

2. Кондратчик А. А. Влияние напряженно-деформированного состояния, вызванного внешними воздействиями, на развитие процесса расширения / А. А. Кондратчик // Вестник БрГТУ. Сер. Строительство и архитектура. – 2008. – №1 (49). – С. 44-49.
3. Кондратчик А. А. Железобетонные конструкции с арматурой, предварительно напряженной комбинированным способом / А. А. Кондратчик // Строительная наука и техника. – 2008. – №5. – С. 44-53.
4. Тур В. В. Экспериментально-теоретические основы предварительного напряжения конструкций при применении напрягающего бетона / В. В. Тур. – Брест. изд. БПИ, 1998. – 246 с.

Материал поступил в редакцию 02.02.09

SANNIKOVA O. G, KONDRATCHIK A.A. Formirovanie of a tension in an element from straining concrete with the armature preliminary strained in the combined way

The test results of stress change in combined prestressed reinforcement and the influence of reinforcement with initial stresses on the development of self-stressing and the formation of stress state at section of self-stressed concrete element are presented.

УДК 666.94

Уласевич В.П., Якубовская О.А., Уласевич З.Н.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКОЙ STG-3

Введение. Известно, что физико-механические свойства бетона (прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, долговечность и др.) определяются микроструктурой цементного камня, и в первую очередь, особенностями поровой системы, морфологией продуктов гидратации и их прочностными характеристиками.

Формирование структуры цементного камня сопровождается рядом процессов. Это, прежде всего, растворение вяжущего, образование зародышей кристаллической гидратной фазы, рост кристаллов. По мере заполнения продуктами гидратации всего объема системы происходит формирование коагуляционной структуры, обусловленное сближением частиц до такого расстояния, когда становится физически возможным их срастание. Этот процесс имеет особое значение в связи с тем, что конечная прочность кристаллизационной структуры и ее физико-механические свойства имеют наследственный характер и предопределяются плотностью сформировавшейся коагуляционной структуры. Дальнейшее твердение цементного камня сопровождается образованием фазовых кристаллизационных контактов, обеспечивающих значительное упрочнение системы, а также перекристаллизацией существующих метастабильных кристаллогидратов, укрупнением коллоидных частиц и другими длительными процессами.

При этом М.М. Сычев [1] указывает, что важным свойством портландцементной системы является ее саморегулируемость. Очевидно, что применение химических добавок-модификаторов влияет на основные параметры гидратирующей системы, морфологию новообразований (внешний вид фаз, их форму, размер, удельную поверхность), а также степень их полимеризации. Поэтому актуальным является вопрос изучения механизма влияния добавок на микроструктуру цементного камня, которая, в конечном итоге, определяет основные свойства бетона.

В этой связи актуально использование аналитических методов, позволяющих адекватно определять форму, состав и структуру частиц, как исходных компонентов, так и новообразований в диапазоне размеров от десятков микрон до нанометров. Выполнить такие исследования становится возможным благодаря наличию современных электронных микроскопов, которые с каждым годом становятся все совершеннее [2].

Экспериментально, путем испытаний образцов-кубов [3, 4], а также физико-химическими исследованиями [5], доказано, что добавка для бетонов STG-3 ТУ РБ 02071613.379-2004 является ускорителем твердения бетона с проявлением свойств пластификатора.

Кроме того, в [4] показано, что добавка STG-3 усиливает защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре, увеличивает морозостойкость и водонепроницаемость. Добавка STG-3 представляет собой раствор гуминовых веществ (карбоксильных групп, фенольных гидроксидов, карбонильных, хинных групп и др.), их растворимых солей (гуматов и фульватов) и некоторых других веществ.

В связи с вышесказанным можно сделать вывод, что исследование микроструктуры цементного камня с использованием электронной микроскопии позволит полнее раскрыть механизм действия добавки STG-3 на процессы гидратации и структурообразования.

Метод исследования, оборудование, материалы. Среди различных аналитических методов исследования микроструктуры материалов заслуживает внимания метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеновским микроанализом, так как он позволяет быстро и достаточно полно получить информацию о топографии, кристаллографии и элементном составе исследуемого образца. Для формирования изображения на сканирующем электронном микроскопе применяются электронные линзы, обладающие возможностью фокусировки электронного пучка в пятно очень малых размеров. Это пятно непрерывно обегает некоторый участок образца аналогично лучу, обегавшему экран телевизионной трубки. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ), развертка которой синхронизирована с системой отклонения электронного пучка. Увеличение в данном случае понимается как отношение размера изображения на экране к размеру области, обегаемой пучком на образце. Это увеличение составляет от 10 до 10 млн. В свою очередь рентгеновский микроанализатор дает возможность получать картины в рентгеновских лучах при сканировании поверхности образца электронным зондом. Эти картины показывают распределение химических элементов на интересующем участке. В этом случае используется тот факт, что частота испускаемого характеристического рентгеновского излучения является функцией атомного номера излучающего элемента.

Исследования выполнялись нами в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем Белорусского государственного университета (НИИ ФХП БГУ). В качестве оборудования использован электронный микроскоп LEO-906E, оснащенный элементным анализатором типа Rontec (рис. 1).

Уласевич Вячеслав Прокофьевич, кандидат технических наук, доцент, профессор Брестского государственного технического университета.

Якубовская Ольга Александровна, аспирант Брестского государственного технического университета.

Уласевич Зинаида Николаевна, кандидат технических наук, доцент Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Таблица 1. Химический и минералогический состав цемента

Химический состав цементов, %								Минералогический состав цементного клинкера, %			
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	n.n.n.	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21,38	3,99	4,35	63,86	1,47	2,17	0,76	1,49	58,33	18,86	5,02	13,22

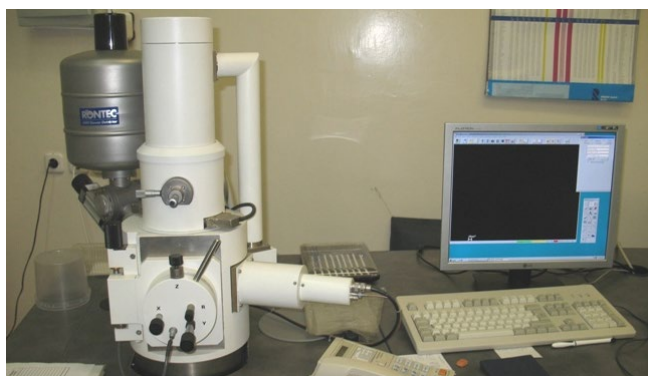


Рис. 1. Электронный микроскоп LEO-906E, оснащенный элементарным анализатором типа Rontec

Были исследованы образцы цементного камня, модифицированного добавкой STG-3, и контрольные образцы без добавки на разных сроках твердения на воздухе.

Характеристики материалов: *портландцемент* по ГОСТ 10178 ПЦ 500-Д0 ОАО «Красносельскстройматериалы», НГ=25,0%, R_ц=48,7 МПа (химический и минералогический состав цемента приведены в таблице 1); *вода* – по СТБ 1114; *добавка STG-3* ТУ РБ 0271613.379-2004 с рН=11,6. массой сухих веществ – 1,7 %, удельной плотностью ρ=1006 кг/м³.

Расход добавки STG-3 был принят равным 0,0075 % от массы цемента в перерасчете на сухое вещество добавки, установленный в [4] как оптимальный по приросту прочности. Водоцементное отношение для контрольных образцов составило 0,35, для основных – 0,33, обеспечивающее расплыв стандартного мини-конуса, равный с контрольным образцом.

Скол образцов производился непосредственно перед исследованием.

Для изучения морфологии скола образцов по методу СЭМ выбирались наиболее типичные участки структуры без каких-либо необычных деталей. Затем проводился элементный анализ исследуемого участка. При этом подбирались типовые фрагменты с достаточно близким элементным составом. Далее составлялась панорама исследуемого участка, позволяющая в более увеличенном виде рассмотреть характерные особенности порового пространства, а также основные структурные элементы скола образца. Влияние

добавки STG-3 на структуру модифицированного цементного камня оценивалось путем сравнения таких структурных панорам. Процесс структурообразования во времени изучался путем сравнения морфологических картин на различных стадиях твердения, характеризующих количественные и качественные изменения структуры цементного камня.

Анализ результатов исследований, полученных вышеуказанным методом, позволил выявить ряд характерных особенностей структуры цементного камня с добавкой STG-3 по сравнению с контрольным образцом (без добавки).

Результаты испытаний в возрасте 2 суток. Микроструктура основных образцов с добавкой STG-3 в 2 суток твердения характеризуется большей однородностью структуры и дисперсностью новообразований, а также пониженной, в сравнении с контрольными образцами без добавки, общей пористостью (рис. 2), что связано с комплексным действием добавки STG-3 (интенсификация процессов гидратации [5] и пластифицирующие свойства, обуславливающие возможность снижения водоцементного отношения [3, 4]).

Для контрольных образцов характерно присутствие крупных макропор размером порядка 20-30 мкм, чего не наблюдается для основных образцов с добавкой STG-3.

В сколе цементного камня контрольного образца обнаружены призматические кристаллы этtringита (размером до 1 мкм) (рис. 3, а) и небольшие игольчатые кристаллы гидросиликатов кальция (размером до 0,6 мкм), тогда как в образцах с добавкой кристаллов этtringита не наблюдалось, а поверхность скола преимущественно представлена аморфной гидросиликатной массой (рис. 3, б).

Результаты испытаний образцов в возрасте 7 суток. Исследованиями образцов цементного камня в возрасте 7 суток твердения выявлены основные особенности микроструктуры упрочняющейся системы. Так, в 7 суток твердения наблюдается уплотнение структуры и снижение капиллярной пористости образцов.

Сравнение пористости контрольных и основных образцов с добавкой STG-3 в исследуемом возрасте указывает на то, что в образцах с добавкой размеры пор (как и в возрасте 2 суток) смещаются в сторону более высокой дисперсности. Общая пористость основных образцов с добавкой также ниже, что свидетельствует об уплотнении микроструктуры цементного камня за счет комплексного действия добавки.

На рисунке 4 представлены типичные фрагменты структуры цементного камня, гидратированного 7 суток.

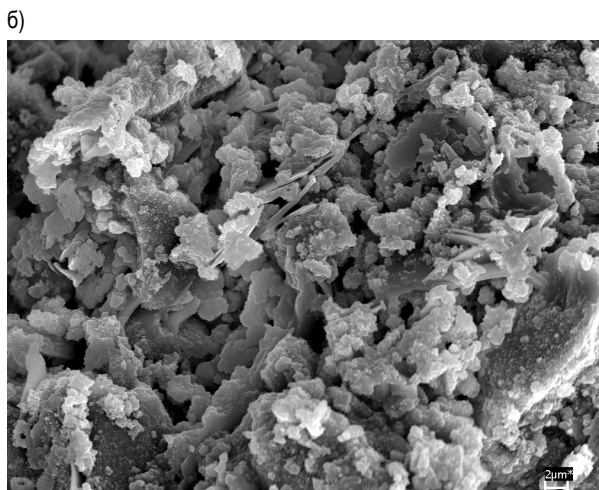
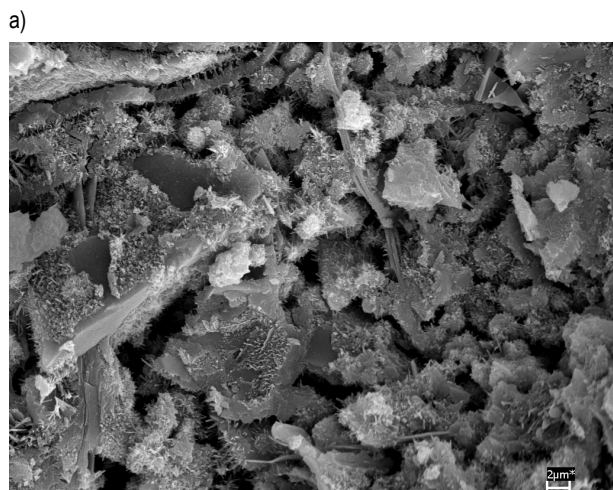


Рис. 2. Типичные фрагменты микроструктуры цементного камня в возрасте 2 суток: а) контрольного образца; б) образца с добавкой STG-3

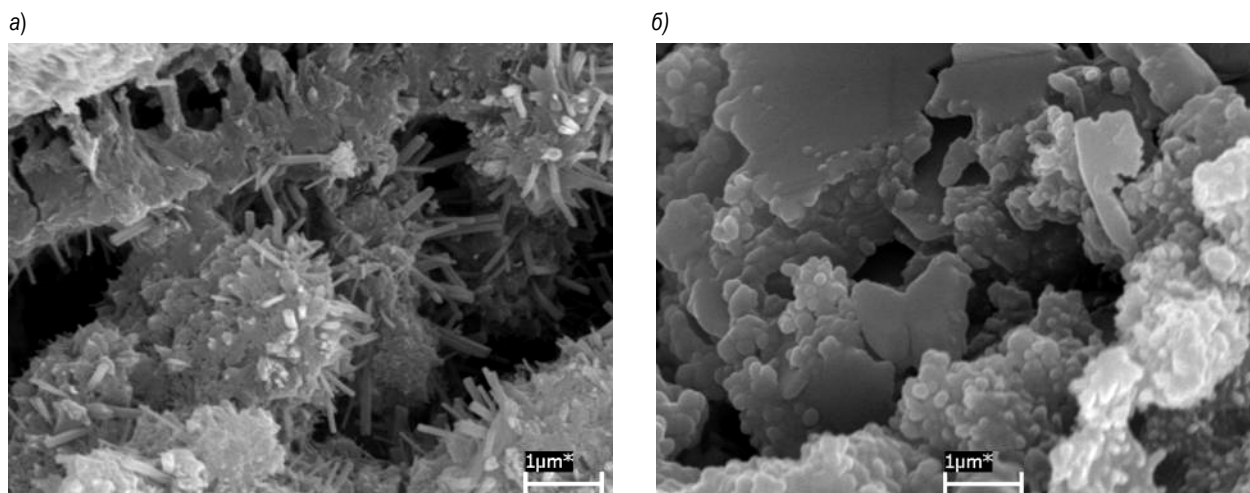


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии цементного камня, гидратированного 2 суток: а) контрольного образца; б) образца с добавкой STG-3

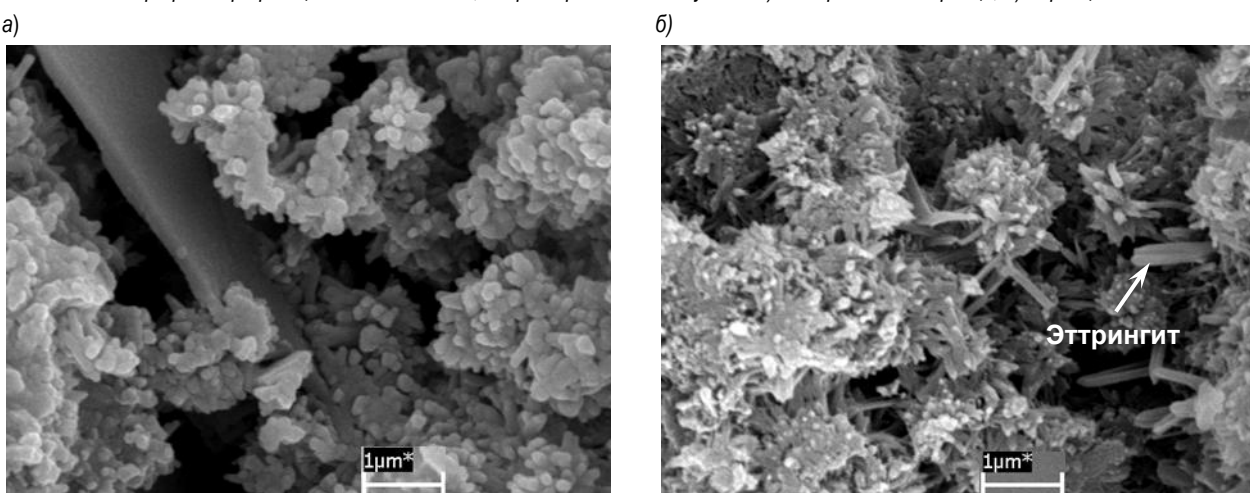


Рис. 4. Типичные фрагменты микроструктуры цементного камня в возрасте 7 суток: а) контрольного образца; б) образца с добавкой STG-3

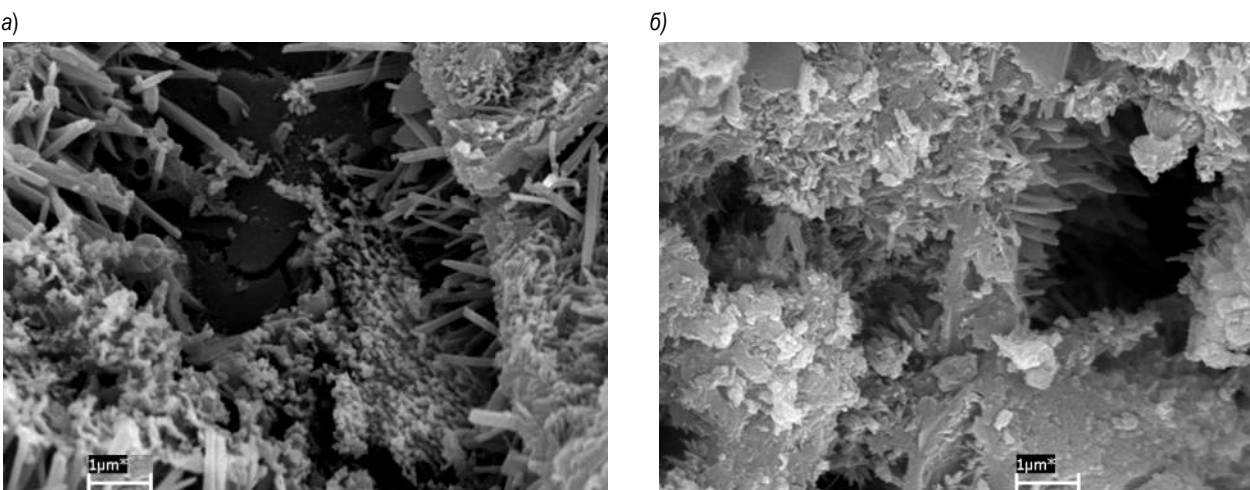


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии цементного камня, гидратированного 7 суток: а) контрольного образца; б) образца с добавкой STG-3

На микрофотографии контрольных образцов цементного камня наблюдается присутствие преимущественно аморфных гидросиликатов кальция, некоторое количество игольчатых кристаллов гидросиликата кальция (до 0,4 μm), а также удлинённые кристаллы этtringита (до 1,5 μm), заполняющие макропоры цементного камня (рис. 5, а).

В порах образца цементного камня с добавкой STG-3 также наблюдается наличие кристаллов этtringита, однако их размеры меньше, чем у контрольных образцов и составляют порядка 0,6 μm,

что вероятно связано с меньшей пористостью цементного камня, модифицированного добавкой, и, соответственно, более стесненными условиями для свободного роста крупных кристаллов (рис. 4, б и 5, б).

Кроме того, в сколе основных образцов присутствуют кристаллические гидросиликаты кальция (до 0,2 μm) (рис. 5, а), а также участки уплотнившегося гидросиликата кальция, «пронизанного» игольчатыми кристаллами этtringита (рис. 5, б). Эти кристаллы, по-видимому, являются фрагментами первоначального каркаса

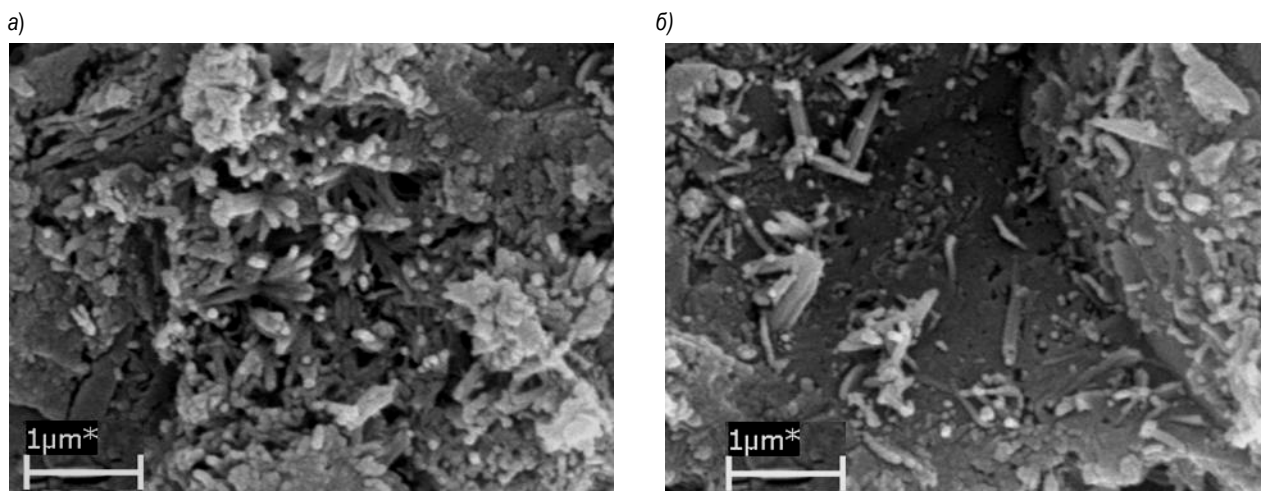


Рис. 6. СЭМ-микрофотографии цементного камня с добавкой STG-3, гидратированного 7 суток

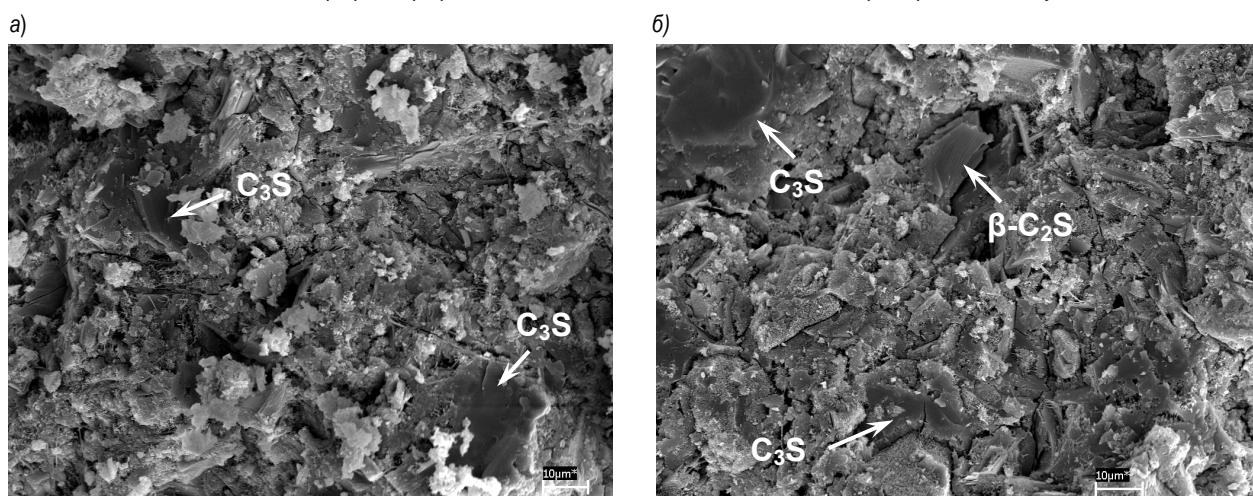


Рис. 7. Типичные фрагменты микроструктуры цементного камня в возрасте 28 суток: а) контрольного образца; б) образца с добавкой STG-3

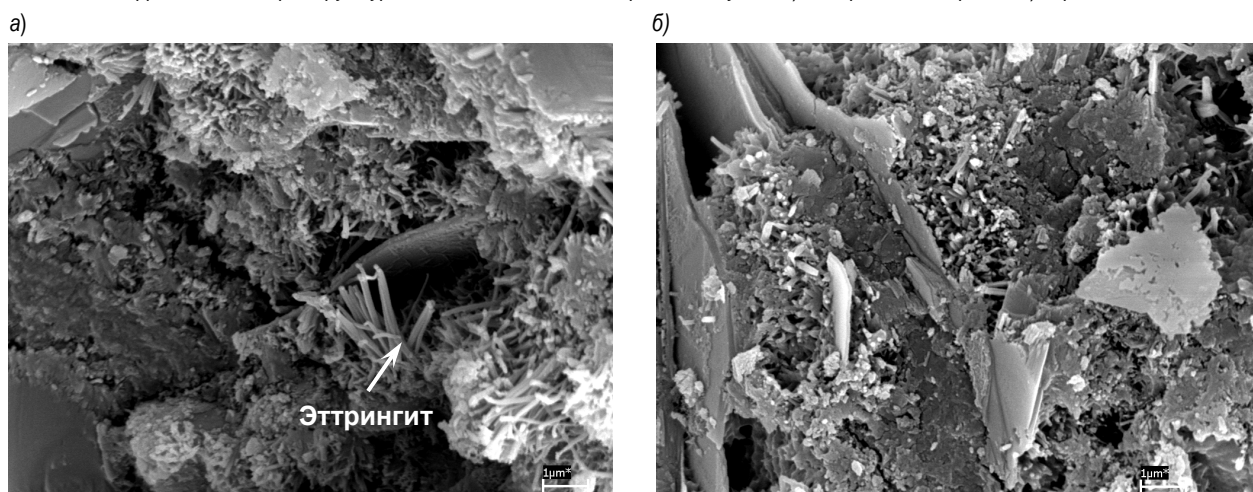


Рис. 8. СЭМ-микрофотографии цементного камня, гидратированного 28 суток: а) контрольного образца; б) образца с добавкой STG-3

структуры, сформировавшегося на начальных стадиях гидратации и впоследствии обросшего гидросиликатным гелем. Вероятно, образовавшийся в первые сутки твердения аморфный гидросиликат кальция уплотнился, также произошло срастание кристаллических гидросиликатов и формирование плотного и прочного гидросиликатного сростка, являющегося основным носителем прочности твердеющего цементного камня.

Результаты испытаний образцов в возрасте 28 суток. Образцы цементного камня 28-ми суточного твердения характеризуются

повышенной плотностью и степенью закристаллизованности новообразований. Видимо, сформировавшаяся к этому возрасту структура приобретает достаточно высокую прочность, в результате чего в скол цементного камня, как контрольных образцов, так и образцов с добавкой, попадает большое количество остаточных зерен цемента (рис. 7).

Кроме того, в скол основных образцов с добавкой STG-3 попали остаточные зерна β - C_2S (белита) (рис. 7, б), имеющие характерное блочное строение с параллельной штриховкой. З.М. Ларионова [6]

отмечает, что наличие в сколе крупных зерен белиита характерно для образцов портландцементного камня высокой прочности.

Необходимо отметить, что и в возрасте 28 суток образцы цементного камня с добавкой отличаются более низкой пористостью и повышенной дисперсностью новообразований (рис. 6). Так, в порах цементного камня контрольных образцов размеры кристаллов эттрингита достигают 1,5 мкм, игольчатых гидросиликатов кальция – 0,6 мкм (рис. 7, а). Тогда как в основных образцах с добавкой STG-3 размеры кристаллов эттрингита не превышают 0,6 мкм, игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция – 0,4 мкм (рис. 7, б).

При изучении структуры было выявлено, что в основных образцах цементного камня с добавкой STG-3 кристаллы гидросиликатов и эттрингита более полно заполняют поровое пространство, образуя плотные сростки, способствующие, по-видимому, значительному уплотнению и упрочнению микроструктуры цементного камня (рис. 8, б).

Также необходимо отметить, что повышение pH поровой жидкости цементного камня (что наблюдается при использовании добавки STG-3) может способствовать переходу метастабильного при значениях pH выше 12,5 эттрингита в моносulfатную форму. Известно, что этот процесс сопровождается снижением прочности. С помощью метода СЭМ идентифицировать моносulfаты достаточно сложно в связи со схожестью их морфологии с пластинчатыми кристаллами гидроксида кальция. Наиболее надежно идентифицируется эта фаза методом дифференциального термического анализа по соответствующему эффекту при 175–220°C. В связи с этим отметим, что на кривых дифференциального термического анализа для контрольных образцов и образцов с добавкой STG-3 [5] этот эффект не наблюдается на всем исследованном интервале времени (28 суток твердения).

Выводы. В результате испытаний методом СЭМ установлено следующее:

1. На всех исследованных сроках твердения структура цементного камня, модифицированного добавкой STG-3, отличается повышенной плотностью и дисперсностью новообразований, меньшей пористостью, а также смещением размеров пор в сторону большей дисперсности по сравнению с контрольными образцами цементного камня без добавки. Кроме того, структура модифицированного камня отличается большей однородностью распределения новообразований в объеме цементного камня. По-видимому, это связано с комплексным действием добавки, обуславливающим интенсификацию процессов гидратации (что подтверждено рентгеновским фазовым анализом и дифференциальным термическим анализом [5]). Прежде всего, это обусловлено увеличением ионной силы жидкой фазы цементного теста и повышением растворимости исходных клинкерных минералов, а также пластифицирующими свойствами добавки и возможностью снижения водоцементного отношения.

2. Выявленное увеличение дисперсности новообразований подтверждает пластифицирующую способность добавки STG-3, которая определена ее выраженными свойствами ионногенных органических ПАВ, способствующих изменению величины поверхностного натяжения воды на границе раздела фаз и степени смачиваемости зерен [8].
3. Важную роль в процессах гидратации и структурообразования играет повышение pH воды затвердения цементного теста при введении в него добавки STG-3. В результате изменяется не только кинетика гидратации, но также морфология, степень полимеризации и прочностные свойства новообразований.
4. Проведенные электронномикроскопические исследования совместно с результатами физико-химических исследований [5], а также исследований кинетики набора прочности бетона и цементно-песчаного раствора с добавкой STG-3 [3, 4] указывают на то, что добавка ускоряет твердение цементных композиций в нормальных условиях, улучшает микроструктуру цементного камня, способствует повышению его физико-механических свойств.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сычев, М.М. Твердение цементов: Учеб. пособие. / М.М. Сычев. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 60 с.
2. Комохов, П. Г. Наноструктурная модель цементного камня для оценки свойств композиционного материала / П. Г. Комохов, А.М.Харитонов // Популярное бетоноведение. – 2007 – № 2 (16). – С. 125–127.
3. Уласевич, В.П. Некоторые свойства конструктивных бетонов, модифицированных добавкой STG-3 / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич, О.А. Якубовская // Вестник БГТУ. Серия «Строительство и архитектура». –2007. № 1 (43). – С. 55–60.
4. Уласевич, В.П. Прогнозирование основных свойств бетонов, модифицированных добавкой суспензии торфяных гуминовых веществ / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич, О.А. Якубовская // Вестник ПГУ, серия Ф «Прикладные науки». – 2007. № 9. – С. 58–62.
5. Уласевич, В.П. Оценка процесса структурообразования цементного камня с добавкой STG-3 физико-химическими методами / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич, О.А. Якубовская // Вестник БГТУ. Строительство и архитектура. –2008. № 1 (49). – С. 52–57.
6. Ларионова, З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Стройиздат, 1977. – 264 с.
7. Казанская, Е.Н. Образование гидратных фаз портландцементного камня: Текст лекций / Е.Н. Казанская; под ред. М.М. Сычева. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1990. – 50 с.
8. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

Материал поступил в редакцию 09.02.09

ULASEVICH V.P., JAKUBOVSKAJA O.A., ULASEVICH Z.N. The scanning electron microscopic studies of the cement paste structure modified by admixture STG-3

This article describes the results of scanning electron microscopic studies of the cement paste structure modified by chemical concrete admixture STG-3 TY BY 0271613.379-2004.

The results of the research has allowed to confirm the conclusion that chemical admixture STG-3 accelerates the hardening of cement compositions under normal conditions, improves structure of cement paste, increases the physical and mechanical properties of concrete.

УДК 691.87

Уласевич В.П., Якубовская О.А.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКОЙ STG-3, ПО ОТНОШЕНИЮ К СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЕ

Введение. Арматура железобетонных конструкций, эксплуатируемых в условиях различных агрессивных сред, может подвергаться интенсивной коррозии, существенно снижающей их долговечность.

Наиболее опасным является влияние язвенных коррозионных повреждений металла, которые аналогично концентраторам напряжений локализируют пластическую деформацию в небольшом объеме металла. У пластичных сталей происходит перераспределение

напряжений около этих поражений, в то время как у высокопрочных сталей с малой пластичностью, значительными дефектами структуры и высокими внутренними напряжениями концентрация напряжений на пораженных участках сохраняется длительное время. В связи с этим высокопрочная стержневая арматура проявляет склонность к коррозионному растрескиванию, которое реализуется в виде трещин, развивающихся вплоть до разрыва перпендикулярно направ-