

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.327-431

С. А. Вологжанина, студентка
 А. И. Политаева, магистрант
 Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор
 ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА ВИБРОПРЕССОВАННОГО БЕТОНА УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВЫСОЛОВ

В данной работе исследовано влияние ультра- и нанодисперсных добавок на механизм высолообразования. Выявлено, что основной причиной появления «выцветов» на поверхности цементного камня является несвязный гидроксид кальция. В состав бетона добавлялись микрокремнезем МК-85, метакаолин, дисперсия многослойных углеродных нанотрубок. При введении добавок отмечается уплотнение цементной матрицы вследствие связывания свободного гидроксида кальция; а также повышение прочностных характеристик.

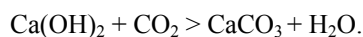
Ключевые слова: высолы, микрокремнезем, высокоактивный метакаолин, многослойные углеродные нанотрубки, гидросиликаты кальция.

Введение

Вибропрессованный бетон получил широкое применение при благоустройстве городских территорий. Такие изделия имеют ряд значительных преимуществ перед асфальтовым покрытием, однако имеют и свои недостатки. Тенденция использования вибропрессованного бетона в местах с активными механическими и динамическими нагрузками, агрессивными воздействиями окружающей среды, а также при попеременном замораживании и оттаивании приводит к необходимости совершенствования некоторых свойств бетона. Одним из таких свойств является капиллярно-пористая структура вибропрессованных изделий на основе портландцемента, способствующая интенсивной миграции воды с растворением и выносом на поверхность легкорастворимых соединений цементного камня, как следствие этого – образование белых налетов на поверхности и внутри материала – высолов. Высолы не только портят внешний вид, но и производят существенные изменения свойств материала с его интенсивным разрушением за счет многократной перекристаллизации солей и изменением их объема. Потенциальными источниками появления высолов могут быть составляющие компоненты материалов, технологические факторы их производства, а также условия среды, в которой эксплуатируется материал [1].

Как отмечается авторами [2–5], причины, влияющие на высолообразование, связаны с повышенной растворимостью составляющих строительных материалов. Основным источником является гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который образуется в составе твердеющего цементного камня.

Гидроксид кальция имеет существенную растворимость (1,13 г/л, 20 °С), что приводит к выносу его на поверхность материала, где, взаимодействуя с углекислым газом CO_2 , карбонизируется по схеме:



Растворимость в воде CaCO_3 существенно ниже растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и составляет 0,014 г/л, что

приводит к его кристаллизации на поверхности вибропрессованных изделий.

Авторы [6–8] показали, что введение ультрадисперсной добавки – микрокремнезема – в состав бетона приводит к улучшению физико-механических характеристик изделий за счет упрочнения межпоровых перегородок, кроме того, связывает гидроксид кальция, тем самым уплотняя структуру материала дополнительными объемами гидросиликатов кальция С-S-H.

Добавление высокоактивного метакаолина (ВМК) [9] ускоряет гидратацию и твердение цементного камня, улучшает раннюю и конечную прочность. Кроме этого, применение ВМК в бетонах и растворах приводит к уплотнению структуры материала [10]. Химические особенности добавки обусловлены присутствием активного глинозема, имеющего высокую пуццолановую активность. Это выражается в способности защитить бетонные элементы от щелочной коррозии и появления высолов, связывая свободную известь, находящуюся в материалах.

Еще одним модификатором цементного камня могут быть многослойные углеродные нанотрубки, изменяющие его структуру. Исследователями [11] было обнаружено, что введение дисперсии МУНТ в бетон позволяет стабилизировать его макроструктуру, образовать лучшую однородность пор, что, в свою очередь, приводит к улучшению физико-механических свойств материала. В исследовании [12] показано действие углеродных нанотрубок в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, тем самым они образуют более плотную структуру материала.

Экспериментальная часть

Для исследований изготавливались образцы из жесткой цементно-песчаной смеси высотой 60 мм. Пресс-форму цилиндрического объема с внутренним диаметром 70 мм заполняли цементно-песчаной смесью, затем прессовали образец с удельным усилием 20 МПа. После чего образец извлекался, накрывался влажной тканью. Механические испытания произво-

дились на 7-е сутки. Для ускоренного испытания на высолообразование образцы помещались в ванночку с дистиллированной водой, уровень которой не превышал 20 мм, и оставлялись на обдув потоком воздуха в течение 6 суток (рис. 1).

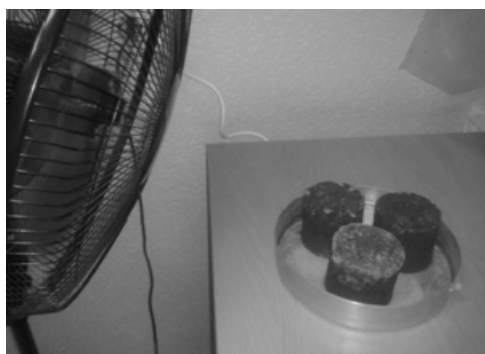


Рис. 1. Ускоренное испытание на определение стойкости к образованию высолов

Показатели предела прочности на сжатие

№ состава	Образец	$R_{сж\ сред}$ МПа	Увеличение в сравнении с контрольным образцом, %
1	Контрольный	12,83	–
2	Опытный с МК-85 (содержание МК 8 % от массы портландцемента) с пластификатором «Sika»	23,1	80
3	Опытный с МК-85 (содержание МК 8 % от массы портландцемента) без пластификатора	16,46	28
4	Опытный с суспензией МУНТ	14,51	13
6	Опытный с метакаолином ВМК-45 (содержание метакаолина 3 % от массы портландцемента) с пластификатором «Sika»	16,26	26

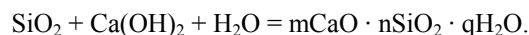
Модифицирование микрокремнеземом

Введение микрокремнезема МК-85 в количестве 8 % от массы портландцемента с пластификатором повышает прочность на сжатие на 80 %. Это происходит, в первую очередь, из-за связывания свободного гидроксида кальция, который имеет пластинчатые кристаллы, обладающие малой прочностью и высокой растворимостью в воде (легко вымывается из цементного камня), в гидросиликаты кальция, которые имеют большую прочность и в десятки раз меньшую растворимость, чем гидроксид кальция. Кроме того, введение микрокремнезема позволяет понизить пористость вследствие повышения плотности материала дополнительными объемами гидросиликатов кальция. Пластификатор в цементно-песчаную смесь добавляется в целях уменьшения водопотребности, повышения подвижности смеси, улучшения уплотняемости смеси при прессовании. Поскольку микрокремнезем, имея малый размер частиц в сравнении с частицами цемента, имеет свойство уплотнять структуру цементного камня, была изготовлена опытная партия образцов без пластификатора. Однако отсутствие пластификатора в составе влияет на пористость и плотность материала, что сказывается на прочности на сжатие (таблица) и на стойкости к высолообразованию (рис. 2).

На контрольных образцах наблюдается значительное количество высолов (рис. 2, а). Это объясняется высокой пористостью образцов, увлажняемых

Результаты и обсуждения

При введении в цементную пасту микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция по следующей схеме:



В результате взаимодействия увеличивается объем гидратированных силикатов типа CSH. При отсутствии микрокремнезема в образце происходит образование большого количества гидроксида кальция, который является причиной образования высолов на поверхности изделий. Кристаллы гидроксида кальция обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция C-S-H, что определяет более низкие механические показатели контрольных образцов, изготовленных без микрокремнезема (таблица).

водой с последующим выносом растворимых солей за счет капиллярного эффекта на поверхность изделий, что подтверждается снимками микроструктуры (рис. 4, а). На образцах с добавлением микрокремнезема МК-85 в сочетании с пластификатором отсутствуют значительные скопления солей (рис. 2, б).

На образцах с микрокремнеземом МК-85 и без пластификатора имеются скопления соли предположительно из-за отсутствия пластификатора, способствующего уменьшению пористости за счет улучшения уплотнения смеси при прессовании. Вследствие высокой пористости из увлажняемых водой образцов вымываются растворимые соли под воздействием капиллярного эффекта с последующей их кристаллизацией на поверхности материала (рис. 3).

После выдержки образцов в условиях ускоренного испытания на высолообразование анализ микроструктуры немодифицированного бетона показал высокую пористость (рис. 4, а). В структуре также отмечаются интенсивные проявления солей на поверхности гидросиликатов кальция (рис. 4, б). Добавление микрокремнезема с водой затворения в состав цементного теста существенно изменяет микроструктуру материала, в которой формируются гидросиликаты кальция игольчатой структуры (рис. 4, в).

В сравнении с контрольными образцами появление солей на поверхности новообразований незначительно. Такие изменения объясняются образованием дополнительного объема гидросиликатов кальция, их

более низкой основностью и снижением общего объема свободного гидроксида кальция, что подтверждается данными дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 5).

Добавление микрокремнезема МК-85 в сочетании с пластификатором способствует образованию гидросиликатов кальция меньшей основности. Это характеризуется экзотермическим эффектом, проявляемым на линии ДСК при температуре 930 °С, соответствующим кристаллизации безводного силиката кальция. На линии TGA у образцов, модифици-

рованных микрокремнеземом, отмечается меньшее количество связанной воды, которая вследствие ступенчатой дегидратации удаляется как при низких, так и при высоких температурах. Эндотермические эффекты на границах температур 700–850 °С подтверждают образование гидросиликатов кальция разной основности. При этом удаление кристаллогидратной воды в контрольном образце происходит при температуре 825 °С, а в образце с микрокремнеземом происходит при температуре 788 °С.

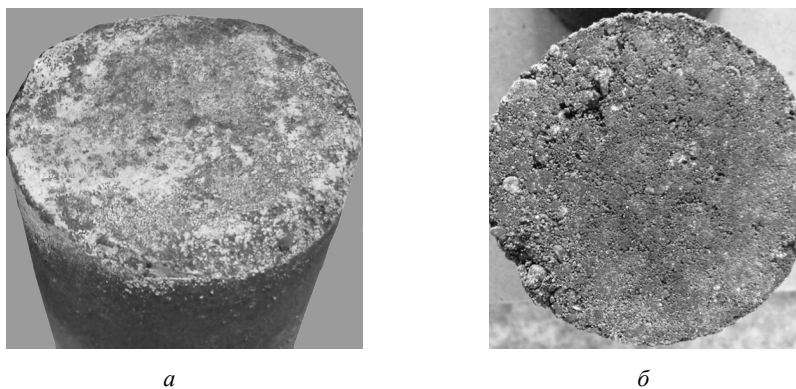


Рис. 2. Внешний вид образцов после ускоренного испытания на высолообразование: *а* – контрольный образец; *б* – образец с микрокремнеземом МК-85 и с пластификатором

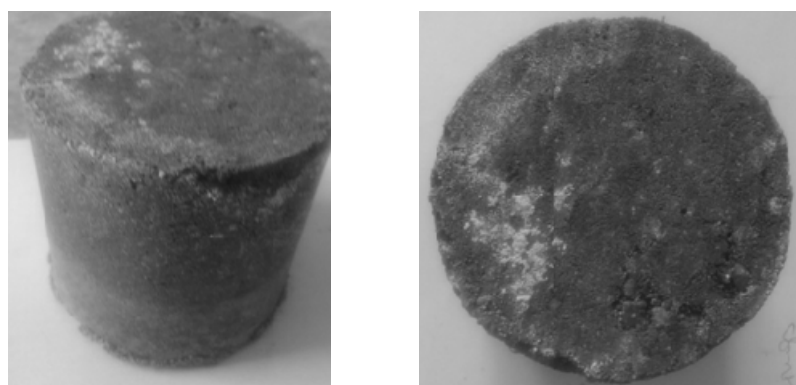


Рис. 3. Внешний вид образцов состава с микрокремнеземом МК-85 и без пластификатора после ускоренного испытания на высолообразование

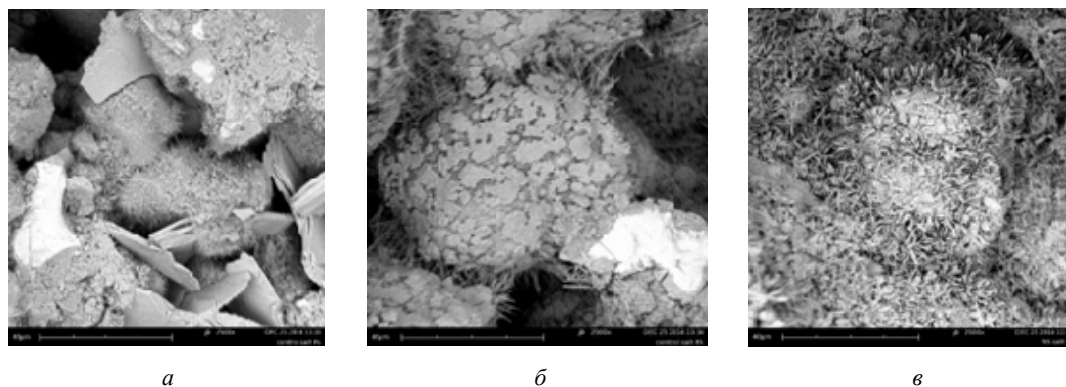


Рис. 4. Микроструктура образцов с высоломи на поверхности новообразований: *а, б* – контрольный образец; *в* – образец с добавлением микрокремнезема МК-85 в сочетании с пластификатором

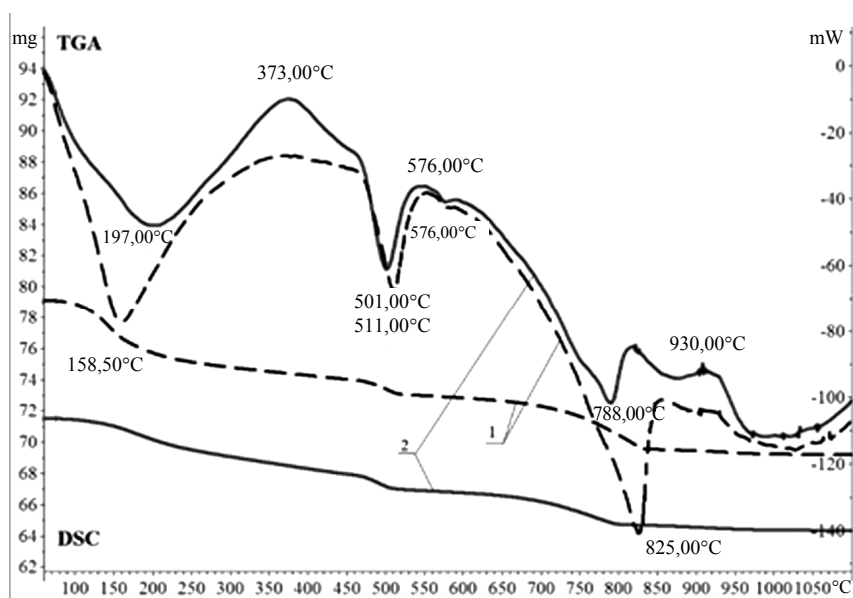


Рис. 5. Дифференциально-сканирующая калориметрия образцов после высолообразования: 1 – контрольный образец; 2 – образец с микрокремнеземом МК-85 в сочетании с пластификатором

Для интерпретации данных, полученных в ходе термического анализа и анализа микроструктуры, был проведен ИК-спектральный анализ контрольного и модифицированного микрокремнеземом образцов (рис. 6). На ИК-спектре контрольных образцов отмечается большее количество карбоната кальция

(линия поглощения $1419,61 \text{ см}^{-1}$, $873,75 \text{ см}^{-1}$, $694,37 \text{ см}^{-1}$) в сравнении с модифицированным образцом (линия 1 на рис. 6). Вероятно, это связано с карбонизацией свободного гидроксида кальция, образовавшегося при гидратации портландцемента.

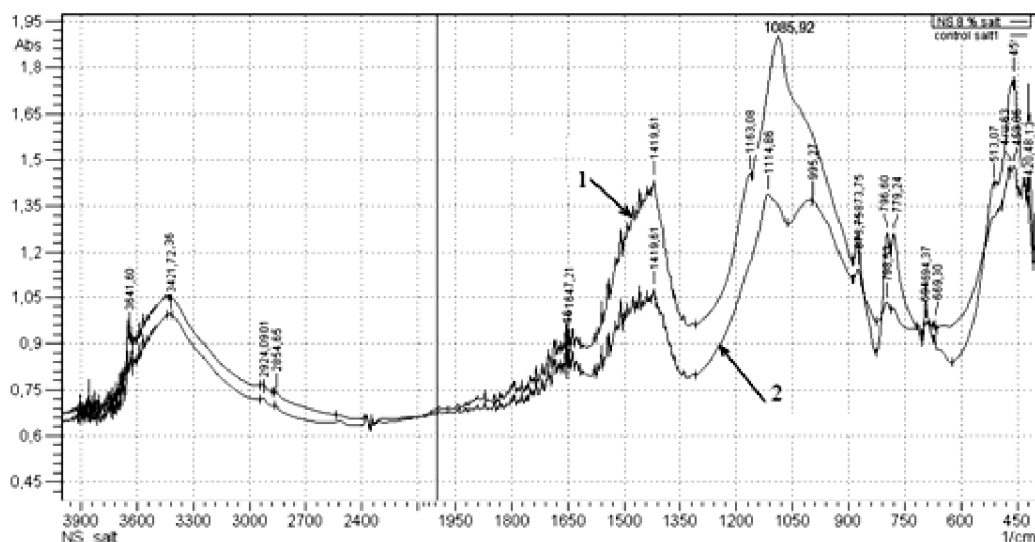


Рис. 6. ИК-спектры образцов после высолообразования: 1 – контрольный образец; 2 – образец, модифицированный микрокремнеземом МК-85 в сочетании с пластификатором

образцы, модифицированные микрокремнеземом, имеют пониженное содержание карбоната кальция (линия 2 на рис. 6) в результате взаимодействия микрокремнезема с гидроксидом кальция и образования гидросиликатов кальция, которые слабо карбонизируются. Это подтверждается смещением линии поглощения $1085,92 \text{ см}^{-1}$ для контрольного образца в область более низких частот $1114,86 \text{ см}^{-1}$ для модифицированного микрокремнеземом образца и проявлением новой линии поглощения $995,27 \text{ см}^{-1}$.

Модифицирование метакеолином

Высокоактивный метакеолин наряду с микрокремнеземом является высокоактивной пуццолановой добавкой в бетоны и растворы. Метакеолин имеет отличие от микрокремнезема в том, что является смесью активного кремнезема и глинозема почти в равных пропорциях, т. е. является не силикатным, а алюмосиликатным пуццоланом. Введение в состав смеси высокоактивного метакеолина позволяет связывать гидроксид кальция в гидроалюмосиликаты кальция (гид-

рогранаты). По своей форме метакаолин представляет пластинчатые частицы среднего размера порядка 20–40 мкм (рис. 7, *a*). Метакаолин ВМК-45 добавлялся в смесь в количестве 3 % от массы портландцемента. Такое процентное содержание метакаолина обусловлено анализом литературы по данной проблеме [13].

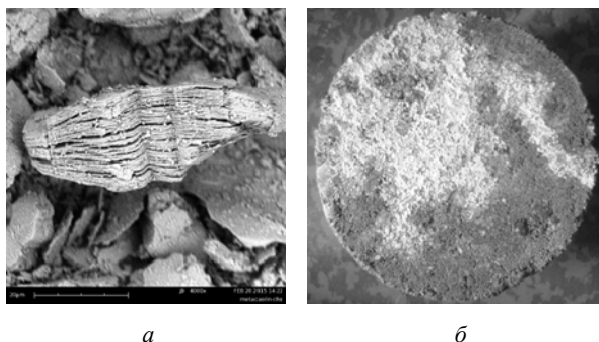


Рис. 7. Частица метакаолина ВМК-45 при увеличении в 4000-крат – *a*; образец после ускоренного испытания на высолообразование – *б*

Метакаолин имеет высокую пуццоланическую активность, благодаря содержанию активного безводного алюмосиликата, что определяет большую способность связывать известь, чем микрокремнезем. Однако в сравнении с микрокремнеземом метакаолин имеет несколько недостатков. Во-первых, относительно малая удельная поверхность 1,6–1,8 м²/г, притом что микрокремнезем имеет удельную поверхность 20 м²/г. Во-вторых, при длительном хранении частицы метакаолина имеют склонность к агрегации. Эти два фактора приводят к неравномерному распределению метакаолина в теле материала, неполному его взаимодействию с гидроксидом кальция, как следствие, образование пористой структуры (метакаолин перестает работать как уплотнитель смеси) (рис. 8), меньшее увеличение прочности на сжатие (таблица), образование высолов на поверхности изделия (рис. 7, *б*).

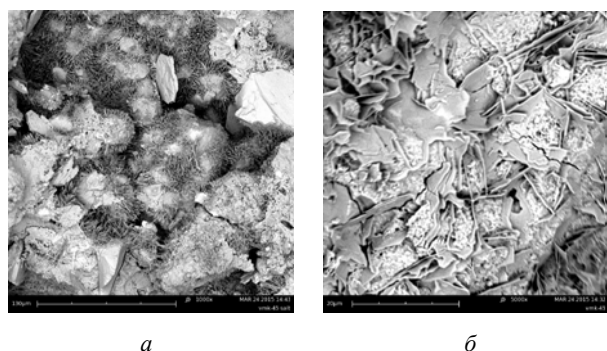


Рис. 8. Образец с добавлением метакаолина ВМК-45: *a* – пористая структура образца с ВМК-45 при увеличении в 1000-крат; *б* – непрореагировавшие частицы метакаолина при увеличении в 5000-крат

Модифицирование углеродными нанотрубками

Эффективна модификация бетонов многослойными углеродными нанотрубками [14]. Анализ ранее опубликованных работ показал, что введение многослойных углеродных нанотрубок в цементные бето-

ны наиболее эффективно при концентрации 0,006 % от массы вяжущего [15]. Углеродные нанотрубки, выступая центрами кристаллизации, способны уплотнять структуру цементного камня [16]. Плотная структура цементного камня не позволяет мигрировать раствору гидроксида кальция на поверхность, результатом чего является отсутствие высолов на поверхности изделия (рис. 9).

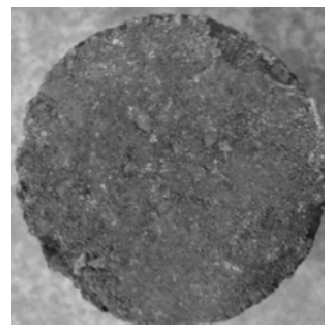


Рис. 9. Образец с добавлением дисперсии многослойных углеродных нанотрубок после ускоренного испытания на высолообразование

В структуре образцов появляются плотные новообразования (рис. 10, *a*). Вследствие более плотной структуры, соответственно, меньшем влиянии капиллярного эффекта, кристаллизация высолов происходит внутри пор и других дефектов структуры цементного камня.

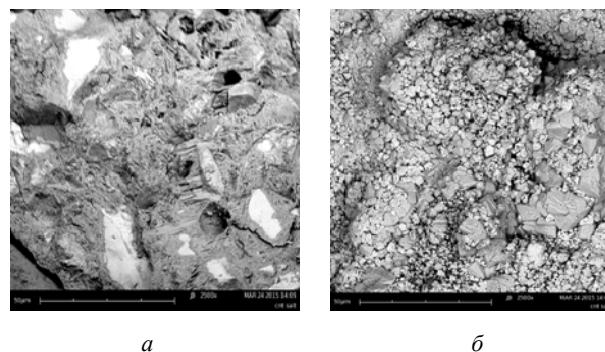


Рис. 10. Микроструктура образца, модифицированного дисперсией МУНТ: *a* – плотная структура при увеличении в 2500-крат; *б* – после ускоренного испытания на высолообразование кристаллы карбоната кальция в виде друз

Отсутствие высолов на поверхности прессованных изделий объясняется карбонизацией высолов в структуре материала с образованием преимущественно кальцита в виде друз (рис. 10, *б*), который имеет значительно меньшую растворимость, что исключает вынос его на поверхность изделий.

Заключение

Микрокремнезем и метакаолин вводятся в вибропрессованные изделия для повышения механических показателей, снижения пористости, повышения водонепроницаемости и снижения высолообразования на поверхности изделий. Микрокремнезем при этом формирует структуру с гидросиликатами кальция, которые имеют более низкое, в сравнении с контроль-

ными составами, соотношение между C/S и существенно больший объем кристаллов C-S-H в цементном камне, дополнительно уплотняющий структуру цементного камня. Плотная структура цементного камня предотвращает миграцию растворимых компонентов цементного камня в вибропрессованных изделиях, прежде всего гидроксида кальция, образование высолов сдерживается его более интенсивным связыванием микрокремнеземом, обладающим высокой удельной поверхностью. Для эффективного модифицирования цементного камня метаксаолином необходимо решить проблему разделения агрегатов метаксаолина на отдельные частицы. Эффективно модифицирование дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок достигается увеличением прочности и увеличивается стойкость к образованию высолов.

Отсутствие пластификатора в составе прессуемых смесей сказывается отрицательно, т. к. ухудшается прессуемость изделий, при этом увеличивается пористость цементного камня, что способствует миграции влаги и растворов солей по капиллярной системе с образованием высолов на поверхности. Кроме того, использование пластификаторов позволяет улучшить распределение высокодисперсных частиц микрокремнезема и метаксаолина в объеме прессуемой смеси, что способствует однородности структуры цементного камня и повышению прочности изделий.

Библиографические ссылки

1. Peck M., Bosold D., Richter T. Ausbluhungen. Zement-Merkblatt Betontechnik // Zement-Merkblatt Betontechnik. – 2013. – URL: <http://www.vdzonline.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementmerkblaetter/B27.pdf> (дата обращения: 26.08.2014).
2. Фрессель Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений. – М.: Пэйнт-Медиа. – 2006. – С. 320.
3. Yakovlev G., Gailys A. Salt corrosion of ceramic brick // Glass and Ceramics. – 2005. – Vol. 62 (9-10). – P. 321–323.
4. Инчик В. В. Солевая коррозия кирпичной кладки // Строительные материалы. – 2001. – № 8. – С. 35–37.
5. Bolte G., Dienemann W. Efflorescence on concrete products – causes and strategies for avoidance // ZKG International. – 2004. – Vol. 57 (9). – P. 78–86.
6. Singh L. P., Bhattacharyya S. K., Shah S. P., Mishra G., Ahalawat S., Sharma U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 74. – P. 278–286.
7. Laukaitis A., Kerienė J., Kligys M., Mikulskis D., Lekūnaitė L. Influence of Amorphous Nanodispersible SiO₂ additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete // Materials Science (Medžiagotyra). – 2010. – Vol. 16 (3). – P. 257–263.
8. Роль микрокремнезема в структурообразовании цементной матрицы и формировании высолов в вибропрессованных изделиях / А. И. Политаева, Н. И. Елисеева, Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, Иржи Гавранек, О. Ю. Михайлова // Строительные материалы. – № 2. – С. 49–55.
9. Голубков В. В., Стафеева З. В., Потапова Е. Н. Применение каолина месторождения «Журавлиный лог» // Проблемы геологии и освоения недр. – С. 674–679.
10. Клёсова А. И., Голубева О. А., Потапова Е. Н. Влияние комплексных метаксаолиновых добавок на свойства цементного камня // Проблемы геологии и освоения недр. – С. 672–674.
11. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Корженко, А. Ф. Бурьянов, Я. Керене, И. С. Маева, Д. Р. Хазеев, И. А. Пудов, С. А. Сеньков // Строительные материалы. – 2013. – № 2. – С. 25–30.
12. Luo J., Duan Z., Li H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // Phys. Status Solidi. – 2009. – No. 12. – P. 2783–2790.
13. Клёсова А. И., Голубева О. А., Потапова Е. Н. Влияние комплексных метаксаолиновых добавок на свойства цементного камня // Проблемы геологии и освоения недр. С. 672–674.
14. Luo J., Duan Z., Li H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // Phys. Status Solidi. 2009. No. 12. P. 2783–2790.
15. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих / И. А. Пудов, Г. И. Яковлев, А. А. Лушникова, О. В. Изряднова // Интеллектуальные системы в производстве. – 2011. – № 1. – С. 285–292.
16. Weitzel B., Hansen M., Kowald T., Muller T., Spiess H., Trettin H. Influence of multiwalled carbon nanotubes on the microstructure of CSH-phases. XIII International Congress on the chemistry of cement. Madrid, Spain 3–8 July – 2011.

S. A. Vologzhanina, Student, Kalashnikov ISTU
 A. I. Politaeva, Master's degree student, Kalashnikov ISTU
 G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU

Modification of the vibro-compressed concrete with ultra- and nanodispersed additives to prevent the efflorescence

In this paper the effect of ultra- and nano-dispersed additives on the mechanism of efflorescence formation is investigated. It was revealed that the main cause of "efflorescence" on the surface of cement paste is unbound calcium hydroxide. The composition of concrete was added by silica fume MK-85, metakaolin, and dispersion of multilayer carbon nanotubes. Introduction additives led to compacted cement matrix due to binding of free calcium hydroxide; as well as to improvement of strength characteristics.

Keywords: efflorescence, silica fume, highly active metakaolin, multiwall carbon nanotubes, calcium silicate hydrate.

Получено: 10.04.15