

Введение Цементный камень можно рассматривать как сложную полиминеральную и поликристаллическую систему. В связи с этим, несмотря на то, что многие известные зарубежные и российские ученые занимались изучением процессов твердения вяжущих материалов и формированием прочностной структуры ЦК (далее ЦК), остается еще целый ряд нерешенных вопросов. Мало работ, в которых исследовано влияние дифференциальной пористости, в особенности гелевидной фазы, на свойства ЦК в раннем возрасте. До настоящего времени нет однозначного ответа на динамику формирования кристаллогидратов в разные периоды твердения ЦК и их роли при формировании структуры, на процессы срастания кристаллогидратов и заполнения межкристаллитного пространства гелевыми новообразованиями, на влияние дифференциальной пористости гелевой фазы на процессы усадки, трещинообразования, морозостойкости, водонепроницаемости и долговечности цементного камня. Несмотря на многочисленные исследования, к настоящему времени не разработана еще единая теория твердения цемента. Для решения этих вопросов актуальной задачей является исследование структуры цементного камня на различных масштабных уровнях [1-3], позволяющих с большей достоверностью, например, установить различие в процессах гидратации и кристаллообразования камня с добавкой и без добавки. Это позволяет более корректно формулировать механизмы улучшения тех или иных свойств цементного камня при ее модификации добавками в сравнении с контрольными бездобавочными образцами. Для изучения структуры цементного камня сегодня разными авторами [4-8] используются различные программные комплексы, позволяющие моделировать структуру камня, а также с достаточной точностью считывать параметры структуры, которые сложно поддаются «ручной» обработке. Таким образом, можно считать, что многоуровневое исследование структуры цементного камня с использованием программных комплексов является актуальной задачей. Микроструктура ЦК в бетоне состоит из непрореагировавших зерен цемента, микропор различных размеров, кристаллических и гелевых новообразований. С увеличением возраста бетона его микроструктура в результате продолжающейся гидратации цемента изменяется, так как при этом увеличивается объем кристаллических новообразований ЦК, уменьшается его пористость, изменяется дифференциальная пористость и градация пор по размерам. Сегодня можно достичь высокой эффективности за счет регулирования структуры ЦК высокопрочных бетонов (далее ВПБ) путем использования новых комплексных добавок, в том числе наномодифицированных. Целью исследований является изучение на четырех масштабных уровнях (макро, мезо, микро, нано) структуры ЦК, являющегося составной частью ВПБ. Обоснование выбора материалов Проведены комплексные сравнительные исследования структуры ЦК контрольного состава без добавки и модифицированного многослойными

углеродными нанотрубками (далее МУНТ) «Grafistrenh» (Франция), которые вводились в количестве 0,05 и 0,0005 мас.% от расхода Вольского портландцемента марки «500». Диспергация МУНТ и равномерное распределение их микродоз в объеме ЦК осуществлялось предварительным 2-х этапным приготовлением порошкообразного премикса «пластификатор+МУНТ» под ультразвуковым воздействием [9,10,11]. В данной работе приводятся только результаты исследования структуры ЦК контрольного состава в раннем возрасте (1 сутки) на макро- и мезоструктурном уровне. Выбор раннего возраста обоснован необходимостью достижения ранней распалубочной прочности для ж/бетонных блоков, в связи с необходимостью обеспечения более ускоренной оборачиваемости форм и повышения производительности производства на ЖБИ «Казметрострой» [12-14]. В последние годы, благодаря внедрению компьютерных технологий, достигнуты значительные успехи в изучении структуры ЦК, которые позволяют в различных вариациях моделировать процессы гидратации, кинетику формирования новообразований, пористость и т.д. В данной работе для исследования структуры и пористости ЦК применяли ПК «Структура», ранее использованный для исследования дифференциальной пористости эффективных стеновых керамических материалов [15-17]. С помощью электронного микроскопа исследовали характер поверхности скола образцов ЦК, изготовленного из цементного теста нормальной плотности на четырех уровнях/ Макроуровень предполагал небольшое увеличение ($\times 100-400$) поверхности образцов цементного камня, позволяющее считать структуру бетона в общем однородным и сплошным, а также позволял измерить некоторые видимые крупные непрореагировавшие частицы цемента, макро- и капиллярные поры, общее взаиморасположение крупных составляющих структуры ЦК, определить дифференциальную макропористость. Мезоуровень исследовался при увеличении ($\times 700-2000$), позволяющем крупным планом рассмотреть и измерить поры, зерна цемента, измерить параметры усадочных трещин и определить дифференциальную пористость. Микроуровень ($\times 10000-15000$) позволяет установить морфологию и размеры новообразований, увидеть новообразования на поверхности зерен и в межзерновом пространстве, определить дифференциальную пористость. Микроуровень, определенный нами интервалом 100-500 нм, позволяет проводить измерения на уровне коллоидных частиц, а также его выбор обоснован тем, что основная доля частиц гидратных новообразований твердеющего ЦК формируется именно на этом структурном уровне. Отличительной особенностью этого уровня, является возможность наблюдения роста новообразований, причем с диффузионным контролем за процессом. На этом же уровне располагаются капиллярные поры, отвечающие за газо- и водопроницаемость, которые в свою очередь решающим образом влияют на морозостойкость, водонепроницаемость и долговечность цементных композитов. Кроме того, по мнению авторов работы [2], среднее статистическое

расстояние между дислокациями и другими дефектами также соответствуют этому уровню. Наноуровень ($\times 20000$ - 50000) позволяет более точно установить вид и морфологию гидратных новообразований, измерить его размеры, установить дифференциальную пористость геля ЦК. Наноуровень нами определен размерами частиц и пор менее 100 нм , которые и относят сегодня к наночастицам. Особый интерес представляют результаты исследований на наноуровне, т.к. формирование первичного каркаса будущей структуры ЦК начинается еще в объеме свежеприготовленного цементного теста на этом уровне дисперсности. При этом, хотя уже и образуются отдельные контакты между вновь образованными кристаллическими новообразованиями, на пока еще непрерывный структурный кристаллический каркас не сформировался. Наноуровень характерен возникновением первых зародышей (или ядер) новой фазы, причем эти процессы протекают в кинетической области в отличие от микроуровня, где в основном идет рост новообразований, причем с диффузионным контролем за процессом [2].

Экспериментальная часть

Макроуровень В качестве анализируемого участка была выбрана поверхность скола ЦК на фрагменте размером $1,164 \times 0,87\text{ мм}$, площадью $1,015\text{ мм}^2$ или примерно 1 мм^2 (рис.1а), изображение которой получено с помощью микроскопа при небольшом увеличении ($\times 100$). Анализ структуры камня позволил установить наличие цементных зерен различных размеров, большинство из которых покрыты почти полностью гидратными новообразованиями, а незначительная часть покрыта не полностью. Были выявлены и установлены размеры некоторых видимых цементных зерен, диаметры очень крупных пор, капиллярных пор, а также с помощью ПК «СТРУКТУРА» (автор Габидуллин М.Г.) была определена дифференциальная пористость ЦК на макроструктурном уровне. ПК «Структура» позволяет полученное изображение с микроскопа (рис.1а) трансформировать в другое изображение (рис.1б), с которого в автоматическом режиме, заложенном в алгоритм программы, считываются количество и размеры видимых на изображении пор камня. Результаты исследований позволили выявить: - пять крупных пор диаметром d , нм : $d_1 = 23760$ - 1 шт, $d_2 = 26840$ - 1 шт, $d_3 = 18260$ - 1 шт, $d_4 = 15180$ - 1 шт $d_5 = 10560$ - 1 шт; девять капиллярных пор диаметром d , нм : $d = 4400$ - 5 шт., $d = 6800$ - 4 шт., - цементных зерен частично покрытых новообразованиями размером в поперечнике. Размеры более мелких пор на макроструктурном были условно разделены на пять групп: крупные поры (свыше 5000 нм), макропоры (1000 - 5000 нм), мезопоры (500 - 1000 нм), микропоры (100 - 500 нм) и нанопоры (100 нм). Их определение осуществлялось с помощью ПК «Структура», позволившего установить дифференциальную пористость, кривая которой представлена на рис. 1в. Для этого предварительно изображение поверхности образца, полученное с помощью электронного микроскопа при увеличении ($\times 100$), было внесено в ПК «Структура» (рис. 1а), в котором конвертировано для считывания размеров пор в изображение, представленное

на (рис. 1б). После конвертации изображения, зеленым цветом выделяется только поверхность пор. Заложенный в ПК «Структура» математический алгоритм позволяет обрабатывать эти участки, считывая размеры пор и производя их градацию по размерам. Полученные данные позволяют построить кривую дифференциальной пористости ЦК, представленную на рис. 1в, и гистограмму градации пор по предварительно установленным границам (рис. 1г).

а б в г Рис. 1 - Дифференциальная пористость ЦК на макроструктурном уровне (x100): а - характер поверхности ЦК с электронного микроскопа (x100), б - изображение поверхности после конвертации с помощью ПК «Структура», в - характер кривой дифференциальной пористости, г - гистограмма градации пор по размерам

Анализ кривых, представленных на рис 1в и 1г, позволяет сделать предположение, что на поверхности скола ЦК при небольшом увеличении (x100) на макроструктурном уровне удастся увидеть только относительно крупные поры размером более 2000 нм или свыше 2 мкм. Установленное количество пор следующее: от 1000 до 5000 нм - 54% пор от общего количества, по размерам более 5000 нм - 46%.

Мезоуровень Для исследования ЦК на мезоструктурном уровне (рис.2 а) поверхность образцов сканировали при увеличении (x700-2000). Обработку параметров мезоструктуры производили в той же последовательности, что и для макроструктуры. Данные результатов измерения и обработки дифференциальной пористости приведены на рис. 2 в,г.

а б Рис. 2 - Структура и дифференциальная пористость ЦК на мезомасштабном уровне: а - характер поверхности ЦК с электронного микроскопа (x800), б - характер кривой дифференциальной пористости, 1 - кристаллические новообразования, 2 - гель на поверхности частицы цемента, 3 - C-S-H(I), 4 - зерна цемента

Анализ характера поверхности ЦК на мезоструктурном уровне показывает, что она неоднородна, состоит из зерен цемента разного размера, большая часть которых не видна, так как заросла новообразованиями, а другая часть зерен не полностью покрыта новообразованиями. Кроме того, видны новообразования между зернами цемента и порами. Размер видимых цементных зерен лежит в интервале от 4 до 50,5 мкм. Анализ характера поверхности ЦК на мезоструктурном уровне показывает, что она неоднородна, состоит из зерен цемента разного размера, большая часть которых не видна, так как заросла новообразованиями, а другая часть зерен не полностью покрыта новообразованиями. Кроме того, видны новообразования между зернами цемента и порами. Размер видимых цементных зерен лежит в интервале от 4 до 50,5 мкм. На переднем плане (рис.2 д,е) видны два крупных не полностью прогидратировавших зерен цемента размером 31,9x50,5 и 24,2x30,2 мкм. На нижней границе зерна цемента видна оболочка из новообразований. В то же время, контактная зона вокруг зерна неоднородная с наличием пустот и многочисленных пор размером от 1,5 до 6,9 мкм. На участке 1 четко видны кристаллические новообразования, на участке 2 часть поверхности цементного

зерна покрыта фрагментами гелевидных образований. На участке 3 также наблюдаются проросшие сплошные гелевидные образования, сформировавшиеся в межзерновом пространстве зерен цемента. Анализ кривых дифференциальной пористости (рис.2 б,в) показывает, что структура в основном представлена порами в области выше 150 нм. Так пор размером от 150 до 500 нм составляет 33,93%, от 500 до 1000 нм – 25,36%, от 1000 до 5000 нм – 36,41% и свыше 5000 нм – 4,22%. Изучение поверхности структуры ЦК позволило обнаружить ряд крупных пор размером в поперечнике несколько десятков мкм, на дне которых выявлены многочисленные усадочные трещины. В качестве примера на рис.3а представлена крупная пора размером 84,525x76,587 мкм, на внутренних стенках которой обнаружено 24 усадочных трещины разной извилистости и протяженности. На анализируемом участке видно, что за пределами крупной поры, вдоль окружности имеется множество пор, для которых с помощью ПК «Структура» установлена дифференциальная пористость (кривая на рис. 3б). Это позволило определить в области вокруг исследуемой крупной поры и на ее дне следующую градацию пор (рис. 3г): 100 нм – нет, 100-500 – 66%, 500-1000 – 20,38%, >1000 нм – 13,2%. Для удобства обработки каждой в отдельности трещины предварительно была составлена картография усадочных трещин, у которых с помощью ПК «Структура» были измерены и определены основные характеристики. С помощью программы для каждой трещины формировалась реальная пиксельная модель. Некоторые из них приведены на рис.4. Модель позволила обеспечить реальную картину конфигурации трещины, по которой с помощью ПК «Структура» с высокой точностью были определены фактические данные геометрии трещины: наибольшая и наименьшая ширина раскрытия трещины, ее длина. По полученным данным были рассчитаны коэффициенты длины формы трещины. Данные измерения параметров трещин приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что наибольшая ширина раскрытия трещины ($\Delta_{\max}$) между ее берегами лежит в интервале от 0,361 до 1,25 мкм, а среднее значение составляет 0,78 мкм. Длина трещин меняется от 2,646 до 43,655 мкм при среднем значении 19,649 мкм. Сопоставляя эти два параметра трещин можно рассчитать коэффициент формы по формуле $K_{\text{ф.тр.}} = L / \Delta_{\max}$, где L –длина трещины, нм; $\Delta_{\max}$ – усредненный показатель наибольшего значения ширины раскрытия трещины, нм. а б в Рис. 3 - Структура ЦК вокруг крупной поры и дифференциальная пористость в области поры на мезоструктурном уровне (x1000): а – характер трещин на поверхности крупной поры с электронного микроскопа, б – изображение трещин после конвертации с помощью ПК «Структура», в – характер дифференциальной пористости

Трещина №1 Трещина №7 Трещина №2 Трещина №8 Трещина №3 Трещина №9 Трещина №13 Трещина №19 Трещина №14 Трещина №20 Трещина №15 Трещина №21

Рис. 4 - Дизайн пиксельных моделей 24 усадочных трещин ЦК в возрасте 1 суток (x1000) Тогда

среднее значение коэффициента длины трещины будет равен 29,35. Кроме того, можно установить условный показатель степени упаковки трещин в ЦК, если принять, что усредненный диаметр исследованной крупной поры составляет 66 мкм, а площадь сечения внутренней поверхности поры равно $S=\pi r^2 = 5094 \text{ мкм}^2$. Можно установить условный коэффициент упаковки трещин в ЦК: $\text{Куп.тр.} = 5094 \text{ мкм}^2 : 24 = 212 \text{ мкм}^2$, т.е. в среднем можно принять, что на каждом участке ЦК площадью 212 мкм² может формироваться одна усадочная трещина или на площади 212 мм² (участке 14,5x14,5 мм) 1000 трещин с коэффициентом формы 29,35, с максимальной шириной раскрытия – 0,780 мкм и длиной – 22,78 мкм.

Таблица 1 - Параметры усадочных трещин ЦК в возрасте 1 суток

Номер трещины	Ширина раскрытия трещины δ , нм	Длина трещины, нм	Коэффициент формы В
середине, $\delta_{\max}$	По краям, $\delta_{\min}$	L, нм	Кф.тр. = $L / \delta_{\max}$
1	821	164	12612
2	15,36	361	160
3	22,61	657	146
4	27,48	18057	267
5	31,10	934	29048
6	34,57	755	647
7	40,24	30379	813
8	43,08	152	10633
9	46,49	788	113
10	49,92	12997	16,49
11	53,67	134	17786
12	57,51	26,51	10
13	61,49	121	29061
14	65,23	34,23	11
15	69,04	161	16817
16	72,92	20,92	12
17	76,15	1091	156
18	79,45	46006	42,17
19	82,71	13	684
20	86,45	171	26299
21	89,75	38,45	14
22	93,28	1069	160
23	96,20	28009	26,20
24	99,15	1143	229
25	102,43	43511	38,07
26	105,16	16	414
27	108,66	20993	50,71
28	111,17	904	129
29	114,93	25993	28,75
30	118,82	823	164
31	122,79	35279	42,87
32	126,19	454	151
33	129,70	14846	32,70
34	133,20	411	183
35	136,96	12396	30,16
36	140,21	815	102
37	143,17	19170	23,52
38	146,22	1250	417
39	149,37	29,37	23
40	152,88	135	9798
41	156,11	11,13	24
42	159,60	606	121
43	163,04	27,89	Сумма
44	166,19	18719	4530
45	169,26	546426	704,58
46	172,58	Среднее:	780
47	175,189	22768	29,35
48	178,35	L=	22768 нм,
49	181,780	$\delta_{\max}$ =	780 нм,
50	185,189	$\delta_{\min}$ =	189 нм
51	188,35	Кф.тр. =	29,35;
52	191,413	Краск.тр. =	$\delta_{\max} / \delta_{\min} = 4,13$

Выводы Установлено, что у ЦК в возрасте 1 суток на мезоструктурном уровне обнаружены многочисленные усадочные трещины со следующими усредненными характеристиками: длина 22768 нм, максимальная и минимальная ширина раскрытия трещин 780 и 189 нм, коэффициент формы 29,35. Установлен условный коэффициент упаковки трещин с указанными характеристиками в ЦК – одна трещина на площади 212 мкм². Некоторые трещины соединяются или пересекаются между собой, образуя непрерывную сетку. Мезоуровень не позволяет установить наличие на берегах трещин каких-либо новообразований, поэтому является целесообразным проведение дополнительных исследований ЦК на более высоком структурном микро- и нано уровнях.