

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕМ В АКТИВИРОВАННОМ ГИДРОТЕХНИЧЕСКОМ БЕТОНЕ

У статті подані результати експериментально-теоретичних досліджень процесів структуроутворення активованої цементної матриці бетону. Показана можливість одержання бетонів з проектними експлуатаційними властивостями.

В статье представлены результаты экспериментально-теоретических исследований процессов структурообразования активированной цементной матрицы бетона. Показана возможность получения бетонов с проектными эксплуатационными свойствами.

The article presents the results of experimental and theoretical studies of structure-forming processes in activated cement matrix of concrete. The possibility of obtaining concretes with rated operational properties has been demonstrated.

Особую актуальность в настоящий период приобретает разработка высокоэффективной технологии гидротехнических бетонов, предусматривающей исключение тепловой обработки при изготовлении изделий и конструкций. При этом становится приоритетным исследование механизма ускорения твердения бетона с образованием упорядоченной пространственной структуры его цементной матрицы долговечного бетона. В исследованиях была поставлена задача обеспечения 70 % прочности бетона нормального твердения уже к двухсуточному возрасту.

Поставленные задачи могут быть решены при введении в состав бетонной смеси активированной цементной системы, поскольку, как показали проведенные исследования, такая система, подвергнутая физико-химической активации с введением химически активных компонентов, способна обеспечить требуемые проектные характеристики бетонов специального назначения.

Под оптимизацией понимается создание благоприятных условий для химического взаимодействия клинкерных минералов с водой, обеспечивающих получение бетона с заданными свойствами. Наиболее просто интенсификация процесса гидратации и оптимизация структурообразования цементных систем производится с помощью добавок полифункционального действия. Такие добавки, интенсифицирующие процесс гидратации, воздействующие на морфологию продуктов гидратации и процесс их структурообразования, являются комплексными с полифункциональными свойствами. Используемые органические пластифика-

торы требуют дополнения специальными минеральными составляющими, химически взаимодействующими с клинкерными минералами.

Наиболее уязвимой частью бетонного конгломерата является его цементирующая матрица. Изучение зарубежного опыта показало, что усилия исследователей направлены на повышение физико-технических характеристик именно цементной матрицы. Это обеспечивается использованием особо быстротвердеющих цементов высокой марки или домолом цемента до удельной поверхности 600 м²/кг и выше, а также различных добавок, допускающих предельно возможное снижение водоцементного отношения. В частности, широко используется практика применения различных суперпластификаторов. Как правило, это достигается сочетанием изложенных технологических мероприятий с введением в состав бетона высокодисперсных микронаполнителей с аморфизованной поверхностью, что должно обеспечить связывание гидроксида кальция с кремнеземной составляющей микронаполнителя с целью увеличения содержания низкоосновных гидросиликатов кальция как способа повышения стойкости и долговечности бетона. Однако химическое взаимодействие аморфизованного кремнезема с новообразованиями вяжущего проявлялось в весьма малой степени. Высокий расход суперпластификатора на 1 м³ бетона наряду с высокой его себестоимостью приводит и к снижению эксплуатационных свойств материала.

Обобщая накопленный опыт разработки технологии бетонов специального назначения,

можно прийти к заключению, что оптимизация свойств бетонов действительно возможна при увеличении вяжущего потенциала цемента, повышении химической эффективности микронаполнителя и развитии высокого пластифицирующего эффекта в активированном цементном тесте. Управление совокупностью этих сложных технологических приемов являлось задачей, не решенной до настоящего времени.

Анализ опытных данных позволяет сделать вывод, что до сих пор отсутствовало сочетание высокоинтенсивных физических способов активации с химическими. Очевидно, что использование такого комплекса активационных воздействий должно привести к созданию бетонов с заданными свойствами [1].

Считалось, что активация проявляется при использовании турбулентности в смесителе (например, исследования Ю. Я. Штаермана, В. И. Соломатова, Тахер-Шаха). Как известно, турбулентность развивается при условии $Re \geq Re_{кр}$, определяющем динамические характеристики потока. Однако, как установлено исследованиями [2], при любой интенсивности турбулентного потока у поверхности активируемых частиц сохраняется ламинарный слой. Далее других в этом вопросе пошел И. А. Ахвердов, использовавший ультразвуковое воздействие на цементные суспензии. П. Кларк предлагал глубокий домол сухого цемента с запайкой его в металлические емкости.

Недостаточная степень активации в предложенных способах, их нетехнологичность потребовали разработки принципиально нового, технологически простого физико-химического способа активации. При этом существенно изменяется характер активации. Процесс активации вяжущего и микронаполнителя предполагает их синхронное воздействие друг на друга. На основании результатов исследований кинетики физико-химических взаимодействий жидкой фазы с цементными частицами в процессе активации установлено существование порогового значения интенсивности активации цементной системы [3]. Это не достигалось в отмеченных ранее исследованиях. Для принципиально нового уровня активации установлен критерий порогового значения интенсивности активации, соответствующий порогу кавитации [4].

Физическая часть разработанного способа активации цементных систем состоит в создании условий для развития кавитационных явлений в специальном реакторе-активаторе. Кавитационный процесс приводит к триаде акти-

вационных воздействий на цементную систему: к диспергированию вяжущего и микронаполнителя, активизации их химического взаимодействия и изменению структуры и морфологии новообразований, а также переводу жидкой фазы на высший уровень энергетического состояния.

Химическая часть заключается во введении в цементное тесто в процессе активации специального органо-минерального комплекса. Такой комплекс способен управлять процессами гидратации и структурообразования вяжущего, проявляя регулирующее действие в определенные моменты, отражаемые на графике процесса структурообразования сингулярными точками. Введение органо-минерального комплекса в цементную систему бетона для ремонта и восстановления искусственных транспортных сооружений значительно улучшает физико-механические и технологические характеристики покрытия, исключая все отрицательные стороны существующих методов пластификации бетонных смесей.

Механизм действия ОМК на цементную систему бетона основан на принципе синергизма. В процессе приготовления органо-минерального комплекса молекулы органического пластификатора оказываются привитыми к частицам минеральной составляющей комплекса, на поверхности минеральных зерен образуется коллоидно-адсорбционный слой органической составляющей комплекса. В результате адсорбционные слои, будучи весьма гидрофильными, обеспечивают гидродинамическую смазку между частицами и эффект пластификации, удерживая вблизи располагающихся рядом частиц цемента значительное количество молекул воды, частично связанной с поверхностью непосредственно молекулярными силами и частично заключенной в адсорбционном слое между молекулами органической и минеральной составляющей комплекса. В то же время, при введении органо-минерального комплекса в цементное тесто адсорбционные слои не затрудняют доступ воды к минералам цемента, в отличие от традиционного способа пластификации, когда молекулы пластификатора оказывают замедляющее действие на процессы химического взаимодействия между цементом и водой, а, следовательно, и процесс твердения в целом.

Введение в цементное тесто в процессе физико-химической активации органо-минерального комплекса позволяет, изменяя природу поверхности как цементных частиц, так и час-

тиц минеральной составляющей (гидрофильность, заряд, строение двойного электрического слоя, концентрация поверхностных активированных ансамблей), в широких пределах активизировать процесс структурообразования цементной системы с возможностью управления формированием микроструктуры цементного камня.

Действие органоминерального комплекса на процесс формирования коагуляционной структуры цементного теста осуществляется благодаря избирательной адсорбции ионов и ассоциатов из жидкой фазы, изменению площади контактов в пространственной пластичной структуре, направленности роста кристаллов. В матричной коагуляционно-кристаллизационной структуре активированного цементного камня наследуются особенности взаиморасположения агрегатных структур, тип пористости и дисперсность. Вместе с тем, минеральная часть ОМК является химически активным компонентом – дополнительным источником гидратных фаз, способствующих упрочнению вяжущей системы.

Доказано, что физико-химическая активация цементной системы производится при столкновении встречных потоков материальных частиц, расположенных в жидкой среде. Пороговое значение входной скорости потоков активируемой цементной системы обеспечивает выход материальных струй из форсунок, диаметр которых в 2,5–3 раза меньше диаметра подающей трубы, со скоростью в 6–7 раз большей первоначальной. При этом, как показали эксперименты, при скорости вылета встречных струй частиц цемента и микронаполнителя около 1/2 звуковой они образуют два фронта ударных волн. Это происходит вследствие скачка уплотнения материальной среды, в которой возникает переходная область, распространяющаяся далее с околосвуковой скоростью. Наложение ударных волн в жидкой среде приводит к образованию зон положительного и отрицательного давления. При этом образуется пульсирующее, знакопеременное поле ультразвуковой частоты.

Пульсирующее поле ультразвукового давления в жидкой среде затопленных струй интенсифицирует спонтанное образование кавитационного пространства вокруг частиц встречных потоков. При столкновении струй в месте контакта обеих частиц образуются кавитационные пузырьки, возникновению которых способствуют кавитационные зародыши: трещины, микропоры, цеолитные поры цементных частиц, заполненные газовой фазой. Захлопывание кавитационных пузырьков приводит к образованию микрокаверн на минеральных частицах, интенсифицируя процесс гидратации и способствуя расщеплению длинноцепочечных комплексов пластификатора. Последнее обеспечивает суперпластифицирующий эффект при использовании обычных пластификаторов. Знакопеременные нагрузки, вызываемые кавитационными процессами, приводят к диспергированию цементных частиц от 20–50 мкм до 4–9 мкм за время 5–7 мин при одновременной активации поверхности минеральных частиц, сопровождающейся химическим взаимодействием. Произведенное диспергирование вяжущего вскрывает центральные силикатные минералы цемента, что существенно изменяет состав новообразований вяжущего.

Совокупность указанных процессов вызывает мощное кавитационное воздействие на частицы вяжущего и микронаполнителя. Этому способствует также развитие резонансных явлений в результате совпадения частот вынужденных колебаний с частотой собственных колебаний диспергируемых частиц. Созданный активационный импульс значительно превышает порог активации.

В исследовании механизма гидратации активированных цементных систем одним из основных вопросов является изучение кинетических параметров процесса структурообразования, к которым относятся количество химически связанной воды, а также степень гидратации. Результаты определения отмеченных параметров приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Содержание химически связанной воды в цементном камне бетона (портландцемент М 500)

Вид бетона	Содержание химически связанной воды, %, в возрасте, сут						
	1	3	7	28	90	180	360
Обычный	6,8	9,4	12,1	12,7	13,9	14,4	15,3
На активированном вяжущем	11,4	13,9	16,8	17,7	17,9	18,8	19,2

**Изменение степени гидратации цементного камня в гидротехническом бетоне
(портландцемент М 500)**

Вид бетона	Степень гидратации, %, в возрасте, сут					
	1	3	7	28	180	360
Обычный	23	28	34	39	46	49
На активированном вяжущем	39	44	52	59	67	71

Особо ранняя стадия гидратации минералов портландцементного клинкера представляется как поэтапное превращение исходного вещества в промежуточное, структура которого приближается к структуре конечного продукта. Иными словами, кристаллические структуры мономинералов, вступающих в реакцию, и новообразований должны быть родственными.

Последующие электронно-микроскопические исследования микроструктуры кальциевых соединений цементного теста и процессов структурообразования обосновывают картину гидратации, осуществляющейся путем проникновения жидкости внутрь минеральных зерен цементного клинкера с последующей локальной топохимической реакцией.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что для цементного камня обычного бетона характерна структура с преимущественным содержанием коллоидных частиц, перемежающихся в соседних зонах с ясно видимыми кристаллообразованиями в виде кубов, тетрагональных призм, пластинок и игл. Субмикроструктурные гидросиликаты располагаются небольшими островками и соединены между собой тонковолокнистыми пакетами.

При исследовании особенностей процессов гидратации и структурообразования активированных цементных систем установлена ведущая роль гидросульфоалюминатных новообразований при формировании пространственной структуры цементной матрицы бетона. Поэтому проведены исследования влияния различного количества сульфата кальция на процессы гидратации активированной цементной системы, поскольку гидросульфоалюминаты кальция являются наименее стабильными новообразованиями.

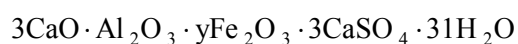
О роли гипса в процессах гидратации цементных систем существуют противоречивые мнения. Ускорение ранней гидратации C_3S в

присутствии добавок сульфата кальция отмечается в работах [1; 2]. Авторами [3] установлено, что повышение дозировки гипса приводит к некоторому замедлению схватывания цемента с одновременным увеличением скорости нарастания прочности в ранние сроки твердения.

В исследованиях [4; 5] показано увеличение степени гидратации C_2S в цементе в присутствии гипса. Авторы [5] утверждают, что от добавки гипса в цемент удельная поверхность новообразований не претерпевает изменений в сравнении с безгипсовым цементом. Присутствие сульфата кальция заметно уменьшает количество волокнистых гидратов с одновременным увеличением количества слоистых гидратов.

При гидратации в нормальных условиях трехкальциевого алюмината в присутствии гипса легко образуется эттрингит независимо от наличия или отсутствия в системе CaO или $Ca(OH)_2$ [6]. Эттрингит предотвращает быструю гидратацию трехкальциевого алюмината путем образования защитного слоя. В этом случае происходит замедленная гидратация, продолжительность которой возрастает при увеличении добавки гипса.

Результаты исследований цементных суспензий показали, что в процессе гидратации четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF в присутствии гипса или одновременно гипса и гидроксида кальция состав кристаллизующихся новообразований зависит от молярного отношения введенного гипса и четырехкальциевого алюмоферрита n . При $n \geq 4$ основным продуктом реакции является трехсульфатная форма гидросульфоалюмоферрита кальция



($x + y = 1$; y в растворе гипса равен 0,35, в растворе гипса и гидроксида кальция – 0,5). При $n \geq 1,3$ на первых этапах гидратации образуется трехсульфатная форма гидросульфоалюмоферрита кальция. В процессе дальнейшей гидрата-

ции C_4AF после полного химического связывания гипса трехсульфатная форма переходит в моносulfатную форму гидросульфoалюмоферрита кальция, а затем кристаллизуется четырехкальциевый гидроалюмоферрит и твердый раствор этих соединений. Гидроксид кальция замедляет кинетику взаимодействия C_4AF с гипсом и соответственно фазовые переходы, связанные с разложением трехсульфатной формы гидросульфoалюмоферрита кальция. На развитие прочности цементного камня в условиях продолжающейся гидратации и особенно в более поздние сроки твердения существенно влияют превращения, протекающие в сульфатсодержащих фазах цементного камня.

Исследованиями [9] установлен эффект перекристаллизации первичного эттрингита в моногидросульфoалюминат кальция после связывания всего гипса. При этом на рентгенограм-

мах цементного камня отмечается появление дифракционных пиков моногидросульфoалюмината кальция (линии $d = 8,9$ и $4,45 \cdot 10^{-10}$ м) с одновременным понижением интенсивности линий эттрингита ($d = 9,73$ и $5,61 \cdot 10^{-10}$ м). Скорость превращения первичного эттрингита в моносulfатную форму в условиях продолжающейся гидратации при прочих равных условиях определяется минералогическим составом цемента, в частности, содержанием в клинкере C_3A .

С целью исследования влияния минералогического состава клинкера и содержания гипса на процессы гидратообразования в различных условиях исследованы портландцементные клинкеры различного минералогического состава (табл. 3).

Таблица 3

Минералогический состав портландцементных клинкеров

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_3S/C_3A
49	29	14	8	3,5
53	26	10	11	5,3
57	22	8	13	7,1
59	19	11	11	5,4
61	21	5	13	12,2

По результатам исследований установлено, что в процессе физико-химической активации создаются условия для образования моносulfатной формы гидросульфoалюмината кальция, способствуя возникновению пространственной структуры, не проявляющей в более поздние сроки деструктивных явлений вследствие перекристаллизации тригидросульфoалюмината кальция.

Относительно гидратации четырехкальциевого алюмоферрита в присутствии гипса следует отметить, что увеличение количества $CaSO_4$, сопровождающееся уменьшением удельной поверхности новообразований, вызывает прогрессирующее замедление вторичной экзотермической реакции.

Доказано, что ион SO_4^{2-} гипса замещает ион SiO_4^{4-} гидросиликата с выходом некоторого количества ионов SiO_4^{4-} в жидкую фазу. Справедливость этого положения с теоретических позиций обосновывается не только одинаковым ионным радиусом Si^{4+} ($1,10 \cdot 10^{-10}$ м) и S^{6+} ($1,0 \cdot 10^{-10}$ м), но также аналогичным тетраэдр-

ическим расположением атомов кислорода в анионах SiO_4^{4-} и SO_4^{2-} , которое было экспериментально подтверждено избирательной экстракцией растворителя и термоаналитическими измерениями [11]. Отсутствие при этом избытка ионов Ca^{2+} в жидкой фазе по сравнению с составом жидкой фазы безгипсового цемента объясняется адсорбцией избыточного количества ионов Ca^{2+} для компенсации электростатического заряда, возникающего при внедрении в кристаллическую решетку силикатов ионов SO_4^{2-} . Очевидно, что возрастание прочности цементного камня в присутствии гипса в ранние сроки нормального твердения обусловлено только количественным, а не качественным влиянием геля C-S-H [12].

Результаты исследований изменения прочности бетона на клинкерах различного минералогического состава с введением гипса в количестве 4...10 % в процессе физико-химической активации приведены на рис. 1. Для исследования влияния количества гипса использованы клинкеры активностью 40...60 МПа.

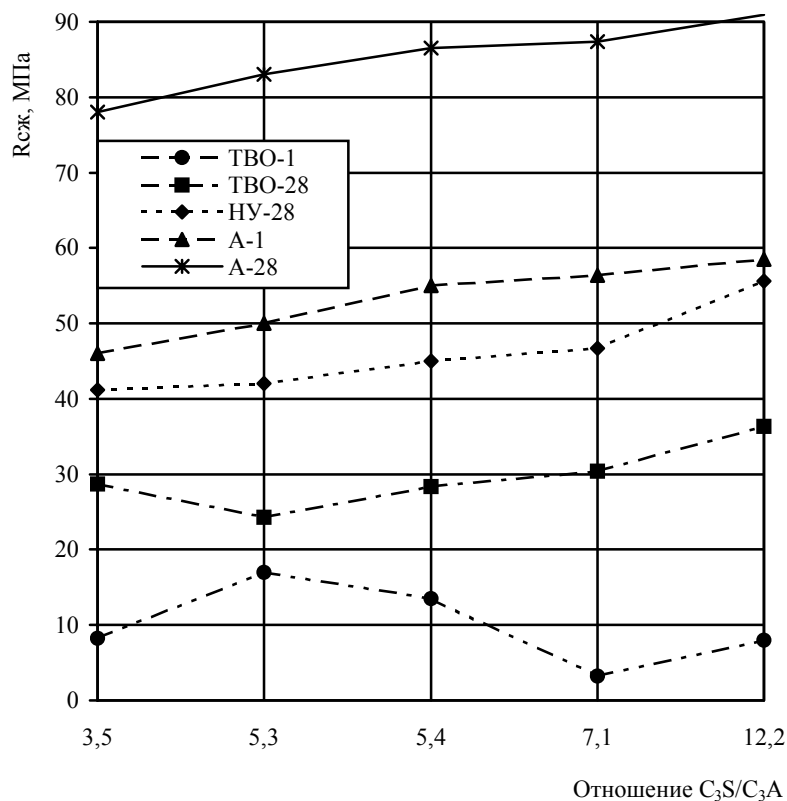


Рис. 1. Прочность бетона на различных клинкерах, твердевшего в разных условиях

Анализ графиков изменения прочности бетона в зависимости от значений отношения C₃S/C₃A показывает, что повышенное содержание трехвалентного алюмината благоприятно влияет на прочность бетона сразу после тепловой обработки. Однако для образцов, твердевших в нормальных условиях в течение 27 суток, и не подвергнутых тепловой обработке, наблюдается обратная зависимость прочности от содержания C₃A. При значении отношения C₃S/C₃A=5,4 на кривых наблюдается отчетливая точка перегиба.

Для активированной цементной системы значительных колебаний прочности при изменении отношения C₃S/C₃A не наблюдается. Это объясняется отсутствием отрицательного влияния предельного содержания алюминатов кальция на прочность активированных цементных систем, поскольку устраняется варьированием количественного содержания химически активных компонентов цементной системы. В результате проведенных исследований установлена возможность управления морфологией сульфогидратов в процессе физико-химической активации цементных систем, что предопреде-

ляет получение высокопрочных гидротехнических бетонов.

Производные алюминатной и ферритной составляющих клинкера в специфических условиях физико-химической активации являются фазами, наиболее склонными к изменению химического состава и морфологии. При этом создается возможность для зародышеобразования C₄АН₁₉ и C₂АН₈, минуя стадию превращения алюминатов в C₃АН₆. Такая цементная система характеризуется пониженной пористостью, особенно в области характерных эффективных радиусов, а также значительным ростом прочности.

Вывод. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности физико-химической активации цементной системы, содержащей химически активные компоненты, с целью получения бетонов специального назначения с заданными проектными характеристиками. При этом исключается необходимость тепловой обработки бетонных и железобетонных изделий и конструкций любой массивности, что позволяет существенно снизить их себестоимость.

Экспериментально-теоретическими исследованиями доказана высокая эффективность применения физико-химической активации цементной системы бетона при проведении ремонтно-восстановительных работ на искусственных транспортных сооружениях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kondo R., Ueda S. Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cements. – Tokyo, 1968. – Vol. 2. – P. 203–248.
2. Механизм гидратации алита / Л. Г. Шпынова, Н. В. Белов, М. А. Саницкий, В. И. Чих // ДАН СССР. – 1977. – Т. 236. – № 1. – С. 168–131.
3. Пунагин В. Н., Пшинько А. Н., Руденко Н. Н. Бетон в условиях повышенных температур. – 2-е изд., испр. и доп. – Д.: Арт-Пресс, 1999. – 292 с.
4. Пшинько А. Н., Пунагин В. Н., Руденко Н. Н. Особенности структурообразования алюминатов в активированных цементных системах // Ресурсосберегающие технологии в транспортном и гидротехническом строительстве. – Д.: Арт-Пресс. – 2000.
5. Руденко Н. Н. Тяжелые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами. – Д.: Арт-Пресс, 1999. – 321 с.

Поступила в редколлегию 31.10.03.