

А.В. ШЕЙНФЕЛЬД
С.С. КАПРИЕЛОВ
И.А. ЧИЛИН

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ С ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

TEMPERATURE EFFECT ON STRUCTURE PARAMETERS AND PROPERTIES OF CEMENT SYSTEMS WITH ORGANO-MINERAL MODIFIERS

Рассмотрены изменения прочности, фазового состава новообразований и дифференциальной пористости сверхвысокопрочных цементных систем с органоминеральным модификатором в зависимости от трех температурных режимов твердения: в нормальных условиях при температуре 20 °С, после тепловлажностной обработки при 80 °С, после тепловой обработки при 200 °С. Показано, что тепловая обработка при 200 °С значительно изменяет фазовый состав и поровую структуру цементных систем, а также приводит к повышению прочности мелкозернистого бетона на 42 %, т.е. до уровня 188 МПа. Это позволяет отнести его к сверхвысокопрочным бетонам, обозначаемых термином «Reactive Powder Concrete» («порошковые бетоны»).

Ключевые слова: органоминеральный модификатор, сверхвысокопрочный бетон, структура цементного камня, пористость, фазовый состав, тепловлажностная обработка, тепловая обработка

The article views changes in strength, phase composition of new growths and differential porosity of ultra-high-strength cement systems with organo-mineral modifier under three temperature modes: under normal conditions at the temperature of 20 °C, after steam treatment at 80 °C and after heat treatment at 200°C. It is shown that the heat treatment at 200 °C significantly modifies the phase composition and pore structure of cement systems and allows to increase the strength of fine grain concrete by 42% and bring it to 188 MPa, what makes possible to refer it to ultra-high-strength concretes, defined as «Reactive Powder Concrete».

Keywords: Organo-mineral modifier, ultra-high-strength concrete, structure of cement stone, porosity, phase composition, steam treatment, heat treatment

Как известно, температурные условия твердения в значительной степени влияют на процессы гидратации, структуру и свойства цементных систем, в том числе с высокоактивными пуццолановыми микронаполнителями и суперпластификаторами [1-4].

В статье рассматриваются изменения прочности, фазового состава новообразований и дифференциальной пористости высокопрочных цементных систем с органоминеральным модификатором в количестве 20 % массы цемента при постоянном водовысущем отношении $V/(Ц+МБ)=0,14$ в возрасте 28 суток в зависимости от трех температурных режимов твердения:

НУ – в нормальных условиях при температуре 20 ± 2 °С, относительной влажности 95 ± 5 %;

ТВО – после тепловлажностной обработки по режиму 6+3+6+3 часа при температуре изотермиче-

ской выдержки 80 °С с дальнейшим твердением в нормальных условиях;

ТО – с предварительной выдержкой в течение 1 суток и последующей тепловой обработкой в течение 6 часов при температуре 200 °С с дальнейшим твердением в нормальных условиях.

Методы исследований

Исследования фазового состава новообразований высокопрочного цементного камня проводили комплексом методов рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), которые, дополняя друг друга, позволяют создать объективную картину процессов гидратации и фазовых превращений.

Методом РФА оценивали степень гидратации цемента по интенсивности основного рефлекса C_3S ($d=1,76$) и относительное количество образующихся фаз низкоосновных гидросиликатов кальция CSH (I), сравнивая интенсивности основных рефлексов α -CS ($d=3,23$) обожженных при 980–1000 °С образцов гидратированного цементного камня [1, 2, 5]. Идентификацию фаз проводили по международной таблице JCPDS.

Методом ДТА определяли количество связанной воды и $Ca(OH)_2$ в цементном камне по потере массы в интервале температур 450–550 °С.

Методом СЭМ – микроструктуру и морфологию новообразований цементного камня.

Исследования поровой структуры высокопрочного мелкозернистого бетона осуществляли комплексом взаимодополняющих методов, каждый из которых представлялся наиболее эффективным в исследовании определенного диапазона диаметров пор [6, 7]: от 1 до 50 нм – протонного магнитного резонанса (ПМР); от 50 нм до 0,1 мкм – малоугловой рентгеновской дифракции (МРД); от 0,1 до 20 мкм – ртутной порометрии (РП); от 20 до 2000 мкм – оптической микроскопии (ОМ), а также общей пористости методом водопоглощения.

Подвижность (консистенцию) мелкозернистых бетонных смесей определяли по диаметру расплыва смеси на встряхивающем столике согласно ГОСТ 310.4.

Влияние температуры твердения на прочность цементных систем определяли на образцах-кубах мелкозернистого бетона с размером ребра 70 мм по ГОСТ 10180 и ГОСТ 31914.

Свойства использованных материалов

Исследования проводились с использованием следующих материалов:

- портландцемента без минеральных добавок марки М500-Д0-Н с минералогическим составом, %: $C_3S=61,4$, $C_2S=17,0$, $C_3A=4,9$, $C_4AF=13,7$ (ПЦ), соответствующего ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия»;

- органоминерального модификатора МБ10-01 (МБ), состоящего из микрокремнезема конденсированного (90 %) и суперпластификатора на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов (10 %), соответствующего марке А-1-2 по ГОСТ Р 56178-2014 «Модификаторы органоминеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия»;

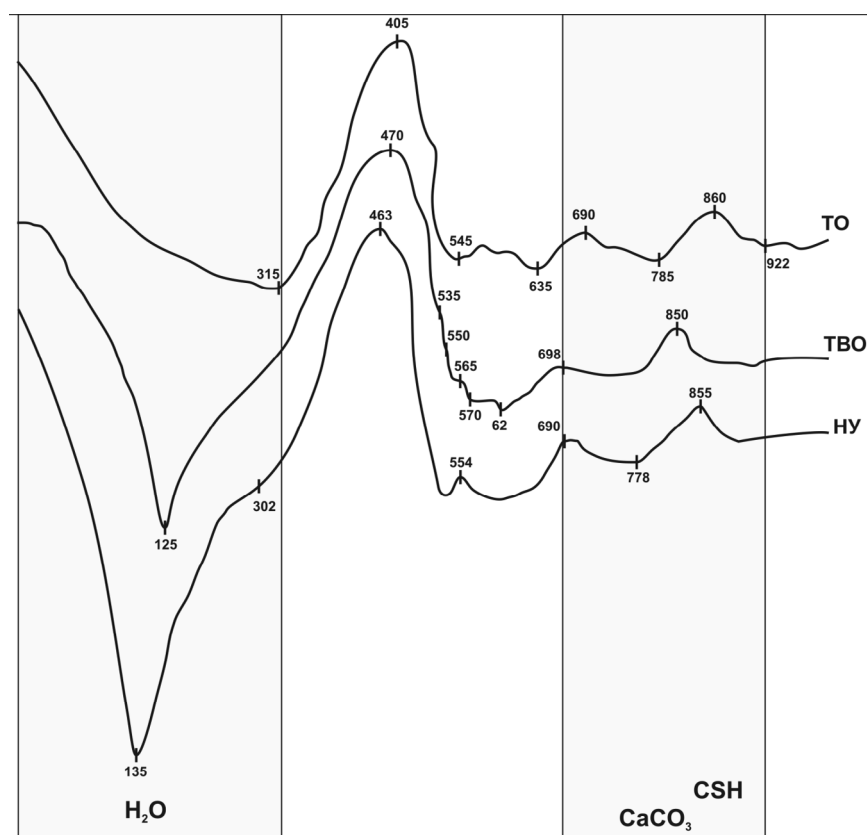


Рис. 1. Термограммы образцов цементного камня с органоминеральным модификатором при различных температурных режимах твердения

- мелкого заполнителя – песка с $M_{кр} = 2,2$ (П), соответствующего ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия».

Результаты исследований

Результаты исследований фазового состава новообразований высокопрочного цементного камня с органоминеральным модификатором представлены на рис. 1, 2, а, б.

Данные о прочности и дифференциальной пористости мелкозернистого бетона одинакового состава: Ц=1300 кг/м³, МБ=260 кг/м³, П=520 кг/м³, В=218 л/м³ в зависимости от температурного режима твердения приведены на рис. 2, в и рис. 3.

Анализ результатов РФА и ДТА показал присутствие непрореагировавших фаз C_3S и C_2S , практически полное отсутствие портландита и наличие изотермического эффекта кристаллизации волостанита (CS) при температуре 855 – 860 °С (см. рис. 2) как в образцах нормального твердения и ТВО, так и в образце, подвергнутом тепловой обработке.

В целом можно отметить, что в цементной системе, подвергнутой ТВО, наблюдаются те же закономерности формирования фазового состава и поровой структуры, как и при нормальном твердении.

При практически неизменной степени гидратации цемента (29-32 %) ТВО способствует незначительному (на 10 %) росту содержания низкоосновных гидросиликатов кальция (см. рис. 2, б), вследствие возрастания реакционной способности МК при повышении температуры [4], и увеличению капиллярной пористости на микроуровне (см. рис. 3) за счет ускоренного выделения Ca^{++} , что, в присутствии МК, обуславливает увеличение количества образования и размеров высокоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(II), особенно в начальный период [3]. Данные изменения структуры цементного камня

объясняют изменение значений прочности мелкозернистого бетона, которая в возрасте 28 суток составляет 130,1 МПа – при НУ и 139,7 МПа – при ТВО (см. рис. 2, в).

Тепловая обработка значительно изменяет не только поровую структуру цементного камня. Процесс обезвоживания затвердевшего цементного камня, происходящий при повышенной до 200 °С температуре, приводит к перекристаллизации этрингита с образованием безводных браунмелерита и гипса, а также к уплотнению и кристаллизации образовавшегося геля CSH, что подтверждается отсутствием характерного эндотермического эффекта при 135 °С (см. рис. 1) и снижением потерь массы после ДТА с 9,9 до 6,3 %.

Комплексное исследование процессов гидратации и фазового состава методами ДТА и РФА показало, что в образце, подвергнутом тепловой обработке, повышается степень гидратации цемента с 32 до 51 %, а относительное количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(I) увеличивается на 50 % по сравнению с образцом, твердевшим в нормальных условиях.

Обобщающие данные, приведенные на рис. 3, показывают, что тепловая обработка практически не изменяет общую и телевую пористость, но приводит к существенному (на 40 %) снижению количества технологических пор и увеличению объема микрокапилляров, особенно на субмикроскопическом уровне дисперсности. Данные изменения поровой структуры, по-видимому, связаны с тем, что при ТО затвердевшего цементного камня дальнейшие процессы гидратации происходят в основном в жидкой фазе порового пространства, насыщенной ионами кальция, в котором при повышенной до 200 °С температуре увеличивается внутреннее давление и кристаллизуются гидросиликаты кальция. Эти процессы вызывают дополнительную коагуляцию

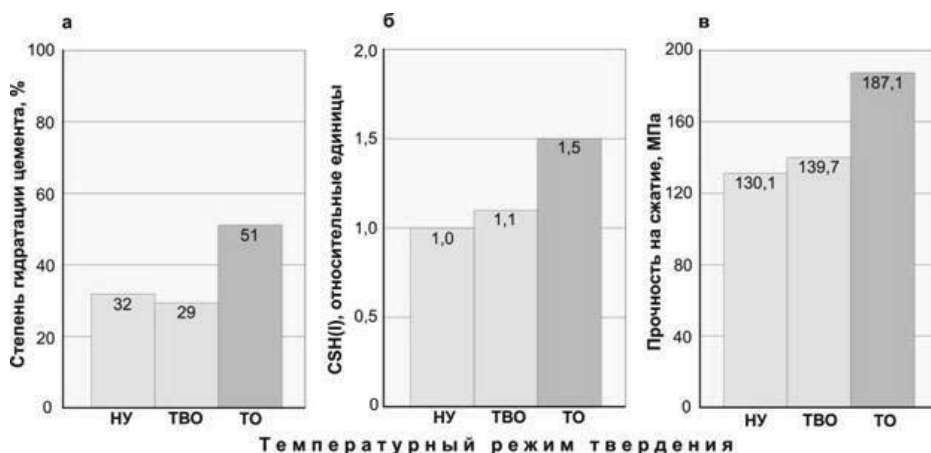


Рис. 2. Влияние температурного режима твердения на степень гидратации цемента, фазовый состав и прочность цементных систем с органоминеральным модификатором

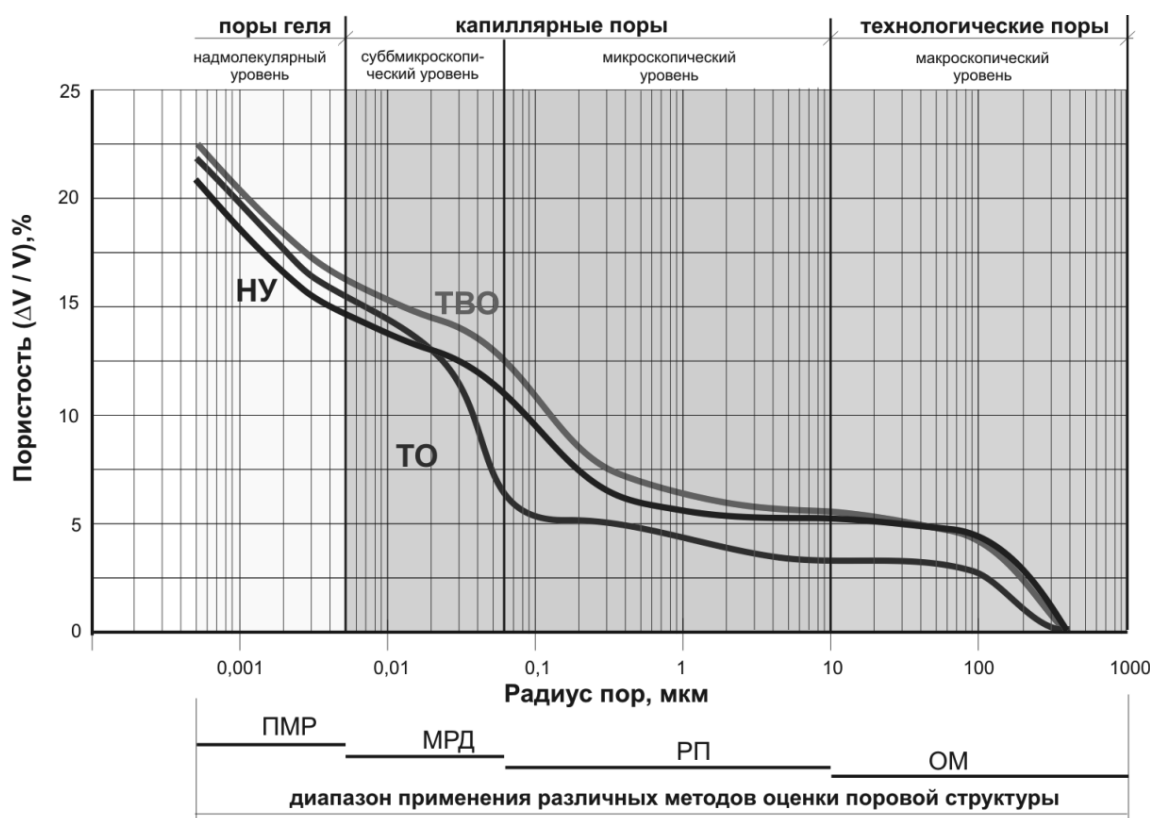


Рис. 3. Пористость высокопрочного мелкозернистого бетона с органоминеральным модификатором при различных температурных режимах твердения

порового пространства и последовательное перераспределение пор разного уровня дисперсности по размерам.

При этом происходит уплотнение, а следовательно, и упрочнение цементного камня, которые позволяют повысить на 42 % прочность мелкозернистого бетона и довести её до 187,1 МПа (см. рис. 2, в).

Уплотнение цементных систем с комплексным органоминеральным модификатором и низким водосодержанием под действием повышенной до 200 °С температуры подтверждается данными СЭМ. На микрофотографиях характерных участков скола цементного камня, подвергнутого ТО, имеет место наличие более мелких и плотно упакованных зерен непрореагировавшего C_3S , пространство между которыми заполняют гидросиликаты кальция, формирующие плотную структуру цементного камня с высокими прочностными показателями (рис. 4).

Вышеуказанные закономерности изменения параметров структуры цементного камня с органоминеральным модификатором согласуются с объяснением причин повышения прочности обычных цементных систем, подвергнутых тепловой обработке при повышенной до 200 °С температуре [8, 9].

Исследование влияния повышенной до 200 °С температуры на прочность проводилось на высоко-

прочных мелкозернистых бетонах с повышенным расходом цемента, разными дозировками модификатора и низким водосодержанием. Образцы представляли собой по существу своеобразный аналог сверхвысокопрочных бетонов, обозначаемых термином «Reactive Powder Concrete» (RPC) – в вольном переводе «порошковые бетоны».

Составы и свойства смесей приведены в табл. 1.

Прочность на сжатие определяли на образцах-кубах, твердевших по двум режимам:

- в нормальных условиях (температура 20 ± 2 °С, относительная влажность 95 ± 5 %) в течение 1 и 28 суток;

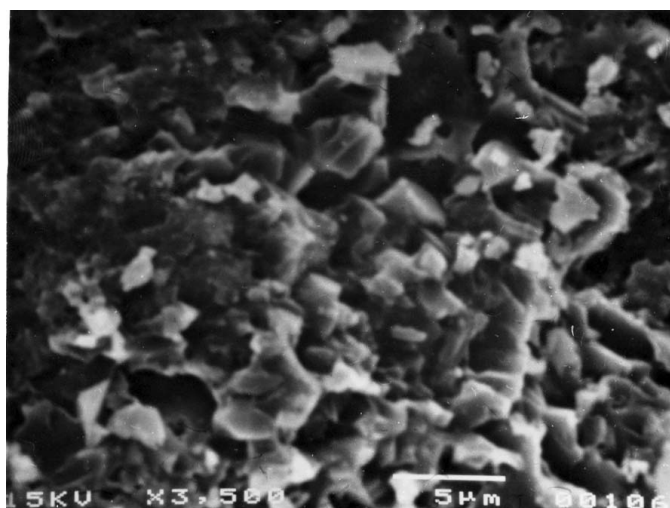
- с предварительной выдержкой в нормальных условиях в течение 1 и 28 суток и последующей тепловой обработкой в течение 6 часов с изотермическим выдерживанием при температуре 200 °С.

Прочность порошковых бетонов при нормальных условиях твердения и дополнительной тепловой обработке при температуре 200 °С приведена в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что увеличение дозировки органоминерального модификатора от 10 до 30 % массы цемента приводит к повышению до 30 % подвижности и снижению до 4 % средней плотности смесей. При этом прочность

порошкового бетона в ранние сроки твердения (1 сутки) с увеличением дозировки МБ снижается с 40,2 до 15,4 МПа, а в более позднем возрасте (28 суток) выравнивается и находится в узком диапазоне 126,5–132,7 МПа (см. табл. 2). Этот факт может быть объяснен возрастающим, по мере увеличения дозировок МБ, количеством суперпластификатора в системе, что способствует замедлению гидратации цемента и, как следствие, к снижению прочности бетона в ранние сроки твердения.

Дополнительная тепловая обработка в течение 6 часов при температуре 200 °С позволяет значительно на 41-44 % повысить прочность бетона вне зависимости от дозировки модификатора и времени предварительного выдерживания и довести её до уровня 180-190 МПа, что показывает концептуальные возможности развития сверхвысокопрочного порошкового бетона как композиционного материала, преимуществами которого являются высокие физико-механические характеристики, пониженная



Увеличение в 3500 раз

Рис. 4. Микрофотография характерного участка скола цементного камня с органоминеральным модификатором, подвергнутым тепловой обработке при температуре 200 °С

Таблица 1

Составы и свойства смесей порошковых бетонов

№ состава	Дозировка МБ, % Ц	Состав смесей, кг/м³				Свойства смесей		
		Ц	МБ	П	В	γ, кг/м³	ДР, мм	В/(Ц+МБ)
1	10	1412	141	565	217	2335	130	0,14
2	20	1298	260	519	218	2295	155	0,14
3	30	1195	359	478	218	2250	170	0,14

Примечание. γ – средняя плотность смеси; ДР – диаметр расплыва смеси на встряхивающем столике по ГОСТ 310.4

Таблица 2

Прочность бетонов при различных температурных условиях твердения

№ состава по табл. 1	Дозировка МБ, % Ц	Прочность на сжатие, МПа				ΔR, %
		нормальные условия при температуре 20 °С в возрасте ... сут		дополнительная тепловая обработка при температуре 200 °С в возрасте ... сут		
		1	28	1	28	
1	10	40,2	126,5	179,7	182,0	42 / 44
2	20	34,7	130,1	187,1	186,3	44 / 41
3	30	15,4	132,7	189,8	188,2	43 / 42

Примечание. ΔR – прирост прочности бетона при дополнительной тепловой обработке после 1 сут (перед чертой) и после 28 сут (после черты) к прочности бетона нормального твердения в возрасте 28 сут

объемная плотность, доступность материалов и оборудования, необходимые для его производства, и возможность проектирования уникальных конструкций и сооружений нового поколения.

Выводы. Исследовано влияние температурных условий твердения на прочность и основные процессы формирования структуры высокопрочных цементных систем с органоминеральными модификаторами.

Управление процессами, происходящими в цементных системах за счет использования органоминерального модификатора и различных условий твердения, позволяет направленно изменять фазовый состав цементного камня – уменьшать размеры и количество наиболее слабых и подверженных коррозионным воздействиям кристаллов портландита, увеличить плотность и прочность основной массы новообразований гидросиликатов кальция, что приводит к увеличению прочности цементных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тейлор Х.Ф.У. Химия цементов. М.: Издательство литературы по строительству, 1969. 501 с.
2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардунян Г.С. Новые модифицированные бетоны. М.: ООО «Типография «Парадиз», 2010. 258 с.

Об авторах:

ШЕЙНФЕЛЬД Андрей Владимирович

доктор технических наук, заместитель заведующего лабораторией № 16 НИИЖБ им. А.А. Гвоздева
АО «НИЦ Строительство»
109429, Россия, г. Москва, ул. 2-я Институтская, 6,
тел. 8(499)174-76-35
E-mail: sheynfeld@masterbeton-mb.ru

КАПРИЕЛОВ Семен Суменович

доктор технических наук, заведующий лабораторией № 16 НИИЖБ им. А.А. Гвоздева
АО «НИЦ Строительство»
109429, Россия, г. Москва, ул. 2-я Институтская, 6,
тел. 8(499)171-05-73
E-mail: kapriellov@masterbeton-mb.ru

ЧИЛИН Игорь Анатольевич

инженер, научный сотрудник лаборатории № 16 НИИЖБ им. А.А. Гвоздева
АО «НИЦ Строительство»
109429, Россия, г. Москва, ул. 2-я Институтская, 6,
тел. 8(499) 174-75-91
E-mail: chilin@masterbeton-mb.ru

3. Durekovic A., Popovic K. The influence of silica fume on the mono/di silicat anion ratio during the hydration of CSF-containing cement paste / Cement and concrete research. V. 17. USA, 1987. P. 108–114.

4. Kurbus B., Bakula F., Gabrovsek R. Reactivity of SiO₂ fume from ferrosilicon production with Ca(OH)₂ under hydrothermal conditions / Cement and concrete research. USA. V. 15. 1985. P. 134–140.

5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.

6. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кривобородов Ю.П. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. 1992. № 7. С. 4–7.

7. Batrakov V.G., Kapriellov C.C., Sheinfeld A.V. Influence of Different Types of Silica Fume Having Varying Silica Content on the Microstructure and Properties of Concrete // Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. The Fourth International Conference, Istanbul, Turkey, May 1992, Proceedings, V. 12, P. 943–964.

8. Некрасов К.Д. Влияние высоких температур на физико-химические свойства гидратированных клинкерных минералов. Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М.: Наука, 1986. 200 с.

9. Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. М.: Промстройиздат, 1957. 283 с.

SHEYNFELD Andrey V.

Doctor of Engineering Science, Deputy Manager of the Laboratory 16 «Research Institute for Concrete and Reinforced Concrete» named after A.A. Gvozdev
JSC «NIC Stroitelstvo»
109428, Russia, Moscow, 2-nd Institutskaya str., 6,
tel. 8(499)174-76-35
E-mail: sheynfeld@masterbeton-mb.ru

KAPRIELOV Semyon S.

Doctor of Engineering Science, Head of the Laboratory 16 «Research Institute for Concrete and Reinforced Concrete» named after A.A. Gvozdev
JSC «NIC Stroitelstvo»
109428, Russia, Moscow, 2-nd Institutskaya str., 6,
tel. 8(499)171-05-73
E-mail: kapriellov@masterbeton-mb.ru

CHILIN Igor A.

Engineer, Researcher of the Laboratory 16 «Research Institute for Concrete and Reinforced Concrete» named after A.A. Gvozdev
JSC «NIC Stroitelstvo»
109428, Russia, Moscow, 2-nd Institutskaya str., 6,
tel. 8(499) 174-75-91
E-mail: chilin@masterbeton-mb.ru

Для цитирования: Шейнфельд А.В., Каприелов С.С., Чилин И.А. Влияние температуры на параметры структуры и свойства цементных систем с органоминеральными модификаторами // Градостроительство и архитектура. 2017. Т. 7. № 1. С. 58–63. DOI: 1017673/Vestnik.2017.01.10.

For citation: Sheynfeld A.V., Kapriellov S.S., Chilin I.A. Temperature effect on structure parameters and properties of cement systems with organo-mineral modifiers // Urban Construction and Architecture. 2017. V. 7, № 1. Pp. 58–63. DOI: 1017673/Vestnik.2017.01.10.