

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

¹Соловьев В.И., ³Ткач Е.В., ²Серова Р.Ф., ³Ткач С.А.,

²Тоимбаева Б.М., ²Сейдинова Г.А.

¹*Quality Austria, EOO, IRCA, Алматы, Казахстан, e-mail: ems@ems.kz;*

²*Карагандинский государственный технический университет,*

Караганда, e-mail: galinrah@mail.ru;

³*ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»,*

Москва, e-mail: ev_tkach@mail.ru

Проведен анализ исследований влияния модифицирования на основные физико-технические свойства отвердевших цементных материалов, в частности, на пористость цементного камня. Дано объяснение тому, что происходит значительное улучшение капиллярно-пористой структуры цементного камня с гидрофобизирующим комплексным модификатором в сравнении со структурой цементного камня без добавок. Предлагаемые гидрофобизирующие комплексные модификаторы позволяют получить цементный камень высокого качества: в нем отсутствуют седиментационные поры и поры от воздухововлечения, крупные поры дробятся под действием модификаторов, уменьшается развитие капиллярных трещин при температурном воздействии, развивается микропористость, близкая к контракционной. В работе представлены результаты, свидетельствующие о том, что предлагаемый модификатор позволяет изготавливать цементный камень высокого качества с улучшенными характеристиками прочности и плотности.

Ключевые слова: поровая структура, гидрофобизирующие комплексные модификаторы, цементный камень, макро- и микропористость

RESEARCH OF CEMENT STONE POROSITY MODIFIED BY COMPLEX ORGANIC MINERAL MODIFIERS

¹Solovev V.I., ³Tkach E.V., ²Serova R.F., ³Tkach S.A., ²Toimbaeva B.M., ²Seydinova G.A.

¹*Quality Austria, EOO, IRCA, Almaty, Kazakhstan, e-mail: ems@ems.kz;*

²*Karaganda state technical university, Karaganda, e-mail: galinrah@mail.ru;*

³*National Research University Moscow State University of Civil Engineering,*

Moscow, e-mail: ev_tkach@mail.ru

A research analysis has been carried out to study the impact of modification on physical and technical properties of hardened cement-based materials, particularly, on the porosity of the cement stone. An explanation is given to the fact that there is a significant improvement in capillary-porous structure of cement paste with water-repellent complex modifier when compared with the structure of cement paste without additives. The proposed water-repellent complex modifiers permit to obtain high quality cement stone: it lacks depositional pores and pores from air entrainment, large pores are crushed under the modifier influence, under the temperature influence the development of capillary cracks decreases, micro-porosity develops close to contraction. The paper presents the results showing that the proposed modifier permits to produce high quality cement stone with improved strength and density.

Keywords: pore structure, water-repellent complex modifiers, cement stone, macro- and micro-porosity

Известно, что соотношение открытой и закрытой пористости оказывает существенное влияние на свойства цементного камня, в том числе в условиях воздействия на бетон мороза и различных агрессивных сред. В бетоноведении сложилось обобщенное представление, что структура в цементных материалах должна соответствовать следующим требованиям:

– в отвердевшем бетоне должны преобладать микро- и макропоры с радиусом, не превышающим 10^{-4} см;

– необходимо по возможности ликвидировать поры седиментационного происхождения;

– имеющиеся в цементном камне (растворе) микропоры должны быть большей частью замкнутыми или тупиковыми [1].

В связи с этим проведены исследования характера пор в цементном камне с гидрофобизирующими комплексными модификаторами. 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. Результаты определения размеров пор и макропористости в цементном камне приведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает улучшение капиллярно-пористой структуры цементного камня с гидрофобизирующим комплексным модификатором типа ГКМ в сравнении со структурой цементного камня без добавок. Цементный камень с добавкой имеет более плотную и однородную мелкопористую структуру

с максимальным размером пор 400–500 мкм (в камне без добавки – 800 мкм).

Распределение крупных и мелких пор по размерам в образцах цементного

камня в зависимости от добавки и температуры изотермического прогрева при тепловлажностной обработке показано в табл. 2 и 3.

Таблица 1

Размеры пор и степень макропористости в цементном камне с модификатором типа ГКМ

Номер состава	Модификатор	Размеры макропор, мкм			Макропористость, %		
		максимум	минимум	преобладающие	максимум	минимум	преобладающая
1	Без модификатора	800	60	160	12,6	2,80	6,00
2	1,5% ГКМ-С	500	40,0	80,0	3,0	2,20	2,90
3	1,5% ГКМ-С + 10% ГТ-М	410	34,0	40	2,7	1,88	1,85

Таблица 2

Распределение крупных пор по размерам в образцах цементного камня в зависимости от добавки и температуры изотермического прогрева (В/Ц = 0,26)

№ п/п	Модификатор	°С	Пористость, %	Распределение пор, %, по размерам, мкм					
				10–100	100–200	200–300	300–400	400–500	500
1	Без модификатора	40	10,2	40,0	36,7	13,6	2,6	1,8	5,3
		60	10,4	41,8	32,8	15,4	3,3	3,0	3,7
		80	10,8	30,8	30,0	15,8	10,1	5,6	7,7
2	0,8% С-3	40	10,1	37,7	29,5	15,4	10,0	5,2	2,2
		60	10,2	38,6	27,4	15,2	10,1	5,3	3,4
		80	10,5	34,0	28,4	15,1	9,8	5,4	7,3
3	1,5% ГКМ-С	40	8,7	40,7	27,2	17,4	12,1	1,6	1,0
		60	8,8	43,7	25,4	17,0	11,9	1,6	1,0
		80	9,6	36,5	25,0	16,8	11,0	4,8	5,9
4	1,5% ГКМ-С + 10% ГТ-М	40	8,4	40,6	23,6	15,3	9,2	1,6	1,3
		60	8,5	41,0	23,3	15,1	9,5	1,4	1,2
		80	8,9	33,8	23,1	15,0	9,6	4,3	5,3

Таблица 3

Распределение мелких пор по размерам в образцах цементного камня в зависимости от добавки и температуры изотермического прогрева (В/Ц = 0,26)

№ п/п	Модификатор	°С	Суммарная пористость см ³ /г	> 1 мкм		0,1–0,01 мкм		0,01–0,0001 мкм	
				см ³ /г	%	см ³ /г	%	см ³ /г	%
1	Без модификатора	40	0,0873	0,0083	9,01	0,0519	59,38	0,0102	11,67
		60	0,1749	0,0099	10,64	0,0561	59,72	0,0103	10,96
		80	0,1021	0,0176	16,42	0,0584	57,76	0,0102	10,09
2	0,8% С-3	40	0,0849	0,0019	2,36	0,0554	64,86	0,0144	17,41
		60	0,1090	0,0023	3,04	0,0527	59,42	0,0152	17,43
		80	0,0970	0,0057	6,17	0,0511	52,05	0,0190	19,84
3	1,5% ГКМ-С	40	0,0745	0,0043	5,52	0,0386	52,36	0,0132	17,21
		60	0,0750	0,0041	5,31	0,0562	75,24	0,0064	8,24
		80	0,0940	0,0076	8,70	0,0561	67,70	0,0136	16,63
4	1,5% ГКМ-С + 10% ГТ-М	40	0,0692	0,0028	5,58	0,0373	52,09	0,0118	16,51
		60	0,0793	0,033	5,19	0,0548	74,93	0,0044	8,12
		80	0,0762	0,0076	8,59	0,0364	66,87	0,0276	16,1

Из сравнительного анализа пористости цементного камня видно, что цементный камень с модификаторами типа ГКМ

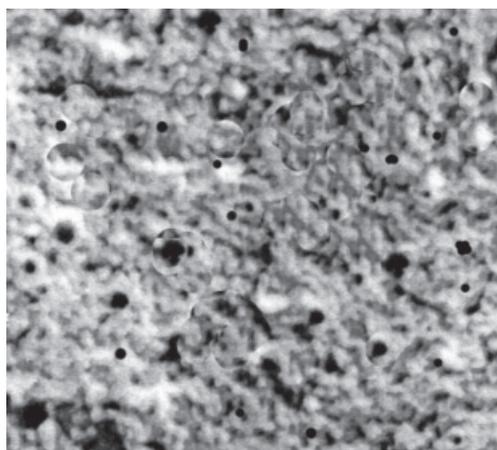
выгодно отличается от цементного камня с модификатором С-3. Объясняется это тем, что гидрофобизирующие комплексные

модификаторы не обладают свойством воздухововлечения, что имеет место у известного суперпластификатора С-3. Распределение пор по размерам в цементном камне с гидрофобизирующим модификатором сдвигается в сторону увеличения количества мелких пор, то есть пористая структура цементного камня с модификатором С-3 «не конкурентоспособна» со структурой цементного камня, изготовленного с гидрофобизирующими комплексными модификаторами. Особо следует отметить улучшение на 10–15% поровой структуры цементного камня с ГКМ-С плюс ГТ-М в сравнении с структурой цементного камня с ГКМ-С, то есть наблюдается существенный сдвиг в сторону понижения микро- и макропористости. Количество крупных пор (от 400 мкм) в цементном камне с ГКМ-С снижается в сравнении с цементным камнем без добавок почти на 25%.

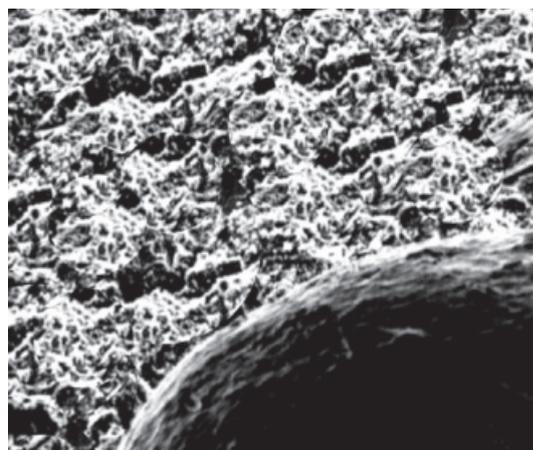
Такой результат достигается за счет особых свойств, которые проявляются

в цементном камне от совместного взаимоусиливающего действия гидрофобизирующих ингредиентов модификатора ГКМ-С и гидрофобного трегера ГТ-М. Прямая эмульсия соапстока в водном растворе СМФС, как известно, не обладает воздухововлечением [2]; не проявляет свойство воздухововлечения и ускоритель твердения – триэтаноламин. Модификатор ГКМ-С, судя по данным табл. 2 и 3, выполняет роль «измельчителя» пор из крупных в мелкие (макропоры превращаются в микропоры). В присутствии гидрофобного трегера этот процесс усиливается и поры большей частью, по всей видимости, располагаются в зоне контакта гидрофобного трегера и цементного камня.

О положительном действии разработанных модификаторов также свидетельствуют фотографии микроструктуры цементного камня, полученные с помощью электронного микроскопа (рисунок).



а



б



в

Микроструктура цементного камня (x1000):

а – на основе портландцемента; б – с гидрофобизирующим комплексным модификатором 1,5% ГКМ-С; в – с гидрофобизирующим комплексным модификатором 1,5% ГКМ-С плюс 10% ГТ-М

Видно, что поры в цементном камне с модификатором ГКМ-С и ГКМ-С плюс ГТ-М имеют хорошо выраженную геометрическую форму и равномерно распределены по всему объему. Улучшение капиллярно-пористой структуры цементного камня с модификатором ГКМ-С и ГКМ-С плюс ГТ-М связано с тем, что ПАВ не только улучшает вязко-пластические свойства цементного клея, но и снижает развитие усадочных напряжений, особенно в присутствии гидрофобного трегера.

Таким образом, результаты исследования пористости показывают, что предлагаемые гидрофобизирующие комплексные модификаторы позволяют получить цементный камень высокого качества: в нем отсутствуют седиментационные поры и поры от воздухововлечения, крупные поры дробятся под действием модификаторов, уменьшается развитие капиллярных трещин при температурном воздействии, развивается микропористость с размерами пор $\sim 0,1$ мкм, то есть близкая к контракционной. Для большего понимания действия разработанных модификаторов нами был выполнен рентгеноструктурный анализ цементного камня и исследования методом рентгеновского малоуглового рассеяния. Исследования влияния гидрофобизирующих добавок на фазовое состояние и микропористую структуру цементного камня выполнены в лаборатории физико-химии силикатов Алматинского НИИСтромпроекта. Фазовое состояние цементного камня в зависимости от вида гидрофобизирующей добавки изучали путем дифрактометрического анализа на установке ДРОН-3 по общеизвестным методикам. Степень гидратации цементного камня определяли по соотношению суммарной интенсивности рассеяния от гидратной фазы (гелеобразная + кристаллическая) к общей суммарной интенсивности рентгеновского рассеяния. Определены фазовый состав и интегральная интенсивность рассеяния аморфной и кристаллической частей гидратной фазы (ω , %), измерена полуширина основных дифракционных максимумов (Δ , град.), характеризующая размеры кристаллов. С помощью прибора КРМ-1 определена интенсивность малоуглового рассеяния ($\Sigma J_{\text{рму}}$, о.е.) и рассчитаны параметры микрогетерогенности – эффективный радиус ($R_{\text{эфф}}$, Å) и разброс по размерам неоднородностей (ΔR , Å).

Анализ полученных рентгенограмм цементного камня с гидрофобизирующими добавками и цементного камня без добавок показал, что качественного изменения

в новообразованиях нет. Основными продуктами гидратации цемента с гидрофобизирующими добавками являются:

– гелеобразные гидратные фазы с двумя отражениями рентгеновского рассеяния (max аморфных гало 7 и 14 Å) и одним отражением рентгеновского рассеяния (max аморфных гало 9 Å) с признаками структуры двух типов тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. Количество гидратного геля, которое характеризуется суммарной интенсивностью указанных максимумов, находится в пределах от 8 до 15 о.е.;

– кристаллические гидратные фазы: портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,39; 2,63; 1,92 Å) и низкоосновной гидросиликат кальция $\text{CSH}(1)$ (12,5; 3,04; 1,40 Å). Их количество оценено суммарной интенсивностью основных индивидуальных линий.

Цементный камень с гидрофобизирующими добавками также содержит некоторое количество цементных минералов: трехкальциевый силикат (2,77; 2,59; 1,76 Å) и двухкальциевый силикат (2,81; 2,69; 1,58 Å). Данные табл. 4 показывают, что гидрофобизирующие добавки способствуют:

– повышению количества кристаллической гидратной фазы $\text{CSH}(1)$, особенно у цементного камня с добавкой ГКМ-С и ГКМ-С плюс ГТ-М (ΣJ повышается от 1,53 до 1,57 о.е.);

– снижению количества гелеобразных гидратных аморфных составляющих (ΣJ 7 и 14 Å снижается от 21,4 до 14,0 о.е. при добавке ГКМ-С и до 13,8 о.е. при добавке ГКМ-С плюс ГТ-М);

– снижению количества кристаллического портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ΣJ снижается от 0,85 до 0,4 о.е. при ГКМ-С и до 0,39 о.е. при ГКМ-С плюс ГТ-М);

– снижению степени гидратации клинкерных минералов ($\Sigma J \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$ возрастает от 7,3 до 8,9 о.е. при добавке ГКМ-С).

Исследование микропористой структуры цементного камня без добавки и с гидрофобизирующими добавками на рентгеновском приборе КРМ-1 показывает (табл. 5), что цементный камень без добавки дает малоугловое рассеяние, указывающее на наличие микрогетерогенной структуры ($\Sigma J_{\text{рму}} = 0,69$ о.е.) с эффективным размером микрогетерогенности $R_{\text{эфф}} = 189$ Å и разбросом по размерам $\Delta R = 175$ Å. Природа такого рассеяния, вероятно, обусловлена микропорами (флуктуация плотности $\Delta\rho < 1$), образующимися в гидросиликатах кальция. Гидрофобизирующие добавки приводят к увеличению интенсивности малоуглового рассеяния от цементного камня (от 0,69 до 1,01 о.е.), что характеризует увеличение количества микропор в условной единице объема.

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа цементного камня

Добавка	Интенсивность рентгеновского рассеяния (о.е.)				
	гидратные фазы				клинкерные минералы $\Sigma J C_2S + C_3S$
	аморфные		кристаллические		
	ΣJ 7 и 14 Å	ΣJ 9 Å	$\Sigma J Ca(OH)_2$	$\Sigma J CSH(1)$	
Без добавки	21,4	0,42	0,85	1,53	7,3
ГКМ-С	14,0	0,44	0,40	1,57	8,9
ГКМ-С плюс ГТ-М	13,8	0,42	0,39	1,57	8,8

Таблица 5

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния цементного камня

Добавка	Параметры микроструктуры		
	$\Sigma J_{\text{рму}}$, о.е.	$R_{\text{эфф}}$, Å	ΔR , Å
Без добавки	0,69	189	175
ГКМ-С	0,94	200	154
ГКМ-С плюс ГТ-М	1,01	219	160

Принимая во внимание долговременное действие гидрофобизирующих ингредиентов на процессы модифицирования продуктов гидратации клинкерного фонда, приводящих к самозалечиванию дефектов структуры цементного камня, можно прийти к выводу, что эти параметры микроструктуры являются определяющими в повышении морозо- и коррозионной устойчивости цементных материалов.

Положительное влияние гидрофобизирующих модификаторов на параметры микропористой структуры объясняется благоприятным изменением процессов твердения вяжущего. Наблюдается относительное снижение количества аморфных составляющих гидратной фазы и портландита $Ca(OH)_2$, упорядочение аморфной

гелеобразной гидратной фазы, увеличение количества $CSH(1)$, улучшение микропористой структуры гидратных новообразований. Гидрофобизирующие модификаторы способствуют сохранению запаса клинкерных минералов в цементном камне.

Далее нами исследовалась степень гидратации и микропористость цементного камня.

Образующиеся в результате взаимодействия цемента с водой кристаллические и гелеобразные продукты участвуют наряду с негидратированными зёрнами в создании трехмерного каркаса цементного камня. Расчетные данные из дифракционных картин степени гидратации и микропористости цементного камня без добавки и с гидрофобизирующими комплексными модификаторами приведены в табл. 6.

Таблица 6

Степень гидратации цемента и микропористость цементного камня

Добавка	Степень гидратации, %	Микропористость, о.е.
Без добавки	47	0,68
ГКМ-С	32	1,38
ГКМ-С плюс ГТ-М	33	1,40

Из данных табл. 6 видно, что при взаимодействии цементных минералов с водой образуются гидросиликатные фазы

с микропористостью 0,69 о.е., количество которых составляет ~40% от общей массы цементного камня. Степень гидратации

цементного камня с гидрофобизирующими добавками уменьшается на 15–25%. Наличие в составе гидрофобизирующей добавки неорганических солей повышает степень гидратации цементного камня. Такой характер гидратации можно объяснить изменением диффузионных процессов влагомассопереноса под действием гидрофобизирующего ингридиента и гидрофобного трегера. В свою очередь, подвижность цементной системы с гидрофобизирующими добавками является источником повышения (в 1,8–2,0 раза) микропористости за счет уменьшения количества более крупных пор, то есть происходит упорядочение системы на микроуровне. Известно, что такие изменения способствуют увеличению прочности, водонепроницаемости, долговечности и улучшению других свойств цементных материалов.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – С. 5–11.
2. Комар А.А., Бабаев Ш.Т. Комплексные добавки для высокопрочного бетона // Бетон и железобетон. – 2001. – № 9. – С. 13–15.
3. Юдович Б.Э., Дмитриев А.М. и др., Цементы низкой водопотребности – вяжущие нового поколения // Цемент и его применение. – 1999. – № 4. – С. 15–18.

4. Баженов Ю.М., Фаликман В.Р. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: материалы 1-й Всеросс. конф. по проблемам бетона и железобетона – М., 2001. – Кн. 1. – С. 90–112.

5. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно–пластифицирующие добавки для цемента, растворов и бетонов. – М., 1979. – С. 120–140.

References

1. Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I. Modifitsirovannye vysokokachestvennye betony. M.: Izdatelstvo Assotsiatsii stroitelnykh vuzov, 2006. pp. 5–11.

2. Komar A.A., Babaev Sh.T. Kompleksnye dobavki dlya vysokoprochnogo betona // Beton i zhelezobeton. 2001. no. 9 pp. 13–15.

3. Yudovich B.E., Dmitriev A.M. i dr. Cementy nizkoy vodopotrebnosti – vyazhuschie novogo pokoleniya // Cement i ego primeneniye. 1999. no. 4. pp. 15–18.

4. Bazhenov Yu.M., Falikman V.R. Novyi vek: novyye effektivnyye betony i tekhnologii // Beton na rubezhe tretyego tysyacheletiya: materialy 1-y Vseross. konf. po problemam betona i zhelezobetona. Moskva, 2001. Kn. 1. pp. 90–112.

5. Khigerovich M.I., Bayyer V.Ye. Hidrofobno–plastifitsiruyushchiye dobavki dlya tsementa, rastvorov i betonov. M., 1979. pp. 120–140.

Рецензенты:

Жакулин А.С., д.т.н., профессор, Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда;

Байджанов Д.О., д.т.н., профессор, Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда.

Работа поступила в редакцию 28.05.2014.