

УДК 691.32

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РАННЕЙ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА И МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИХ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

А.В. Романенко

Ассистент*

Контактный тел.: (057) 730-10-63

E-mail: roma_kharkov83@mail.ru

А.А. ПлугинДоктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой*

E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua

А.Н. Плугин

Доктор химических наук, профессор*

E-mail: plugin-aa@rambler.ru

О.А. Калинин

Кандидат технических наук, доцент*

А.А. Плугин

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: plugin07@rambler.ru

*Кафедра строительных материалов,
конструкций и сооруженийУкраинская государственная академия
железнодорожного транспорта

пл. Фейербаха, 7, г. Харьков, Украина, 61050

На основі фундаментальних положень колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем виконано теоретичне обґрунтування підвищення ранньої міцності бетону за рахунок застосування оптимального складу з комплексною добавкою суперпластифікатора та прискорювача твердіння. Встановлені закономірності впливу комплексної добавки на первинну структуру цементного каменю і характер контактів між продуктами гідратації цементу

Ключові слова: бетон, цементний камінь, рання міцність, добавка суперпластифікатор, структура

На основе фундаментальных положений коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем выполнено теоретическое обоснование повышения ранней прочности бетона за счет применения оптимального состава с комплексной добавкой суперпластификатора и ускорителя твердения. Установлены закономерности влияния комплексной добавки на первичную структуру цементного камня и характер контактов между продуктами гидратации цемента

Ключевые слова: бетон, цементный камень, ранняя прочность, добавка суперпластификатор, структура

1. Введение

При производстве железобетонных шпал и других предварительно напряженных железобетонных конструкций на предприятиях передаточную прочность (при которой осуществляется передача натяжения арматуры с формы на бетон) обычно обеспечивают за счет тепловлажностной обработки паром, вырабатываемым газовыми котельными или электрическими парогенераторами. Учитывая дороговизну газа и электроэнергии, отказ от пропарки и изготовление шпал по беспропарочной технологии за 12–16 ч без ухудшения их свойств представляет собой актуальную задачу.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В [1–4] приведены результаты исследований авторов по разработке особобыстротвердеющего бетона для изготовления предварительно напряженных железобетонных шпал без тепловлажностной обработки. В результате исследований был получен оптимальный состав бетона с комплексной добавкой суперпластификатора и ускорителя твердения, обеспечивающий передаточную прочность бетона 32 МПа (при которой осуществляется передача натяжения арматуры с формы на бетон) через 14–16 часов естественного твердения [5]. Однако в [1–4] не анализировался глубоко

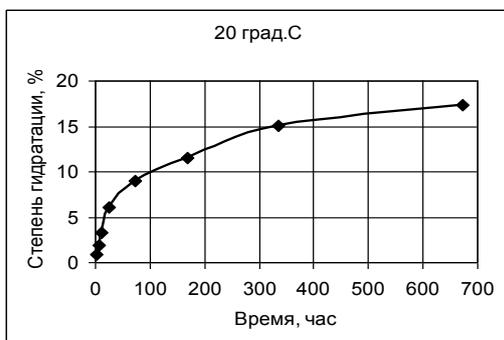
механизм полученного эффекта и развитие теоретических представлений о ранней прочности цементного камня и бетона и механизме формирования их первичной структуры остается нерешенной научной проблемой. Данную проблему предположено решить на основе фундаментальных положений коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем [6; 7], рассматривая структуру цементного камня [8; 9 др.] как дисперсную систему с явно выраженными электроповерхностными свойствами [6; 7].

3. Цель работы

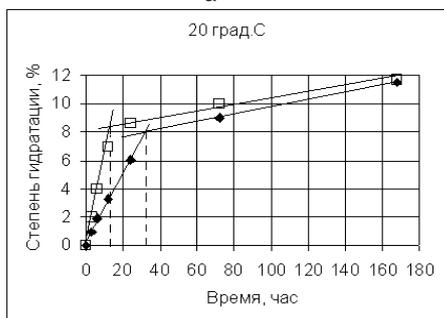
Установление закономерностей формирования первичной структуры твердеющей цементно-водной системы (теста и камня) ЦВС с комплексной добавкой суперпластификатора и ускорителя твердения, обеспечивающей высокую раннюю прочность цементного камня и бетона.

4. Результаты исследований

Известно, что структура и прочность ЦВС формируются за счет протекания двух главных процессов твердения цемента – гидратации с образованием элементов структуры (кристаллогидратов и геля) и структурообразования, т.е. возникновения контактов между элементами структуры. О скорости процесса гидратации обычно судят по изменению степени гидратации (рис.1).



а



б

Рис. 1. Зависимость степени гидратации цемента от времени: а – известная зависимость при 20°С; б – зависимость с делением на два периода твердения при 20°С (♦) и 40°С (□)

Из рис.1, а видно, что степень гидратации сначала быстро возрастает, затем ее рост замедляется, причем зависимость степени гидратации от времени можно разделить на характерные участки – периоды (рис.1, б). Из рис.1, б видно, что при повышении температуры твердения от 20 до 40°С образование элементов структуры значительно ускоряется – первый период твердения сокращается от 26 до 13 часов, т.е. вдвое. При этом степень гидратации в конце первого периода около 8 % не изменяется. Это свидетельствует о том, что структура ЦВС и толщина слоя продуктов гидратации на частицах цемента на первом этапе твердения неизменны, изменяется лишь скорость гидратации и формирования первичной структуры ЦВС. Продолжительность ее формирования составляет около 26 ч при температуре твердения 20°С и около 18 ч – при температуре 30°С.

Физически ранняя прочность цементного камня беспропарочного твердения обусловлена возникновением между положительно заряженными блоками кристаллогидратов и частицами гидросиликатного геля элементарных единичных контактов – электрогетерогенных ЭГК или электрогомогенных с одним общим слоем противоионов. Первичные продукты гидратации – блоки кристаллогидратов этtringита и портландита образуются в прослойках между частицами цемента, а также между частицами цемента и зернами заполнителей. При этом формируется первичный пространственный каркас с ЭГК, образованными единичными контактами типа $Ca^{2+}-H_2O-OH^-$. Последующая гидратация цемента приводит к увеличению количества продуктов гидратации, которые уплотняют и упрочняют первичный пространственный каркас.

Первичный каркас будет максимально прочным, если прослойка между частицами цемента будет сформирована в среднем двумя слоями блоков портландита, равновесный размер которых составляет 0,25 мкм. В свою очередь толщина прослойки между частицами геля должна быть равной диаметру гидратированного катиона $Ca^{2+} - d_{Ca^{2+}} + 2d_{H_2O} = 0,2 + 2 \times 0,28 = 0,76$ нм. Следовательно, для получения высокой ранней прочности без тепловлажностной обработки необходимо обеспечить дополнительное сокращение продолжительности первого периода гидратации и увеличения прочности первичной структуры. Это могут обеспечить оптимальное В/Ц и применение добавок ускорителей, которые имеют на твердение ЦВС не только ускоряющее, но и структурообразующее влияние.

В качестве добавок суперпластификаторов применяют сульфированные меламинаформальдегидные смолы СМФ, продукты конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида СНФ, модифицированные лигносульфонаты МЛС, поликарбоксилаты ПКК и др. Молекулы (частицы) суперпластификаторов являются анионными полиэлектролитами и участвуют в формировании ранней структуры, образуя через активные группы SO_3^- (и т.п.) с положительно заряженными кристаллогидратами этtringита и портландита прочные ЭГК. Молекулы СНФ (С-3) имеют наиболее высокую поверхностную концентрацию активных групп SO_3^- по сравнению с МЛС и СМФ. Следовательно, для прочности первичного каркаса и получения более высокой ранней прочности предпочтительной добавкой из числа СМФ, СНФ, МЛС является СНФ

С-3. Возможным также является применение других СНФ – Sikament-N, Mapefluid IF, SikaPlast-520 и т.п. Однако их стоимость значительно выше стоимости С-3 при практически одинаковом эффекте.

Наибольшая величина положительного потенциала C_3A обуславливает преимущественную адсорбцию на нем С-3 (и т.п.) с активными группами SO_3^- . При оптимальном количестве С-3 происходит адсорбция на всей поверхности C_3A . При увеличении количества добавки сверх оптимального происходит ее адсорбция на поверхностях C_3S с меньшими положительными потенциалами. При этом тормозится, а при достаточно большом количестве добавки останавливается гидратация C_3S . Следовательно, для обеспечения максимальной скорости гидратации и прочности первичного каркаса ЦВС необходимо исключить адсорбцию С-3 на поверхностях C_3S ограничением ее количества до оптимального (для С-3 около 0,2–0,3 %).

Предложены схемы максимально прочного первичного каркаса в бездобавочной и с добавкой суперпластификатором ЦВС. При этом предполагается, что в бездобавочной ЦВС первичный каркас формируется за счет образования прочных ЭГК между положительно заряженными участками C_3A и частицами этtringита, образующимися раньше других кристаллы гидратов (рис.2, а). С-3, как отмечалось, адсорбируется на поверхности C_3A и блокирует ее контакт с водой, в результате чего растворение C_3A и образование этtringита в течение достаточно длительного времени не происходит. Поверхность C_3S при оптимальном количестве добавки остается открытой, происходит его гидратация с образованием поверхностных кристаллогидратов гексагонального портландита, которые образуют ЭГК через отрицательно заряженные частицы гидросиликатного геля (рис.2, б).

Для оценки структурообразующей роли С-3 определили средний размер ее молекулы, соответствующий оптимальному количеству добавки $СП = 0,002$, удельной поверхности цемента $s_{Ц} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ и средней доле в клинкере $C_3A \gamma_{C_3A} = 0,05$:

$$\delta_{СП} = \frac{СП}{\rho_{СП} s_{Ц} \gamma_{C_3A}} = 95 \text{ нм.} \quad (1)$$

Эта величина соответствует максимальному размеру отрицательно заряженной глобулы гидросиликатного геля, что обеспечивает встраивание частиц С-3 в первичный каркас цементного камня без нарушения структуры. Т.е. суперпластификатор С-3 выполняет структурообразующие функции, легко встраиваясь в общую структуру, формирующуюся из кристаллогидратов и глобул гидросиликатного геля.

Выполнено сопоставление предложенной схемы первичного каркаса с известными данными электронной микроскопии, в т.ч. атомной силовой микроскопии [9]. По данным Р.Треттина [9], при контакте частиц цемента с водой уже через 15 с гидратации гладкая поверхность на участках C_3S покрывается глобулами очень высокоосновных гидросиликатов кальция (реакционный слой). Размеры глобул в среднем составляют 50 нм. В то же время на участках поверхности C_3A в связи с его наибольшей активностью образуются поверхностные блоки этtringита, соединяющиеся через глобулы высокоосновного гидросиликатного геля

(ЭГК) с участками C_3S (рис.3, а). При этом образуется ажурный пространственный каркас, прочность которого не является высокой, т.к. определяется площадью участков поверхности C_3A , составляющей в среднем 6 % от общей поверхности частиц цемента. На поверхности этого слоя также быстро образуются поверхностные блоки портландита (бугорки роста по Л.Г. Шпыновой [8]).

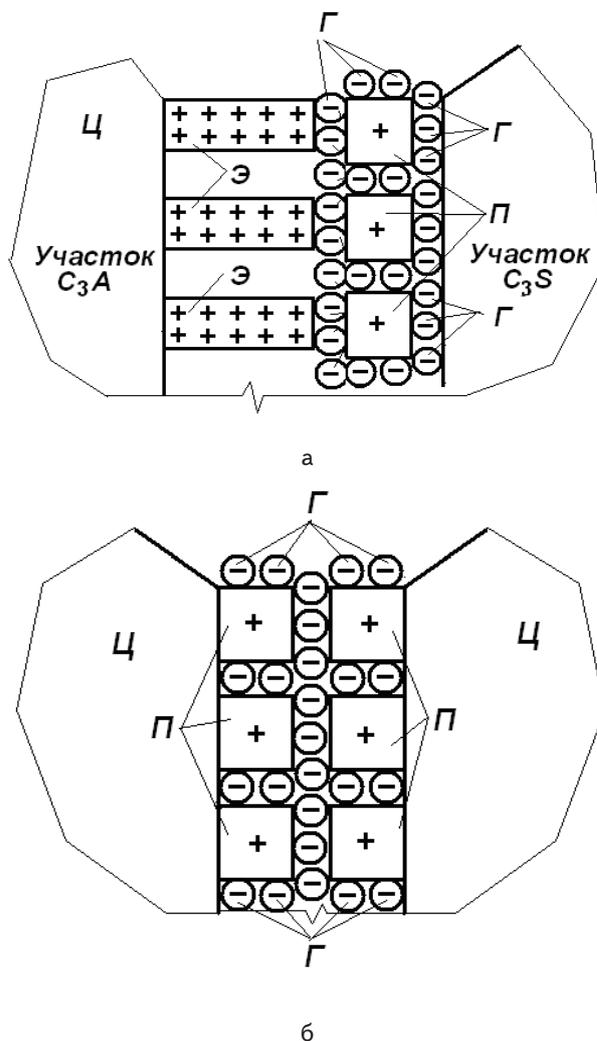


Рис. 2. Схемы предполагаемых максимально прочных контактов между частицами цемента в первичном каркасе цементного камня: а – бездобавочного; б – с добавкой суперпластификатором. Ц – частица цемента; Г – глобула геля; Э – блок этtringита; П – блок портландита

В ЦВС с добавкой суперпластификатором поверхность C_3A блокируют ее частицы, этtringит при этом не образуется, и при оптимальном количестве добавки, расходуемой только на адсорбцию на поверхности C_3A , гидратирует поверхность C_3S . При этом, в связи с отсутствием роста этtringита возрастает концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе и на поверхности реакционного слоя быстро возникают поверхностные блоки портландита (бугорки роста). Растущие навстречу от противоположных поверхностей частиц цемента, они затем соединяются в ЭГК через глобулы геля по мере их возникновения (рис.3, б). По данным Л.Г.Шпыновой

[8], первичные кристаллики портландита, образующиеся из гексагональных пластинок (зародыши), растут на подложке до критического размера, а затем превращаются в конусообразные кристаллики. Размеры этих кристалликов составляют 200–300 нм. Поскольку доля участков C_3S на поверхности частиц цемента составляет около 60 %, т.е. в 6 раз больше, чем C_3A , такая структура цементного камня образует первичный каркас, имеющий максимальную прочность.

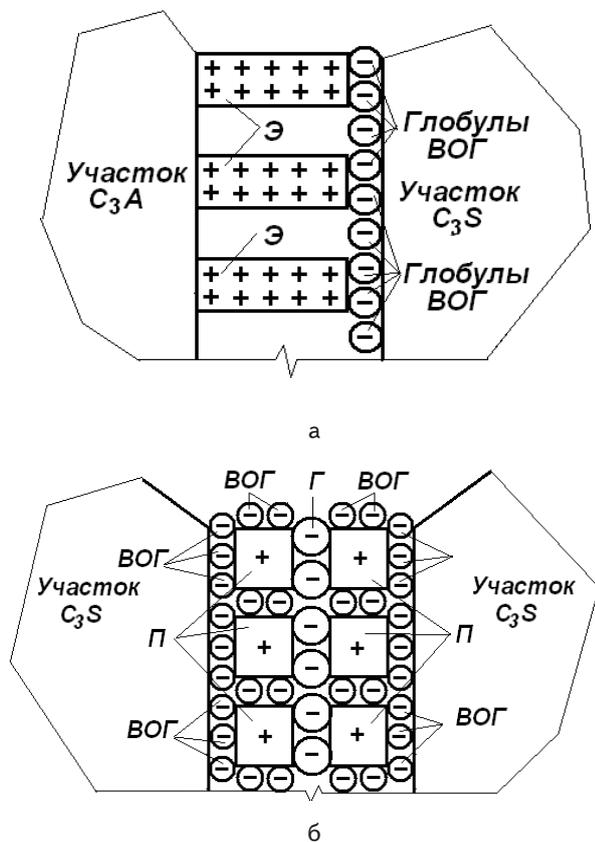


Рис. 3. Уточненные схемы максимально прочных контактов между частицами цемента в первичном каркасе цементного камня: а – бездобавочного; б – с добавкой суперпластификатором: Э – блоки этtringита; П – блоки портландита; Г – глобулы гидросиликатного геля; ВОГ – глобулы геля высокоосновных гидросиликатов кальция

Исходя из этих представлений, сопоставили формирующиеся контакты между частицами цемента в ЦВС без добавок и с суперпластификатором со слоем воды толщиной δ_B на поверхности частиц цемента и соответствующим этой толщине V/C . Мгновенную толщину слоя воды на поверхности частиц цемента определили путем деления объема воды в ЦВС на площадь поверхности цементных частиц или V/C на удельную поверхность цемента:

$$\delta_B = \frac{V/C}{S_{ц}} = 1 \text{ мкм}, \quad (2)$$

где $V/C = 0,3$ соответствует точке перехода ЦВС из текучего в нетекучее состояние (не вытекает из вискозиметра ВЗ-1 под действием собственного веса).

Соответственно, прослойка воды между частицами цемента составляет $\delta_{пр} = 2$ мкм. Однако, как отмечалось, уже через считанные секунды участки C_3S на частице цемента покрываются реакционным слоем из глобул очень высокоосновного гидросиликатного геля размером в среднем 0,05 мкм. Он увеличивает результирующую поверхность цемента и уменьшает этим толщину слоя воды на поверхности частиц цемента. Для оценки этой толщины определили удельную поверхность глобул ($4,44 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{г}$) и массу одной частицы реакционного слоя ($5,28 \times 10^{-12} \text{ г}$) по ее радиусу, нашли общую площадь поверхности, добавляемой образующимся реакционным слоем ($5400 \text{ см}^2/\text{г}$), определили результирующую удельную поверхность частиц цемента $s_{ц} = 8400 \text{ см}^2/\text{г}$. Из этой величины толщина слоя воды на частицах цемента по (4) составит $\delta_B = 0,36$ мкм, а толщина прослойки воды между ними $\delta_{пр} = 0,72$ мкм. Как видим, за счет образования реакционного слоя с высокой удельной поверхностью на участках C_3S частиц цемента толщина слоя воды на них и прослойки между ними уменьшается более чем вдвое.

Размеры блоков этtringита в цементном камне по Л.Г.Шпыновой [8] на порядок меньше, чем в свободном растворе, не превышают 1 мкм и колеблются в пределах 0,4–1 мкм, в среднем 0,7 мкм. С учетом этих размеров и размеров глобул реакционного слоя 0,05 мкм, общая толщина слоя этtringита и глобул геля составляет 0,75 мкм, что близко к толщине слоя воды при $V/C = 0,3$ (0,72 мкм).

В соответствии с изложенным уточнены (рис.3) ранее предположенные (рис.2) схемы контактов между частицами цемента в бездобавочной (рис.3, а) и с добавкой суперпластификатором (рис.3, б) ЦВС.

В бездобавочной ЦВС первичная структура ЭГК между положительно заряженным блоком этtringита и отрицательно заряженными глобулами геля (рис.3, а) обеспечивает достаточно высокую прочность (пластическую) первичного каркаса и утрату ЦВС текучих свойств. В вязи с отсутствием в ЦВС с добавкой суперпластификатором в течение достаточно длительного времени этtringита в оптимальном количестве прослойка между частицами цемента будет формироваться за счет блоков портландита и глобул гидросиликатного геля с образованием первичного каркаса с прочными ЭГК между ними (рис.2, б). Однако с учетом реакционного слоя схема этого ранее предполагаемого максимально прочного контакта между частицами цемента будет иметь вид, представленный на рис.3, б.

Выводы

1. Разработаны теоретические представления и схемы строения первичного каркаса бездобавочной и с добавкой суперпластификатором цементно-водной системы ЦВС. В бездобавочной ЦВС первичный каркас формируется за счет прочных электрогетерогенных контактов ЭГК между первичными блоками этtringита на поверхности C_3A и глобулами реакционного слоя на поверхности C_3S . Первичный каркас цементного камня с сульфонафталинформальдегидной добавкой С-3 формируется за счет блоков первичного портландита на поверхности C_3S и завершается при накоплении между ними в достаточном количестве

глобул гидросиликатного геля, образующих с блоками прочные ЭГК.

2. Установлено, что для формирования прочного первичного каркаса ЦВС и достижения ранней прочности бетона наиболее приемлемой по избирательной адсорбции на C_3A и способности встраиваться в первичный каркас без нарушений его структуры является сульфонафталинформальдегидная добавка суперпластификатор С-3. Незначительная прочность первичного каркаса бездобавочной ЦВС обусловлена

незначительной долей C_3A на поверхности цемента, а намного большая прочность первичного каркаса с добавкой С-3 обусловлена намного большей долей C_3S на поверхности частиц цемента.

3. Установлено, что в цементном тесте и камне особобыстротвердеющего бетона С-3 выполняет не только пластифицирующую и водоредуцирующую, а и структурообразующую функцию, встраиваясь в общую структуру первичного каркаса.

Литература

1. Плугін, А.А. Дослідження можливості виробництва залізобетонних шпал за безпропарувальною технологією [Текст] / А.А.Плугін, А.М.Плугін, О.В.Романенко та ін. // Удосконалення конструкції залізничної колії та системи ведення колійного господарства: Зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2008. – Вип.91. – С.211–224.
2. Романенко, О.В. Розробка комплексної добавки для виробництва залізобетонних шпал без тепловологісної обробки [Текст] / О.В.Романенко, Д.П.Войтко, О.Б.Ружицький, С.О.Пилипенко // Зб.наук. праць УкрДАЗТ. – Харків, 2008.- Вип.103. – С.235–243.
3. Плугін, А.А. Обґрунтування скорочення енерговитрат при тепловологісній обробці залізобетонних шпал [Текст] / А.А.Плугін, О.В.Романенко, В.О.Яковлев // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: Зб.наук.праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2009. – Вип.109. – С.38–56.
4. Романенко, О.В. Уточнення оптимальної витрати добавки суперпластифікатора при виробництві залізобетонних шпал без тепловологісної обробки [Текст] / О.В.Романенко, А.А.Плугін, В.О.Яковлев // Зб.наук.праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2010. – Вип.115. – С.97–103.
5. Пат.99426 UA МПК (2012.01) G01N 33/38 (206.01) C04B 28/00 Особливошвидкотверднучий безпропарувальний бетон / УкрДАЗТ; Плугін А.А., Плугін А.М., Романенко О.В. та ін. – Заявл.14.12.2011. – Заявка № а 2011 14838. – Опубл.10.08.2002. – Бюл.№15.
6. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов [Текст] / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Л.В.Трикоз и др.; под ред. А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2011. – 331 с.
7. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.2. Теория твердения портландцемента [Текст] / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин и др.; под ред. А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2012. – 224 с.
8. Шпынова, Л.Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г.Шпынова, В.И.Чих, М.А.Саницкий и др.; под ред. Л.Г.Шпыновой.- Львов: Вища шк., 1981. – 160 с.
9. Trettin R. Reactivity and Mechanism of Hydration of Cement Phases // Proc. of the 10th Internat. Congr. of the Chemistry of Cement. – Gothenburg: Inform Trycket. – 1997. – V.2. – 2ii050. – 8pp.

Abstract

On the basis of the fundamental positions of colloid chemistry and physical and chemical mechanics of disperse systems the theoretical substantiation of increase of early strength of concrete using the optimal composition with addition of superplasticizer and complex accelerator of hardening was done. The analysis of influence of the complex additive to a primary structure of the cement stone and nature of the contacts between products of cement hydration was done. That was also found out that superplasticizer selectively adsorbed on the surfaces of C_3A of cement particles, provides water-reducing effect, on the initial stage of hardening prevents the formation of ettringite and increases the number of contacts between electroheterogeneous contacts between crystallohydrates of portlandite and hydrosilicate gel. In a result of the research it was developed concrete composition that provides the producing of concrete sleepers without steaming with obtaining transfer strength of 32 MPa in 12–16 hours of hardening in natural conditions

Keywords: concrete, cement stone, the early strength, superplasticizer, structure