

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНОЙ МАТРИЦЫ БЕТОНА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Строкова В.В.¹, Жерновский И.В.¹, Максаков А.В.¹, Огурцова Ю.Н.¹, Соловьева Л.Н.¹

¹ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: ogurtsova.y@yandex.ru

Проведено исследование процессов, проходящих в цементно-песчаной матрице, в том числе ее модификации раствором полисиликатов натрия, и особенностей формирования контактных зон легкого бетона на основе гранулированного наноструктурирующего заполнителя (ГНЗ). Последовательность процессов в массивной матрице материала, активируемого ГНЗ, установленная на основе данных колебательной спектроскопии и электронной микроскопии, условно разделена на три этапа: гидратация, щелочное растворение кремнезема, полимеризация и поликонденсация новообразованных полисиликатов. Первым этапом является частичная гидратация минералов портландцемента, образующих жесткий каркас между мелким заполнителем и неактивированным ГНЗ. В условиях тепловлажностной обработки, на втором этапе, наряду с гидратацией, происходит активация содержимого ядра ГНЗ, заключающаяся в выщелачивании аморфного кремнезема и формировании растворов полисиликатов, с последующей их миграцией через оболочку ГНЗ в толщу бетона. Эпикристаллизационное модифицирование цементного камня ГНЗ приводит: к инкапсуляции минеральных частиц цементного камня и мелкого заполнителя гидрофобизирующим слоем функциональных эпигенетических 2D-наносистем натросилита, обеспечивающей возникновение новых, в частности, гидрофобных свойств материала; монолитизации структуры мелкозернистого бетона при перколяции растворенного вещества, что ведет к снижению микропористости цементно-песчаной матрицы, и как следствие, к увеличению прочности и водостойкости мелкозернистого бетона в целом.

Ключевые слова: контактная зона, легкий бетон, гранулированный наноструктурирующий заполнитель, активация, модифицирование

CONSEQUENCE OF FORMING PROCESSES CEMENT-SAND MATRIX OF CON- CRETE WITH USING OF GRANULAR NANOSTRUCTURED AGGREGATE

Strokova V.V.¹, Zhernovsky I.V.¹, Maksakov A.V.¹, Ogurtsova YU.N.¹, Solovyova L.N.¹

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostyukova, 46), e-mail: ogurtsova.y @ yandex.ru

The study of processes in the cement-sand matrix, including its modifications by polysilicates solution of sodium, and the features of formation of contact zones lightweight concrete on the base of nanostructured granular aggregate was called out GNA. The consequence of processes in solid matrix material, activated GNA established on the database of vibrational spectroscopy and electron microscopy is conventionally divided into three stages: hydration, alkaline-silica dissolution, polymerization and polycondensation new formation of polysilicates. The first step is the partial hydration of Portland cement minerals, forming a rigid frame between small core and non-activated GNA. At steam-curing conditions on the second stage, along with hydration, the activation of the core content of GNA, which occurs is in leaching and the formation of amorphous silica polysilicates solutions and their subsequent migration through the coating thickness of the GNA in concrete. Epicrystal modifying of GNA-cement stone leads to encapsulating of mineral particles of cement and fine aggregate with water-repellent layer of epigenetic functional 2D-nano natrosilite ensuring the emergence of new, particularly hydrophobic material properties; compaction of fine concrete structure at the percolation of the soluted substance, which leads to reducing of microporosity of cement-sand matrix, and as a consequence, increasing the strength and water resistance of fine-grained concrete in general.

Keywords: contact zone, lightweight concrete, granular nanostructured aggregate, activation, modification

Введение.

Свойства композиционных материалов в первую очередь определяются свойствами основных структурных элементов. Физико-механические и эксплуатационные свойства бетона, определяющие его применимость в тех или иных условиях: прочность, водопоглощение,

теплопроводность, определяются свойствами цементного камня, заполнителей и контактного слоя между ними. Свойства всех перечисленных структурных элементов бетона могут быть изменены с целью улучшения характеристик бетонной смеси, бетона, готовых изделий. Свойства цементного камня могут быть улучшены путем введения химических добавок, регулирующих пористость, скорость и глубину гидратации, либо путем домола цемента. Свойства заполнителей могут быть улучшены путем обогащения, очистки от примесей, подбора высокоплотного состава. В данной работе описан способ модификации третьего структурного элемента бетонной матрицы – контактной зоны «цементный камень – крупный заполнитель».

Цель исследования.

Изучение процессов, проходящих в цементно-песчаной матрице, в том числе ее модификации раствором полисиликатов натрия, и особенностей формирования контактных зон легкого бетона на основе гранулированного наноструктурирующего заполнителя (ГНЗ).

Материалы и методы исследования.

Для получения бетонов использовались: вяжущее – портландцемент производства ЗАО «Осколцемент» марки ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108–2003 «Цементы общестроительные. Технические условия»; мелкий заполнитель – песок Зиборовского месторождения Белгородской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8736–93 «Песок для строительных работ. Технические условия»; крупный заполнитель – ГНЗ на основе опоки Алексеевского месторождения (респ. Мордовия), ГНЗ на основе вспученного перлита производства ООО «Бенто-пром (г. Ст. Оскол). Исследование происходящих процессов проводилось с использованием методов колебательной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70, научно-исследовательская лаборатория «Синтеза и исследований наносистем, ИК-спектроскопии и дисперсионного анализа» секции «Наносистемы в строительном материаловедении» кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций БГТУ им. В.Г. Шухова) и электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003), Центр коллективного пользования Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова; двухлучевой электронный микроскоп “Quanta 3D FEG”, ООО «Системы для микроскопии и анализа»).

Результаты исследования и их обсуждение.

Особенности контактной зоны «цементный камень – заполнитель» определяются возможностью взаимодействия продуктов гидратации цемента с веществом заполнителя. В случае использования химически малоактивных заполнителей контактный слой включает два независимых компонента – поверхность заполнителя, прилегающую к цементному камню, и поверхность цементного камня около поверхности заполнителя. В случае использования по-

ристых заполнителей сцеплению способствует проникновение новообразований цемента в поры заполнителя.

Использование активных заполнителей за счет собственного внутреннего или внешнего химического взаимодействия с продуктами гидратации цемента позволяет создавать единый контактный слой «цементный камень – заполнитель», что положительно сказывается на свойствах бетона. Это обусловлено снижением пористости контактной зоны, или уменьшением дефектности структуры.

В данной работе исследован процесс формирования контактной зоны «цементный камень – заполнитель» легкого бетона с использованием ГНЗ. Ранее была доказана принципиальная возможность получения ГНЗ пролонгированного действия, состоящего из ядра на основе кремнеземного сырья и щелочных добавок, и защитной оболочки, без высокотемпературной обработки как самого заполнителя, так и бетона на его основе [1, 3, 5–7]. В процессе тепловлажностной обработки бетона происходит активация ГНЗ. Последовательность перколяционных процессов в массивной матрице материала, активируемого ГНЗ, установленная на основе данных колебательной спектроскопии и электронной микроскопии, условно разделена на три этапа:

1) Формирование цементно-песчаной матрицы. Данный процесс весьма подробно описан различными учеными. При твердении бетона с ГНЗ в период до тепловлажностной обработки, гранулы выступают в качестве обычного заполнителя, изменяя процесс гидратации лишь в зоне контакта цемента с ГНЗ. Основная же масса цементного камня твердеет по типичной схеме. В начальный период происходит частичная гидратация минералов портландцемента, образующих жесткий каркас между мелким заполнителем и неактивированным ГНЗ. В первые моменты после затворения вяжущего водой, взаимодействуют и растворяются частицы исходных минералов цемента по всей их поверхности. По мере гидратации межзерновое пространство в цементном камне становится микропористым. Пористая структура цементного камня в разные сроки твердения может изменяться и из-за перекристаллизации метастабильных кристаллогидратов в стабильные, а также в результате старения геля, что вызывает деструктивные процессы, снижающие прочность камня [8]. После твердения, цементный камень представляет собой весьма плотную массу, содержащую поры разного, но небольшого размера, заполненные воздухом или водой, гелеобразную массу, кристаллы разного размера и разной формы, а также ядра негидратированных зерен клинкера.

2) Тепловлажностная активация. Во время тепловлажностной обработки (ТВО) происходит интенсификация процессов гидратации непрореагировавших частиц цемента, а также происходит активация содержимого ядра ГНЗ, заключающаяся в выщелачивании аморф-

ного кремнезема и формировании растворов полисиликатов, с последующей их миграцией через оболочку ГНЗ в толщу бетона.

На поверхности частиц аморфного кремнезема расстояния между атомами кислорода достаточно велики для того, чтобы разместить гидроксид-ионы. Данная поверхность несет ионный заряд и постоянно обменивается кремнеземом с раствором. Сначала происходит адсорбция ионов OH^- , затем атом кремния с поверхности переходит в раствор в виде силикат-иона.

Процесс происходит до момента растворения аморфного кремнезема, количество которого зависит от состава исходного кремнеземного сырья.

3) Модифицирование цементного камня. В процессе миграции полисиликатов натрия, при участии жидкой фазы, в цементно-песчаную матрицу, являющуюся перколяционным кластером, происходит эпикристаллизационное модифицирование цементного камня [2]. Эпикристаллизационным (эпи... – от греч. *επί* – после) модифицированием в строительных материалах на основе неорганических вяжущих называется инфильтрационное метасоматическое преобразование активированными функциональными (протогенетическими) минеральными системами кристаллической матрицы материала с целью образования новых парагенезисов или преобразования поверхностей минеральных индивидов. Данное модифицирование протекает по механизму инфильтрационного кремнещелочного метасоматоза – процесса формирования метасоматических горных пород при вполне подвижном поведении и повышенной активности щелочей. Это приводит к инкапсуляции минеральных частиц цементного камня и мелкого заполнителя гидрофобизирующим слоем функциональных эпигенетических 2D-наносистем $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (рис. 1).

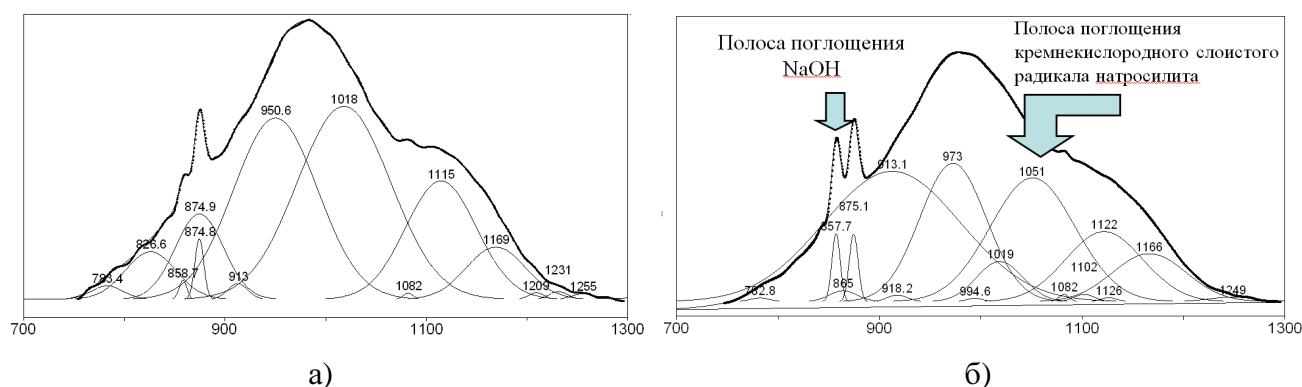


Рис. 1. Ик-спектральная диагностика 2D-нанообразований: а) ЦК, б) ЦК с ГНЗ

Под эпигенетическими понимают вторичные системы, возникшие после формирования какого-либо минерала, осадка, горной породы. 2D-наносистемы – новообразования слоистой структуры, формирующиеся в результате полимеризации силикатов натрия [2, 4].

Новообразования формируются на поверхности минеральных частиц цементного камня и мелкого заполнителя. Это обеспечивает возникновение новых, в частности гидрофобных свойств материала, монолитизацию структуры бетона при перколяции растворенного веще-

ства, следовательно, ведет к снижению микропористости цементно-песчаной матрицы, и как следствие, к увеличению прочности и водостойкости мелкозернистого бетона в целом.

Заключение

Предложен механизм формирования контактной зоны ГНЗ с цементно-песчаной матрицей бетона, заключающийся в комплексе процессов: гидратация, щелочное растворение кремнезема, полимеризация и поликонденсация новообразованных полисиликатов.

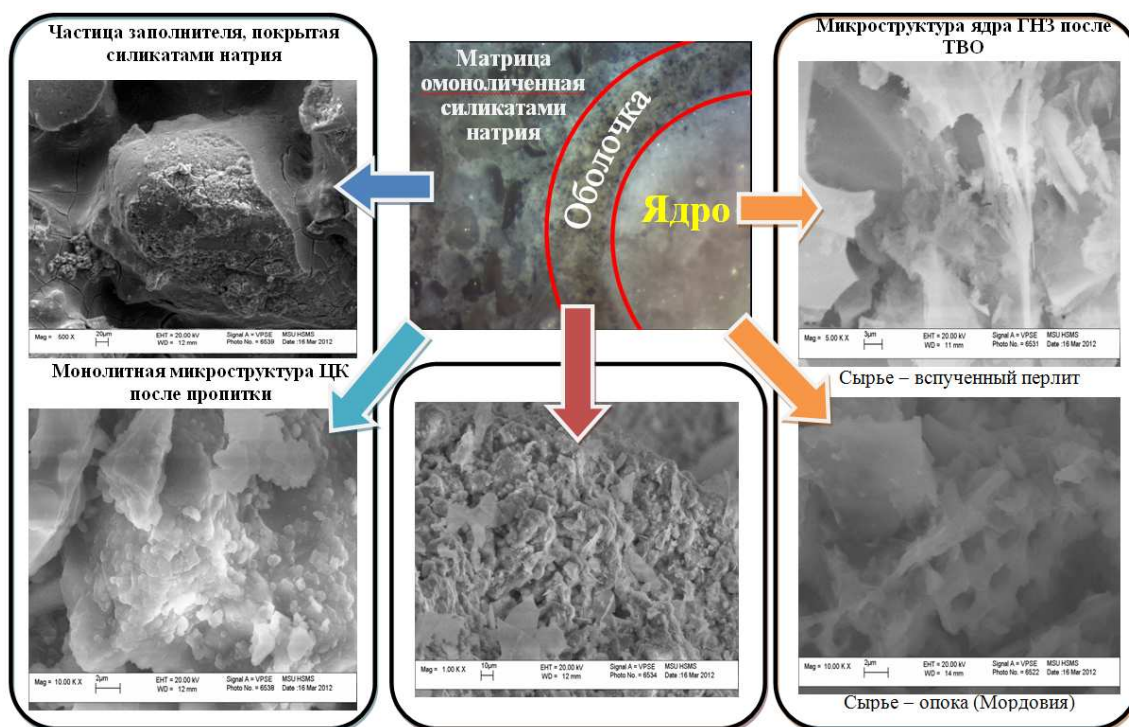


Рис. 2. Структура зон, подвергаемых воздействию компонентами ГНЗ, после ТВО

В процессе обработки материала и перколяции синтезируемых соединений с последующим отверждением в порах, микротрещинах и капиллярах бетона, происходят сложные физико-химические процессы, в результате чего возрастают прочность, водостойкость, морозостойкость материала. Увеличение физико-механических свойств бетона в данном случае обусловлено множеством факторов, из которых наиболее существенными являются: снижение пористости материала за счет наполнения микропор и капилляров матрицы новообразованиями на основе силикатов натрия; исправление («залечивание») дефектов в структуре цементно-песчаной матрицы и, вследствие этого, снижение концентрации напряжений; увеличение адгезии между частицами мелкого заполнителя и цементного камня; наличие пленки натросилита на поверхности порового пространства бетона, снижающей возможность образования микротрещин.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: соглашение 14.132.21.1702; программа стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы

1. Гранулированный заполнитель на основе природных осадочных высококремнеземистых пород для бетонной смеси, состав бетонной смеси для получения бетонных строительных изделий, способ получения бетонных строительных изделий и бетонное строительное изделие / В.В. Строкова, Л.Н. Соловьева, Е.И. Ходыкин, А.П. Гринев, Д.М. Сопин, Мосьпан А.В. // Патент РФ № 2361834. 2007. Бюл. № 20.
2. Жерновский И.В., Строкова В.В. Некоторые вопросы понятийного аппарата наносистемного строительного материаловедения // Строительные материалы. – 2012. – № 3. – С. 8–10.
3. Механизм структурообразования строительных композитов с гранулированным наноструктурирующим заполнителем пролонгированного действия / В.В. Строкова, Л.Н. Соловьева, А.В. Максаков, Ю.Н. Огурцова // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С. 64–65.
4. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование: учеб. пособие для вузов / Е.В. Булыгина, В.В. Макаруч, Ю.В. Панфилов, Д.Р. Оя, В.А. Шахнов – М.: Сайнс-пресс, 2006. – 80 с.
5. Прогнозирование свойств конструкционно-теплоизоляционного бетона на основе гранулированного наноструктурирующего заполнителя / С.Ю. Лозовая, В.В. Строкова, Л.Н. Соловьева, А.П. Гринев, Ю.Н. Огурцова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 1. – С. 15–19.
6. Силикатные изделия на гранулированных заполнителях для сейсмостойкого строительства / В.С. Лесовик, А.В. Мосьпан, Ю.А. Беленцов, Н.В. Ряпухин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 4. – С. 62–65.
7. Стеновые автоклавные силикатные материалы пониженной теплопроводности с гранулированными заполнителями / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, А.В. Мосьпан, А.В. Максаков // Строительные материалы. – 2010. – № 6. – С. 70–71.
8. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. – М.: Наука, 1986. – 424 с.

Рецензенты:

Лукутцова Наталья Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций, ФГБОУ ВПО «Брянская государственная инженерно-технологическая академия», г.Брянск.

Череватова Алла Васильевна, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г.Белгород.