

УДК 691.322

UDC 691.322

05.00.00 Технические науки

Technical sciences

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON STRUCTURE AND DURABILITY OF THE MODIFIED FINE-GRAINED CONCRETE AT COMPRESSION

Андреева Айталиа Валентиновна
м.н.с.

Andreeva Aitalina Valentinovna
junior researcher

Буренина Ольга Николаевна
к.т.н.

Burenina Olga Nikolaevna
Cand.Tech.Sci., Leading Scientist

Давыдова Наталья Николаевна
н.с

Davydova Natalya Nikolaevna
scientist Researcher

Даваасенгэ Сардана Сурэновна
м.н.с.

Davaasenge Sardana Surenovna
junior researcher

Саввинова Мария Евгеньевна
н.с
ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

Savvinova Maria Evgenyevna
scientist Researcher
Federal State-funded Research Institution Institute of Oil and Gas Issues, the Siberian branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia

В статье представлены экспериментальные данные по исследованию влияния технологических параметров на структуру и прочность при сжатии модифицированных мелкозернистых бетонов. Показано, что при оптимальном содержании минеральной добавки в составе смешанного вяжущего формируется оптимальная капиллярно-пористая структура цементного камня и повышенный объем гидратных новообразований. При повышенном объеме содержания активной минеральной добавки происходит формирование неоптимальной капиллярно-пористой структуры камня, приводящей к снижению эффективности модифицирования

Experimental data on research of influence of technological parameters on structure and durability at compression of the modified fine-grained concrete are presented in the article. It is shown, that at the optimum maintenance of a mineral additive as a part of the mixed knitting the optimum capillary and porous structure of a cement stone and the increased volume of hydrate new growths is formed. At the raised volume maintenance of an active mineral additive there is a formation of the non-optimal capillary and porous structure of a stone leading to decrease in efficiency of modifying

Ключевые слова: МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ, ГИДРАТАЦИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ, НАНОДИСПЕРСНЫЙ ПОРОШОК АНОРТИТА, ШПИНЕЛЬ МАГНИЯ, КЛИНОПТИЛОЛИТ, МЕХАНОАКТИВАЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Keywords: FINE-GRAINED CONCRETE, STRUCTURIZATION, DURABILITY AT COMPRESSION, HYDRATION, MINERAL ADDITIVES, NANODISPERSE POWDER ANORTITA, MAGNESIUM SPINEL, KLINOPTILOLIT, MECHANOACTIVATION, ACTIVATED MINERAL FILLERS

В настоящее время все более широкое распространение в строительстве мелкозернистые бетоны, главным достоинством которых, является использование дешевых местных песков, что позволяет снизить стоимость бетона на 15-25% по сравнению с крупнозернистыми бетонами

на щебне. Решающее влияние на свойства мелкозернистого бетона оказывает количество и свойства вяжущих в нем и заполнителей.

Поэтому в развитии технологии мелкозернистого бетона актуальным является снижение расхода цемента и получение однородной структуры материала за счет модификации исходного сырья и наполнителей

Тонкозернистость материала – это не только отказ от сравнительно крупного заполнителя. Это, в первую очередь, тонкозернистость структуры бетона. Чем меньше зёрна новообразований и размеры пор между ними, тем выше прочность бетона даже при одном и том же водоцементном отношении. Повышение тонкости помола цемента и специальные мероприятия, обеспечивающие диспергацию частиц и пор, способствуют получению высококачественной тонкозернистой структуры [1, 2].

Проблемы рационального использования материальных ресурсов, экономии, снижения издержек имеют особую актуальность. В настоящее время портландцемент является одним из наиболее широко используемых строительных материалов. Изготовитель гарантирует соответствие цемента требованиям стандарта при соблюдении правил его транспортирования и хранения при поставке в таре в течение 45 суток после отгрузки для быстротвердеющих и 60 суток для остальных цементов. Однако при более длительном хранении происходит частичная гидратация и потеря активности цемента [3, 4] .

В качестве вяжущего использовался портландцемент ПЦ 400 Д0 производства ОАО ПО «Якутцемент», соответствующий ГОСТ 10178-85, свойства которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства портландцемента ПЦ 400

№ п/п	Наименование показателя	Величина
1	Водоцементное отношение	0,4
2	Тонкость помола, проход сквозь сито %	83 (13)
3	Нормальная густота цементного теста, %	26,0
4	Сроки схватывания: - начало: час-мин - конец: час-мин	3-50 5-20
5	Определение прочности цемента в возрасте 28 суток, МПа: - при изгибе - при сжатии	7,3 46,5

В качестве заполнителя использовался речной песок из поймы реки Лена, по гранулометрическому составу в соответствии с ГОСТ 8736-93 относящийся ко II классу, к категории - очень мелкий. Модуль крупности песка $M_{кр} = 1,29$. Содержание зерен крупностью: свыше 5 мм – нет; менее 0,16 мм составляет 8,7%; содержание пылевидных и глинистых частиц – 0,84 %. Зерновой состав песка представлен в табл. 2.

Таблица 2

Зерновой состав речного песка

Наименование остатка	Остатки, % по массе, на ситах						Проход через сито с сеткой №0,63, масс. %
	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частный, a_i	-	0,3	2,8	7,4	12,1	69,7	8,7
Полный, A_i	-	0,3	3,1	10,5	22,6	92,6	-

В качестве минеральных добавок были использованы:

- цеолит Кемпендяйского месторождения Республики Саха (Якутия) из наиболее освоенного пласта Хонгурин III, в котором содержание клиноптилолита составляет 75-90%;

- глина Ой-Бесского месторождения Республики Саха (Якутия), относящаяся к каолинит-гидроалюидным группам глин, обладающая средней пластичностью, малой чувствительностью к сушке, малой воздушной и общей усадками;

- нанодисперсные порошки анортита (CaOAl_2O_3) и шпинели магния (MgAl_2O_4), синтезированные в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН г. Новосибирск.

Механоактивацию ингредиентов бетонных смесей проводили на планетарной мельнице АГО-2 в течение 2 мин.

Физико-механические свойства образцов мелкозернистого бетона проведены по стандартным методикам - предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 10180-90 на прессе ИП-1А-1000 при скорости нагрузки 3,5 кН/сек. Для исследования были изготовлены образцы бетонов размером 70x70x70мм на вибростоле для получения изделий из бетона ТНУС-2 (Германия) со следующим составом (табл. 3).

Таблица 3

Рецептуры модифицирующих добавок

Условное сокращение	Модифицирующая добавка
Ц5	5% цемент (акт) + 5% цеолит (акт)
Гл15	5% цемент (акт) + 15% глина (акт)
ПЦ5	5% цемент (акт) + 5% песок (акт)
ПЦ10	10% цемент (акт) + 10% песок (акт)
А 0,01	Анортит 0,01% (акт)

Исследования структуры проводили методами электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM и термического анализа на приборе синхронного термического анализа фирмы NETZSCH – STA 449C Jupiter.

При этом модифицирующие добавки были подготовлены методом механоактивации в планетарной мельнице АГО-2. Противоморозная добавка ПФМ-НЛК разводилась в предварительно нагретой воде до 70°C. Готовые образцы в пресс-формах твердели в климатической камере в течение 28 суток при температуре минус 25°C. изменение массы снимались по истечении 3, 5, 7, 14 и 28 суток.

Для исследования по влиянию сроков твердения на прочность при сжатии модифицированного мелкозернистого бетона были отобраны образцы проектного возраста и после 1, 3, 4 лет хранения (рис.1).

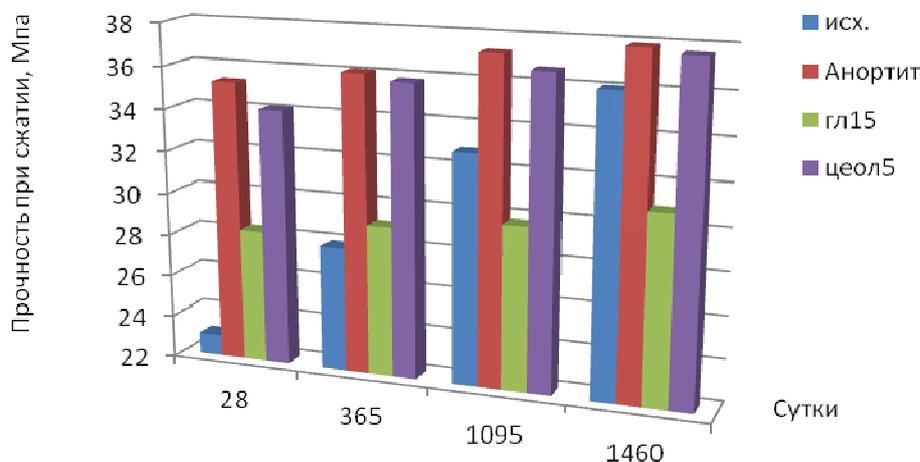
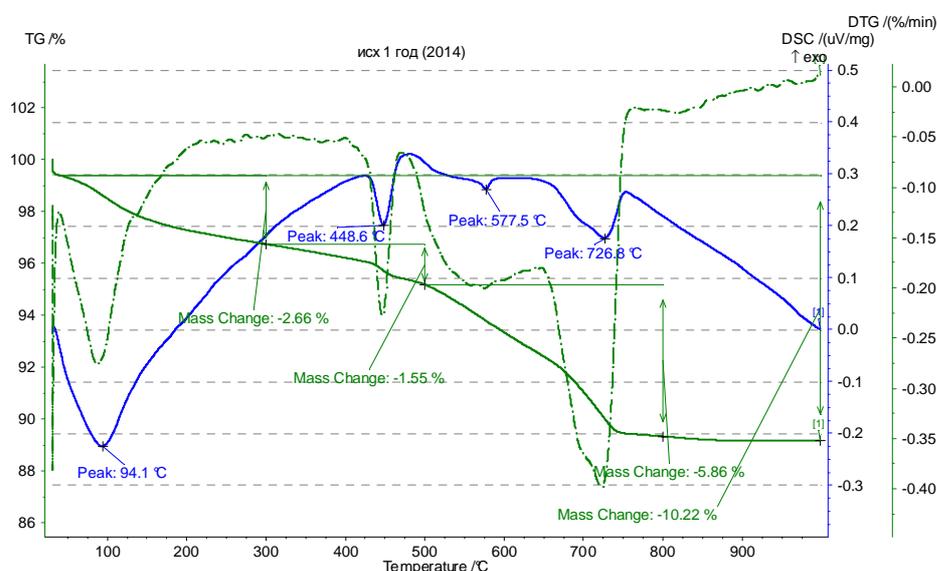


Рис. 1 Длительная прочность модифицированных бетонов

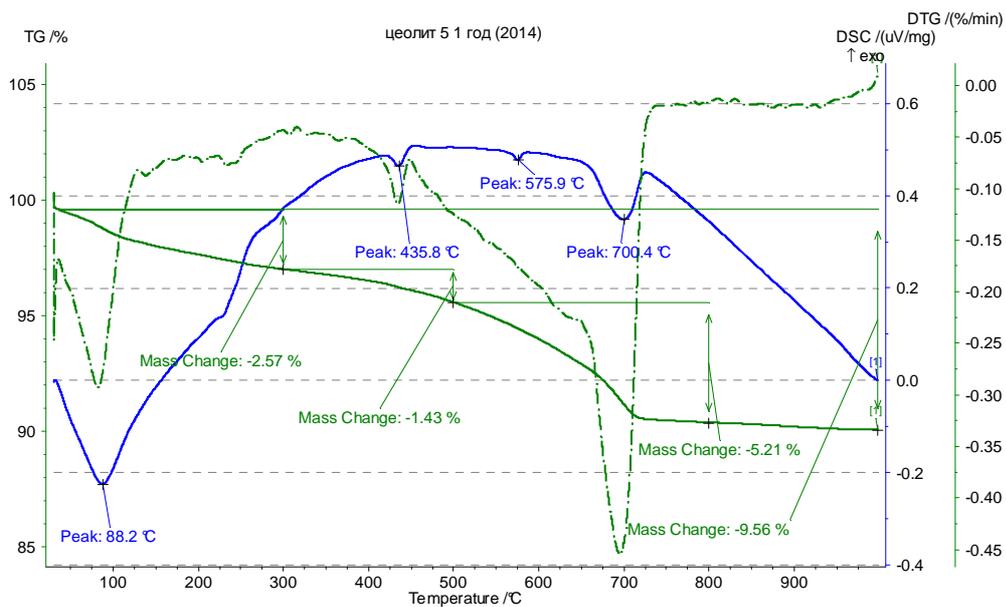
Установлено повышение прочности при сжатии образцов всех составов, причем наибольший прирост прочности наблюдается у исходных образцов и составляет 56% после 4 лет хранения.

На рис. 2 представлены термограммы образцов модифицированного мелкозернистого бетона после годичного хранения в естественных условиях.

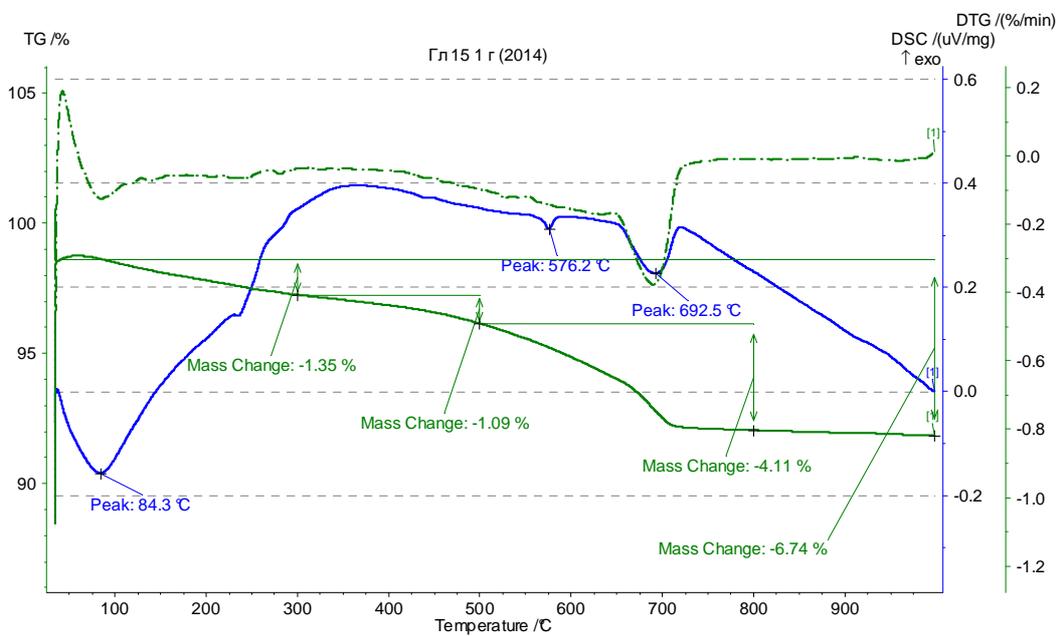
а)



б)



в)



г)

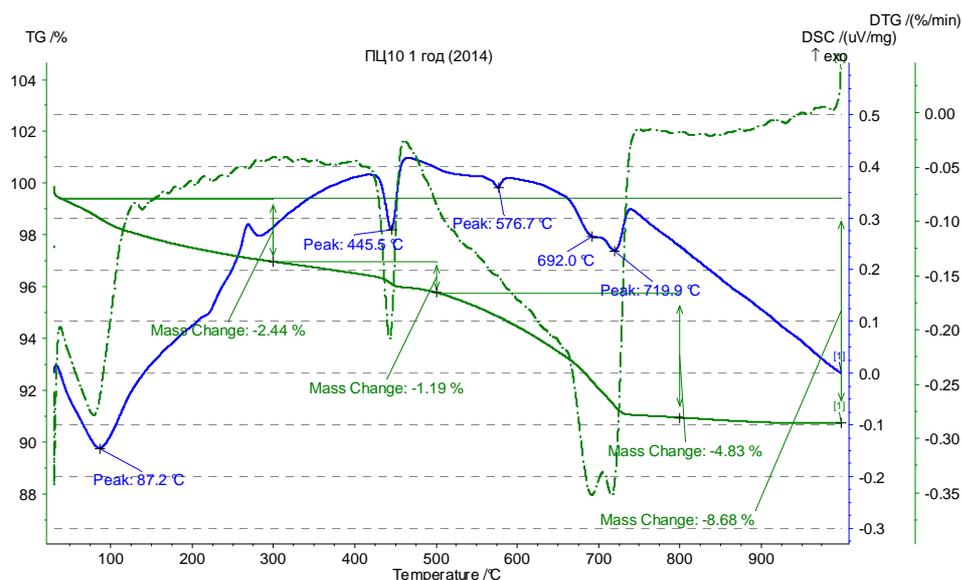


Рис. 2 - Термограммы образцов мелкозернистых бетонов, содержащих совместно активированные минеральные добавки после годичного хранения в естественных условиях: а) -исходный; б) 5 мас.% акт.цемента + 5 мас.% акт.цеолита; в) 5 мас.% акт.цем.+ 15 мас.% акт.глины; г) 10 мас.% акт.цемента + 10 мас.% акт.песка.

На термических кривых (ТГ-ДТГ) бетонных образцов после годичного хранения в естественных условиях в основном сохраняются все термических эффекты, как и у образцов в проектном возрасте. Существенные изменения произошли на кривых у образцов состава с механоактивированной глиной – тут отсутствует эндотермический пик в области 400-500°C, и появился двойной эндотермический пик в области 600-800°C у образцов ПЦ10.

Интервал температур 30-300°C характеризует процесс дегидратации гидросульфоалюминатов кальция (удаление адсорбированной влаги), второй эффект дегидратации в интервале 300-500 °C свидетельствует о наличии портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В интервале температур 500-800°C наблюдается разложение гидросиликатов кальция, кальцита, а также,

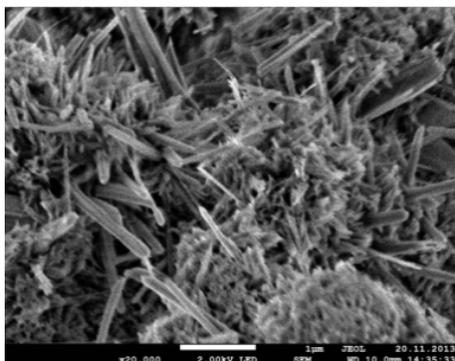
вероятно, фазы С-А-S-H, дегидратация которой сопровождается выраженным эндотермическим эффектом декарбонизации.

Исчезновение ДТГ эффекта у образцов Гл15 после годичного хранения в области 440-500°C (наличие остаточного портландита) связано с образованием большого количества гидратных фаз в результате гидротермального синтеза, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями структуры (рис.3).

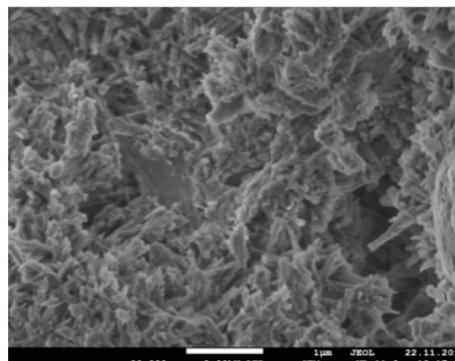
Структура представлена в основном низкоосновными гидросиликатами кальция (размеры частиц около 0,1 мкм). В исходном образце наблюдаются непрореагировавшие зерна вяжущего, способные вступить в реакцию с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, таким образом, рост прочности должен продолжиться.

Из рис. 3 видно, что на поверхности скола образца контрольного состава зафиксировано наличие рыхлой и дефектной структуры с четко выраженной границей раздела фаз в зоне контакта цементного камня и заполнителя, тогда как мелкозернистый бетон в присутствии совместно механоактивированных минеральных добавок отличается более монолитным срастанием цементной матрицы с частицами песка, как в раннем (проектном) возрасте, так и после годичного хранения в естественных условиях.

3-а-1



3-а-2



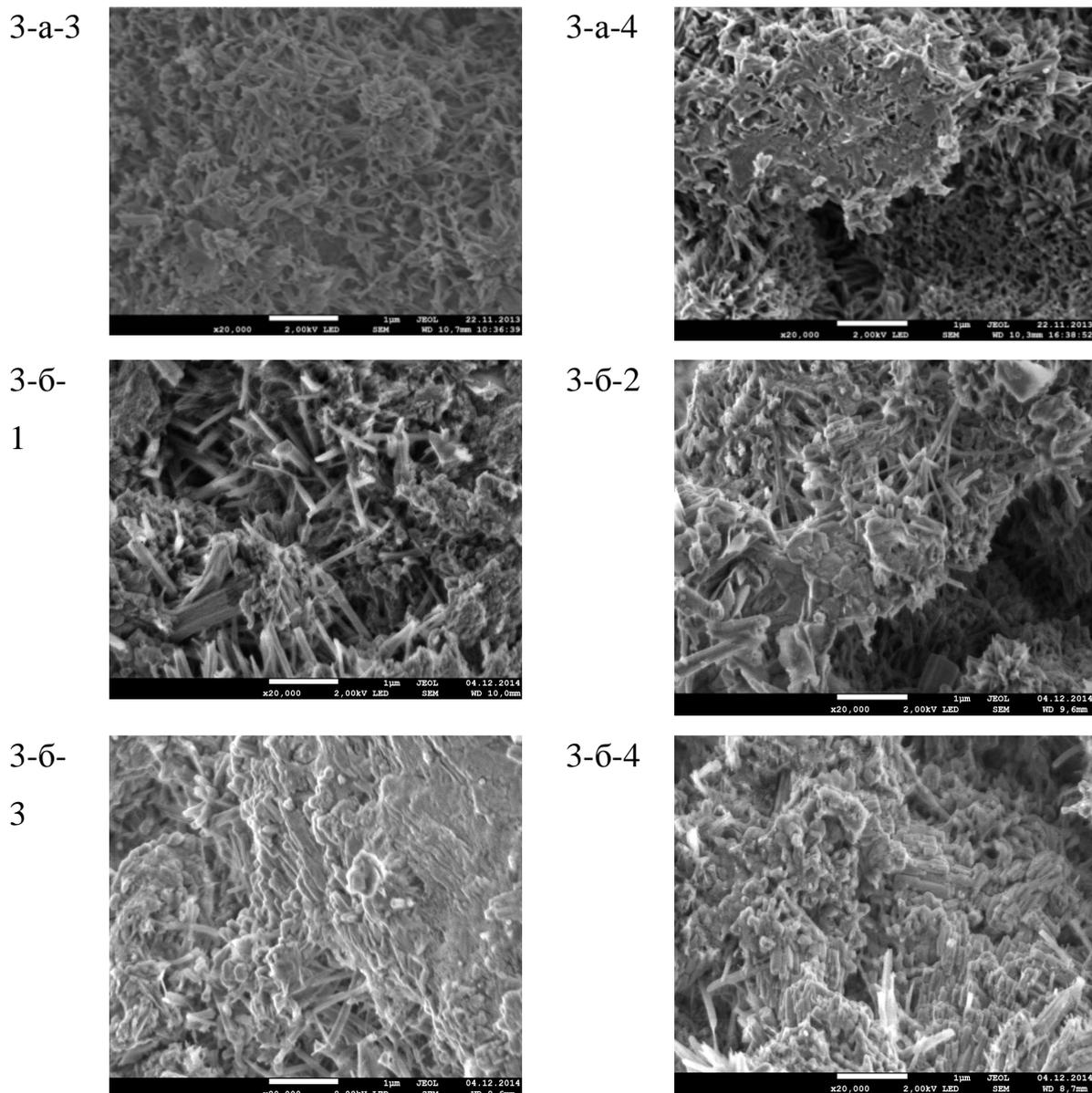


Рис. 3 Микрофотографии образцов бетона с совместно активированными минеральными добавками в проектном возрасте 28 суток (x20 000) (а) 1-исх; 2 - Ц5; 3 - Гл15; 4- ПЦ10 и после годичного хранения в естественных условиях 1 год (x20 000) (б) 1- исх; 2 - Ц5; 3 - Гл15; 4- ПЦ10.

Для выделенных интервалов по кривым термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического (ТГ-ДТГ) анализов для исследуемых образцов были определены значения потери массы, которые приведены в табл.4.

Таблица 4

Потеря массы образцов бетона с совместно активированными
минеральными добавками

№	Образец	ТГ % 30-300 °С	ТГ % 300-500 °С	ТГ % 500-800 °С	ТГ % 30-1000 °С
1.	Исх	4,65/ 2,66	1,52 / 1,55	2,38 / 5,86	8,96 / 10,22
2.	Цеол 5	7,61 / 2,57	1,84 / 1,43	2,11 / 5,21	11,86 / 9,56
3	Гл 15	5,30 / 1,35	1,49 / 1,09	2,34 / 4,11	9,44 / 6,74
4	ПЦ 10	7,18 / 2,44	1,79 / 1,19	2,23 / 4,83	11,41 / 8,68

Прим. в числителе – проектный возраст; в знаменателе – после 1 года хранения

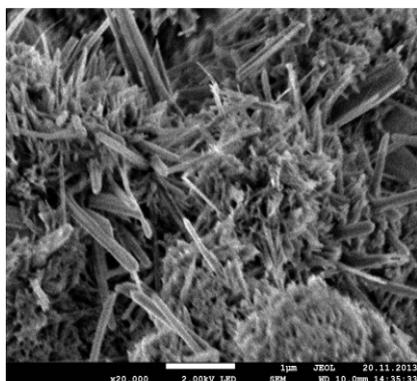
Как видно из табл. 4 у исходного образца после годичного хранения потеря веса во всех интервалах температур больше чем у других образцов того же возраста, что свидетельствует о продолжающемся процессе формирования структуры, что несомненно влияет на прочностные характеристики бетона. В проектном возрасте (28 дней) образцы с механоактивированным цеолитом Ц5 больше всех содержат адсорбционную воду. Максимальная потеря веса в интервале 30-300 °С при этом соответствует 7,61%, что на 64% выше, чем у исходного образца. Также у образцов Ц5 самая высокая суммарная потеря веса при термическом исследовании – 11,86%, что на 24% выше, чем у исходных образцов. Адсорбционная и гидратная вода, которая, судя по температуре ее удаления (270°С), является кристаллизационной и располагается в виде молекул в полостях структурной сетки цементной системы, не оказывая влияния на ее степень связанности.

Сравнительный термический анализ совместной механоактивации цемента и минеральных добавок и базового цемента после одного года твердения показывает существенное снижение интенсивности эндоэффекта (445°С), а в случае с Гл15, вообще, его отсутствия и величины потери массы, связанные с разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, степень гидратации модифицированного вяжущего больше,

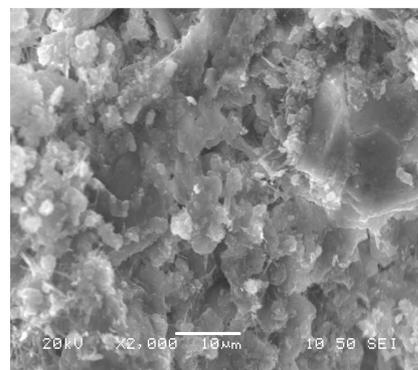
чем у портландцемента, что является подтверждением протекания пуццолановой реакции между гидроксидом кальция и минеральными добавками в начальном периоде формирования структуры, что свидетельствует об ускоренной гидратации минералов C_3S и $\beta-C_2S$.

Данными электронной микроскопии (рис. 4) установлено, что структура модифицированного нанопорошком анортит бетонного образца отличается от контрольного немодифицированного бетона наличием в трещинах и порах дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов длиной от 0,5 до 10 мкм, шириной от 0,3 до 1,5 мкм, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа CSH (В). Тогда как немодифицированный бетон характеризуется достаточно неоднородной и дефектной структурой с менее закристаллизованным поровым пространством, что, как очевидно, обусловлено неравномерным распределением и ростом продуктов гидратации в объеме цементной матрицы.

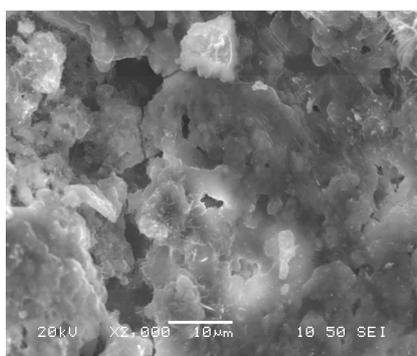
4-a-1



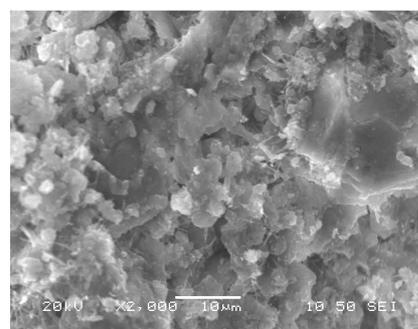
4-б-1



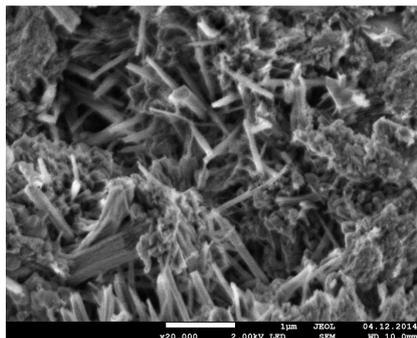
4-a-2



4-б-2



4-а-3



4-б-3

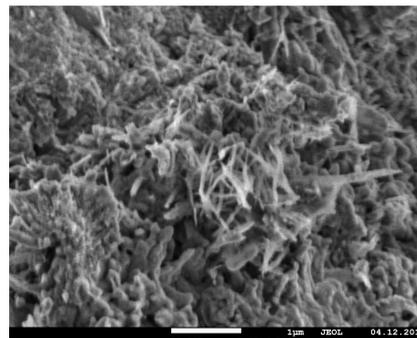


Рис. 4. - Микрофотографии образцов бетона (а) 1- исх – 28 дней; 2 - исх – 1 год; 3 - исх – 4 год; (б) 1- 0,01 анортита – 28 дней; 2 - 0,01 анортита – 1 год; 3 - 0,01 анортита – 4 год.

Таким образом, по проведенным исследованиям влияния технологических параметров на структуру мелкозернистых бетонов и прочность при сжатии можно сделать следующие выводы:

- кинетика набора прочности определяется комплексным воздействием органоминеральных составляющих на стадии структурообразования системы с повышением степени гидратации минералов цементного клинкера со смещением баланса фазообразования в сторону увеличения низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (I) и снижением первичных кристаллогидратов портландита в результате взаимодействия минеральной составляющей добавки.

- при оптимальном содержании минеральной добавки в составе смешанного вяжущего формируется оптимальная капиллярно-пористая структура цементного камня и повышенный объем гидратных новообразований. При повышенном объемном содержании активной минеральной добавки происходит формирование неоптимальной капиллярно-пористой структуры камня, приводящей к снижению эффективности модифицирования.

Литература

1. Нестерова Л.Л., Лугинина И.Г., Шахова Л.Д. Микроструктура цементного камня (исследования с применением оптического светового микроскопа): Научное издание. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. – 104 с.
2. Акимова Т.Н., Васильев Ю.Я. Цементный бетон: Уч. пособие / МАДИ (ГТУ). – М., 2007. – 146 с.
3. М. А. Садович. Методы зимнего бетонирования в условиях Севера: учебное пособие. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2009-104 с.
4. Руководство по применению бетонов с противоморозными добавками (НИИЖБ). – М.: Стройиздат, 1976. – 80 с.
5. М.Ю. Баженов. Технология бетона – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 45с.
6. Физико-механические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Савицкий и др. – Львов: Видня шк.: Изд-во Львов.ун-та, 1981. – 160с.
7. Лермит Р. Проблемы бетона. М.: Госстройиздат, 1958. – 293с.

References

1. Nesterova L.L., Luginina I.G., Shahova L.D. Mikrostruktura cementnogo kamnja (issledovanija s primeneniem opticheskogo svetovogo mikroskopa): Nauchnoe izdanie. – M.: Izdatel'stvo Associacii stroitel'nyh vuzov, 2010. – 104 s.
2. Akimova T.N., Vasil'ev Ju.Ja. Cementnyj beton: Uch. posobie / MADI (GTU). – M., 2007. – 146 s.
3. M. A. Sadovich. Metody zimnego betonirovanija v uslovijah Severa: uchebnoe posobie. – Izd. 2-e, pererab. i dop. – Bratsk: GOU VPO «BrGU», 2009-104 s.
4. Rukovodstvo po primeneniju betonov s protivomoroznymi dobavkami (NIIZhB). – M.: Strojizdat, 1976. – 80 s.
5. M.Ju. Bazhenov. Tehnologija betona – M.: Izd-vo ASV, 2003. – 45s.
6. Fiziko-mehanicheskie osnovy formirovanija struktury cementnogo kamnja / L.G. Shpynova, V.I. Chih, M.A. Savickij i dr. – L'vov: Vidnja shk.: Izd-vo L'vov.un-ta, 1981. – 160s.
7. Lermit R. Problemy betona. M.: Gosstrojizdat, 1958. – 293s.