкерные минералы
		аморфные		кристаллические		
		$\Sigma J_{14 \text{ \AA}}$	$\Sigma J_9 \text{ \AA}$	$\Sigma J_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$	$\Sigma J_{\text{CSH}(I)}$	$\Sigma J_{\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}}$
1. Без модификаторов (контрольный)		20,1	0,52	0,86	7,4	4,3
2. ОМД	12	11,8		0,26	8,9	6,9
3. САС	0,4	13,6		0,33	8,1	6,4

Таким образом, анализ результатов фазового состава цементного камня с добавками указывает на следующие особенности:

добавки к цементу снижают количество гидратных аморфных составляющих (в сумме 14 \AA , наибольшее снижение оказывает добавка ОМД;

снижается количество портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, наибольший эффект дает добавка ОМД;

Известно, что многие свойства цементного камня определяются его химической природой как твердой, так и нетвердой фаз, т.е. поровой структурой. Количественную информацию о дисперсной структуре силикатных материалов может дополнить метод мало-

угловой рентгенографии при совместном использовании рентгенографии в больших углах. Исследования микропористой структуры цементного камня проводились с помощью прибора КРМ-1. Результаты этих исследований с вышеназванными добавками и без них приведены в таблице 4.

Таблица 4. Данные рентгеновского малоуглового рассеяния в цементном камне (28 сут. нормального твердения)

№ п/п	Наименование добавки	Расход добавки, % от массы цемента	Параметры микроструктуры		
			$\Sigma J_{рму}$, о.е.	$R_{эфф}$, Å	ΔR , Å.
1.	Без добавки (контрольный)	-	0,29	222	182
2.	ОМД	12,0	0,51	224	149
3.	САС	0,4	0,66	288	152

Из данных таблицы 4 видно, что цементный камень дает малоугловое рассеяние, указывающее на наличие микронеоднородной структуры ($\Sigma J_{рму} = 0,29$ о.е.) с эффективным размером микронеоднородностей $R_{эфф} = 222 \text{ Å}$ и разбросом по размерам 182 Å . Природа такого рассеяния, вероятно, обусловлена микропорами (флуктуация плотности $\Delta\rho < 1$), образующимися при образовании гидросиликатов кальция.

Наблюдается увеличение интенсивности малоуглового рассеяния в цементном камне (последовательно от 0,29 до 0,51 о.е.), что характеризует увеличение количества микропор в условной единице объема и вызвано, вероятно, как с количеством гидратных фаз, так и с их качеством при твердении цемента.

Эффективный размер микропор ($R_{эфф}$) увеличивается с модификатором ОМД при уменьшении разброса их по размерам (ΔR от 189 до 149). Такое положительное влияние на параметры микропористой структуры объясняется процессами, протекающими при твердении цемента с модификатором ОМД.

Список литературы

1. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны М.: Стройиздат, 1990. - 400 с
2. Гувалов А.А. Влияние органо-минеральных модификаторов на прочность бетона // VI Международная конференция "Прочность и разрушение материалов и конструкций" 20-22 октября 2010 г, Оренбург, — 2010. С. 221-225
3. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Основы бетоноведения, Санкт-Петербург: Стройбетон, 2006. – с. 511-547.
4. Ларионова З.И., Никитина О.Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. - М: Стройиздат, - 1977. -262с.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г., Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. -М.: Высшая школа, 1981.-335 с.