

Лесовик В. С., д-р техн. наук, проф.,
Загороднюк Л. Х., канд. техн. наук, проф.,
Шамиуров А. В., канд. техн. наук, доц.,
Беликов Д. А., инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КОМПОЗИЦИОННОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ СУХИХ РЕМОНТНЫХ СМЕСЕЙ*

LHZ47@mail.ru

Разработан состав комплексного органоминерального модификатора для сухих ремонтных смесей на основе портландцемента, природного и техногенного сырья и органической добавки. Установлена способность органоминерального модификатора активно управлять процессами структурообразования при твердении ремонтных смесей. Специфика структуры композиционного вяжущего способствует формированию новообразований и микроструктуры контактных зон и всего камня в целом, обеспечивая высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики затвердевшего раствора. Анализ микроструктуры цементного камня на основе комплексного органоминерального модификатора показал устойчивую тенденцию к зарастанию контактной зоны и созданию прочного конгломерата, обеспечивающую прочность и долговечность данной композиции, что подтверждается законом родства структур в материаловедении.

Ключевые слова: композиционные вяжущие, техногенное сырье, сухие строительные смеси для ремонтных работ.

Введение. Строительные материалы при эксплуатации зданий и сооружений подвержены агрессивным воздействиям окружающей среды, к которым относятся изменения температуры и влажности, процессы выветривания, истирания, многообразии динамических нагрузок, химическая и биологическая коррозия и др. Это приводит к частичному или полному разрушению цементного композита. Необходимость в ремонте и реконструкции для продления сроков эксплуатации зданий и сооружений – это актуальная и многопрофильная задача. Ремонту и реконструкции подвергаются каменные, бетонные и железобетонные конструкции, стыки панелей, элементы ЖКХ и т.д. Соответственно, для каждого случая необходимо подобрать состав, который бы обеспечивал хорошую адгезию, иногда, между разнородными (бетон-металл, керамический кирпич-бетон и др.) композитами и обеспечивал целостность и эксплуатационные свойства сооружения.

Условия для производства ремонтных работ и твердения композиций значительно более сложнее, чем при производстве строительных материалов в заводских условиях, поэтому разработанные составы должны обладать хорошей удобоукладываемостью при пониженном водоцементном отношении, низкой усадкой, быстрым набором прочности, высокой адгезией, достаточными деформационными характеристиками и др. Для создания высококачественных растворов на основе сухих ремонтных смесей необходимо создание композиционного вяжу-

щего, удовлетворяющего высоким технологическим и эксплуатационным свойствам.

Методика. Гранулометрический состав порошкообразных материалов определяли методом лазерной гранулометрии, позволяющим непосредственно определять размеры частиц и процент их содержания в анализируемом материале. Минеральный состав продуктов гидратации и новообразований получен методом рентгенофазового анализа. При обработке и анализе результатов сравнительного рентгенофазового анализа продуктов гидратации и исходных компонентов исследуемых систем, были использованы следующие программные комплексы: PDWin, ICDD DDVIEW 2010, ICDD PDF - 2 Release 2010, Difwin, Match Search, которые позволили идентифицировать отражения дифракционных максимумов с целью выявления продуктов гидратации и новообразований. Анализ микроструктуры цементного камня на основе КОММ проводили на растровом электронном микроскопе, обеспечивающим получение изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением. В работе использовали стандартные методы испытаний вяжущих и сухих строительных смесей.

Основная часть.

Разработанный нами комплексный органоминеральный модификатор (КОММ) получен из портландцемента, природного и техногенного сырья и органической добавки. Предварительно высушенные, измельченные и отдозированные компоненты сырьевой смеси были под-

вержены совместному помолу в вибрационной мельнице до удельной поверхности $600 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Результаты исследования гранулометрического состава порошка КОММ и портландцемента представлены на рисунке 1.

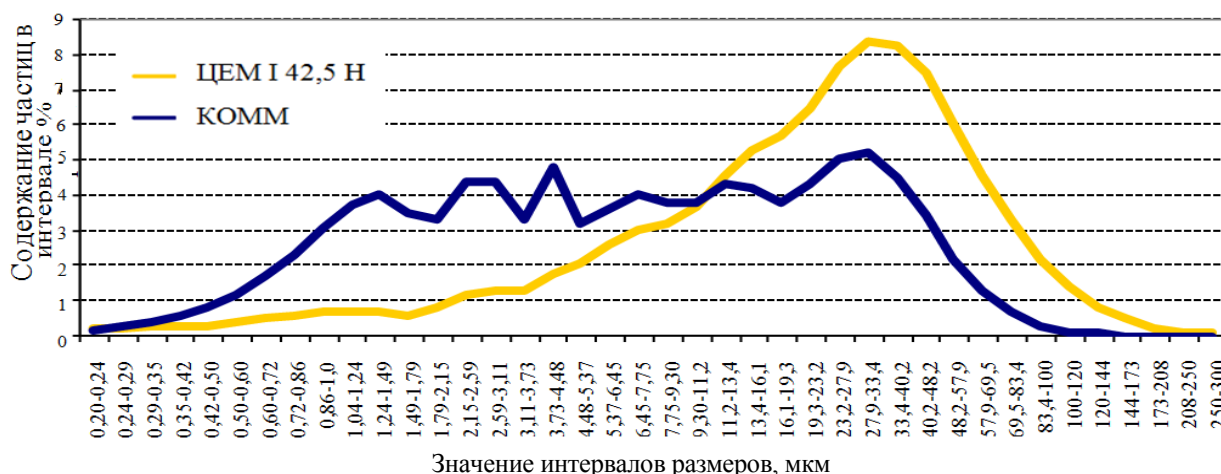


Рис. 1. Графики распределения частиц портландцемента и КОММ

Полимодальное распределение дисперсных частиц со смещением в сторону уменьшения размеров частиц будет способствовать равномерной диспергации КОММ в объеме портландцемента, что обеспечит распределение новообразований по всему объему в цементном камне, в виде весьма тонких прослоек, между неп полностью гидратированными твердыми зернами компонентов вяжущего, обеспечит более плотную упаковку зерен, что уменьшит кристаллизационное давление, возникающее при гидратации и формировании кристаллогидратов, что, в свою очередь, приведет к снижению мик-

ротрещин цементного камня, полученного композиционного вяжущего на основе КОММ, и улучшит структуру композитов, приготовленных на его основе.

Рентгенограмма приготовленного КОММ, полученная на аппарате ARL9900 Intellipower Workstation с Co-анодом в диапазоне двойных углов 2θ $8-80^\circ$, представлена всеми минеральными фазами, входящих в него компонентов: минералов портландцемента, природных и техногенных продуктов с учетом их содержания в комплексном модификаторе (рис.2).

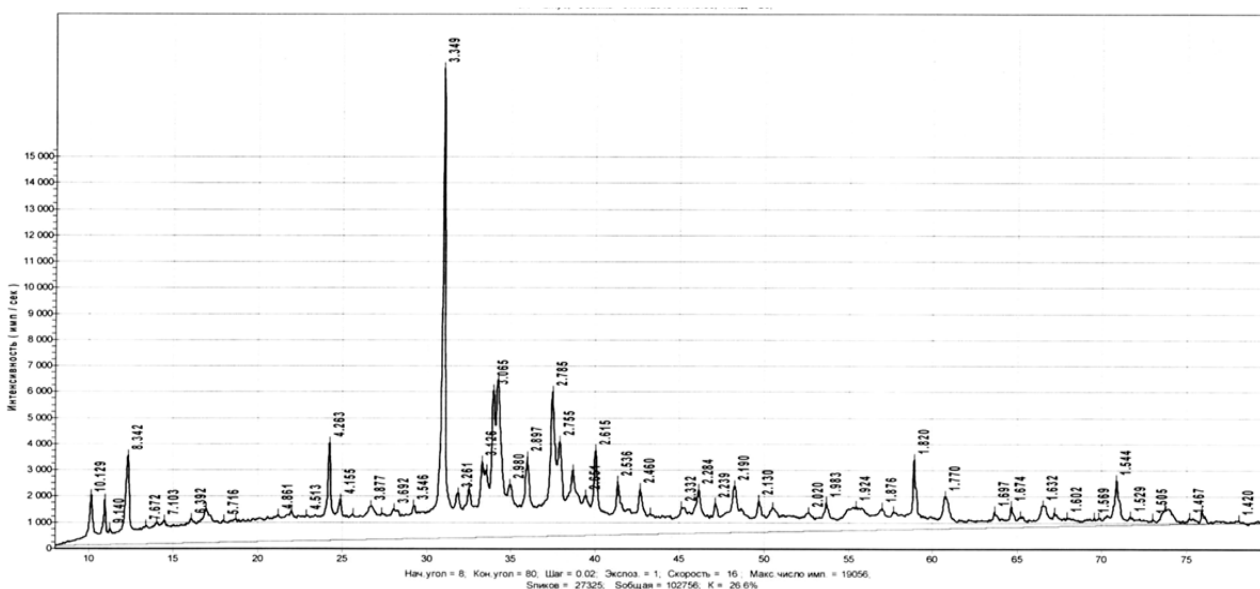


Рис. 2. Рентгенограмма комплексного органоминерального модификатора

Для установления введения оптимальной дозировки КОММ в композиционные вяжущие были изучены вяжущие композиции с различной дозировкой КОММ: 10%, 15% и 20%.

Установлено, что сроки схватывания композиционных вяжущих с использованием

КОММ, с увеличением его содержания сокращаются: начало схватывания сокращается на 19%, конец – на 12%, в сравнении с бездобавочным цементом (рис.3), что свидетельствует об активном протекании процессов структурообразования в системе.

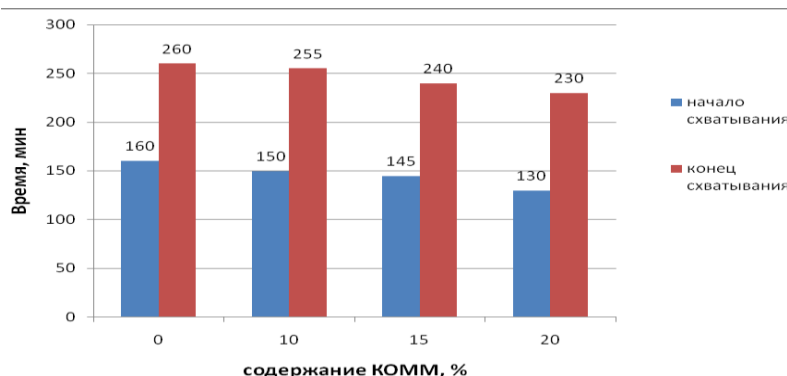


Рис. 3. Сроки схватывания композиционных вяжущих на основе КОММ

Изучение нормальной густоты показало, что у композиционных вяжущих на основе КОММ, отмечается снижение нормальной

густоты на 18%, в сравнении с бездобавочным цементом, что объясняется присутствием в составе КОММ пластифицирующей добавки.

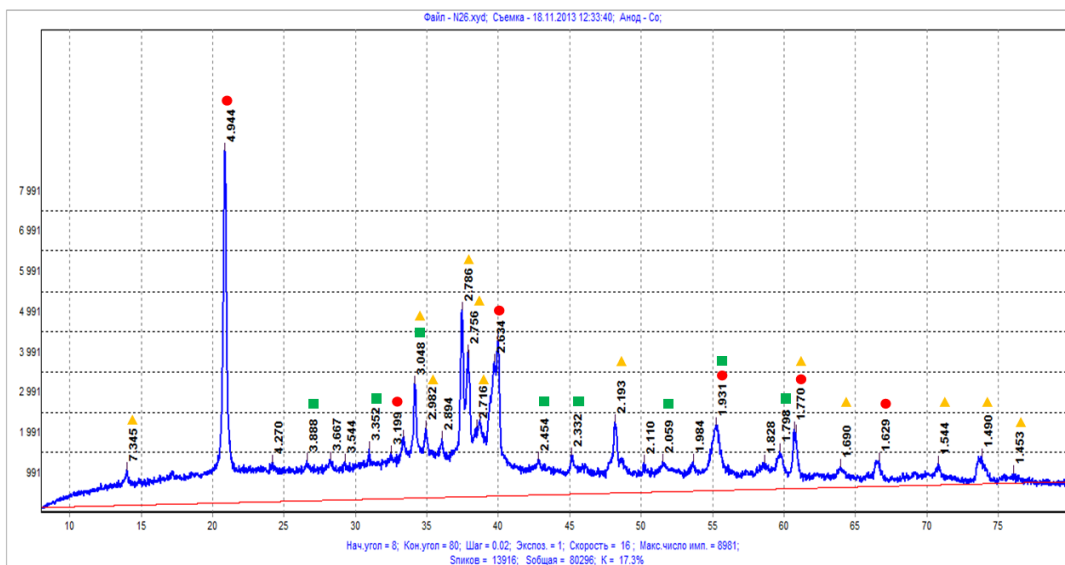


Рис. 4. Рентгенограмма гидратированного цемента в возрасте 28 сут:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит; ▲ CSH (I) - (Синонимы CSH(I) ; CSH(B) и пр.), CSH(II) - (Синонимы $\text{C}_2\text{SH}(\text{II})$; CSH(II); C_2SH_2 и т.д.; ■ CaCO_3

Анализ рентгенограмм бездобавочного гидратированного цемента и цемента с использованием КОММ показывает, что величины дифракционных максимумов во втором случае значительно интенсивнее, что достигается за счет протекания активных взаимодействий в системе, созданной в результате помола в вибрационной мельнице до $S_{уд}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$, равномерного распределения тонкодисперсных минеральных частиц и создания лучших условий для гидратации за счет большей удельной поверхности минералов (рис. 4 и 5). При обработке и анализе результатов сравнительного рентгенофазового анализа продуктов гидратации (рис. 6) и исходных компонентов исследуемых систем, были использованы следующие программные комплексы: PDWin, ICDD DDVIEW 2010, ICDD PDF - 2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match, с целью которые позволили идентифицировать максимумов с

целью выявления продуктов гидратации и новообразований, обеспечивших повышение плотности и прочности конгломерата [7]. В составе гидратированного портландцемента с применением КОММ, наряду с традиционными соединениями бездобавочных цементов, были установлены следующие особенности. В системе присутствует кварц – SiO_2 ($d=4,257\text{Å}$; $3,345\text{Å}$; $1,818\text{Å}$), внесенный сырьевыми материалами. Содержание портландита - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по интенсивности основного дифракционного максимума ($d=4,93\text{Å}$) в бездобавочном гидратированном цементе в 1,5 раза больше, чем в цементе с КОММ. Кинетика набора прочности в исследуемых составах протекает одинаково, но центров кристаллизации в цементах с модификатором образуется больше, что свидетельствует об активном структурообразовании, на что указывает высокое разнообразие соединений следующих морфологических типов:

$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3$,
 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наиболее четко представлены новообразования типа: $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ ($d=3,201\text{\AA}$; $3,038\text{\AA}$; $2,965\text{\AA}$; $2,770\text{\AA}$), $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d=9,407\text{\AA}$; $3,793\text{\AA}$; $2,505\text{\AA}$), $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d=8,369\text{\AA}$; $4,097\text{\AA}$; $2,883\text{\AA}$), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d=7,29\text{\AA}$; $4,921\text{\AA}$; $4,267\text{\AA}$; $3,187\text{\AA}$), $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d=6,46\text{\AA}$; $5,74\text{\AA}$; $4,73\text{\AA}$; $3,19\text{\AA}$) [8]. Наряду с традиционными гидросиликатами кальция в исследуемой системе присутствуют гидросиликаты типа $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$, образованные вследствие повышенного

содержания в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высокодисперсного кремнезема, внесенного техногенными материалами. Присутствие в системе гидрокарбоалюминатов кальция различных морфологических видов положительно влияет на формирование внутренней структуры конгломерата, армируя ее волокнистыми кристаллами. Отмечается большее содержание плотных субмикроструктурных скоплений гидросиликатов кальция, что подтверждается микроструктурными исследованиями и результатами физико-механических испытаний композиционных вяжущих.

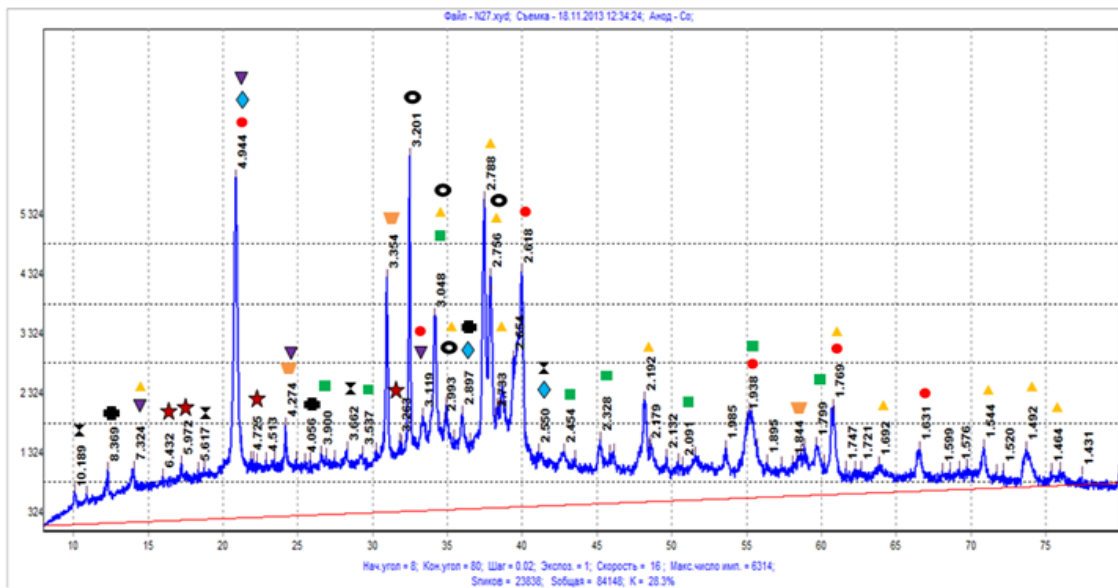


Рис. 5. Рентгенограмма гидратированного цемента+модификатор в возрасте 28 сут:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$; ▲ CSH (I) - (Синонимы CSH (I); CSH (B) и пр.; CSH (II) - (Синонимы C_2SH (II), CSH (II); C_2SH_2 и т.д); ■ CaCO_3 ; ▼ SiO_2 ; ● $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$;
- ◆ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$; ■ $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ▼ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- ★ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ✕ $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

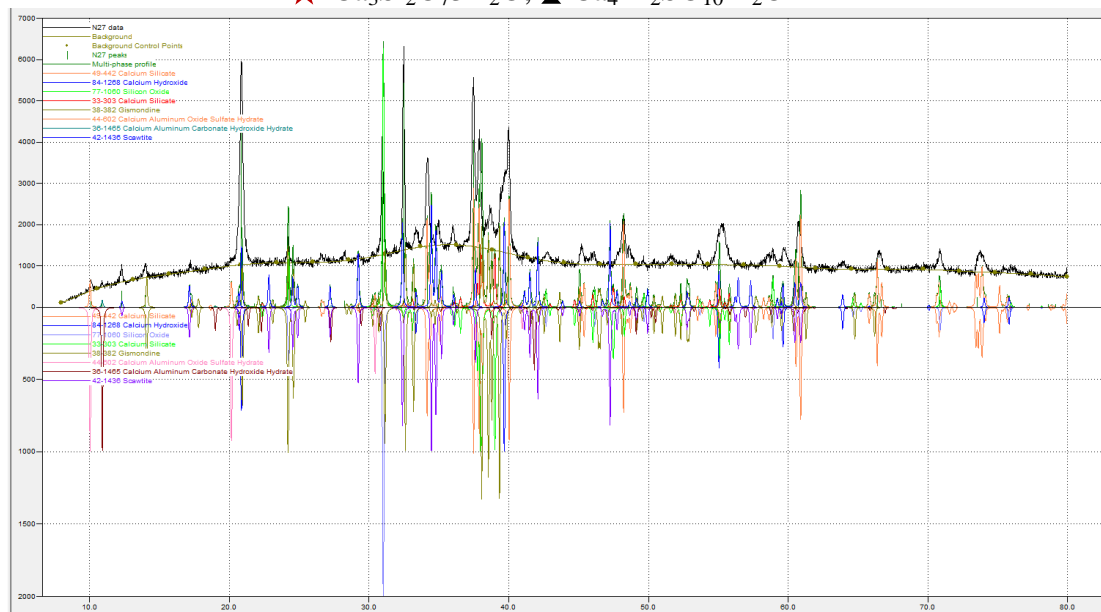


Рис. 6. Результаты расшифровки рентгенограммы гидратированного цемента с КОММ в возрасте 28 сут

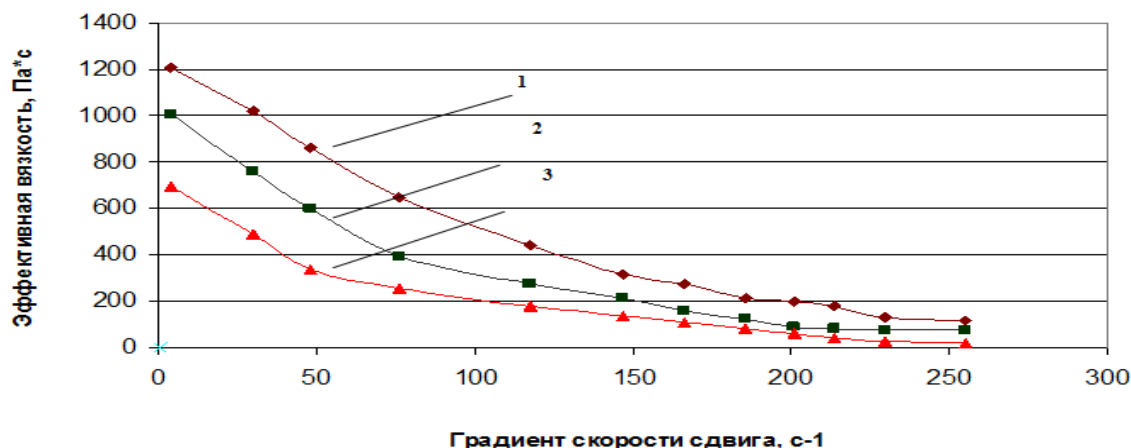


Рис. 7. Реограммы суспензий композиционного вяжущего с различным содержанием КОММ: 1 – контрольный, 2 – 10% КОММ, 3 – 20% КОММ

Установлено, что эффективная вязкость композиционных вяжущих приготовленных, с различным содержанием КОММ имеет различные реологические характеристики, при увеличении содержания КОММ в количестве с 10% до 20% вязкость снижается (рис. 7). Учитывая, что при приготовлении и использовании ремонтных строительных растворов на основе сухих строительных смесей не требуется высокой вязкости, то в дальнейших исследованиях принимаем за оптимальную дозировку введение добавки в количестве 15%.

Для определения физико-механических характеристик композиционных вяжущих на

основе КОММ были отформованы образцы размером 4x4x16 см. Твердение осуществлялось в воздушно-влажных условиях. Результаты физико-механических испытаний образцов в возрасте 28 суток (табл. 1), свидетельствуют, что введение КОММ в количестве 15%, обеспечивает максимальный показатель предела прочности при сжатии 83,27 МПа при естественном твердении и 67,14 МПа при ТВО.

На основании полученных результатов в последующих экспериментах применяли оптимальную дозировку КОММ в количестве 15%.

Таблица 1

Результаты физико-механических испытаний композиционных вяжущих на основе КОММ

Составы, %		Сроки схватывания, мин		Нормальная густота, %	Предел прочности при сжатии, МПа	
Портландцемент	КОММ	начало	конец		в возрасте 28 сут.	ТВО
100	-	160	260	28	50,05	38,91
90	10	150	255	26	71,78	52,86
85	15	145	240	25	83,27	67,14
80	20	130	230	23	50,35	37,23

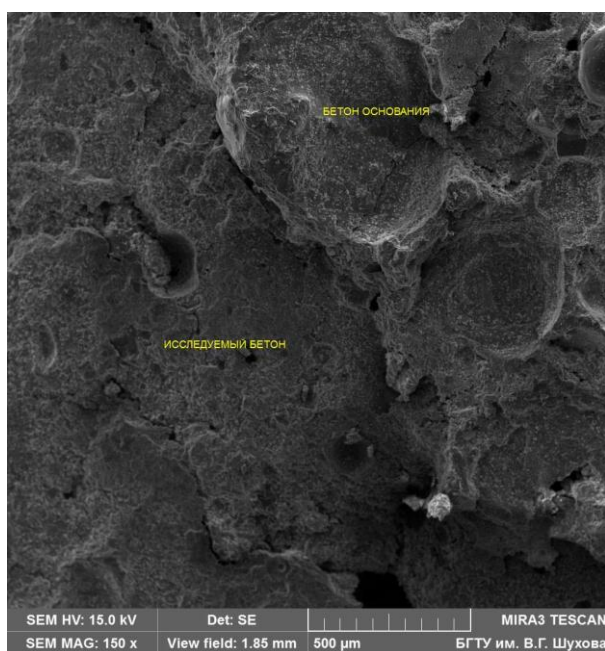
Таким образом, установлена способность органоминерального модификатора управлять процессами структурообразования при твердении ремонтных смесей. Полимнеральность и высокая удельная поверхность модификатора вносят коррективы в процессы синтеза новообразований за счет пересыщения раствора, высокого разнообразия морфологии и зарядов минеральных частичек, полифункциональности. Это не может не отразиться на формировании кватеронов. Наличие в системе карбонатов, которые реагируют с алюмосодержащими фазами цемента с образованием игольчатых кристаллов кальция, способствует микроармированию матрицы цементного камня. Это приводит к повы-

шению эксплуатационных характеристик ремонтных смесей.

Наличие в полиминеральном модификаторе метаморфогенного кварца с разнообразными включениями и дефектной кристаллической решеткой, кальцита, аморфной и скрытокристаллической фазы шлака, суперпластификатора приводят к созданию высокоплотной структуры цементного камня. Установлено, что содержание капиллярных пор снижается на 20%, при росте гелевой пористости системы.

Микрофотографии контактных зон композиционного вяжущего на основе КОММ, использованного при ремонте бетонных изделий, представлены на рис. 8 при различных увеличе-

ниях. На рисунках приведены контактные зоны основного («материнского») бетона и нанесенного раствора, приготовленного на основе цемента с добавкой КОММ. При незначительных увеличениях в возрасте 12 месяцев слабо просматривается контактный слой между подложкой и нанесенным раствором, по мере увеличения изображения контактная зона едва просматривается, отмечаются объемные прорастания гидросиликатов кальция по всему объему контактного слоя. При дальнейшем увеличении отчетливо видна сросшаяся контактная зона, на поверхности которой при увеличении $\times 10000$ просматривается прорастание игольчатых спицеобразных кристаллов гидросиликатов кальция, что объясняется высоким средством минералов составляющих данные материалы.



Микрофотографии структуры композиционного вяжущего характеризуется однородным плотным строением блоков-агрегатов, которые скреплены по всей контактной зоне продуктами гидратации, отмечается наличие плотных образований контактной сетки с переплетением плотных слоев, которые обеспечивают тесные контакты с минимальным содержанием пор. Это предопределяется наличием тончайших пленок воды между зернами вяжущего и преимущественным образованием в стесненном объеме низкоосновных гидросиликатов кальция различных морфологических типов и других новообразований, отмечается густое микроармирование матрицы, что приводит к повышению адгезии к восстанавливаемому основанию на 30-50%, снижению усадочных явлений, повышению морозостойкости на 50%.

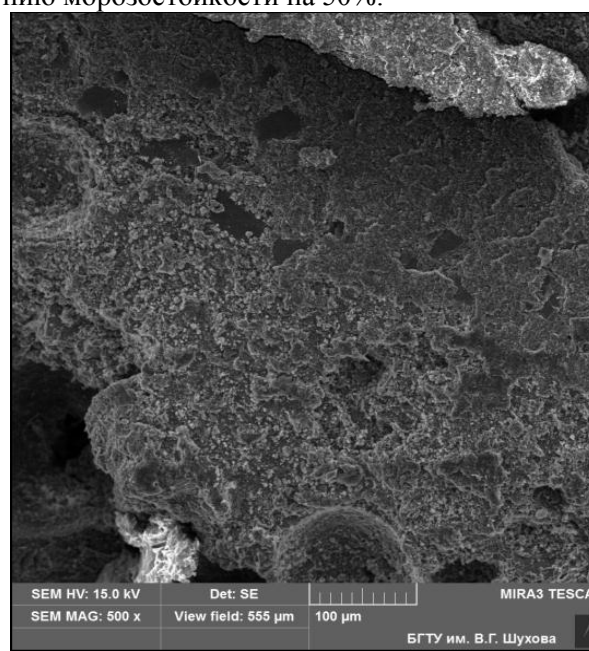


Рис. 8. Контактные ремонтные зоны основного и растворного материала

Специфика структуры композиционного вяжущего позволяет активно формироваться новообразованиям и микроструктуры контактных зон и всего камня в целом, что подтверждается результатами физико-механических испытаний, обеспечивая предел прочности при сжатии на 66% превосходящий прочность бездобавочного цемента и составляющий 83,27 МПа. Анализ микроструктуры цементного камня на основе КОММ показал устойчивую тенденцию к зарастанию контактной зоны и созданию прочного единого конгломерата, что подтверждает теоретические положения о действии закона сродства структур в материаловедении, обеспечивая прочность и долговечность данной композиции. Сформированный ремонтный слой является достаточно однородным с наличием равномерно распределённых по объему пор и

пустот и идентичен основной базовой матрице – тяжелому бетону, что обеспечит реставрированному композиту достаточную прочность и долговечность.

Выводы. Таким образом, направленное структурообразование на нано-, микро- и макроуровне ремонтных смесей с учетом закона сродства структур позволяет обеспечить оптимальные условия для твердения составов и высокие эксплуатационные характеристики. Кроме того, использование КОММ в составе композиционного вяжущего значительно повышает прочность композита на растяжение и замедляет образование трещин на всех стадиях формирования его структуры и последующей службы, тем самым обеспечивает высокое качество ремонтных и восстановительных работ.

**Статья подготовлена по результатам выполнения г/б НИР №1978 от 31.01.2014г. в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: Изд-во «АСВ», 2003. 500 с.
2. Лесовик Р. В., Баженов Ю.М. Мелкозернистые бетоны на основе композиционных вяжущих и техногенных песков. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. 567 с.
3. Лесовик В. С., Загороднюк Л.Х., Ильинская Г.Г., Беликов Д.А. Сухие строительные смеси для ремонтных работ на композиционных вяжущих. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. 147 с.
4. Лесовик Р.В., Глаголев Е.С., Сопин Д.М., Агеева М.С. Высокопрочный мелкозернистый бетон на композиционных вяжущих и техногенных песках для монолитного строительства. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. 106 с.
5. Lesovik V. S., Zagorodnuk L. N., Shkarin A. V., Belikov D. A., Kuprina A. A. Creating Effective Insulation Solutions, Taking into Account the Law of Affinity Structures in Construction Materials/ World Applied Sciences Journal. 2013.Т. 24. №11. С. 1496-1502.
6. Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Чулкова И.Л. Закон сродства структур в материаловедении // Фундаментальные исследования, 2014. № 3. Часть 2. С.267-271.
7. Обработка рентгеновских спектров в среде WINDOWS XP с помощью программы difwin: методические указания к выполнению лабораторных и научно-исследовательских работ для студентов специальностей 240304; 270106; 270205 280201./ сост.: В.К. Классен, Т.И. Тимошенко, Ю.Н. Киреев. А.В. Шамшуров. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 41 с.
8. Компьютерная расшифровка рентгеновских спектров: методические указания к выполнению лабораторных и научно-исследовательских работ для студентов специальностей 240304; 270106; 270205 280201./ сост.: Т.И. Тимошенко, А.В. Шамшуров, В.К. Классен, В.М. Шамшуров, Ю.Н. Киреев. Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. 35 с.