

Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов

В последнее время возрастает интерес к проблеме использования ультрадисперсных материалов (УДМ) в технологии бетона и, следовательно, к вопросам, связанным с формированием структуры камня при гидратации «смешанного» вяжущего, под которым подразумевается смесь цемента и УДМ.

Исследования смешанных систем с различными по химико-минералогическому составу УДМ, полученными конденсацией из газовой фазы и при тонком помоле (см. таблицу), позволяют выявить общие закономерности структурообразования.

УДМ	Обозначение	Содержание SiO ₂ , %	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Гидравлическая активность, мг СаО/г
Конденсированные: - пыль производства ферросилиция – микрокремнезем - пыль производства феррохрома	МК	90,1	0,25	20,2	102
	Афх	16,0	0,43	6,3	15
Тонкомолотые: - кварцевый песок - трепел	П	98,5	0,3-0,5	18,6	10
	Т	45,0	0,3-0,5	40,0	92

Процесс формирования структуры может быть условно разделен на две стадии: первую, когда система находится в пластичном состоянии, что предопределено наличием обратимых коагуляционных контактов (с момента приготовления до конца схватывания), и вторую, когда система обретает достаточную структурную прочность, что предопределяется наличием необратимых фазовых контактов (с момента конца схватывания на весь последующий период существования системы).

На первой стадии вокруг частиц твердой фазы в суспензиях образуются адсорбционно-сольватные слои воды, толщина которых зависит от дисперсности частиц. Это адсорбционно связанная вода, которая находится в поле поверхностных сил и может рассматриваться как полимолекулярный смачивающий слой, способный создавать «расклинивающее давление» [3]. С отдалением от поверхности частиц адсорбционный слой переходит в объемную фазу свободной воды, количество которой является решающим фактором, влияющим на текучесть системы.

Как показывают расчеты, на частицах УДМ образуется слой адсорбционно связанной воды, по объему сопоставимый с объемом частицы. Таким образом, количество свободной воды, предопределяющей текучесть, сокращается на величину, сравнимую с объемом УДМ, а вязкость системы соответственно повышается по мере увеличения в ней объемной концентрации микронаполнителя.

Частицы УДМ, покрытые адсорбционными слоями воды, заполняют промежутки между грубодисперсными частицами цемента, создавая вязко-пластичную среду, благодаря которой суспензия, в отличие от обычной цементно-водной, обретает особые свойства: повышенную вязкость, пластическую прочность и тиксотропность (рис.1).

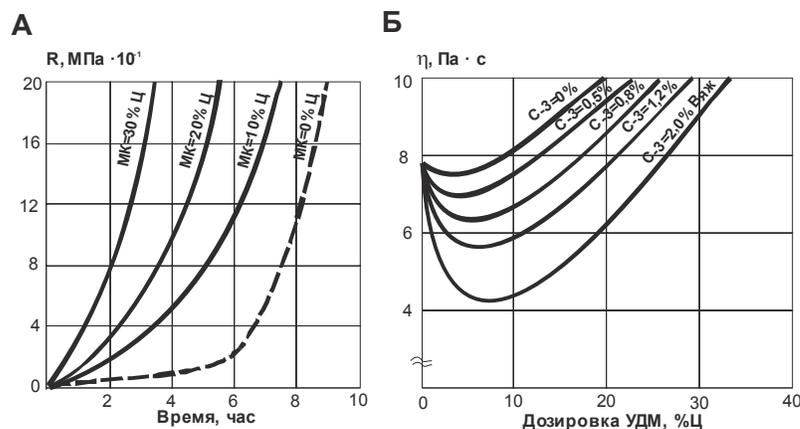


Рис.1. Кинетика пластической прочности (А) и вязкость (Б) суспензий с $V/(Ц+УДМ)=0,29$ в зависимости от дозировок конденсированного УДМ – микрокремнезема (МК) и суперпластификатора С-3

Эти свойства связаны как с присутствием в системе ультрадисперсных частиц, которые за счет многочисленных коагуляционных контактов повышают вязкость, так и с важной ролью адсорбционных слоев воды вокруг них.

С одной стороны, количество адсорбционно связанной воды свидетельствует о соответствующем сокращении объема свободной воды - главного фактора, влияющего на текучесть, и соответственно вязкость. С другой, адсорбционная пленка уменьшает межмолекулярное взаимодействие твердой фазы и, снижая силу сцепления между частицами на два порядка ($5,5 \times 10^{-9}$ Н по сравнению с $5,5 \times 10^{-7}$ Н в газовой дисперсионной среде [4]), ослабляет коагуляционные контакты, придавая им обратимый характер. Поэтому смешанная система, обладая повышенной вязкостью и сравнительно высокой пластической прочностью (см. рис.1), из-за слабых, хотя и многочисленных коагуляционных контактов при получении вибрационного импульса разжижается. После прекращения вибрационного воздействия коагуляционные контакты восстанавливаются, система может быстро структурироваться и снова становиться вязкой, что является признаком тиксотропности.

По данным эксперимента (рис.1, Б и рис. 2) можно заключить, что при дозировке УДМ в количестве до 5% массы цемента вязкость системы существенно не увеличивается, поэтому для обеспечения необходимой текучести суспензий не требуется дополнительного количества воды затворения. Возможно, это связано с тем, что при невысоких дозировках УДМ создается баланс между факторами, влияющими на текучесть: сокращение объема свободной воды в системе и незначительное увеличение количества коагуляционных контактов компенсируется слабостью этих контактов из-за оболочки адсорбционно связанной воды вокруг частиц.

Повышенные дозировки УДМ уже приводят к увеличению водопотребности, величина которой зависит от удельной поверхности микронаполнителя и его объемного содержания в системе.

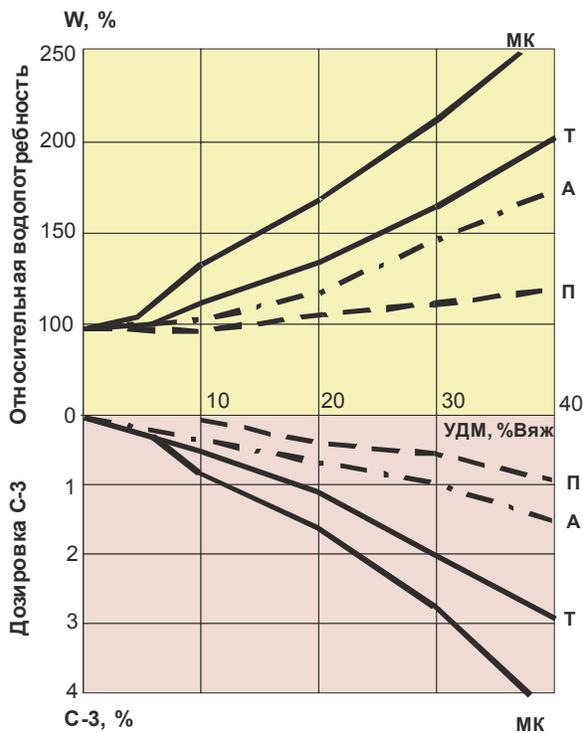


Рис.2. Влияние различных видов УДМ на водопотребность (W) и дозировки С-3, необходимые для получения теста нормальной густоты

Для снижения водопотребности смешанной системы необходимы водоредуцирующие добавки. Наиболее эффективная из них - продукт конденсации нафталинсульфоокислоты с формальдегидом (суперпластификатор С-3) [5]. Он вносит существенные коррективы в поведение системы, находящейся в пластичном состоянии [6]. Если для смешанной системы без СП с увеличением содержания УДМ характерно удлинение сроков начала и конца схватывания, то при введении СП в оптимальных дозировках сроки схватывания практически не изменяются (рис.3).

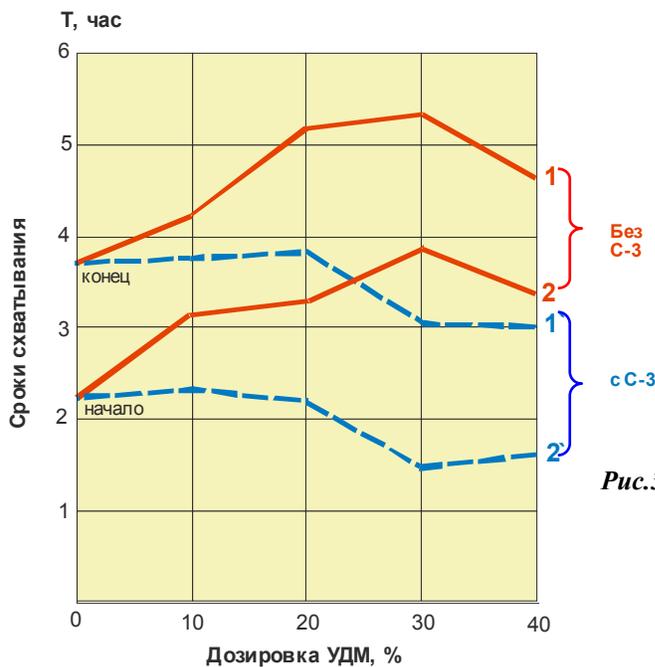


Рис.3. Сроки схватывания цементного теста с добавкой конденсированного УДМ – микрокремнезема (МК)

Таким образом, на первой стадии формирования структуры для смешанной системы характерны повышенная пластическая прочность и вязкость, или повышенная водопотребность, а также ярко выраженная тиксотропность. Эти свойства представляются основными на данной стадии и находятся в прямой зависимости от размеров и удельной поверхности частиц, объемного содержания УДМ и, соответственно, объема адсорбционно связанной воды, т.е. физических факторов, которые связаны с физическими характеристиками УДМ и консистенцией суспензии. Химико-минералогические характеристики УДМ и связанная с ними пуццолановая активность на основные свойства системы существенного влияния не оказывает, так как на ранней стадии структурообразования новые фазы-кристаллогидраты, возникшие в результате протекания химических процессов (гидратации), занимают незначительный объем и не могут влиять на состояние системы.

На второй стадии количество гидратных новообразований и необратимых контактов срастания между ними увеличивается настолько, что система обретает структурную прочность.

Химические процессы, на первой стадии несколько заторможенные из-за адсорбционно-носольватной пленки из молекул СП и воды, приобретают важное значение, так как могут приводить к существенному изменению фазового состава системы. Эти изменения заключаются в смещении баланса между первичными кристаллогидратами (портландит и высокоосновные гидросиликаты кальция - ГСК) и вторичными, более устойчивыми мелкокристаллическими гидратами (низкоосновные ГСК) в сторону последних. Смещение баланса зависит, в первую очередь, от химических факторов - химико-минералогического состава и пуццолановой активности УДМ. В частности, оно тем больше, чем выше пуццолановая активность. Это отчетливо видно из результатов эксперимента с системой со смешанным вяжущим, состоящим из минерала C_3S и разных УДМ (рис.4).

Следствием этих процессов является образование фазовых контактов (контактов срастания между кристаллогидратами), которые оказывают доминирующее влияние на структурообразование. Прочность же структуры предопределяется, как известно, прочностью кристаллогидрата и общей поверхностью контактов.

Полученный в результате фазовых превращений низкоосновный гидросиликат типа CSH (I) имеет более дисперсную, чем первичные гидраты, структуру и прочность, почти вдвое превышающую прочность CSH (II), достигающую 1000 МПа [7]. Поэтому преобладание в структуре цементного камня этого малорастворимого и устойчивого кристаллогидрата является необходимым условием существенного повышения прочности и стойкости бетона, а способствующие этому химические факторы процесса структурообразования на данной стадии становятся решающими.

Однако изменение фазового состава камня в сторону увеличения содержания CSH (I) является необходимым, но не достаточным условием резкого упрочнения структуры. Важно, чтобы частицы УДМ, не участвовавшие в пуццолановой реакции, не обволакивали поверхность новых фаз и не препятствовали образованию контактов срастания между кристаллогидратами CSH (I), скрывая тем самым эффект от благоприятного присутствия высокопрочной фазы. Это условие может быть соблюдено при оптимизации объемной концентрации, (дозировки) УДМ в смешанной системе с учетом пуццолановой активности микронаполнителя.

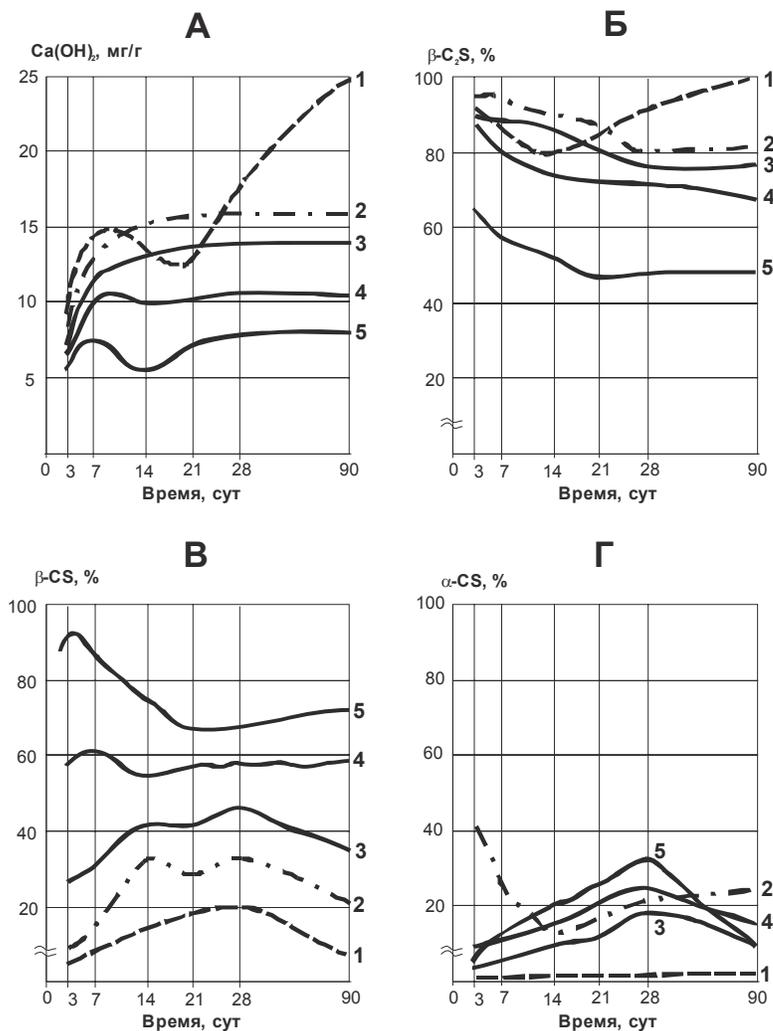


Рис.4. Состав гидратных новообразований в системе со смешанным вяжущим ($C_3S+УДМ$) при $V/Вязж=0,4$

А – изменение содержания портландита – $Ca(OH)_2$;

Б – то же, ГСК типа $CSH(II)$;

В – то же ГСК типа $CSH(I)$ – волластонита ($\beta-CS$);

Г – то же, ГСК типа $CSH(I)$ псевдоволластонита ($\alpha-CS$);

1 – образец на мономинеральном вяжущем – C_3S ; 2 – $C_3S+20\%П$; 3 – $C_3S+20\%АФх$;

4 – $C_3S+20\%Т$; 5 – $C_3S+20\%МК$

При низкой пуццолановой активности УДМ оптимальной дозировкой может быть объем микронаполнителя, сопоставимый с объемом капиллярных пор (от 1×10^{-1} до 2×10^3 мкм) и необходимый для заполнения соответствующих пустот, а также уплотнения структуры. Эффект заполнения пустот является физическим фактором и наблюдается независимо от пуццолановой активности УДМ. Однако увеличение дозировки сверх объема указанных пор в зависимости от пуццолановой активности может привести к противоположным результатам. Из экспериментальных данных (рис.5) следует, что при отсутствии условий для пуццолановой реакции и повышенном объемном содержании микронаполнителя эффект заполнения пустот и уплотнения структуры не может компенсировать негативного воздействия инертного УДМ на контакты срастания, поэтому прочность снижается. Те же повышенные дозировки активного УДМ приводят к изменениям фазового состава и резкому приросту прочности.

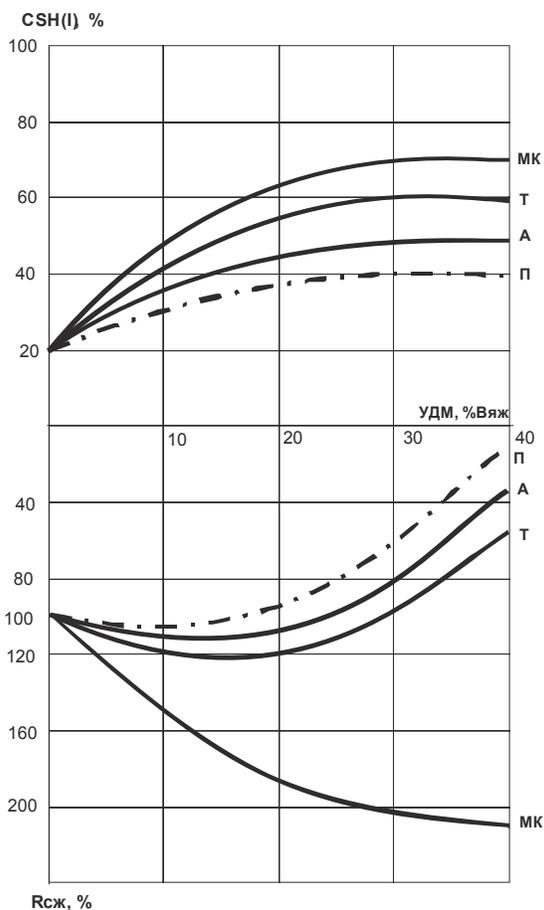


Рис.5. Изменение содержания низкоосновных ГСК – CSH (I) и относительная прочность камня в зависимости от вида и дозировки УДМ

Выводы

1. В механизме структурообразования смешанной системы выделяются два фактора, обусловленные свойствами УДМ и присутствием СП, которые можно условно обозначить как физический и химический.

Первый фактор, связанный с размером и высокой поверхностной энергией частиц УДМ, выражается в заполнении объема между грубодисперсными частицами цемента и образовании многочисленных коагуляционных контактов, формирующих малопрочную структуру, в сокращении объема свободной воды, предопределяющей текучесть системы, на величину, сопоставимую с объемом введенного УДМ, и в заполнении пространства между кристаллогидратами в образовавшейся структуре. Этот фактор доминирует на ранней стадии структурообразования, когда система находится в пластичном состоянии, оказывая влияние на реологические свойства системы.

Второй фактор, связанный с химико-минералогическим составом УДМ, выражается в изменении баланса между гидратными новообразованиями в структуре в сторону увеличения содержания более прочных и устойчивых вторичных гидратов типа CSH (I). Этот фактор представляется главным на последующей стадии, когда система обретает структурную прочность в связи с образованием необратимых фазовых контактов.

2. Смещение баланса гидратных новообразований в сторону увеличения количества низкоосновных ГСК типа CSH (I) является необходимым условием повышения прочности и плотности цементного камня и соответственно получения высокопрочных, высокоплотных и долговечных бетонов. Однако это условие может стать достаточным, когда не участвующий в образовании новых гидратных фаз УДМ (это может быть как инертный, так и пуццоланово-

активный материал в избыточном количестве) не будет обволакивать поверхность новых фаз и этим препятствовать образованию контактов срастания между кристаллогидратами.

Библиографический список

1. Р е б и н д е р П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия //Избранные труды. М.: Наука, 1978, С.368.
2. Т а н а н а е в И.В., Ф е д о р о в В.Б., К а л а ш н и к о в Е.Г. Успехи физикохимии энергонасыщенных сред //Успехи химии, 1987, Вып.2, том LVI, С.193-215.
3. Д е р я г и н Б.В., Ч у р а е в Н.В; Смачивающие пленки. - М.: Наука, 1984, С.160.
4. У р ь е в Н.Б. Высоко-концентрированные дисперсные системы. - М.: Химия, 1980, С.320.
5. Б а т р а к о в В.Г., К а п р и е л о в С.С.,Ш е й н ф е л ь д А.В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства //Бетон и железобетон, 1989, № 8, С. 24 — 25.
6. К а п р и е л о в С.С., Ш е й н ф е л ь д А.В. Микрокремнезем в бетоне //ВНИИИТ-ПИ. Сер.: Строительные материалы. Вып.1, 1993, С. 5.
7. Т и м а ш е в В.В, Влияние физической структуры цемента на его прочность //Цемент, 1978, № 2, С.6 — 8.